

Paperitekniikan koulutusohjelma

Tutkintotyö

Lauri Suominen

PAPERIN PALONESTOKEMIKAALIT

Työn ohjaaja DI Pertti Viilo
Työn teettäjä Tervakoski Oy
Tampere 2006

TIIVISTELMÄ

Tekijä: Lauri Suominen
Nimi: Paperin palonestokemikaalit
Vuosi: 2006

Insinööriyö: Tampereen ammattikorkeakoulu, paperitekniikan koulutusohjelma
Työn teettäjä: Tervakoski Oy, ohjaaja tutkimus- ja kehitysjohtaja Ari J. Vanhala
Työn valvoja: DI Pertti Viilo, TAMK

Hakusanat: palonestokemikaalit, palonestoaine, palonesto, palamaton paperi

Paperista tekee palavan ja vaikeasti palolta suojattavan sen sisältämä selluloosa. Paperin palonesto perustuu erityisesti hiiltyneen kerroksen muodostamiseen paperin pintaan. Hiiltynyt kerros eristää paperin kuumuudelta ja hapelta ja vähentää näin paperin kykyä palaa. Kun paperista muodostuu hiiltä, tarkoittaa se, että vähemmän materiaalia palaa. Lisäksi hiiltymän muodostuksessa usein vapautuu vesihöyryä, joka laimentaa palavia kaasuja. Erityisen haastavaa palonestosta tekee nykyisin se, että käytetyn palonestoaineen tulee olla tehokas ja samalla terveydelle vaaraton.

Työssä pyrittiin selvittämään, millaisia palonestoaineita kemikaalitoimittajilla on tarjota paperin palonestoon. Palonestoaineelta vaadittiin hyvää palonestokykyä sekä toimivuutta paperiteollisuuden tuotanto-olosuhteissa. Lisäksi aineen tuli olla mahdollisimman turvallinen.

Työn teoriaosuus tarkastelee paperin palamista sekä tapoja, joilla paperin palamista voidaan estää. Lisäksi kerrotaan koeosuudessa käytettyjen palonestoaineiden kemiallisista ominaisuuksista ja palonestotoiminnasta. Tervakoski Oy:ssä suoritettujen palamismittausten, sekä VTT:llä suoritettun syttymisherkkyysmittauksen suoritusperiaate on myös kerrottu teoriaosuudessa.

Kokeelliseen osuuteen kuuluivat koeajot, joissa selvitettiin, millaisilla annostelumäärillä eri palonestoaineet toimivat tehokkaimmin. Näin pystyttiin vertailemaan eri palonestoaineiden palonestokykyä keskenään, palonestomittausten tuloksia arvioimalla.

Tervakoski Oy:llä suoritettujen palamismittaukset tapahtuvat kytevää palamista mitaten. Näissä mittauksissa boorihappo ja guanidiinisulfamaatti osoittautuivat tehokkaimmiksi palonestoaineiksi. Ammoniumfosfaateista monoammoniumfosfaatti toimi tehokkaammin. Alumiinihydroksidilla ei saavutettu merkittäviä paperin paloneston tuloksia. Massatärkin havaittiin kuitenkin vaikuttavan positiivisesti paperin palamattomuuden saavuttamiseen.

VTT:llä suoritettiin pystysuoran kappaleen syttymisherkkyttä kuvaavissa testeissä toimivat hyvin ammoniumfosfaatit sekä trinatriumsitraatti-asettaatti. Näillä kemikaaleilla saadaan siis aikaan paperille liekillä syttymistä vastustava vaikutus. Huomioitavaa on, että vaikka palonestoaine parantaisi paperin kykyä estää kytevää paloa, ei se tarkoita, että sillä olisi minkäänlaista estokykyä liekillä syttyvään paloon.

ABSTRACT

Author: Lauri Suominen
Title: Flame retardants for paper
Year: 2006

Thesis work (Beng): Tampere polytechnic, paper technology
Orderer: Tervakoski Oy, Advisor Ari J. Vanhala
Supervisor: M. Sc. Pertti Viilo

Keywords: fire retardant paper, flame retardant paper, paper combustion

Paper consists of cellulose which burns easily. Therefore it is not possible to make paper fireproof but using proper methods and ingredients it can be made flame retardant. The flame retardant paper is based on charred layer. The layer protects paper from heat and oxide and prevents papers ability to burn. When char is composed during combustion it means that less material is burning. Extra difficulties for the flame retardant paper presents present-day requirements. The fire retardant must be efficient and inhazardous to healt at the same time.

The purpose of this thesis was to find out what kind of fire retardants markets can offer for paper products. The flame retardant for paper should have good ability to prevent ignition and flame spread and work in industrial production.

This thesis consists of two parts, the theoretical and the experimental part. The theoretical part includes a review to burning of paper and theories of fire protection. The properties of tested fire retardants and their mechanisms to prevent fire is also explained. Three fire tests were made to find out which fire retardant works the best. Two of the three flame tests for flame retardant paper samples were made at Tervakoski PLC and one at Technical Research Centre of Finland. The methods of all three tests are explained in the theoretical part of the thesis work

The experimental part included pilot-scale trials which were performed to find out the right dosages for each fire retardant. Fire retardants' efficiencies were compared to each other to find out the best ones. Fire measurements were done to make comparison possible.

The combustion tests which were made at Tervakoski mill measured smouldering combustion. In these measurements boric acid and guanidine sulfamate performed the best. Monoammonium phosphate outperformed di-ammonium phosphate. Alumine hydroxide performed poorly but starch added paper's flame retardancy when added in pulp.

Both ammonium phosphates and trisodium citrate trisodium acetate performed well in the ease ignition test for vertically oriented paper specimens. Those chemicals prevent efficiently paper's flame ignition tendency. Although fire retardants can improve papers tendency towards smouldering combustion that does not mean that paper is protected from flame ignition.

ALKUSANAT

Työn tilaajana toimi Tervakoski Oy, työn ohjaajana kehitysjohtaja Ari J. Vanhala Tervakoski Oy:stä ja työn valvojana Tampereen ammattikorkeakoulusta yliopettaja DI Pertti Viilo.

Kiitokset kaikille edellä mainituille henkilöille työn ohjauksesta. Lisäksi haluan kiittää Tervakoski Oy:n koepaperikone 2:lla työskenteleviä Helena Lindbergiä ja Mika Heinosta, sekä Lisen Henriks-Lehikoista. Tervakoski Oy:n laboratorion henkilökunnalle kiitokset suoritetuista mittauksista.

Kiittäen

Lauri Suominen

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO.....	7
2	PALAMINEN.....	7
2.1	Paperin rakenne	9
2.2	Paperin palaminen ja sen vaiheet.....	10
2.3	Paperin palamiseen liittyviä termejä ja arvoja.....	16
3	PAPERIN PALAMISEN ESTÄMINEN	17
3.1	Kiinteässä ja kaasufaasissa tapahtuva palonesto	18
3.2	Kemiallinen ja fysikaalinen palonesto.....	18
3.2.1	Kemialliset reaktiot:	19
3.2.2	Fysikaaliset mekanismit:	20
3.3	Palamattoman paperin käyttökohteet.....	22
4	TESTATTUJEN PALONESTOAINOIDEN TOIMINTAPERIAATTEET	23
4.1	Guanidiinisulfamaatti	23
4.2	Trinatriumsitraatti/ trinatriumasetaatti.....	24
4.3	Ammoniumfosfaatit.....	25
4.4	Boorihappo H_3BO_3	28
4.5	Epäorgaaniset metallihydroksidit	29
4.5.1	Alumiinihydroksidi $2Al(OH)_3$	30
4.5.2	Magnesiumhydroksidi $Mg(OH)_2$	31
5	PALAMISMITTAUKSET	33
5.1	Palamattomuustesti BAT	34
5.2	Palaminen puikko	35
5.3	Syttymisherkkyuden määrittäminen pystysuorilla näytteillä (SFS-EN ISO 6940)	35
6	KOKEELLINEN OSUUS	36
6.1	Koeajosuunnitelma ja koejärjestelyt.....	36
6.1.1	Koepaperikone PK 2 Tervakoski Oy.....	36
6.1.2	Mittaukset	37
6.1.3	Koeajoissa vallinneita olosuhteita	38
6.2	Liimapuristikemikaalit	38
6.3	Täyteaineena lisätty alumiinihydroksidi.....	38
7	TULOKSET	39
7.1	Pintaliimatäkkelyksen ja massatäkkelyksen vaikutus palamiseen.....	39
7.2	Palonestoaineiden tulokset palonestokyky BAT:lla ja puikkopalamisella mitattuna	40
7.2.1	Guanidiinisulfamaatti	41
7.2.2	Trinatriumsitraatti/ trinatriumasetaatti.....	43
7.2.3	Monoammoniumfosfaatti $NH_4H_2PO_4$ (MAP) ja di-ammoniumfosfaatti $(NH_4)_2HPO_4$ (DAP)	43
7.2.4	Boorihappo	45
7.2.5	Alumiinihydroksidi.....	46

7.3	Pintaliimana lisättyjen palonestoaineiden vertailua BAT ja puikko palamisella ...	48
7.4	Syttymisherkkyyden mittaus-pystysuorat näytteet, tulokset (SFS-EN ISO 6940).	50
8	YHTEENVETO	52
	LÄHDELUETTELO.....	54
	LIITELUETTELO.....	56

1 JOHDANTO

Työn tarkoituksena on selvittää millaisia palonestokemikaaleja markkinoilla on tällä hetkellä tarjota paperin palonestoon. Tärkeimpinä tutkittavina kohteina ovat palonestokemikaalien oikeat lisäysmäärät. Lisäksi vertaillaan koeajettujen palonestokemikaalien kykyä vastustaa kytävää paloa sekä liekillä syttymistä. Koeajoissa paperia pyrittiin tekemään palamattomaksi täyteaineita sekä pinta-liimakemikaaleja hyväksi käyttäen.

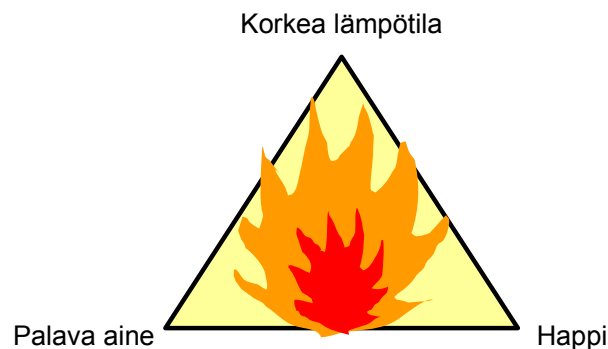
Työn teoriaosuudessa selvitetään syitä paperin palamiseen, sekä tapoja joilla paperin palamattomuutta voidaan lisätä. Koeajettujen kemikaalien palonestotavat on lisäksi kerrottuna teoriaosuudessa. Koeosuudessa kerrotaan testattujen palonestokemikaalien toimintakyvystä tehtyjen kytemis- ja syttymismittausten perusteella.

Työn tilaajana on Tervakoski Oy, jossa tutkimukseen liittyneet koeajot suoritettiin. Kaikki paloestetyille papereille suoritettut mittaukset suoritettiin Tervakoski Oy:ssä lukuun ottamatta syttymisherkkyydestä, joka tilattiin VTT:ltä.

2 PALAMINEN

Ymmärtääkseen miten palonestoaineet toimivat ja mihin ne vaikuttavat, on ymmärrettävä kuinka palaminen tapahtuu. Palaminen on kemiallinen reaktio, jossa orgaaninen aine hajoaa kaasuksi lämmön vaikutuksesta ja yhtyy happeen eli hapettuu. Aineen hajoamista kaasuksi eli kaasuuntumista kutsutaan yleisesti pyrolyysiksi. Palavien aineiden yleisin osa on hiili, joka palaessaan hapettuu hiilidioksidiksi (CO₂). Vaikka palaminen vaatii happea (O₂), ei happi pala. Samoin on hiilidioksidin laita, koska se on jo palanutta (hapettunutta) hiiltä. /7, 11/

Palaminen vaatii aina sytytyslähde eli alullepanijan, joka kuumentaa materiaalia. Jos materiaalin syttyä palossa vapautuu enemmän lämpöä kuin mitä materiaalin pyrolysointiin kuluu, materiaali palaa, vaikka sytytyslähde poistettaisiinkin paloalueelta. Palamiseen vaadittavaa kolmea tekijää kuvataan yleisesti palamiskolmiolla:



Kuva 1 Palamiskolmio

/13/

Jos jokin palamiskolmion kolmesta tekijästä ei ole läsnä, palaminen tyrehtyy. Aineen, lämpötilan ja hapettumisen tarvitsee toimia ketjureaktion tavoin yhdessä, jotta palaminen tapahtuu liekillä, muuten materiaali hajoaa hehkupalona eli kytellä, ilman näkyvää liekkiä tai materiaali sammuu. Vaikka kytellä tapahtuvassa materiaalin hajoamisessa lämpötila on paljon alhaisempi kuin liekillä palamisessa, on kytellä palaminenkin vaarallista, koska se saattaa kehittyä liekillä palavaksi pitkänkin ajan kuluttua. /7/

Liekillä palaminen tapahtuu kaasufaasissa, kun kytevä palo tapahtuu kiinteän materiaalin pinnassa. Palamiseksi sanotaan yleisesti liekillä tapahtuvaa palamista, koska tällöin reaktio on eksoterminen, eli energiaa vapauttava. Eksotermisessä reaktiossa lämpöä vapautuu niin paljon, että vapautuva lämpö hajottaa riittävästi materiaalia kaasuksi, jolloin palaminen jatkuu aina materiaalin totaaliin tuhoutumiseen asti. Eksoterminen palaminen on itseään ruokkiva, joten se ei vaadi ulkoapäin tuotua energiaa jatkuakseen. Endoterminen palamisreaktio

on ennen syttymistä, jolloin energiaa kuluu materiaalin lämmittämiseen ja hajottamiseen kaasuksi sekä sytyttämiseen. Materiaalin sytyttämiseen kuluva energia, aktivoimisenergiaa, tarvitaan paljon, mutta materiaalin syttyä palamisen energian tarve vähenee jyrkästi, joten reaktio on eksotermien eli lämpöä vapauttava /4, 7/

2.1 Paperin rakenne

Paperilla on kerroksellinen rakenne, joka muodostuu kuiduista, epäorgaanisesta täyteaineesta ja päällysteestä sekä ilmasta, vedestä ja lisäaineista. Paperin vesipitoisuus on yleisesti alle 10 prosenttia paperin painosta. /6/

Paperin kyseessä ollessa palavina osasina ovat sen sisältämät aineet, erityisesti kuidut. On huomioitavaa, että paperin täyteaineet eivät pala, koska ne ovat epäorgaanisia, ainoastaan orgaaniset yhdisteet palavat. Paperista tekee helposti palavan kuitujen sisältämä selluloosa. /7/

Huomattavaa on, että vaikka puun kuidut sisältävät aina ligniiniä, kemiallisesti valmistetussa paperimassassa ligniiniä ei ole, vaan se on liuotettu pois paperin myöhemmän kellertymisen ehkäisemiseksi. Ligniinin liuottaminen pois vähentää paperin syttymisherkkyttä, koska lämmön alaisena ligniinistä vapautuu herkästi syttyviä kaasuja. Näin ollen havupuusta tehty paperi syttyy helpommin, kuin lehtipuusta tehty, koska se sisältää enemmän ligniiniä. Ero ei ole kuitenkaan merkittävä, koska paperi on helposti syttyvä materiaali. /7, 8/

Paperissa käytettävät täyteaineet ovat epäorgaanisia, joten niistä ei muodostu palavia yhdisteitä. Täyteaineet vapauttavat vain vähän palamattomia yhdisteitä niitä kuumennettaessa, jolloin niiden massa pysyy lähes muuttumattomana. Tähän tosiasiaan perustuu tuhkapitoisuuden mittausta, jolla saadaan selville paperissa olevan täyteaineen määrä. /6, 8/

Joillakin täyteaineilla on paloa estäviä vaikutuksia. Täyteaineet estävät palamista laimentavalla palavia kaasuja sekä absorboimalla lämpöä. Jotta täyteaine voi suojata paperia palamiselta tehokkaasti, on täyteaineen hajoamislämpötilan oltava alhaisempi, kuin selluloosan palamis-lämpötilan. Muuten paperi palaa voimakkaasti ennen kuin täyteaine alkaa hajota, jolloin täyteaineen palamista vähentävä vaikutus jää vähäiseksi. /2, 7/

Usein paperissa käytettävistä täyteaineista tehottomia paloestossa ovat muun muassa titaanidioksidi ja kalsiumkarbonaatti, joista esimerkiksi kalsiumkarbonaatin hajotessa vapautuvalla hiilidioksidilla (CO_2) pitäisi olla palamattomuutensa vuoksi paloa estäviä vaikutuksia. Kalsiumkarbonaatti hajoaa kuitenkin yhdisteisiin vasta yli $900\text{ }^\circ\text{C}$:n yläpuolella, jolloin paperi jo palaa. Näin ollen kalsiumkarbonaatin paperia suojaava vaikutus jää vähäiseksi. /1, 7/

Paperin alhaisen palamispisteen takia käyttökelpoisiksi täyteaineiksi sopii alhaisissa lämpötiloissa hajoavat täyteaineet. Erityisen käyttökelpoisia ovat kidevettä sisältävät täyteaineet, kuten kaoliini, kipsi, magnesiumhydroksidi ja alumiinihydroksidi. Niiden kideveden haihtumisessa kuluu energiaa ja samalla muodostuu vesihöyryä, joka laimentaa palavia kaasuja, sekä estää hapen ja lämmön pääsyä palavan materiaalin pintaan. Lisäksi kidevettä sisältävät täyteaineet lisäävät hiilloksen muodostusta. Magnesium- ja alumiinihydroksidi sisältävät täyteaineista eniten kidevettä, joten ne ovat tehokkaimpia palonestossa käytettyjä täyteaineita. /7, 11/

2.2 Paperin palaminen ja sen vaiheet

Paperin kyseessä ollessa palamisreaktio on kiinteän aineen palamista. Siinä lämpö hajottaa kiinteässä faasissa olevaa paperia kaasumaisiksi yhdisteiksi. Paperi on siitä erikoinen aine, että sen selluloosa hajoaa suoraan palaviksi kaasuiksi. /7/

Kun paperia kuumennetaan, siinä tapahtuu fyysisiä ja kemiallisia muutoksia, jotka vaikuttavat fyysisiin ominaisuuksiin ja lopulta johtavat paperin hiiltymiseen, pyrolyysiin ja tuhoutumiseen. Paperin hajoamista nopeuttaa korkean lämpötilan lisäksi hapen- sekä vedenpaine sekä reagoivien yhdisteiden läsnäolo, jotka saattavat lisäksi nopeuttaa hajoamisreaktiota. /2/

Erityisesti emäksiset ja happamat aineet vaikuttavat paperin matalissa lämpötiloissa tapahtuvaan hajoamiseen (150- 300 °C). Happamia aineita syntyy paperia säilytettäessä, koska tällöin massassa olevat orgaaniset esterit hydrolysoituvat sekä ympäröivästä ilmasta absorboituu rikkidioksidia ja typpioksidia. Paperin lämpökestävyyttä matalissa lämpötiloissa voidaan näin ollen lisätä poistamalla epäorgaanista ainetta ja lisäämällä aineita kuten kalsiumkarbonaattia paperiin, joka neutralisoi massan sisältämät hapot, jotka muuten olisivat haitallisia. /2, 7, 10/

Matalissa lämpötiloissa on vaikeaa erottaa normaalia ikääntymistä ja hapettamalla tapahtuvaa lämpöhajoamista. Tärkeää on huomata, että säilytettäessä paperia vallitsevalla kosteusprosentilla ja lämpötilalla on suuri vaikutus paperin säilyvyyteen, happipitoisuus ei matalissa lämpötiloissa näyttele tärkeää roolia. /2/

Paperi sisältää enimmäkseen selluloosaa ja hieman vähemmän hemiselluloosaa, joten on loogista, että paperin kyseessä ollessa tutkimuksissa kiinnitetään huomiota selluloosan hajoamiseen. Hemiselluloosan katsotaan yleisesti toimivan selluloosan tavoin palotilanteissa. On huomattava kuitenkin, että jotkut paperit sisältävät 100 % mekaanista massaa, joka sisältää keskimäärin 28 % ligniiniä. Tutkimuksissa on havaittu, että ligniini on yhtä vakaa lämmölle ja pitkäaikaiselle säilytykselle kuin selluloosa, joten tämä on aiheuttanut uudelleen arviointia mekaanisesta massasta tehdyn paperin sopimisesta pitkäaikaiseen varastointiin niin kutsuttuna kestopaperina. Hienopaperin ollessa kyseessä ligniini voidaan kuitenkin unohtaa, joten on järkevää keskittyä selluloosan hajoamisen tutkimiseen tutkittaessa paperin hajoamista. /2/

Lämpöhajoaminen edeltää selluloosasta koostuvan materiaalin palamista ja vaikuttaa syttyvyyteen, materiaalin palamiseen ja siihen kuinka palamiseen voidaan vaikuttaa. Paperin ja muiden kiinteiden aineiden palaminen käsittää seuraavat vaiheet:

- esilämmitys: palava materiaali lämpenee
- pyrolyysi: palava materiaali hajoaa kahteen osaan:
 - Kiinteä hiiltojäännös
 - Kaasumaiset yhdisteet
- liekehtiminen eli kaasumaisten yhdisteiden palaminen
- hehkupalo eli hiiltojäännöksen palaminen

Tärkeimmät vaiheet palamisessa paloneston kannalta ovat pyrolyysi ja liekehtiminen, koska erityisesti näissä vaiheissa palonestoaineilla voidaan vaikuttaa palamisprosessiin. /7/

Pyrolyysi

Syttymisen edellytyksenä on, että materiaali on kuumentunut niin korkeaan lämpötilaan, että se hajoaa kaasumaisiksi palamiskykyisiksi yhdisteiksi eli pyrolysoituu. Palavat aineet syttyvät kullekin materiaalille tyypillisessä lämpötilassa. Paperin kuitusisällöllä on suuri merkitys syttymisherkkyyteen. Lisäksi paperin rakenteelliset ominaisuudet: tiiviys, paksuus ja paino vaikuttavat syttymisherkkyyteen. Huokoinen ja ohut paperi syttyy herkemmin kuin paksu ja tiivis. Paperin rakenteellisten ominaisuuksien lisäksi vallitsevilla ominaisuuksilla on suuri vaikutus paperin syttymisherkkyyteen ja lämpötilaan. Syttymislämpötilassa paperista hajoavat kaasut muodostavat hapen kanssa seoksen, joka syttyy ulkoisen sytytyslähteen vaikutuksesta. /2, 7/

Paperin lämpötilan noustessa alkaa pyrolyysi, eli kiinteä materiaali alkaa hajota kahdeksi osaksi: kaasumaisiksi yhdisteiksi sekä kiinteäksi hiillockseksi, joka palaa hehkumalla. Pyrolyysi on aineen hajoamista lämmön vaikutuksesta, ja se tapahtuu ilman happea. Pyrolyysi on endoterminen eli kuluttaa energiaa, eikä siinä synny näkyvää liekkiä.

Puuvapaan paperin osasista pyrolyysin vaikutuksesta ensimmäisenä kaasumaisiksi alkaa hajota hemiselluloosa. Hemiselluloosa vapauttaa palavia yhdisteitä 200-260 °C:n välillä. Hemiselluloosan lämmönkestävyys on pienempää kuin selluloosan, ja ne vapauttavat paljon palamattomia kaasuja ja vähän nokea. Hemiselluloosan vapautuvat kaasut sisältävät keskimäärin 70 prosenttia palamattonta hiilidioksidia (CO₂) ja loput 30 prosenttia on palavaa hiilimonoksidia (CO).
/2, 4, 7/

200-260 °C:n lämpötilassa eksotermiset (lämpöä vapauttavat) reaktiot alkavat. Niille on tyypillistä lisääntynyt kaasumaisten aineiden erityys, jotka palavat korkeassa lämpötilassa. Lisäksi vapautuu nokiyhdisteitä ja näkyy paikallisia syttyneitä alueita, jotka ovat alhaisen kiehumispisteen omaavia hiilivetyjä. Spontaania palamista ei vielä ilmene näin alhaisissa lämpötiloissa, mutta suotuisissa olosuhteissa palaminen saattaa alkaa ulkoa päin tuodusta liekistä. /2, 7/

Selluloosa hajoaa yhdisteisiin 240-350 °C:n lämpötilassa. Selluloosasta muodostuu lähes kaikki tulenarat palamisessa mukana olevat yhdisteet, joten sen vaikutus palotapahtumaan on merkittävä. Selluloosan hajoaminen kiihtyy, jos sen kanssa vaikutuksissa on vettä, happoa ja happea.

Lämpötilan noustessa selluloosan pyrolyysi kiihtyy ja lopulta syntyy kaasuseos, joka voi muodostaa ilmassa olevan hapen kanssa palamiskelpoisen kaasuseoksen. Näin syntynyt kaasuseos voi syttyä esimerkiksi kipinästä, tai materiaali voi syttyä itsestään, jos lämpötila on riittävän korkea. Paperista erittäin paloherkän tekee selluloosan yli 300 °C:ssa vapauttama tervamainen yhdiste levoglukosaani. Levoglukosaania muodostuessa hiiltymän ja muiden kaasujen muodostus vähenee voimakkaasti. /2, 7, 11/

Liekehtiminen

Paperin sytyttyä palaminen jatkuu niin kauan, kunnes materiaali on palanut loppuun tai palamisessa syntyvän lämmön määrä on pienempi, kuin itse palamiseen ja lämpöhäviöihin kuluvan lämmön määrä. Kuitumaisilla materiaaleilla kuten paperilla, kuitusisältö vaikuttaa huomattavasti palonopeuteen. Lisäksi palonopeuteen vaikuttavat paperin rakenne, asento, väljyys ja ilmavuus.

Pystyasennossa oleva paperi palaa huomattavasti nopeammin, kuin vaakasuorassa oleva, koska palava liekki lämmittää yläpuolella olevaa materiaalia ja näin palavien kaasujen muodostus kiihtyy. Vaaka-asennossa olevan paperin lämpöhäviöt ovat suuremmat kuin pystyasennossa, koska ylöspäin nouseva lämpöenergia menee hukkaan.

Tiivis paperi palaa puolestaan hitaammin kuin huokoinen. Huokoinen tuote sisältää paljon ilmahuokosia, ja näin palamiseen tarvittavaa happea on enemmän saatavilla. Lisäksi huokoisessa materiaalissa on vähemmän materiaa tilavuusyksikköä kohti kuin tiiviissä materiassa, joten huokoisen materiaalin lämmittäminen syttymislämpötilaan vaatii vähemmän lämpöenergiaa. Tästä johtuen huokoinen materiaali syttyy helpommin ja palaa nopeammin. Paperilla huokoisuuden vaikutus ei kuitenkaan ole merkittävä, koska paperi on yleisesti erittäin ohutta. /2, 4, 6, 7, 11/

Palaminen voi tapahtua myös kytemällä, mikä on ominaista selluloosasta valmistetuille materiaaleille. Liekehtivä palo voi muuttua kyteväksi tai kytevä liekehtiväksi. Kytevä palo etenee hitaasti, mutta on vaarallinen, koska silloin vapautuu paljon myrkyllisiä savukaasuja. Lisäksi kytevä palo saattaa muuttua palavaksi useidenkin tuntien kytemisen jälkeen.

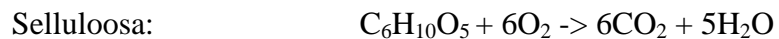
Paperi kuuluu selluloosasta koostuviin materiaaleihin, jotka syttyvät helposti mutta joilla on melko pieni energiasisältö. Paperin palaessa syntyy lämpöä esimerkiksi puolet vähemmän kuin muovien palaessa. Palamisessa merkityk-

sellisiä tekijöitä ovat palamisen liekinleviämisenopeus, lämmön-luovutusnopeus, painon menetys ja hiiltymisen määrä. /2, 7/

Viimeisessä palamisen vaiheessa tapahtuu vielä hidasta jäljelle jääneen materiaalin palamista ja tuhkan muodostusta. Hehkupalo tapahtuu liekittömästi yli 500 °C:n lämpötilassa. Koska palavien kaasujen muodostus on vähäistä, hiiltyneen aineksen määrä lisääntyy voimakkaasti.

Loppu palamisessa syntyy vielä yli kolmasosa tuotetusta lämpöenergiasta, koska hiilellä on korkea lämpöarvo. Hehkupalo on hidasta, eikä se tarvitse toisioilmaa, koska kaasuuntuvia aineita ei enää ole ja palaminen on hehkuva. /2, 4, 7/

Kun puusta peräisin olevien kuitujen palaminen on täydellinen, palavat hiilihydraatit seuraavien kaavojen mukaisesti:



/7/

Yleensä paperin hiilihydraattien palaminen ei ole täydellistä, jolloin edelliset palamiskaavat eivät toteudu. Tämän aiheuttaa yleensä se, että palamisessa ei ole tarpeeksi happea läsnä, tai lämpötila on liian matala. Tällöin palamistuotteena ei synny pelkästään hiilidioksidia, vaan myös hiilimonoksidia (CO), joka on yleisin kuoleman aiheuttaja tulipaloissa. /2, 7/

2.3 Paperin palamiseen liittyviä termejä ja arvoja

Syttymislämpötila (itsesyttymislämpötila): alin lämpötila, johon kuumennettuaan aine (paperi) syttyy itsestään palamaan ja jatkaa palamista ilman ulkopuolista lämmönlähdettä, liekkiä tai kipinää. Paperin itsesyttymislämpötila on noin 450 °C, mutta se riippuu jonkin verran paperin laadusta. Tehtyjen tutkimusten mukaan palonestoaineilla käsitellyn paperin itsesyttymislämpötila on noin 100 °C korkeampi kuin käsittelemättömän paperin.

Leimahduspiste: matalin lämpötila, jossa aineesta vapautuvat palavat kaasut syttyvät ulkoisen sytytysenergian voimasta. Leimahduspisteessä aineesta vapautuvat kaasut ovat saavuttaneet tiheyden, jossa ne voivat palaa. Paperin leimahduspisteen arvosta ei ole tarkkaa tietoa, mutta muita kuituja ja materiaaleja tutkimalla on päätelty sen olevan noin 350 °C. Paperin leimahduspisteeseen vaikuttavat huomattavasti ainakin epäorgaaniset täyteaineet sekä käytetyt kemikaalit.

Palamispiste: on alin lämpötila, jossa aineesta kehittyy niin paljon syttyviä kaasuja että ne leimahdettuaan jatkavat palamista ilman ulkopuolista lämmönlähdettä, liekkiä tai kipinää. Palamispiste on yleisesti 10 °C korkeampi kuin leimahduspiste, eli paperin kyseessä ollessa noin 360 °C, riippuen paperin ominaisuuksista. Palamispisteen saavutettuaan paperi alkaa palaa voimakkaasti ja lämpötila voi nousta aina noin 1050 °C:een.

Happi-indeksi: kertoo minimi happipitoisuuden prosentteina, missä aine juuri ja juuri palaa. Happi-indeksillä mitataan yleisesti aineiden syttymisherkkyyttä. Testi suoritetaan käyttämällä happi-typiseosta, jonka happipitoisuuden minimi arvo kuvaa aineen syttymisherkkyyttä. Mitä matalampi happi-indeksiluku on, sitä helpommin aine syttyy. Paperin happi-indeksi on noin 20 % normaalisti luvun ollessa alle 20 % palavilla materiaaleilla. Paloestetyillä aineilla happi-indeksi on yli 30 % . /4, 5, 17/

3 PAPERIN PALAMISEN ESTÄMINEN

Käyttämällä paperissa palonestoaineita on mahdollista vähentää ja kontrolloida paperin syttymisherkkyyttä sekä palon etenemistä. Palonestoaineet vaikuttavat palamisessa tarvittavaan kolmeen tekijään: palavaan/ hajoavaan materiaaliin, lämpötilaan ja happeen. Palonestoaineiden toiminta perustuu palamisessa tarvittavan ketjureaktion katkaisemiseen, yhdellä tai useammalla tavalla. Palamattomaksi palonestoaineilla ei paperia pystytä tekemään, koska paperi on selluloosan vuoksi helposti palavaa. Palonestoaineilla käsitelty paperikin syttyy lopulta, kun se altistetaan tarpeeksi korkean lämmön alaiseksi riittävän kauaksi aikaa. Palonestoaineilla paperista voidaan kuitenkin tehdä turvallisempaa, jolloin sitä voidaan käyttää palonestokykyä vaativissa tuotteissa. /3, 6, 7/

Palonestoaine sisältää yhdisteen tai yhdisteitä, joilla on kyky vähentää paperin syttymis- ja palamiskykyä. Oikein käytettynä palonestoaineella voidaan jopa tukahduttaa palaminen. Paperin palonesto tapahtuu yleisesti täyteaineita käyttäen tai kemikaaleja liimapuristimella lisäämällä. Joissakin papereissa palamattomuus saadaan aikaan lisäämällä paperiin palamattomia kuituja. Myös paperin paperiteknisillä ominaisuuksilla, kuten paksuudella ja tiheydellä, voidaan vaikuttaa paperin palamiseen. /16, 17, 21/

Paperissa käytettävät palonestoaineet vähentävät palavien kaasujen vapautumista. Tämä saadaan yleisimmin aikaan lisäämällä palamisessa syntyvän hiiltyneen kerroksen muodostusta, sekä vähentämällä paperissa syntyvien palavien kaasujen tuotantoa. Palonestoaineet voivat myös alentaa lämpötilaa, jossa palaminen tapahtuu sekä muodostaa sidoksia, jotka lisäävät paperin lujuutta, näin vähentäen edelleen palavien kaasujen muodostusta. Palonestoaineiden kykyä vastustaa palamista mitataan tavallisesti aineen kyvyllä muodostaa hiillosta, ja vähentää haitallisten tervamaisten ja palavien kaasujen muodostusta. Erityisesti hiilimonoksidin esiintyminen palossa on vaarallista, koska se syrjäyttää ihmisen tarvitsemää happea. Hiilimonoksidin synty aiheuttaa suurimman osan ihmisen kuolemaan johtavista paloista. /2, 21/

Ollakseen tehokas palonestoaineen tulee toimia lämpötilassa jossa suojattava materiaali alkaa hajota, muuten se on tehoton. Palonestoaineiden tarkoituksena on häiritä palamisreaktiota kuumenemisen, pyrolyysin (materiaalin kaasuuntumisen), syttymisen tai palon leviämisen aikana. Monet palonestoaineet estävät palamista useammassa materiaalin hajoamisen vaiheessa. Tavallista on, että yksi paloneston tapa on hallitseva, mutta se voi muuttua palon aikana, joten on vaikeaa määrittellä spesifisesti, mikä paloneston vaikutusmekanismi aiheuttaa palon tukahtumisen tai vähenemisen. /7, 16/

3.1 Kiinteässä ja kaasufaasissa tapahtuva palonesto

Kiinteässä eli kondensoituneessa faasissa toimiva palonestokemikaali, muuttaa suojattavan materiaalin hajoamista ja vähentää olennaisesti palavien kaasujen muodostumista. Tämä tapahtuu yleensä muodostamalla hiiltymä materiaalin pintaan sekä vettä. Tällä tavalla tapahtuvassa palonestossa vapautuvan lämmön määrä vähenee, kun palonestoaineen määrää lisätään. /12, 16/

Kaasufaasissa tapahtuvassa palonestossa pyrolysoituvan eli kaasuksi hajoavan materiaalin määrä pysyy vakiona, mutta palamisessa vapautuvan lämpötilan määrä vähenee, kun palonestoaineen määrää lisätään. Suojattavan materiaalin polymeerien pintaan palaavan lämmön määrä näin ollen myös vähenee, ja materiaalin hajoaminen palaviksi kaasumaisiksi yhdisteiksi hidastuu tai pysähtyy, kun pinnan lämpötila laskee. /7, 16, 22/

3.2 Kemiallinen ja fysikaalinen palonesto

Kemiallisesti tapahtuvaa palonestoa pidetään yleisesti tehokkaampana kuin fysikaalista. Monissa tapauksissa kemiallisen ja fysikaalisen paloneston ero on niin vähäinen ja vaikeaa erottaa, että on vaikeaa sanoa, kummalla tavalla on ollut suurempi vaikutus palonestoon. Seuraavassa on kerrottu kemiallisen ja

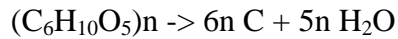
fysikaalisen paloneston tavat, joilla voidaan suojata selluloosasta koostuvia materiaaleja, kuten paperia. /7, 22/

3.2.1 Kemialliset reaktiot:

Reaktiot kaasufaasissa, paloa ehkäisevien kemikaalien käyttö: paloa ehkäisevät kemikaalit ovat yhdisteitä, jotka reagoivat palavissa kaasuissa mukana olevien vapaiden radikaalien kanssa. Näin tapahtuva palonesto hidastaa tai pysäyttää palamista tehokkaasti. Palonehkäisijöillä tulee olla korkea höyrynpaine lämpötiloissa joissa palaminen tapahtuu. Halogeenit toimivat kyseisellä tavalla, ja niiden tehokkuus lisääntyy atomiluvun kohotessa. Ne kuitenkin ovat erittäin haitallisia ympäristölle ja eliöille, joten niiden käyttö on nykyään vähäistä. /2, 7, 16/

Reaktiot kiinteässä faasissa, suojaava hiiltynyt kerros: yleisin tapa suojata paperia ja selluloosapitoisia materiaaleja palamiselta on käyttää palonestoaineita, jotka muodostavat suojaavan hiiltyneen kerroksen. Näin tapahtuva palonesto toimii paperilla, koska paperi sisältää paljon hydroksyyliiryhmiä. Hiiltymisen tapahtuu kahdessa vaiheessa. Aluksi hydroksyyliiryhmät dehydratoidaan eli niistä poistetaan vesi happoa käyttäen. Tällöin syntyy hiilten välisiä kaksoisidoksia (C=C). Hiili-hiilidokset muuttuvat edelleen pitkälle silloittuneeksi hiilikerrokseksi. Näin muodostunut hiiltymä kestää korkeita lämpötiloja ja suojaa materiaalia lämmöltä ja hapelta sekä estää pyrolysoituvien kaasujen poistumisen materiaalista. Lisäksi kaksoisidokset ovat lujempia kuin yksöisidokset, joten materiaalin pyrolysointi palaviksi yhdisteiksi vaikeutuu, jolloin kuluu enemmän energiaa materian hajottamiseen. Suojaavan hiilikerroksen muodostavia kemikaaleja ovat eri happojen johdannaiset, jotka kuumetessaan vapauttavat happoa (esim. boori, rikki, fosfori). /1, 2,7, 16/

Palamisreaktioiden kontrollointi: Ideaalinen palonestoaine on yhdiste, joka muuttaa palamisreaktiota niin, että muodostuu ainoastaan hiiltä ja vettä. Seuraavassa on kuvattuna tällainen reaktio selluloosan kyseessä ollessa:



Selluloosan palaessa muodostuu levoglukosaania. Levoglukosaani edelleen hajoaa yhdisteiksi, jotka palavat. Tehokas selluloosaa ja paperia suojaava palonestoaine toimii siten estäen levoglukosaanin muodostumista, jolloin palavia kaasuja ei synny. /2/

Jälkihehkumisen esto: Kemikaalit jotka estävät jälkihehkua vapauttavat fosfori- tai boorihappoa korkeissa lämpötiloissa. Tarvittavan suojan takaamiseksi tarvitaan alle 1 % lisäsmäärä käytettävää kemikaalia. /2, 7/

3.2.2 Fysikaaliset mekanismit:

Lämpöeristys: Lämpöä eristävä palamisenesto rajoittaa lämmön kulkeutumista materiaaliin ja ehkäisee erityisesti hitaasti etenevissä paloissa. Palonesto saadaan aikaan käyttämällä esimerkiksi booriyhdisteitä, jotka muodostavat eristävän kerroksen paperin pinnalle. /2, 7, 16/

Suojaava kerros: Muodostamalla suojaava kerros materiaalin pintaan, voidaan ehkäistä palavien kaasujen vapautumista materiaalista sekä palamiseen tarvittavan hapen imeytymistä materiaan. Suojaava kerros voidaan muodostaa, kun käytetään kemikaaleja jotka sulavat ja muodostavat tällöin filmimäisen kiinteän kerroksen materiaalin pinnalle. /2, 7/

Palokaasujen laimennus: Kemikaalit jotka vapauttavat palamattomia kaasuja voivat toimia palonestoaineina kahdella tavalla. Lämmön vaikutuksesta vapautuvat palamattomat kaasut laimentavat palavia kaasuja tehden niistä näin vähemmän tulenarkoja. Lisäksi ne voivat muodostaa materiaalin pinnalle

suojaavan palamattoman kerroksen. Näin toimivina palamattomina kaasuna toimivat usein vesihöyry, ammoniakki, typpi, rikkidioksidi tai hiilidioksidi. Jotta palokaasuja laimentamalla toimiva palonesto olisi tehokasta, on palonestoaineena toimivan aineen vapautettava palamattomia kaasuja ennen kuin suojattava materiaali alkaa aktiivisesti vapauttaa palavia kaasuja. /2, 7, 16/

Energian absorptio: Palamista voidaan estää käyttämällä kemikaaleja jotka absorboivat energiaa kuumetessaan. Näin toimivalla kemikaalilla tulee olla suuri lämpökapasiteetti tai sen tulee käydä läpi reaktioita, jotka vaativat energiaa. Tällaisia reaktioita ovat sublimaatio, kuivuminen ja kemikaalin muuttuminen toiseksi aineeksi. Energiaa absorboiva palonesto on tehokasta, jos se tapahtuu vaiheessa jolloin palavien kaasujen muodostus on hidasta. Koska energiaa absorboituu kemikaalin vaikutuksesta, materiaalin kaasuuntumiseen tarvittava energia pienenee ja kaasumaisten aineiden tuotanto pienenee. Tyypillinen esimerkki näin toimivasta kemikaalista on alumiinihydroksidi, jonka sisältämän veden höyrystymiseen kuluu energiaa. /1, 2, 7/

Palonestoaineiden yhteistoiminta: Yhdistämällä eri kemikaaleja keskenään, saavutetaan synergia etuja. Tällöin palonestoaine toimii usealla tavalla syttymistä ja palamista vastaan ja toimii näin palamisprosessin eri vaiheissa, kiinteässä ja kaasufaasissa, kemiallisesti ja fysikaalisesti. Synergisesti toimivan palonestoaineen kulutus saattaa alentua ja pienemmällä kemikaalien lisäysmäärällä saavutetaan tarvittava palonehkäisy. /2/

Hyvän palonestoaineen ominaisuuksia:

- Omaa hyvän palonestokyvyn; haluttu palonestonormi saavutetaan alle 10 % lisäysmäärällä (materiaalin painosta)
- Toimii tasapainoisesti tuotanto-olosuhteissa, helppo lisättävyys
- On kemiallisesti pysyvä normaaleissa käyttöolosuhteissa (UV-valon- ja vedenkestävyys)
- Ei aiheuta terveysriskejä (myrkky, savu ja korrosoivat kaasut)

- Ei ole negatiivisia vaikutuksia suojaavan materiaalin mekaaniseen lujuuteen tai ulkomuotoon
- On edullinen

/2, 7, 16, 21/

3.3 Palamattoman paperin käyttökohteet

Koska paperia ei ohuen rakenteensa ja herkästi syttyvyytensä takia voida täysin palamattomaksi tehdä, ei sitä kaikista haastavimmissa palonesto-kohteissa voida käyttää. Mahdollisuuksia paperilla kuitenkin on, jos sillä pystyttäisiin korvaamaan tällä hetkellä käytössä olevia palonestotapoja taloudellisemmalla ja turvallisemmalla tavalla.

Tavallisimpia käyttökohteita joissa palosuojattua paperi käytetään, ovat erilaiset rakennus- ja tapettipaperit. Rakennuspaperissa tärkeänä tavoitteena on liekinleviämisenopeuden vähentäminen. Ainakin guanidiinisulfamaattia on käytetty rakennusteollisuudessa tähän tarkoitukseen. Toinen rakennuspuolelle liittyvä sovellus ovat ilmastointilaitteet, joiden suodatinkankaat ovat yleisesti paperia. Kyseisiltä suodatinkankailta vaaditaan lämmönkestävyyttä. Ainakin ammoniumfosfaatteja on käytetty tähän tarkoitukseen valmistetuissa papereissa. /7/

Paperituotteista puhuttaessa ei ole syytä unohtaa kartonkia ja aaltopahvia, joiden suojaamiseen käytetään ainakin ammoniumfosfaattipohjaisia tuotteita. Käyttökohteena voidaan mainita muun muassa pahvilaatikot, joiden palonsuojauksella haetaan lisäsuojaa niissä kuljetettaville tuotteille. Ainakin kodinkoneita on suojattu palosuojatulla pahvilla. Palosuojattua kartonkia käytetään ainakin suurissa mainostuotteissa, joita on esillä yleisesti kauppojen seinillä ja suurissa yleisötapahtumissa. Myös paperia on käytetty tällaisiin mainostuotteisiin. Kyseisissä tuotteissa palonestoaine suojaa tuotetta palamisen lisäksi auringon aiheuttamalta haalistumiselta ja rapistumiselta. Myös erilaisissa laminaateissa käytetään paloestettyä paperia. Niissä palonesto saadaan aikaan esimerkiksi käyttämällä alumiinihydroksidia pohjapaperissa. /14/

Tämän hetken uusia tuotteita, joihin palonestoa käytetään tai tarvitaan, ovat esimerkiksi autojen renkaissa, lastenistuimissa ja muissa tuotteissa vaadittavat ohjetarrat. Kyseisiä tuotteita kutsutaan kuumuutta kestäviksi etiketeiksi. Kasvavin alue, jossa palonestoaineiden käyttö lisääntyy tällä hetkellä, ovat erilaiset elektroniikkatuotteet. Ainakin pienissä sähkömoottoreissa ja kaapeleissa on käytössä palolta tai lämmöltä suojattua paperia. Elektroniikan, tietokoneiden ja telekommunikaation kasvaessa haasteeksi tulee kyseisten tuotteiden ja omaisuuden suojaaminen palolta. Usein ongelmia aiheuttaa tuotteiden aiheuttamat myrkylliset kaasut sekä esimerkiksi hissien kyseessä ollessa kaapelien sähkökatkot. Sähkötuotteiden lisäksi tarvitaan tietysti muissakin ratkaisuisissa nykyään palonestoa, kuten yleisissä käyttötuotteissa: kertakäyttötuotteissa, sairaalatuotteissa ja muissa julkisissa tiloissa käytettävissä tuotteissa, ongelmana ovat kuitenkin marginaaliset markkinat.

4 TESTATTUJEN PALONESTOAINEN TOIMINTAPERIAATTEET

Seuraavassa on kerrottu koeosuudessa käytettyjen palonestoaineiden kemiasta ja palonestotoiminnasta. Koska palonestoaineiden toiminta on monimutkaista ja monesti vielä tuntematonta, jotkut aineista saattavat estää paloa myös muilla vielä tuntemattomilla tavoilla.

4.1 Guanidiinisulfamaatti

Kemiallinen kaava: $\text{H}_2\text{N}-\text{CNH}-\text{NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$

Guanidiinisulfamaatti on yksi tehokkaimmista selluloosapohjaisilla materiaaleilla toimivista palonestoaineista. Se on tyypillinen palonestoaine paperille, koska se sisältää typpeä ja on suola. /7, 17/

Guanidiinisulfamaatin toiminta perustuu sulfamaatin (rikin) aiheuttamaan dehydraatioon eli veden irtoamiseen selluloosasta sekä typen vapauttamaan typpikaasuun. Sen toiminta on yleisesti ottaen samanlainen kuin fosfaateilla, tosin joiltain osin sen toiminta on tuntematon. Suurimmaksi osaksi guanidiinisulfamaatti toimii kiinteässä faasissa, lisäten hiiltymän muodostusta. /11/

Kun selluloosasta tehdään hapan sulfamaatin avulla, se menettää kidevetensä nopeasti ja hydrolysoi kiteiset alueet nopeasti. Näin muodostuu kidevedetöntä rikkioksidia, joka suojaaa materiaalia turpoavalla kerroksella. Kideveden irrottamiseen kuluu lisäksi palamiseen vaadittavaa energiaa. /7, 18/

Paloneston toimintaa lisää myös guanidiinin sisältämän typen vapauttama ammoniakkikaasu (NH_3), sekä vesihöyryn ja hiilidioksidin (CO_2) muodostuminen. Kyseiset kaasut ovat kaikki palamattomia. Palamattomat kaasut laimentavat palavia kaasuja ja muodostavat paperin pintaan suojaavaa kerrosta, jolloin palamiseen vaadittava ketjureaktio häiriintyy. /7, 17, 18/

Hyvänä puolena tuotannon kannalta voidaan pitää guanidiinin aiheuttamaa lämmönkestokykyä, minkä vuoksi guanidiinia sisältäviä tuotteita voidaan lisätä paperiin aina $160\text{ }^\circ\text{C}$:n asti. Guanidiinisulfamaatti on lisäksi melko myrkytön palamisolosuhteissa, ei muodosta dioksiinia, halogeeneja ja väin vähän savua. Minkäänlaisia elintarvikekelpoisuuksia sillä ei kuitenkaan savuteta. Huonona puolena on rikkiä sisältävien palonestoaineiden taipumus synnyttää korrosoivia kaasuja, jotka aiheuttavat haittaa erityisesti metallia sisältäville materiaaleille. /7, 18/

4.2 Trinatriumsitraatti/ trinatriumasetaatti

Sitraatteja ja asetaatteja käytetään palonestossa yleisesti kosteutta sisältävissä tuotteissa, jolloin ne muodostavat saippuamaisen kerroksen lämmitessään ja suojaavat näin materiaalia kuumuudelta ja hapelta. Trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältävä kemikaali on terveyden kannalta paras

palonestoaineeksi sopiva kemikaali, joka koeajoissa oli mukana. Sillä on elintarvikekelpoisuus, joten sitä voitaisiin käyttää elintarvikekelpoisuutta vaativissa paperituotteissa. Tällaisia tuotteita ovat esimerkiksi ruoan kanssa kosketuksiin joutuvat tuotteet. Trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältänyt palonestokemikaali on uusi kokeilu alallaan, joten sen toimintaa ei palonestoaineena ole tutkittu. Sitä käytetään kuitenkin savukepapereissa palamisen säätelyyn. /5/

Palonestoaineen toista osaa trinatriumsitraattia ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) käytetään yleisesti elintarvikkeissa, kuten esimerkiksi sitruunalimonadissa ja jäätelössä. Natriumsitraattia on sitruunahapon natriumsuola, ja sen kemiallinen kaava on $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Yhdiste on heikko happo, mutta sen hapon aiheuttamista palonestotavoista ei ole tutkimustuloksia. Trinatriumsitraatin palonestoa aiheutta ainakin sen sisältämä kidevesi, jonka hajottamiseen kuluu energiaa. Vapautunut vesihöyry siten laimentaisi palavia kaasuja. Tutkimustuloksia trinatriumsitraatin palonestotoiminnasta ei kuitenkaan ole saatavilla.

Trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaatti sisältävän palonestoaineen jälkimmäinen yhdiste trinatriumasetaatti ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) sisältää natriumsitraatin tavoin kidevettä, joten se toimii palossa ainakin endotermisesti sitoen lämpöä. Kidevedestä syntyy kuumennettaessa vesihöyryä, joten trinatriumasetaatilla on myös palavia kaasuja laimentava vaikutus. Trinatriumasetaatti on trinatriumsitraatin tavoin happo, mutta hapon mahdollisesti paloa estävästä toiminnasta ei ole tietoa. /23/

4.3 Ammoniumfosfaatit

Mono- ja di-ammoniumfosfaatit ovat epäorgaanisia ammoniumsuoloja kuten guanidiinisulfamaatti ja boorihappokin. Ammoniumfosfaatteja käytetään yleisesti materiaaleissa, jotka sisältävät runsaasti happea, kuten pääasiassa selluloosasta koostuva paperi. Ammoniumfosfaatit ovat tyypillisimpiä palonestoaineita selluloosan suojaukseen. Ne sisältävät fosforia ja typpeä, ja ovat siten synergisiä palonestotuotteita. Typpi lisää fosforin palonestovaikutusta,

jolloin lisääntynyt liekinleviämisen esto saavutetaan normaalia pienellä kemikaalimäärällä. /7, 10/

Ammoniumfosfaattien toiminta perustuu erityisesti hiiltyneen kerroksen muodostukseen, joka eristää suojattavaa materiaalia kuumuudelta ja hapelta sekä vähentää lisäksi palavien kaasujen muodostusta. Ammoniumfosfaateilla on hiiloksen muodostuksen lisäksi muitakin palonestotapoja, ne vapauttavat palamatonta ammoniakkia sekä vesihöyryä suojatessaan paperia. Ne muodostavat lisäksi polyfosforihappoa, joka muodostaa lasimaisen suojaavan kerroksen. Ammoniumfosfaatit ovat haitallisempia kuin esimerkiksi alumiinihydroksidi, koska ne saattavat muodostaa erittäin myrkyllistä fosforivetyä (PH_3). Ammoniumfosfaattien käyttö on kuitenkin lisääntynyt voimakkaasti, koska ne ovat halpoja ja tehokkaita palonestoaineita. /7, 14/

Ammoniumfosfaatit, joiden vaikutuksia paperin palamiseen tutkittiin, olivat mono-ammonium-fosfaatti ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) sekä di-ammoniumfosfaatti ($(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4$). Yhdisteet ovat lähes samat sillä erolla, että di-ammoniumfosfaatti sisältää enemmän ammoniakkia ja sen liukenevuus veteen on hieman monoammoniumfosfaattia korkeampi.

Ammoniumfosfaattien sisältämä typpi ja fosfori aiheuttavat niiden palonestovaikutukset. Typpi ja fosfori toimivat synergiassa, eli niiden yhteisvaikutus on suurempi kuin mitä se olisi vain toisen aineen läsnä ollessa. Ammoniumfosfaattien kyseessä ollessa typpi lisää fosforin toimintaa. Typpi itsessään on melko tehoton palonestoaine mutta synergiassa fosforin kanssa. Sillä on selkeä positiivinen vaikutus palonestossa. /7, 11/

Palotilanteessa fosfori hajoaa lämmön ja hapen vaikutuksesta, jolloin muodostuu vesihöyryä ja fosforioksidia. Fosforioksidi reagoi materiaalin kanssa, eli paperin kyseessä ollessa erityisesti selluloosan kanssa ja dehydratoi eli sitoo selluloosan sisältämää vettä. Tällöin muodostuu fosforihappoa sekä polyfosforihappoa. Suurin osa hapoista hajoaa edelleen, jolloin muodostuu vesihöyryä ja fosforioksiedeja. Lopulta kun selluloosan sisältämä vesi vähenee, fosforioksidi

reagoi selluloosan sisältämän hiilivedyn kanssa ja muodostuu erittäin korkean lämpötilan kestävästä hiillosta. Tämä hiillos suojaa selluloosaa lämmöltä ja hapelta, joten palavien kaasujen muodostus vähenee. Lisäksi vapautunut vesihöyry laimentaa palavia kaasuja, joka edelleen johtaa vapautuvien palavien kaasujen vähenemiseen. Fosforia sisältävästä hiilloksesta lämpöenergia haihtuu nopeasti pois, joten materia menettää hehkukykynsä. Hiilloksen alhainen hehkukyky johtaa materiaan tehokkaaseen palonestoon. /1, 7, 10, 18/

Se osa mikä ei fosforista muutu fosforioksidiksi jää suojattavan materiaalin pintaan polyfosforihappona. Polyfosforihapon muodostumista kiihdyttää typpi, joka edistää fosforihapon muuttumista polyfosforihapoksi. Lisäksi typpi lisää fosforin pysymistä hiilloksessa korkeissakin lämpötiloissa. Näin muodostunut polyfosforihappo suojaa paperia viskoottisella nestemäisellä kerroksella, joka estää lämmön ja hapen kulkeutumisen suojattavaan pintaan. Polyfosforihapon muodostama lasimainen kerros suojaa paperia lämmöltä ja eristää palavia kaasuja hapelta, jolloin paperin hajoaminen palaviksi yhdisteiksi edelleen vähenee. Polyfosforihapon toiminta johtaa normaaliin paperin suojauskeinoon, eli hiilimäisen kerroksen muodostukseen. /7, 11/

Vaikka fosforin muodostama hiillos estääkin palamista hyvin, saattaa palaminen silti jatkua. Fosforin muodostamalla hiillos toimii kuitenkin vielä yhdellä positiivisella tavalla paloa vastaan. Fosforin muodostama hiiltymä kiihdyttää selluloosan sisältämän hiilen hapettumista hiilidioksidiksi, hiilimonoksidin sijaan. Näin ollen lämmönmuodostus vähenee ja palonestokyky edelleen lisääntyy. /7/

Suojakerrosten muodostamisen lisäksi fosforin ja typen vaikutuksen saattaa aiheuttaa niiden aiheuttama silloittuminen, joka tarkoittaa kovalenttisten sidosten muodostumista paperirakenteeseen. Nämä kovalenttiset ovat kovempia kuin paperin muodostavat vetysidokset, joten materiaan pyrolysoitumiseen kuluva energia nousisi tämän teorian mukaan. Silloittuminen tosin saattaa vaikuttaa negatiivisestikin, mikäli kovalenttiset sidokset muodostavat vain lyhyitä polymeeriketjuja. /7/

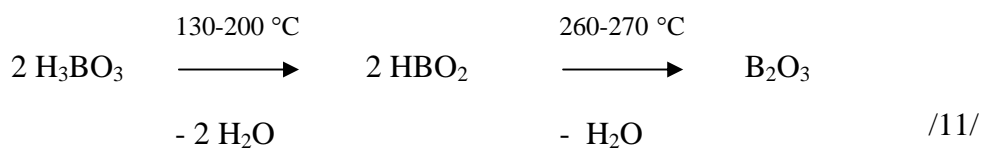
Typpi itsessään vapauttaa palamattomia typpikaasuja, jotka laimentavat palavia kaasuja. Typen oletetaan toimivan lisäksi radikaalimekanismilla kaasufaasissa, mutta tästä palonestotavasta ei täysin varmoja olla. Mikäli typpi radikaalimekanismilla estää paloa, on radikaalimekanismin vaikutus palonestoon vain vähäinen. /7, 11/

Typestä ja fosforista muodostuvien epäorgaanisten suolojen huonoina puolina on niiden taipumus huuhtoutua pois veden vaikutuksesta, lisäksi jotkut niistä absorboivat vettä, joka saattaa aiheuttaa lisää ongelmia käyttökohteesta riippuen. Joissakin palonestokohteissa ammoniumfosfaattien on todettu huonontavan materiaalien lujuusominaisuuksia. /11, 17/

4.4 Boorihappo H_3BO_3

Boorihappo on yleisin palonestoon käytetty booriyhdiste. Sitä käytetään erityisesti selluloosapohjaisten tuotteiden palonestoon. Boorihappo soveltuu tuotteisiin, joissa vaaditaan korkeaa palonestokykyä, mutta jotka eivät altistu vedelle, koska boorihappo liukenee tuotteesta vedelle altistuessaan. Boorihappo toimii erityisesti kytevää paloa vastaan, minkä vuoksi sitä käytetään paperiteollisuudessa esimerkiksi savukkeen tippipaperissa. /22/

Boorihappo toimii palonestoaineena kiinteässä sekä kaasufaasissa, ja vähentää lisäksi savun muodostusta. Boorihapon paloa vastustava kyky perustuu erityisesti sen muodostamaan lasimaiseen kerrokseen (fysikaalinen suoja), joka muodostuu boorihapon kuumetessa. Kuumennettaessa boorihappo dehydratoituu eli siitä poistuu vettä (kiteistä). Boorihapon dehydratointi kuluttaa energiaa, joten materiaalin kaasuuntumiseen tarvittava lämpöenergia vähenee. Boorihapon dehydraatio tapahtuu kahdessa vaiheessa:



Kuumetessaan boorihappo dehydratoituu metaboorihapoksi (HBO_2) $170\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. $80\text{-}200\text{ }^\circ\text{C}$:ssa boorihaposta vapautunut vesi turvottaa suojustavaa selluloosaa, jolloin muodostuu huokoista kiintoainetta, josta yli $300\text{ }^\circ\text{C}$:ssa muodostuu edelleen boorioksidia (B_2O_3). Boorioksidi pehmenee $325\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, ja juoksevaa siitä tulee yli $500\text{ }^\circ\text{C}$:n lämpötilassa. Lasimainen kerros suojaa materiaalia hapelta ja lämmöltä ja vähentää näin materiaalin palamiskykyä. Boorihapon sulamisen alkaminen ennen kuin paperi syttyy ($< 200\text{ }^\circ\text{C}$), tekee siitä paperille soveltuvan palonestoaineen. Dehydraatiossa boorihaposta poistunut vesi laimentaa palavia kaasuja ja kuljettaa lämmintä ilmaa pois paloalueelta. /7,11/

Sulamistaipumuksen ohella boorihappo lisää polymeerien silloittumista lämpöhajoamisen aikana. Selluloosa polymeereistä muodostuu näin ollen pidempiä ja sidoksista kovempia, jolloin niiden hajottamiseen tarvitaan enemmän energiaa. Silloittumisen lisääntyessä palavien kaasujen muodostus vähenee. Palavien kaasujen vähetessä lämpötila laskee ja hiiltymisen voimistuu, joten materiaalin pintaan syntyy hiiltynyt suojaava kerros. /11/

Boorihappo toimii erityisesti kytevää ja hehkuvaa paloa vastaan, ja on tehokas jo pienilläkin lisäysmäärillä. Liekillä leviävään paloon boorihappo on melko tehoton, joten sen kanssa on yleisesti käytetty booraksia, jolloin palonestokyky liekillä palamista vastaan paranee. Boorihappo lisätään paperiin tavallisesti liimapuristimella liuottamalla valkoinen jauhe veteen. /11, 18/

4.5 Epäorgaaniset metallihydroksidit

Epäorgaaniset metallihydroksidit vaikuttavat kaikilla kolmella kiinteän faasin toimintatavalla fyysikaalisesti palamiseen ja vähentävät lisäksi savun muodostusta. Tärkein vaikutus metallihydroksideilla palamiseen on endoterminen. Ne absorboivat hajotessaan lämpöenergiaa, jolloin palamisen tarvitsema ja siinä vapautuva energia vähenee ja paperin kuituihin kulkeutuva lämpöenergia näin ollen pienenee. Tämä johtaa palavien kaasujen vähäiseen muodostukseen.

Lämmitessään riittävästi metallihydroksidien sisältämät OH-ryhmät vapautuvat vesihöyryinä, jolloin palokaasut laimenevat. Hiiltynyt aines ja metallihydroksidin oksidit estävät lisäksi hapen pääsyä palavan materiaalin pintaan, koska ne ilmaa raskaampana jäävät materiaalin pinnalle. /11, 18/

Lisääntyneen hiiltyneen kerroksen synnyllä voidaan selittää savun muodostuksen väheneminen. Normaalisti materiaalista syntyy palamisessa savua, mutta metallihydroksidin vaikutuksesta se hiiltyy kiinteään muotoon materiaalin pinnalle.

Koska metallihydroksidit ovat epäorgaanisia, niistä ei vapaudu palavia yhdisteitä, toisaalta niiden välille ei myöskään synny sidoksia, joten ne vähentävät materiaalin lujuutta. Metallihydroksidit ovat happo- ja halogeenivapaita yhdisteitä, joten niitä pidetään turvallisina toiminnaltaan. Epäilyjä niiden karsinogeenisista vaikutuksista on ollut, mutta testeissä kyseistä ominaisuutta ei ole pystytty todistamaan. Yleisimmin palonestossa käytetyt metallihydroksidit ovat alumiini- ja magnesiumhydroksidi. Kyseisten metallihydroksidien ominaisuuksista ja toimintatavoista on kerrottu seuraavissa kappaleissa. /15/

4.5.1 Alumiinihydroksidi $2\text{Al}(\text{OH})_3$

Alumiinihydroksidi, jota usein kutsutaan myös alumiinitrihydraatiksi (ATH), on nykyisin yleisimmin käytetty palonestoaine painossa mitattuna. ATH:n tärkein ominaisuus on sen sisältämä vesi (H_2O), jota se sisältää 34,6 % painostaan. ATH alkaa hajota yhdisteisiin ja vapauttaa vesihöyryä lämpötilan noustessa yli 200°C :n. Vapautunut vesi syrjäyttää happea, jota palamiseen tarvitaan. Lisäksi alumiinihydroksidin kuten muidenkin metallihydroksidien sisältämän veden höyrystyminen on endotermistä. Höyrystymisessä kuluu lämpöenergiaa, jolloin vähemmän lämpöä on käytettävissä polymeerien ja muiden aineiden hajottamiseksi kaasumaiseen muotoon, jotta palon olisi mahdollista kehittyä tai jatkua.

Alumiinihydroksidia on käytetty yleisesti täyteaineena jo vuosia, koska se on melko halpaa painoonsa nähden ja lisää paperin vaaleutta, opasiteettia, painoväriin imeytymistä ja pinnan sileyttä. Toisaalta sitä joudutaan käyttämään suuria määriä hyvän paloneston aikaan saamiseksi. Tällöin ongelmaksi saattavat muodostua lujuusominaisuudet, jotka huononevat lisäysmäärän kasvaessa.
/6, 15, 18/

4.5.2 Magnesiumhydroksidi $Mg(OH)_2$

Magnesiumhydroksidi kestää kuumuutta enemmän kuin alumiinihydroksidi, koska se alkaa hajota yhdisteisiin vasta 320-340 °C:ssa. Tämän takia sitä käytetään palonestossa lämpötiloissa, joissa vaaditaan yli 200 °C:n kestävyyttä, jota alumiinihydroksidi ei kestä. Vesihöyryn määrä, jonka magnesiumhydroksidi vapauttaa, on hieman pienempi kuin alumiinihydroksidin vapauttama, koska magnesiumhydroksidi sisältää vain 31 % painostaan vettä. Toisaalta se absorboi lämpöä noin 50 cal/g enemmän eli 328 cal/g. Magnesiumhydroksidi on hieman kalliimpaa kuin alumiinihydroksidi. /6, 9, 10/

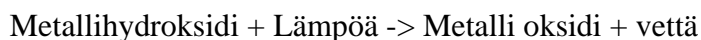
Metallihydroksidien toimiessa paperin palonestoaineena, joudutaan niitä lisäämään suuri määrä paloneston aikaansaamiseksi. Keskimääräiset lisäysmäärät ovat 10-30 % materiaalin painosta, joten oikea lisäysmäärä on tärkeää, jotta haluttu palonestokyky saavutetaan mahdollisimman taloudellisesti. Tätä suuremmilla lisäysmäärillä ongelmaksi tulevat lisäksi lujuusominaisuudet, jotka alkavat laskea liiaksi sidoksia muodostamattoman täyteaineen johdosta. Metallihydroksidit lisätään paperisulppuun ennen perälaatikkoa, joten ne toimivat paperissa täyteaineina. Seuraavassa taulukossa on esitettyinä alumiini- ja magnesiumhydroksidin tärkeimpiä ominaisuuksia, jotka vaikuttavat valitessa niitä palonestoaineeksi. /7, 9, 11/

Taulukko 1: Alumiini- ja magnesiumhydroksidin ominaisuuksien vertailua

	2Al(OH)₃	Mg(OH)₂
Kiinnittynyt vesi % (yhdisteen painosta)	34,6	31
Hajoamislämpötila	200-230 °C	320-340 °C
Energian kulutus hajoamisreaktiossa	280 cal/g	328 cal/g

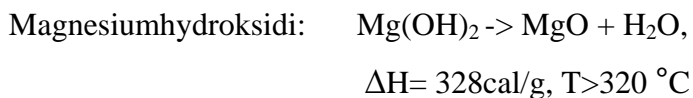
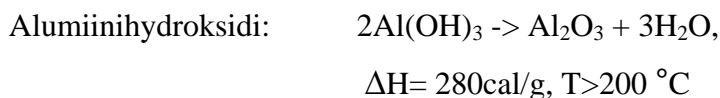
/20/

Palonestoaineena toimiessaan tärkeä reaktio metallihydroksideilla on kemiallinen hajoaminen. Metallihydroksidien hajotessa syntyy metallioksidi sekä vettä. Reaktio tapahtuu yhdisteelle ominaisen lämpötilan yläpuolella, ja siinä kuluu energiaa. Metallihydroksidi hajoaa kemiallisesti lämmön vaikutuksesta seuraavan kaavan mukaan:



/6/

Edellä esitetyn hajoamisen mukaan alumiini- sekä magnesiumhydroksidin hajoaminen:



Missä: $\Delta H =$ Entalpia, tässä positiivinen eli endoterminen reaktio
 $T =$ Lämpötila, jossa reaktio tapahtuu

/3, 5/

Alumiini- ja magnesiumhydroksidin käytöllä palonestoaineena saavutetaan useita positiivisia vaikutuksia:

- täyteaine ja palonestoaine samassa tuotteessa
- ympäristöystävällinen
- myrkytön
- syövyttämätön (korroosioton)
- vähentää savun tiheyttä
- haihtumaton
- reagoimaton
- väritön
- kierrätettävä
- taloudellinen /2, 3, 15/

5 PALAMISMITTAUKSET

Tervakoski Oy:ssä on käytössä kaksi paperin palamismittausta. Ne kuvaavat erityisesti paperin kykyä vastustaa kytellä etenevää paloa. Kyseiset testit ovat palamattomuustesti BAT, joka on tupakkavalmista Rothmansin testi sekä puikkopalamistesti. Tervakoski Oy:ssä suoritettiin kaikille koepisteen näytteille BAT- palamistesti sekä puikkopalamistesti. Lisäksi kunkin palonestoaineen parhaiten toimineen koepisteen palamattomuus mitattiin VTT:llä, jossa koepaloille suoritettiin kansainväliset standardit täyttävä pystysuorien näytteiden syttymisherkkyydestä (SFS-EN ISO 6940).

Tervakoski Oy:ssa suoritettavat palamattomuusmittaukset suoritettiin kymmenen mittauksen sarjoina, jotta tuloksista saatiin luotettavia. Seuraavassa on esitettyinä kaikkien kolmen paperin kytämistä ja syttymisherkkyyttä kuvaavien testien suoritusperiaatteet.

5.1 Palamattomuustesti BAT

Palamattomuustesti BAT on sovellus Rothmansin antamasta ohjeesta ja sillä mitataan Tervakoski Oy:ssä tavallisesti tippipaperin palamattomuutta. Testi antaa kuvaa erityisesti paperin kyvystä vastustaa kytevää (hehkuva) paloa. Se ei niinkään anna tietoa paperin liekillä palamisesta.

Mittaus suoritetaan poikki radan leikatusta paperiliuskasta (n. 8 cm* 12 cm). Mitattavaan paperiin tehdään keskiviiva, joka toimii mittauspisteen keskikoh- tana. Paperi asetetaan testin suorittamisen ajaksi sitä varten tehdyn mittasylin- terin leukoihin siten, että paperin keskiviiva on mittauspisteen keskellä ja paperi on kireällä (ei ryppyjä).

Paperin palamattomuuden testaus suoritetaan sytyttimellä, jonka pyöreä, 6 mm leveä kärki lämmitetään aluksi 425 °C. Kun sytytin on saavuttanut kyseisen lämpötilan, painetaan sytyttimen kärki paperin keskiviivaa vasten paperin läpi ja annetaan olla paperissa kolmen sekunnin ajan. Tämän jälkeen sytytin poistetaan paperista ja odotetaan kunnes paperin palaminen loppuu.



Kuva 2. BAT-palamattomuustesteri

Palamisen loputtua paperi poistetaan mittasyylinteristä. Kaikki kyseisen koepisteen mittaukset suoritetaan samalla tavalla, jonka jälkeen jokaisesta testatusta paperista mitataan keskiviivaa pitkin paperiin syntyneen reiän halkaisija millimetreinä. Mittaus suoritetaan 1 millimetrin tarkkuudella. Mittaustulos on lukema, joka saadaan, kun testiliuskoihin poltettujen reikien halkaisijoiden keskiarvosta vähennetään sytyttimen kärjen halkaisija (6 mm).
/19/

5.2 Palaminen puikko

Toinen Tervakoski Oy:ssä suoritettu palamismittaus on puikkopalaminen, ja se on pitkälti samanlainen kuin BAT-palamismittaus. Puikkopalamismittauksessa kuten BAT-palamismittauksessakaan ei paperiin kohdisteta liekkiä, vaan paperin palaminen saadaan aikaan hehkuvalla hiilipalalla, joita käytetään yleisesti erämatkailussa nuotion sytyttämiseen.

Mittauksessa retkikäyttöön tarkoitettu ”sytytyspuikko” lämmitetään hehkuvaksi liekkiä käyttäen ja tämän jälkeen painetaan paperista läpi. Hehkuvan palan mentyä paperin läpi se poistetaan ja odotetaan, kunnes paperi ei enää pala. Mittaustulos on paperiin syntyneen reiän suurimman halkaisijan lukema. Koska palamisen aiheuttaneen hiilipuikon halkaisijaa ei vähennetä tuloksesta, saatu tulos on yleisesti suurempi kuin BAT-palamismittauksessa.

5.3 Syttymisherkkyyden määrittäminen pystysuorilla näytteillä (SFS-EN ISO 6940)

Tervakoski Oy:ssä suoritettujen palamismittausten lisäksi, jokaisesta palonestoaineesta valittiin yksi koepiste, jolle suoritettiin VTT:llä (Valtion teknillinen tutkimuskeskus) SFS-EN ISO 6940 -standardin mukainen palo-ominaisuutta kuvaava testi. Testi on tavallisesti tekstiileille suoritettava testi, joka kuvaa siis materiaalin syttymisherkkyyttä. Soveltamisalaksi tässä kansainvälisessä standardissa esitetään syttymisherkkyyden määrittämenetelmä, kun pystysuorassa

asennossa olevaan tekstiiliin tai tuotteeseen, jotka ovat joko yksikerroksisia tai muodostettu useammasta kerroksesta kohdistuu pieni määritelty liekki. Menetelmää käytetään arvioitaessa kankaiden käyttäytymistä liekkikosketuksessa kontrolloiduissa olosuhteissa.

Palamismittaukset VTT:llä suoritettiin seuraavissa olosuhteissa:

- huonelämpötila: 23 °C
- huonekosteus: 24 %RH
- näytekappaleiden esikäsitteleminen: (20 ± 2) °C ja (65 ± 2) %RH
- sytytystapa: pintasytytys

6 KOKEELLINEN OSUUS

6.1 Koeajosuunnitelma ja koejärjestelyt

Koeajosuunnitelman (liite 1) mukaan koeajossa testattiin palonestoaineita pintaliimaan lisättynä sekä täyteaineena. Jokaista palonestoainetta lisättiin neljänä eri pitoisuutena, jolloin lisäysmäärän vaikutus palamisominaisuuksiin saatiin selville. Lisäksi ajettiin koepiste (kp. 1 Lab. no 02869) pintaliimalla, jossa oli ainoastaan tärkkelystä sekoitettuna veteen, sekä samanlainen koepiste (kp. 5 Lab. no 02870) tärkkelystä massaan lisättynä. Pintaliimassa tärkkelyspitoisuus oli 5 % ja massatärkin osuus puolestaan 0,5 % konekyyppiin lisättynä.

6.1.1 Koepaperikone PK 2 Tervakoski Oy

Koeajot suoritettiin Tervakoski Oy:n koepaperikone PK 2:lla. Massojen pulpperointi koneella tehdään hollanteria käyttäen. Perusjauhatusta suoritetaan Voith Sulzerin kierroslukusäätöisellä (450-1600 r/min) kartiojauhaimella kiertojauhatuksena, ja konejauhatusta Jordan-tyyppisellä kartiojauhaimella. PK 2 on 500 mm

leveä tasoviirakone, jossa viiraosan vedenpoisto suoritetaan foileja, rekisteriteloja, imulaatikoita ja imutelaa käyttäen. Viiraosalla on lisäksi eguteeri. Koneen puristinosalla on kaksi pneumaattisesti kuormitettavaa keraamista telaa. Kuivatusosa koostuu kuudesta sähkölämmitteisestä kuivatussylineristä. Neljännen kuivatussylinerin jälkeen kuivatusosalla on liimapuristin. Koneen kiinnirullauksessa on online-kosteusmittaus.

6.1.2 Mittaukset

Seuraavassa standardit, joilla mittaukset suoritettiin. Pikatuhka-, vetolujuus- ja murtolujuusmittaukset tehtiin ainoastaan täyteaineena lisätylle palonestoaineelle, muut mittaukset suoritettiin sekä pintaliimassa lisätyille että täyteaineena lisätyille palonestonäytteille.

Taulukko 3 Käytetyt mittausstandardit

<i>Mittaus</i>	<i>Yksikkö</i>	<i>Mittauksen standardi</i>
Neliömassa	g/m ²	SCAN P 6:75 (ISO 536)
Paksuus 10 x	µm	SCAN-P 7:96 (ISO 534)
Tiheys	g/cm ³	SCAN-P 7:96 (ISO 534)
LW Gurley	s	SCAN-P 19:78
Ilmanläpäisy Bendtsen	ml/min	SCAN-P 60:87
Palaminen BAT	mm	Sovellus Rothmansin ohjeesta
Palaminen puikko	mm	-
Pikatuhka	%	BILLERUDIN MENETELMÄ KCL 74
Vetolujuus	kN/m	SCAN-P 38:80
Venymä	%	SCAN-P38:80

6.1.3 Koeajoissa vallinneita olosuhteita

Taulukko 2 Koeajon olosuhteita

Massat	75 % lyhytkuitusellu
	25 % pitkäkuitusellu
Massan SR-luku	n. 45
Paperin neliömassa	40 g/m ²
Paperin pohjan Gurley	70-120 s

6.2 Liimapuristinkemikaalit

Liimapuristimella lisättävät palonestokemikaalit imeytettiin valmiiksi ajettuun pohjapaperiin, jolloin paperi voitiin ajaa neljän kuivatussylinterin läpi liimapuristimen jälkeen. Näin ajettuna paperi saatiin kuivumaan tarpeeksi ennen kiinnirullainta, kosteusprosentin ollessa kiinnirullaimella noin 2 prosenttia. Jokaisessa liimapuristimella lisätyssä pintaliimassa oli 5 prosenttia tärkkelystä sekä koepisteessä määrätty pitoisuus palonestokemikaalia veteen liuotettuna.

Palonestokemikaalien lisäysmäärät näkyvät mittaustuloksissa liitteessä 2.

Liimapuristimella paperiin lisättäviä aineita oli yhteensä kuusi kappaletta, joista boorihappo toimi referenssituotteena eli vertailutuotteena.

6.3 Täyteaineena lisätty alumiinihydroksidi

Alumiinihydroksidi lisättiin konekyppiin, eikä se siten kulkenut jauhimen läpi ennen perälaatikkoa. Jokaisella täyteaineen koepisteellä massatärkkelystä lisättiin konekyppiin 0,5 %.

7 TULOKSET

7.1 Pintaliimatärkkelyksen ja massatärkkelyksen vaikutus palamiseen

Sekä pintaliima-ajoissa että täyteaineajoissa ajettiin yhdet koepisteet pelkästään tärkkelystä käyttäen. Tällä haluttiin havainnoida tärkkelyksen vaikutusta paperin palamiseen. Tärkkelyshän lisää paperin lujuutta, joten sen pitäisi jollakin määrin lisätä paperin lämmönvastustuskykyä.

Pintaliimatärkkelyksen vaikutus oli positiivinen palamattomuuteen, mutta selkeästi heikompi kuin massatärkkelyksen vaikutus. Vaikka massatärkkelyksen lisäysmäärä oli kymmenesosa pintaliimatärkkelyksen määrästä (5% / 0,5%), ja paperiin retentoituneenkin tärkkelyksen määrä viidesosan pintaliiman mukana retentoituneesta (1g/m^2 / $0,2\text{g/m}^2$), massatärkkelys paperissa vaikutti huomattavasti tehokkaammin palamattomuuteen.

Taulukko 4 Liimatärkkelysten vaikutus BAT- ja puikkopalamiseen

		Pintaliimatärkkelys	Massatärkkelys
Tärkkelystä paperissa	g/m^2	1	0,17
Palaminen BAT	mm	16,7	0
Palaminen puikko	mm	14,4	12,9

Erityisen tehokkaaksi osoittautui massatärkkelys BAT-palamista vastaan, joka ei käytännössä kytynyt laisinkaan Tervakoski Oy:n mittauksen mukaan.

Huomioitavaa on se, että massatärkkelyksellä saatiin paremmat palamattomuudet Tervakoski Oy:n mittauksissa kuin samalle paperille johon lisättiin täyteaineena alumiinihydroksidia massatärkkelyksen lisäksi. Selityksenä tähän voidaan katsoa olevan huokoisuuden lisäyksen alumiinihydroksidia lisättäessä.

Pintaliimassa käytetyt palonestoaineet puolestaan lisäsivät palonestokkyä, verrattuna paperiin, jossa oli ainoastaan pintaliimatärkkelystä. Poikkeuksen tähän teki kuitenkin trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältänyt

palonestoaine, joka paloi kytemällä erityisesti pienillä lisäysmäärillä nopeammin, kuin pelkällä pintaliimatärkillä impregnoitu paperi.

7.2 Palonestoaineiden tulokset palonestokyky BAT:lla ja puikkopalamisella mitattuna

Seuraavassa on tulokset Tervakoski Oy:ssä suoritetuista mittauksista. Tulosten arvioinnissa keskitytään erityisesti BAT- ja puikkopalamismittauksiin. Seuraavien tulosten perusteella valittiin koepisteet, jotka lähetettiin VTT:llä suoritettuihin syttymiskyky mittauksiin. VTT:n mittauksesta kerrotaan myöhemmin tarkemmin kappaleessa 5.3. Huomioitavaa on, että yleisimmin palonestoaineen määrä on ilmoitettu ainoastaan pintaliiman sisältämänä pintaliimamääränä, joten tarkkaa tietoa ei itse paperin sisältämästä palonestoainemäärästä ole kerrottu.

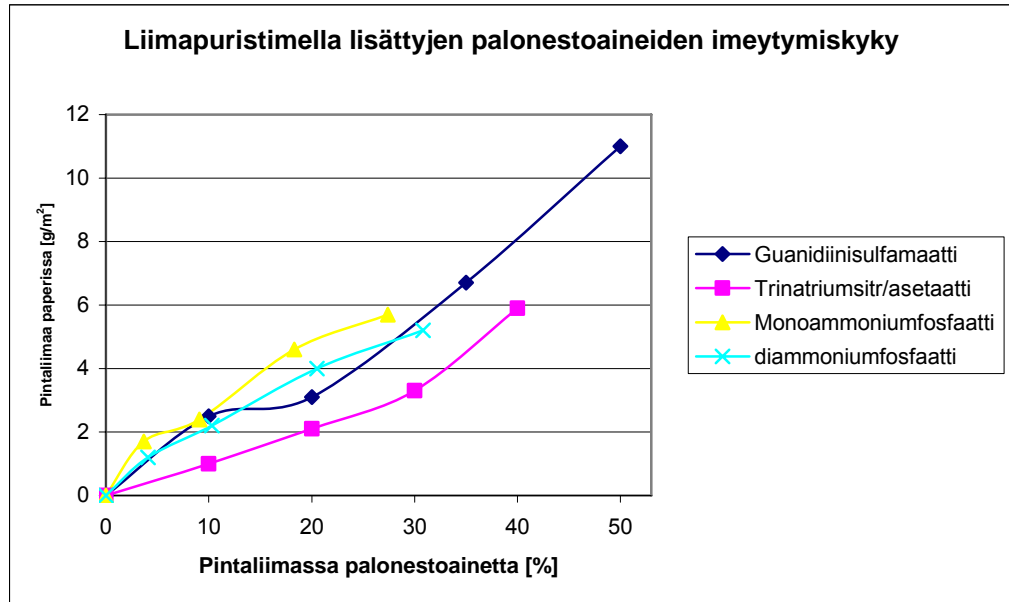
Kaksi palonestoainetta jouduttiin hylkäämään jo ennen koeajoja. Magnesiumhydroksidi $Mg(OH)_2$ sen vuoksi, että se oli vääränlaista laatua eikä sen vuoksi ollut vesiliukoinen. Magnesiumhydroksidin lisäksi natriumaluminaattia ($NaAlO_3$) ei pystytty koeajamaan, koska se oli liian emäksistä toimiakseen paperikoneella. Natriumaluminaattia sisältävän pintaliiman pH oli lähes 12, kun natriumaluminaattia oli prosentti pintaliimassa. Tämän vuoksi sen koeajaminen ei ollut mielekäästä, koska olisi syntynyt laitevaurioita.

Taulukko 5 Natriumaluminaatin vaikutus pintaliiman pH-arvoon

Natriumaluminaatti -pitoisuus pintaliimassa	15 %	5 %	1 %	0,10 %	0,05 %
Tärkkelystä	5 %	5 %	5 %	5 %	5 %
pH-arvo	12,71	12,42	11,83	10,78	10,19

Palonestoaineiden lisäysmäärät olivat erisuuruiset riippuen kemikaalista. Seuraavassa kuvaajassa on kuvattuna se, miten kemikaalit liimapuristimela ovat impregnoituneet paperiin. Kuten kuvasta voi huomata, pintaliima on imeytynyt melko tasaisesti jokaisella palonestoaineella trinatriumsitraatti/ -asettiin lisätessä vähiten painoa suhteessa määrään jota pintaliimassa oli. Tulosten perusteella ei voida sanoa, että viskositeetti tulisi rajoittavaksi tekijäksi

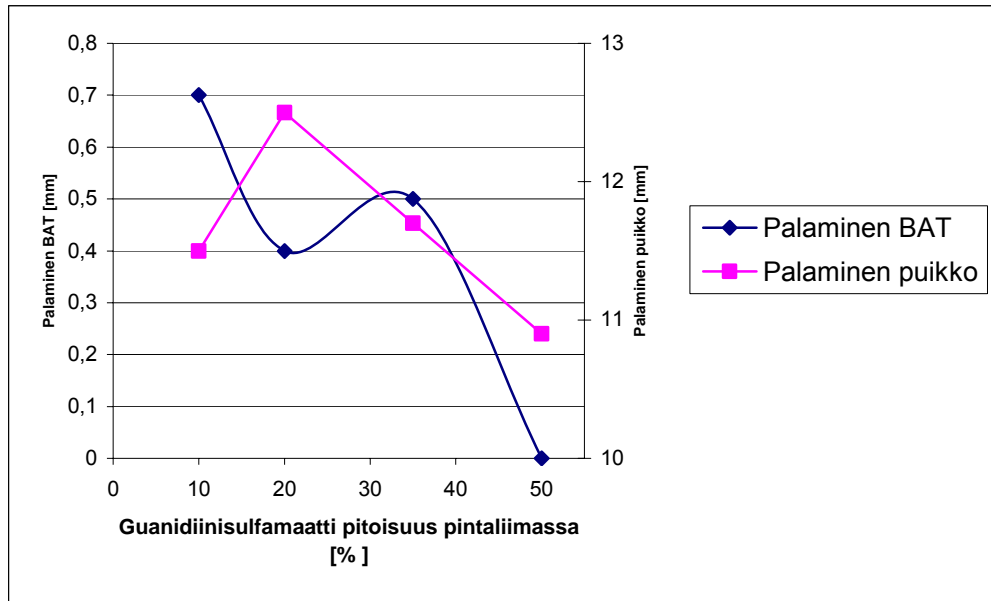
imeytymiselle. Kuvassa ei ole kuvattuna boorihappo määrän vaikutusta paperin neliömassan kehitykseen, koska boorihapon lisäysmäärät olivat muita aineita selkeästi pienemmät. Tästä johtuen boorihapon paino lisääntyi muiden painoa selvästi hitaammin ollen vain marginaalista.



Kuvaaja 3 Pintaliimapitoisuuden vaikutus paperin neliömassan/pintaliimapitoisuuden kasvuun.

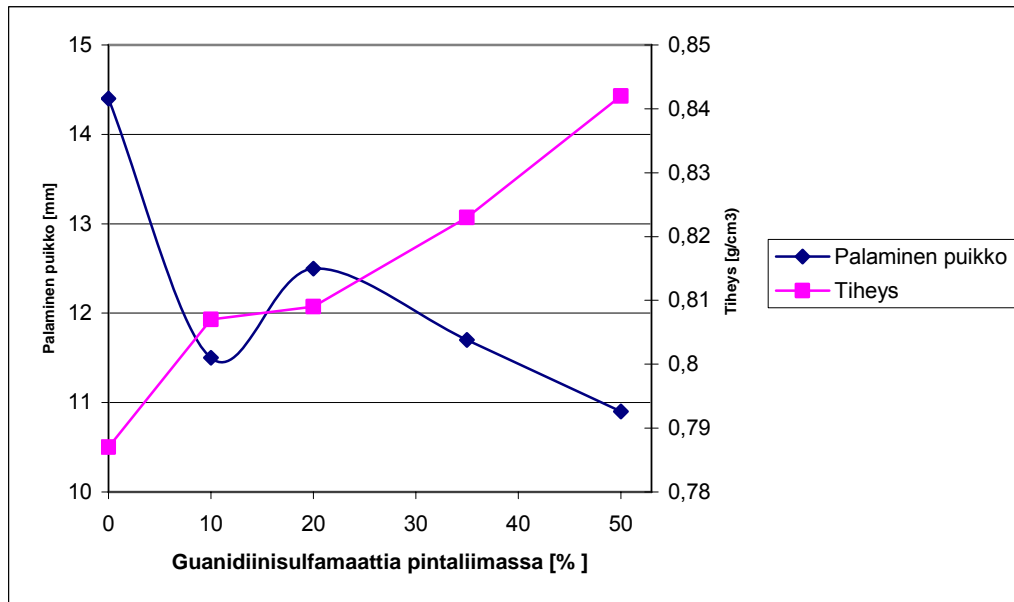
7.2.1 Guanidiinisulfamaatti

Guanidiinisulfamaatti osoittautui hyvin toimivaksi palonestoaineeksi BAT- sekä puikkopalamisella mitattuna. Aine liukeni hyvin aina 35 prosentin lisäysmäärään asti, mutta 50 prosentin lisäysmäärällä pintaliimaa jouduttiin lämmittämään guanidiinisulfamaatin liukenemiseksi kokonaan veteen. Guanidiinisulfamaatin kyky estää kytevää palamista on hyvä ja kasvaa melko suoraviivaisesti lisäysmäärän kasvaessa.



Kuvaaja 4 Guanidiinisulfamaatin palamismittaukset BAT ja puikko palamisena.

Guanidiinisulfamaatti impregnoitui tasaisesti paperiin, joten tuloksia voidaan pitää luotettavina. Paksuus, neliömassa ja tiheys kasvoivat tasaisesti palamiskyvyn heiketessä, joten guanidiinisulfamaatin voidaan sanoa toimivan, kuten teoria osoittaaakin. Tiheyden kasvaessa materiaalin happipitoisuus vähenee, jolloin myös palaminen vaikeutuu.



Kuvaaja 5 Guanidiinisulfamaatin vaikutus paperin tiheyteen ja puikko-palamiseen.

Tehokkaimmillaan guanidiinisulfamaatti on suurella lisäysmäärällä (50 %), mutta taloudellisen käytön kannalta 20 ja 30 prosentin lisäyksillä päästään taloudellisimpiin tuloksiin. Tämän vuoksi guanidiinisulfamaatista tehtiin syttymisherkkyystesti VTT:llä koepisteestä, jossa pintaliimassa käytettiin 20 % guanidiinisulfamaattia (liite 3, sample 02869-3).

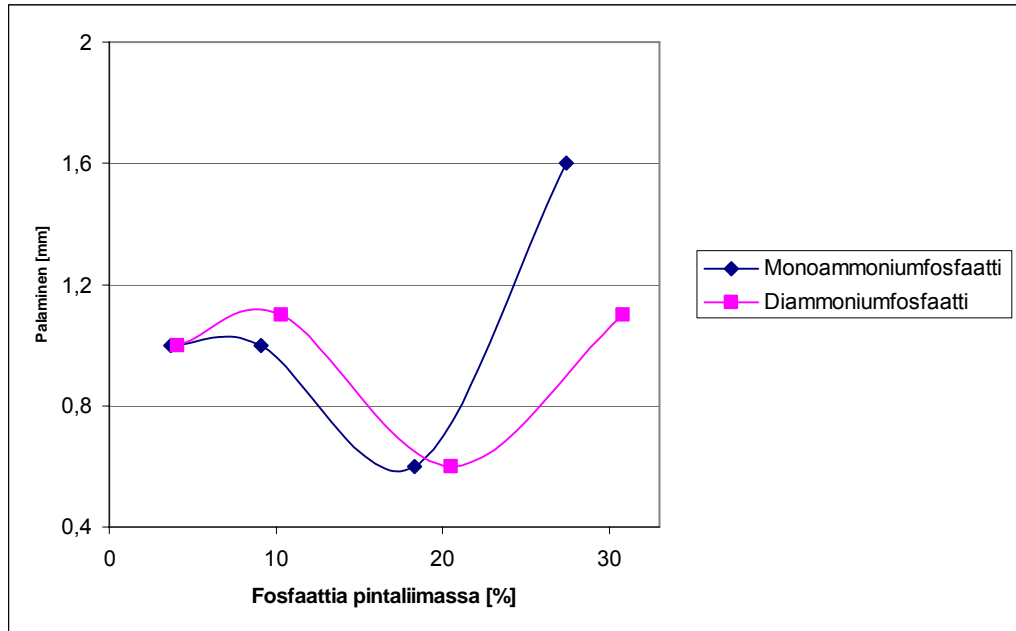
7.2.2 Trinatriumsitraatti/ trinatriumasetaatti

Trinatriumsitraatti-asettaattia sisältäneellä palonestokemikaalilla tulokset olivat muista selkeästi poikkeavia. Kolmella ensimmäisellä lisäysmäärällä, joissa kyseistä kemikaalia oli 10, 20 ja 30 % pintaliimassa, ei minkäänlaisia palonesto-vaikutuksia saavutettu. Päinvastoin aine kiihdytti paperin hajoamista. Vasta 40 % -lisäysmäärällä aineella oli positiivinen vaikutus palamattomuuteen, BAT- ja puikkopalamisella mitattaessa. 40 % -lisäysmäärällä BAT palaminen oli edelleen voimakkaampaa, kuin millään toisella palonestoaineella, mutta puikkopalamisessa trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältänyt palonestoaine osoitti hyvää tehokkuutta.

7.2.3 Monoammoniumfosfaatti $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (MAP) ja di-ammoniumfosfaatti $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (DAP)

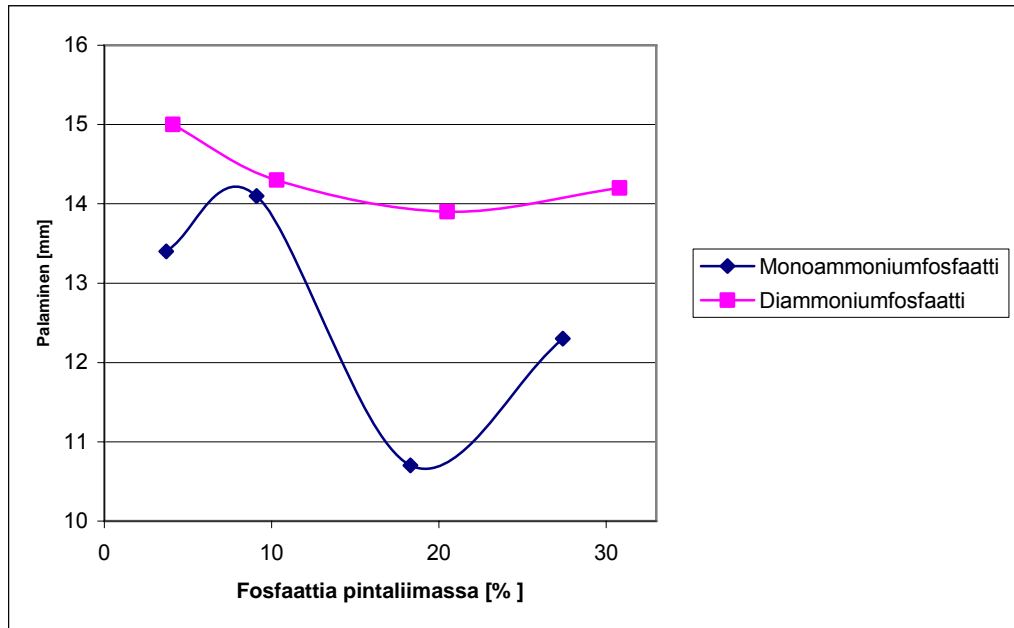
Koska ammoniumfosfaatit ovat kemialliselta kaavaltaan lähes identtiset, on niiden toimintaa mielekästä vertailla keskenään. Ammoniumfosfaattien lisäysmäärät olivat hieman erisuuruiset. Määrät ovat kuitenkin samanlaiset, jos pidetään vertailukohtana niiden liukoisuutta veteen. Molempien koepisteet asetettiin siten, että pintaliimassa oli kyseistä ammoniumfosfaattia 10, 25, 50 tai 75 prosenttia maksimiliukoisuudesta (maksimi liukoisuudet MAP:365g/l ja DAP: 410g/l). Molempien ammoniumfosfaattien suurinta pitoisuutta sisältänyttä pintaliimaa jouduttiin lämmittämään, jotta ne saatiin liukenemaan veteen. Lisäksi di-ammoniumfosfaattia sisältävällä pintaliimalla oli erittäin pistävä haju, erityisesti 50 % ja 75 % lisäysmäärillä.

Ammoniumfosfaatteja tutkimalla voidaan sanoa, että pintaliima-ajot sujuivat onnistuneesti. Molempien arvot seuraavat toisiaan ja ovat lähes identtiset kaikilta osiltaan. Yllättävää tuloksissa on se, että monoammoniumfosfaatti pärjää sekä BAT-palamisessa että puikko palamisessa di-ammoniumfosfaattia paremmin, vaikka sen lisäysmäärä onkin hieman pienempi.



Kuvaaja 6 BAT-palaminen ammoniumfosfaateilla.

BAT-palamisessa paras palonestokyky ammoniumfosfaateilla saavutetaan noin 20 % pintaliimapiitoisuudella. Tuolloin paperissa on molemmissa tapauksissa hieman yli 4 g/m^2 pintaliimaa, eli paperin neliömassasta noin 10 prosenttia koostuu palonestoainetta sisältävästä pintaliimasta. Huomioitavaa on myös se, että kun pintaliimassa on lähes 30 % ammoniumfosfaattia, eli noin 11-12 % neliömassasta, palonestokyky alkaa heiketä voimakkaasti. Osa tästä voidaan selittää vahvemman liuoksen huonompana imeytymisenä paperiin, mutta koska liukenevuus ei paljoa pienene, on kyse muusta. Ammoniumfosfaattien kyvyn estää palamista voidaankin sanoa huononevan selkeästi 20 % -pintaliimapiitoisuuden jälkeen, joten yliannostelu ei ole kannattavaa. Ammoniumfosfaatti kiihdyttää siis palamista tuon pisteen jälkeen. Tosin puikko palamisessa muutos ei ole yhtä suuri kuin BAT-palamisessa, ja yliannostelu kiihdyttää enemmän monoammoniumfosfaatin palamista kuin di-ammoniumfosfaatin. Monoammoniumfosfaatti tosin suoriutuu palonestosta paremmin kaikilla lisäysmäärillä.



Kuvaaja 7 Puikkopalaminen ammoniumfosfaateilla

7.2.4 Boorihappo

Boorihappo toimi koeajoissa referenssiaineena. Muista palonestoaineista se erottuu siinä, että sillä saavutetaan hyviä BAT- ja puikkopalamistuloksia jo pienilläkin lisäysmäärillä (0,5-4 % pintaliimassa).

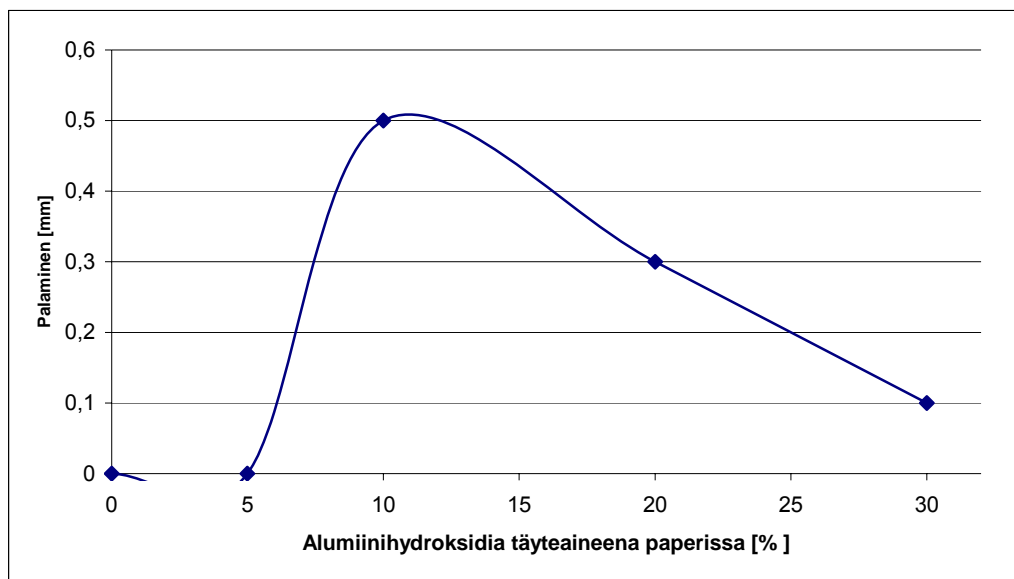
Tervakoskella suoritetuissa mittauksissa, joissa mitattiin kytevää paloa boorihappo toimi tehokkaasti. Erityisesti BAT-palamisessa boorihapolla saavutettiin erinomaisia tuloksia, ja vain guanidiinisulfamaatilla päästiin lähelle boorihapon tuloksia, lisäysmäärien ollessa guanidiinisulfamaatilla tosin kymmenkertaiset boorihappoon verrattuna. Huomattavaa on, että boorihapon lisäysmäärällä ei ollut paljoakaan vaikutusta BAT-palamiseen, vaan se oli yhtä tehokas palonestoaine, koko sen 0,5 %- 4 % välisellä lisäysalueella.

7.2.5 Alumiinihydroksidi

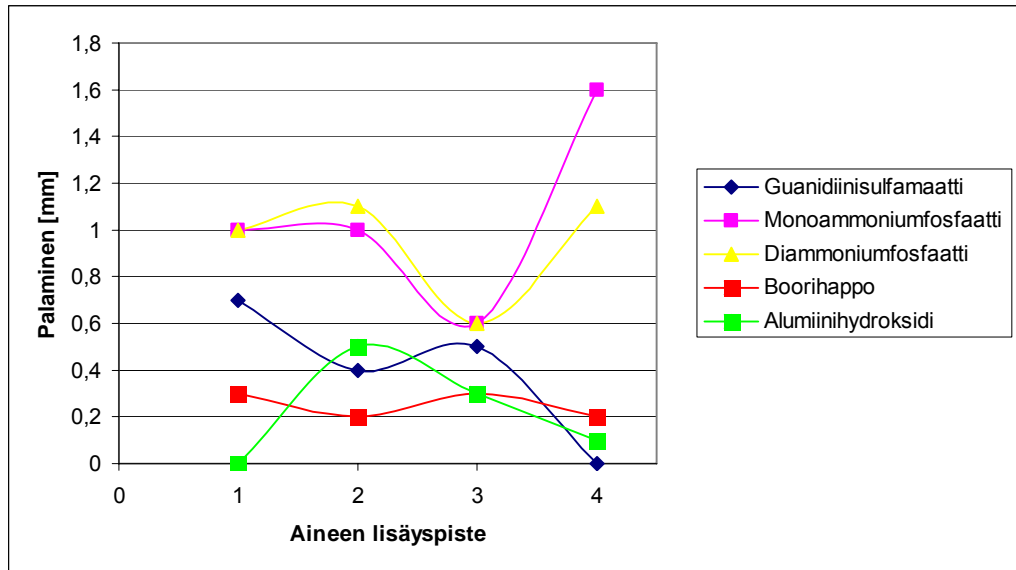
Alumiinihydroksidi oli ainoa täyteaineena lisätty palonestoaine. Kuten odotettuakin pienillä lisäsmäärillä alumiinihydroksidi on tehoton paperin palonestossa. Alle 30 % -pitoisuuksilla alumiinihydroksidi lisäsi paperin palamista huokoisuuden kasvaessa täyteainemäärän mukana.

Alumiinihydroksidilla saavutettiin ristiriitaisia tuloksia, sillä BAT-palamisessa se pärjäsi erittäin hyvin muihin palonestoaineisiin verrattaessa, mutta puikko-palamisessa alumiinihydroksidi osoittautui huonoimmaksi.

BAT-palamisessa massatärkkelys piti paperin palamattoman ensimmäiseen lisäyspisteeseen asti, jolloin tavoiteltu täyteainemäärä oli 5 %. Tämän jälkeen palaminen kiihtyi BAT-mittauksessa 10 % täyteainepitoisuudella ja laski tämän jälkeen. Hyvän BAT-tulos voitaneen selittää massatärkkelyksen hyvällä palonestokyvyllä, jonka merkitys on selkeästi suurempi kuin pintaliimassa lisätyllä tärkkelyksellä (kuvaaja 8).

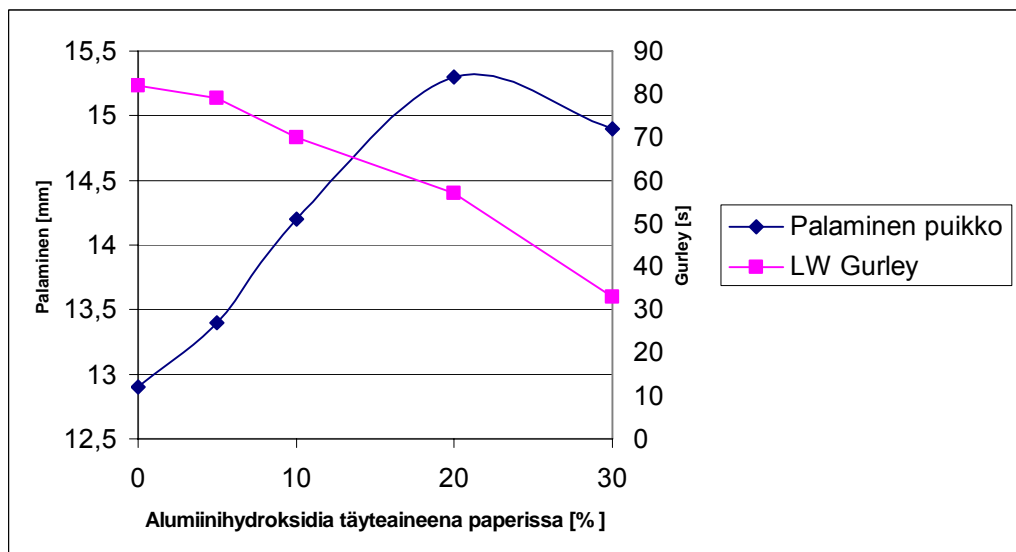


Kuvaaja 8 BAT-palaminen alumiinihydroksidilla



Kuvaaja 9 BAT-palaminen palonestokemikaaleilla. Alumiinihydroksidi suoriutuu hyvin osaksi massatärkkelyksen vaikutuksen ansiosta.

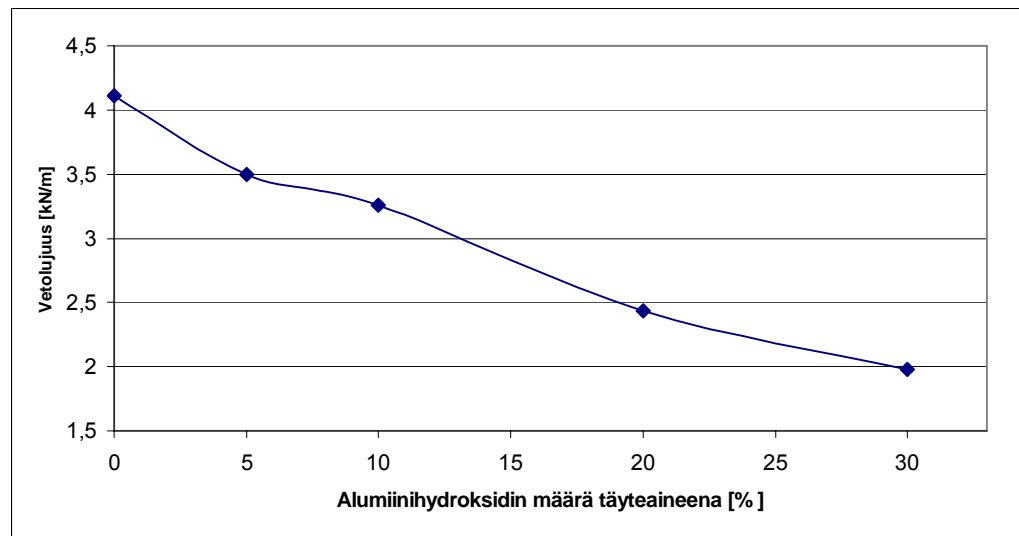
Puikkopalamisessa alumiinihydroksidi suoriutui heikosti. Täyteaine lisäsi paperin huokoisuutta, jolloin puikko palamisessa saavutetut tulokset huononivat aina suurimpaan, eli 30 % lisäysmäärään asti. Tästä voidaan päätellä, että vasta 30 % -täyteainepitoisuudella paperin palaminen alkaa vähetä, koska tuolloin alumiinihydroksidin hajotessa ja vapauttaessa vettä sillä on positiivisia vaikutuksia.



Kuvaaja 10 Alumiinihydroksidin vaikutus puikkopalamiseen ja huokoisuuteen (gurley)

Täyteainemäärän lisäämisen ongelmaksi muodostuu paperilla, kuten monilla muillakin materiaaleilla lujuuksien huononeminen täyteainemäärän lisääntyessä. Tästä saatiin koeajoissakin muistutus. Nostettaessa täyteainepitoisuutta yli 20 % paperin painosta paperin pinnasta alkoi irrota kuituja ja täyteainetta. Lujuuksien lasku on helppo huomata myös laboratoriossa suoritetuista lujuusmittauksista.

Täyteaineen osuus paperissa mittaus suoritettiin pikatuhkamittauksena sekä tarkempuna laboratoriomäärityksenä. Kyseisten mittausten tulokset löytyvät liitteestä 2.



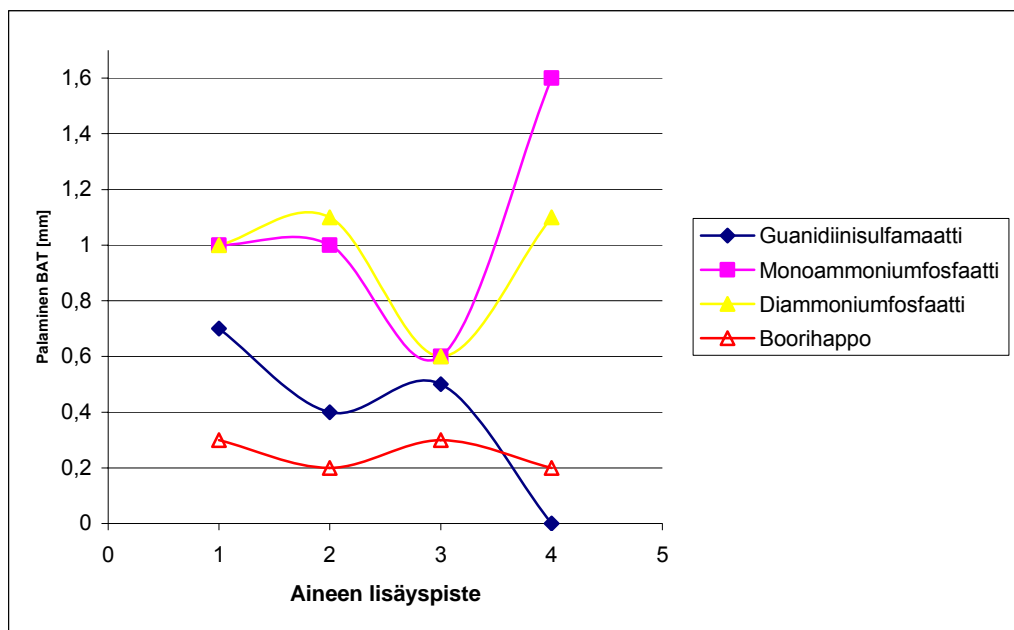
Kuvaaja 11 Vetolujuuden kehitys alumiinihydroksidia lisättäessä.

7.3 Pintaliimana lisättyjen palonestoaineiden vertailua BAT ja puikko palamisella

Seuraavassa on vertailtu pintaliimassa lisättyjen palonestoaineiden toiminnan tehokkuutta. Tärkeää on huomata, että kyseessä on testipisteiden välinen vertailu, eikä huomioon ole otettu palonestoaineen pitoisuutta pintaliimassa. Boorihapolla lisäysmäärät ovat muita aineita selkeästi pienempiä.

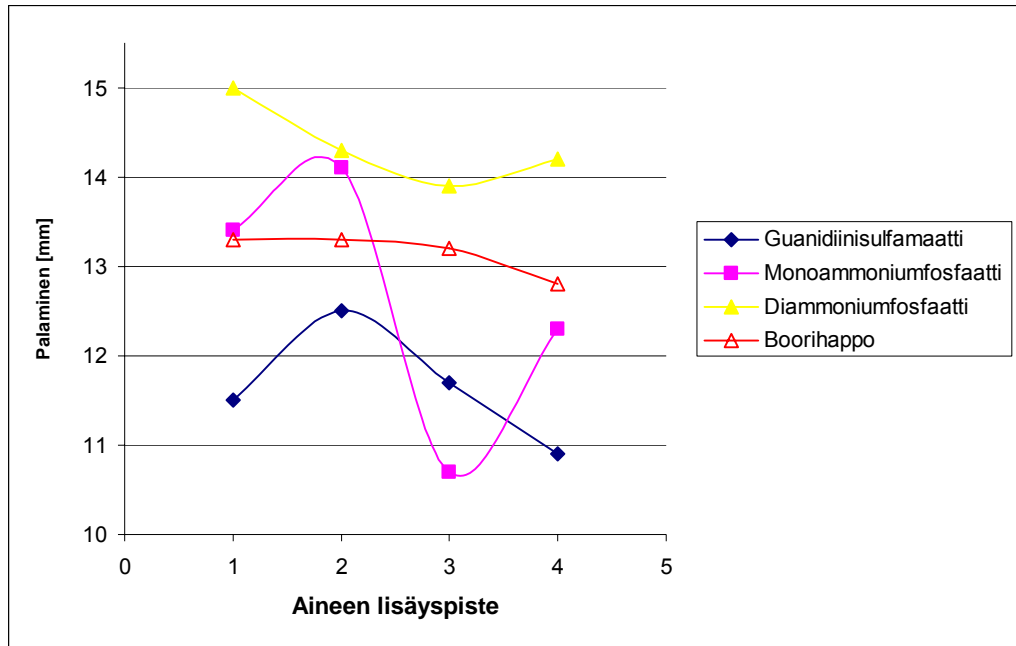
Trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältänyttä palonestoainetta ei kyseisissä kaavioissa ole esitetty, koska sillä oli positiivisia vaikutuksia palamattomuuteen ainoastaan 40 % -lisäysmäärällä, joten sen vaikutuksista ei ole mielekästä piirtää kuvaajaa. Trinatriumsitraattia ja trinatriumasetaattia sisältävän kemikaalin tulokset löytyvät liitteestä 2.

Vertailtaessa BAT-palamista guanidiinisulfamaatin, mono- ja di-ammoniumfosfaatin sekä boorihapon välillä, guanidiinisulfamaatti ja boorihappo saavuttavat parhaat tulokset. Lisäsmäärien ollessa guanidiinisulfamaatilla kymmenkertaisia boorihappoon verrattuna (guanidiinisulfamaattia pintaliimassa 10-50 %, boorihappoa 0,5-4%).



Kuvaaja 12 BAT-palaminen tehokkaimmilla pintaliimakemikaaleilla.

Puikkopalamisessa guanidiinisulfamaatti sekä boorihappo toimivat edelleen tasaisesti, mutta paras tulos saavutettiin monoammoniumfosfaatin toiseksi suurimmalla annostelulla (18,3 % pinta-liimassa).



Kuvaaja 13 Puikko palaminen tehokkaimmilla liimapuristinkemikaaleilla.

7.4 Syttymisherkkyyden mittaus-pystysuorat näytteet, tulokset (SFS-EN ISO 6940)

Kaikista kuudesta koeajetusta palonestokemikaalista valittiin parhaiten toimiva koepiste paloneston kannalta. Valituille koepisteille suoritettiin syttymisherkkyydestä VTT:llä.

Kolme valituista palonestokemikaaleilla käsitellyistä papeista paloi testissä välittömästi sekunnin liekillä kuumentamisen jälkeen. Seuraavassa kyseisten koepisteiden tiedot:

- guanidiinisulfamaatti pintaliimassa (Lab. no 02869-3, 20 %)
- boorihappo pintaliimassa (Lab. no 02869-18, 0,5 %)
- alumiinihydroksidi täyteaineena (Lab. no 02870-2, 5 %)

Kolme palonestokemikaalia suoriutui jokaisesta sytyttämistestistä. Seuraavien koepisteiden paperit kestivät 20 sekunnin sytyttämistestin:

- trinatriumasetaatti-sitraatti pintaliimassa (Lab. no 02869-9, 40 %)
- monoammoniumfosfaatti pintaliimassa (Lab. no 02869-12, 18,3 %)
- di-ammoniumfosfaatti pintaliimassa (Lab. no 02869-16, 20,5 %)

Yllättävintä syttymisherkkyysmittauksissa on guanidiinisulfamaatin ja boorihapon huonot tulokset, jos verrataan niitä BAT- ja puikkopalamisen mittauksessa saatuihin tuloksiin. Tämän perusteella voidaan sanoa, että guanidiinisulfamaatti ja boorihappo eivät omaa palonestokkyä liekillä tapahtuvaan paloon. Alumiinihydroksidilla ei myöskään ole estokkyä syttymisherkkyteen liekillä sytytettäessä.

Ammoniumfosfaatit sekä natriumasetaattia ja natriumsitraattia sisältävät palonestokemikaalit suoriutuvat erinomaisesti testistä vastustaen liekillä sytyttämistä tehokkaasti. Ammoniumfosfaattien puolesta puhuu niiden pienempi lisäysmäärä, kun taas trinatriumsitraatti-asetatin puolesta sen turvallisuus. Trinatriumsitraatti-asetatin puolesta puhuu lisäksi sen neliömassan maltillinen kasvu, vaikka pintaliimassa sitä onkin paljon. Onkin mahdollista, että trinatriumsitraatti-asetatti impregnoituu paperiin hieman huonommin kuin ammoniumfosfaatit, jolloin todellinen toimiva palonestokemikaalin määrä jäisi odotettua pienemmäksi. Kaikki syttymisherkkyuden mittaustulokset löytyvät liitteenä tutkintotyön takaa (liite 3.)

8 YHTEENVETO

Jos palonestoa tarkastellaan tehtyjen kytemismittausten perusteella, boorihappo ja guanidiinisulfamaatti ovat tehokkaimpia palonestokemikaaleja. Boorihappoa tukee sen toiminta jo pienilläkin lisäysmäärillä, kun guanidiinisulfamaatin vahvuutena Tervakoski Oy:n mittausten perusteella voidaan pitää sen hieman tehokkaampaa toimintaa. Syttymisherkkyydestissä guanidiinisulfamaatti ja boorihappo eivät toimineet, joten vastustuskykyä liekillä sytytykseen niillä ei ole.

Trinatriumsitraattiasetaatin voidaan sanoa olevan tehoton paperin kytemällä palamiseen, toisaalta vastustus liekillä syttymistä vastaan on korkea, tosin vain korkeilla palonestoaineen lisäysmäärillä. Vastustuskykyä kytemällä palamiseen saavutetaan vasta 40 % -lisäysmäärillä, joka on liian korkea tuotannolliseen toimintaan. Ainoastaan kehittämällä tuotetta voidaan siitä saada tehokas ja taloudellinen. Potentiaalia tuotteelta löytyy, koska se on turvallinen.

Ammoniumfosfaatit eivät olleet aivan yhtä tehokkaita kytemällä palamista vastaan kuin muut palonestokemikaalit. Poikkeuksen tekee monoammoniumfosfaatti noin 20 % -lisäysmäärillä, jolloin se suoriutuu hyvin puikko palamisesta. Tärkein tieto ammoniumfosfaattien paperin suojauskyvystä on monoammoniumfosfaatin tehokkaampi toiminta. Suurta eroa ei monoammoniumfosfaatin ja di-ammoniumfosfaatin välille tule, mutta tulosten ollessa kautta linjan paremmat monoammoniumfosfaatilla voidaan sen sanoa toimivan paremmin paperin palonestossa. Liekillä sytyttämistä molemmat ammoniumfosfaatit kestävät erittäin hyvin.

Ainoana täyteaineena lisätty alumiinihydroksidi ei osoittautunut hyväksi palonestokyvyltään. Poikkeuksen se teki yhdessä kolmesta palomittauksesta, kun se BAT-palamistestissä suoriutui vahvasti guanidiinisulfamaatin ja boorihapon tavoin. Mahdollinen selitys hyvälle tulokselle BAT- palamismittauksessa on massatärkki, jolla on positiivinen vaikutus paperin

palonestossa. Verrattuna massatärkkäystä pintaliiman mukana impregnoitavaan tärkkiin, massatärkki lisää palonestokykyä huomattavasti enemmän.

Alumiinihydroksidin erilaiset tulokset BAT-palamismittauksessa ja puikko-palamismittauksessa osoittavat, etteivät mittaukset anna aina samaa kuvaa paperin palonestokyvystä. Lisäksi huomataan, että vaikka paloestoaineilla käsitelty paperi suoriutuisi hyvin BAT-palamismittauksesta ja puikkopalamismittauksesta, ei paperi silti ole välttämättä vastustuskykyinen liekillä sytytystä vastaan. Tämän vuoksi on tärkeää määritellä, millaista palonestokykyä tuotteelta vaaditaan, koska tällöin voidaan määritellä, millaisella palomittauksella palomattomuutta voidaan mitata.

LÄHDELUETTELO

- 1 Bieleman Johan, Additives for coatings, 2000
- 2 Borch Jens, Bruce Lyne M, Mark Richard E, Habeger Charles C. Jr, Handbook of Physical Testing of Paper, Volume 2 Second Edition, Revised and Expanded, 2002
- 3 Cahill Rachel, Green Chemistry and The Producer: Flame Retardants 2004-2005(pdf-tiedostona)
- 4 Drysdale Dougal, An Introduction to FIRE DYNAMICS, Second Edition 1998
- 5 Feta file no.015 www.feta.org.uk/Publications/FETAFactFiles/pub_factfile15.pdf, [viitattu 26.4.2008]
- 6 Feurstein Franz GmbH, Tann Papier, Wattenspapier, Trierenberg Group- Austria, Burning Issues on Tipping Paper
- 7 Horrocks A, Price R D, Fire retardant Materials, 2003 Woodhead Publishing Limited
- 8 Häggblom-Ahnger Ulla & Komulainen Pekka, Paperin ja kartongin valmistus, Opetushallitus, 2001
- 9 Jyongsik Jang, Hyuksung Chung, Myonghwan Kim, Hyunje Sung, Polymer Testing, 1998
- 10 Levan Susan L., Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review, 1989
- 11 Lewin Menachem, Sello Stephen B, Functional Finishes Part B; Chemical Processing of Fibers and Fabrics, 1984
- 12 Luettelo yleisimmistä palavista neisteistä, www.tukes.fi/vaarallisetaineet/ohjeet/palavatneisteet.html, [viitattu 28.4.2006]
- 13 Palokoski T., Paloturvallisuustekniikan perusteet, kevät 2005 (pdf-tiedostona)
- 14 Posti Juhani, Nex halogen free, non-toxic and environmentally friendly base paper for fire retardant high-pressure laminates, 2004 (pdf-tiedostona)
- 15 Pritchard G, Plastic Additives An A-Z Reference, 1998, Saatavilla tietokannasta: www.knovel.com, viitattu 3.4.2006
- 16 Sarvaranta Leena, Fire Retardant Wood, Polymer and Textile Materials, VTT Research Notes, 1996
- 17 Schill & Seilacher, Textiles with Flame Retardant Properties (pdf-tiedostona)
- 18 Sutker Burton J, Flame Retardants, Ethyl Corporation, United States, VOL A11

- 19 Tervakoski Oy, laatukäsikirja, tarkastus ja testaus III 5.1.1.116, BAT palaminen
- 20 The European Flame Retardant Association (EFRA), Chemistry making a world difference, Jan 2004
- 21 Thesis University of Pretoria- Labuschagne, väitöskirja, 2003 (pdf-tisdostona)
- 22 United Nations Environment Program; Flame Retardants: A General Introduction, 1997. Saatavilla
<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/flame/ehc192.htm/>
- 23 Wikipedia, <http://www.wikipedia.org/>, [viitattu 29.4.2006]

LIITELUETTELO

- 1 Koeajosuunnitelma PK2
- 2 Lisäysmäärät ja mittaustulokset
- 3 Syttymisherkkyydesti

KOEAJOSUUNNITELMA PK 2 PALONESTOAINHEET

27.2.2006

KOEAJOSSA TESTATTAVAT AINEET:

TÄYTEAINEET:

Magnesiumhydroksidi
Alumiinihydroksidi

PINTALIIMAKEMIKAALIT:

Guanidiinisulfamaatti
Natriumaluminaatti
Trinatriumsitraatti/ trinatriumasetaatti
Monoammoniumfosfaatti
Di-ammoniumfosfaatti
Boorihappo

Vakioidut arvot:

- Paperin neliömassa 40g/m²
- Gurley 50s
- Massat 50 Enobirch / 50 Oulupine
- Pintaliimassa 5 % tärkkelys
- Täyteaineiden kanssa 0,5 % massatärkkelys

Koeajoissa palonestoaineet lisätään tietyillä lisäysmäärillä. Määrät näkyvät mittaustuloksissa (LIITE 2). Pintaliima-aineilla määrät ovat kemikaalin osuus prosentteina pintaliimassa ja täyteaineella täyteainepitoisuus prosentteina paperissa.

PINTALIIMAKEMIKAALIT

Lab.no 02869

Kp	no	1	2	3	4	5	6	7
Raisamyl 01125	%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	-	-
Guanidiinisulfam	%	-	10,00	20,00	35,00	50,00	-	-
Trina.sitr./trinat.aset	%	-	-	-	-	-	10,00	20,00
Monoammoniumfosfaatti	%	-	-	-	-	-	-	-
Di-ammoniumfosfaatti	%	-	-	-	-	-	-	-
Boorihappo	%	-	-	-	-	-	-	-
Neliömassa	g/m2	41,3	43,8	44,4	48	52,3	42,3	43,4
Paksuus 10 x	um	52,5	54,3	54,9	58,3	62,1	54	54,6
Tiheys	g/cm3	0,787	0,807	0,809	0,823	0,842	0,783	0,795
LW Gurley	s	70	84	82	81	91	93	98
Ilmanläp.Bendtsen	ml/min	191,51	169,15	157,58	147,87	136,46	137,58	125,58
Palaminen BAT	mm	16,7	0,7	0,4	0,5	0	999	-
Palaminen puikko	mm	14,4	11,5	12,5	11,7	10,9	999	999
Tärkkelys	%	2,40						

Kp 6 tehty uusintamittaus, näyte paloi kokonaan. Ei tulosta.

Kp	no	8	9	10	11	12	13	14
Raisamyl 01125	%	-	-	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Guanidiinisulfam	%	-	-	-	-	-	-	-
Trina.sitr./trinat.aset	%	30,00	40,00	-	-	-	-	-
Monoammoniumfosfaatti	%	-	-	3,70	9,10	18,30	27,40	-
Di-ammoniumfosfaatti	%	-	-	-	-	-	-	4,10
Boorihappo	%	-	-	-	-	-	-	-
Neliömassa	g/m2	44,6	47,2	43	43,7	45,9	47	42,5
Paksuus 10 x	um	55,5	57,1	54,1	54,5	56,3	57,8	53,9
Tiheys	g/cm3	0,804	0,827	0,795	0,802	0,815	0,813	0,788
LW Gurley	s	107	112	71	74	81	172	67
Ilmanläp.Bendtsen	ml/min	128,95	119,25	165,46	186,13	174,1	89,2	189,65
Palaminen BAT	mm	999	2,8	1	1	0,6	1,6	1
Palaminen puikko	mm	999	12	13,4	14,1	10,7	12,3	15

Kp	no	15	16	17	18	19	20	21
Raisamyl 01125	%	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Guanidiinisulfam	%	-	-	-	-	-	-	-
Trina.sitr./trinat.aset	%	-	-	-	-	-	-	-
Monoammoniumfosfaatti	%	-	-	-	-	-	-	-
Di-ammoniumfosfaatti	%	10,30	20,50	30,80	-	-	-	-
Boorihappo	%	-	-	-	0,50	1,00	2,00	4,00
Neliömassa	g/m2	43,5	45,3	46,5	42,4	41,8	42,2	42,4
Paksuus 10 x	um	55,2	55,9	57,6	53,8	53,2	53,8	54
Tiheys	g/cm3	0,788	0,81	0,807	0,788	0,786	0,784	0,785
LW Gurley	s	75	87	181	75	71	69	68
Ilmanläp.Bendtsen	ml/min	190,5	153,54	82,82	168,95	190,07	175,73	178,9
Palaminen BAT	mm	1,1	0,6	1,1	0,3	0,2	0,3	0,2
Palaminen puikko	mm	14,3	13,9	14,2	13,3	13,3	13,2	12,8

TÄYTEAINE

Lab.no 02870

Koepiste	no	1	2	3	4	5
Martifin OL-107	%	5,0	10,0	20,0	30,0	-
						-
Neliömassa	g/m2	40,3	41,2	40,8	40,5	40,6
Paksuus 10 x	um	54,2	55,4	54,9	54,5	53,4
Tiheys	g/cm3	0,744	0,744	0,743	0,743	0,76
LW Gurley	s	79	70	57	33	82
Ilmanläp.Bendtsen	ml/min	148	175	242	367	152
Vetolujuus MD	kN/m	3,498	3,26	2,438	1,981	4,109
Venymä MD	%	1,85	1,44	1,3	1,11	1,59
Palaminen BAT	mm	0	0,5	0,3	0,1	0
Palaminen puikko	mm	13,4	14,2	15,3	14,9	12,9
Tärkkelys	%	-	-	-	-	0,42
Alumiini	mg/kg	-	-	65780	-	-
Al:sta laskettu Al(OH) ₃	%	-	-	19	-	-
Pikatuikka (Al ₂ O ₃)	%	2,4	5,8	12	17,7	0,2(tärk.)
Al(OH) ₃ (Lab.määr.)	%	3,7	8,9	18,4	27,1	0

TEST RESULTS

Test method: SFS-EN ISO 6940 *Textile fabrics – Burning behaviour – Determination of ease of ignition of vertically oriented specimens*

Test material: Paper samples

Test date: 5 April 2006

Operator: Tuula Ylä-Sulkava

Ambient temperature: 23 °C

Ambient humidity: 24 %RH

Pre-conditioning: (20 ± 2) °C and (65 ± 2) %RH

Ignition application: Surface ignition

Sample: 02869-3

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Ignition
2	1	Ignition

Sample: 02869-9

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Non-ignition
2	2	Non-ignition
3	3	Non-ignition
4	4	Non-ignition
5	5	Non-ignition
6	10	Non-ignition
7	20	Non-ignition

Sample: 02869-12

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Non-ignition
2	2	Non-ignition
3	3	Non-ignition
4	5	Non-ignition
5	10	Non-ignition
6	20	Non-ignition

Sample: 02869-16

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Non-ignition
2	2	Non-ignition
3	3	Non-ignition
4	5	Non-ignition
5	10	Non-ignition
6	20	Non-ignition

Sample: 02869-18

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Ignition

Sample: 02870-2

Test specimen	Ignition time (s)	Ignition / non-ignition
1	1	Ignition
