

## VZNIK TOXICKÝCH PRODUKTOV TERMICKEJ DEGRADÁCIE POLYURETÁNOVEJ PENY

VERONIKA VELKOVÁ<sup>1</sup>, TATIANA BUBENÍKOVÁ<sup>2</sup>

**Abstract** — *The contribution deals with the thema of determination of gaseous products of thermal loading of polyurethane samples. Samples of polyurethane foam were thermal loaded at the temperatures of 150, 200 and 250 °C. The rising gaseous products were obtained by NaOH solution and analyzed by kolorimetric method using UV-VIS spectrometer. There were determined amounts of hydrogen cyanide at the temperatures of 200 and 250 °C. There were observed changes of the polyurethane with the increasing of the temperature.*

**Keywords** — *polyurethane foam (PUR); thermal degradation; gaseous products; hydrogen cyanide*

**Abstrakt** — *Príspevok sa zaoberá analýzou plynných prchavých produktov termickej degradácie čalúnnickej polyuretánovej peny. Vzorky PUR peny sa termicky zaťažovali pri teplotách 150, 200 a 250 °C. Vznikajúce prchavé produkty boli zachytávané v roztoku NaOH a analyzované kolorimetricky s využitím UV-VIS spektrometra. Vznik kyanovodíka bol pozorovaný pri teplotách 200 a 250 °C. Tiež boli zaznamenávané zmeny materiálu pri jednotlivých teplotách.*

**Kľúčové slová** — *polyuretánová pena (PUR); termická degradácia; plynné produkty; kyanovodík*

### ÚVOD

Polyuretánové peny (PUR) delíme do troch základných skupín, podľa spôsobu výroby, fyzikálno-mechanických vlastností a možností aplikácie. Jedná sa o tvrdé, polotvrde a mäkké peny.

Tvrde peny našli svoje uplatnenie hlavne v stavebníctve ako tepelná izolácia budov a tiež v chladiarenskej technike ako tepelnoizolačný materiál.

Polotvrde peny sa využívajú ako tepelnoizolačné a zvukovo izolačné materiály, výplňový materiál a pod. Pripravujú sa na mieste použitia. Poznáme ich ako tzv. montážne peny. Daný typ PUR peny je predmetom nášho výskumu.

Mäkké peny, ktoré poznáme aj pod názvom molitan, sa využívajú hlavne v nábytkárskom priemysle a pri čalúnení nábytku [1].

Nevýhodou polyuretánov je ich vysoká horľavosť, dosiahnutie vysokých teplôt, vysoký stupeň zadymenia a tvorba toxických a horľavých plynov a zlúčenín. Táto vlastnosť polyuretánov sa prejavuje hlavne pri penovom polyuretáne používanom ako zvukovo a tepelnoizolačný materiál. Použitie rôznych retardérov horenia znižujúcich horľavosť môže vyvolať problém produkcie vlastných toxických plynov [2].

Pri spaľovacích procesoch PUR vznikajú oxidy uhlíka (CO, CO<sub>2</sub>), voda, oxidy dusíka (N<sub>2</sub>O, NO, NO<sub>2</sub>) a kyanovodík [3]. Esperanza et.al. [4] identifikovali v spalínach zo spaľovania PUR aj 6 horľavých uhľovodíkov (metán, etylén atď.) a 31 prchavých a poloprchavých produktov (benzén, toluén, naftalén atď.).

Oxid uhličitý CO<sub>2</sub>, sám o sebe nie je škodlivý pre človeka ani pre živú prírodu. Jeho škodlivosť súvisí so skleníkovým efektom, ktorý vo svojich dôsledkoch vedie k postupnému otepľovaniu zemského povrchu. Oxid uhoľnatý (CO) vzniká pri nedokonalom spaľovaní všetkých horľavých materiálov, ako napr. dreva, textilu a plastov. Reaguje s hemoglobínom za vzniku karboxyhemoglobínu (COHb). Afinita hemoglobínu k oxidu uhoľnatému je viac ako 200 krát vyššia ako ku kyslíku, preto pôsobí už v malých koncentráciách: brzdí až zastavuje oxidačné procesy v organizme [5]. Oxidy dusíka výrazne ovplyvňujú rovnováhu ekosystémov a majú negatívny vplyv na zdravie živých organizmov. Sú schopné zasiahnuť všetky časti dýchacieho aparátu a sú hlavnou príčinou fotochemického smogu a kyslých dažďov [6].

Z toxikologického hľadiska patrí kyanovodík HCN medzi veľmi významné jedy. Do súčasnej doby sa používa ako mimoriadne účinný rodenticídny a insekticídny prostriedok – URAGAN D2 (plynovanie mlynov, sýpok a priestorov na ničenie škodlivého hmyzu a hlodavcov). Má silno dusivý účinok, nepriaznivo ovplyvňuje vnútorné dýchanie tkanív

<sup>1</sup> Veronika Velková, Ing., PhD., Katedra protipožiarnej ochrany, Technická univerzita vo Zvolene, T. G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen

<sup>2</sup> Tatiana Bubeníková, Ing., PhD., Katedra chémie a chemických technológií Technická univerzita vo Zvolene, 960 53 Zvolen

(cyanóza). Kyanidový ión  $CN^-$  sa veľmi rýchlo vstrebáva pľúcami (inhalácia), žalúdočnou sliznicou (požitie) i neporušenou pokožkou. Akútne otrava má priebeh silne závislý od množstva vstrebanej látky a často končí smrťou. Ako najmenšia dávka usmrcujúca človeka sa udáva 0,04 g. Pri menej prudkom priebehu otravy sú bolesti hlavy, závrate, nevoľnosť, pričom kritická je 1. hodina. Čuchom rozoznávame koncentráciu nad  $6 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  (horkomandľový zápach), antidótum je amylnitrit, ktorý sa aplikuje inhalačne [7].

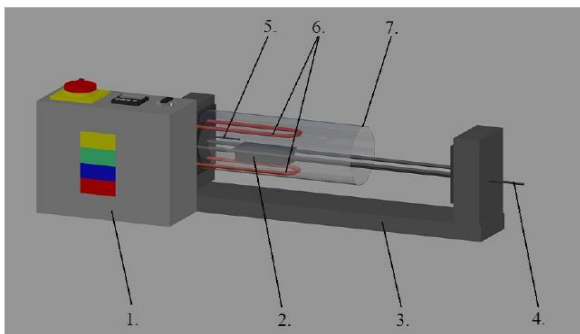
Súčasný výskum dokazuje, že v prípade úmrtí osôb v dôsledku spaľovania polyuretánu, bol kyanovodík vždy prítomný [www.isochina.org]. Vzniká vtedy, keď sa spaľuje materiál obsahujúci dusík. Jeho vznik v procese spaľovania však dodnes nebol dostatočne objasnený, pretože každý oheň/požiar je jedinečný odlišujúci sa od ostatných množstvom horľavého materiálu, konštrukciou stavby a spaľovacími podmienkami [8]. Tieto faktory komplikujú identifikáciu jednotlivých plynných zložiek vznikajúcich v procese spaľovania. Všeobecne existujú dve metódy pre hodnotenie toxicity plynných zložiek:

- testy na zvieratách, pri ktorých sú zvieratá (potkan, myš) priamo exponované určitej látke,
- analýza všetkých produktov rozkladu a spaľovania a ich vyhodnotenie porovnaním výsledkov analýz s toxikologickými údajmi publikovanými v literatúre.

## 1. METODIKA

Na testovanie sme zvolili vzorku čalúnnickej PUR peny s označením: Deflammo FF 5740, ktorá spĺňa bezpečnostné štandardy týkajúce sa jej správania sa v ohni. Vyznačuje sa vynikajúcimi vlastnosťami odpruženia. Medzi ďalšie dôležité vlastnosti patrí: bodová elasticita, dlhá životnosť, vysoká zaťažiteľnosť, sťažená horľavosť a recyklovateľnosť. Testovaná PUR pena má širokú škálu využitia: divadlá, koncertné sály, kiná, vlaky, automobily, čalúnený materiál, stavebníctvo.

Vzorka bola termicky zaťažovaná pri teplotách 150, 200 a 250 °C v laboratórnom experimentálnom zariadení (obr. 1) v trvaní 10 min. Počas spracovania vzorky boli vznikajúce plynné produkty odsávané a vzniknutý kyanovodík bol zachytávaný v roztoku NaOH. Po odbere boli vzorky laboratórne spracované a metódou kolorimetrie bolo vo vzorkách stanovené množstvo HCN, ktoré sme prepočítali na 1g použitej vzorky.



Obr. 1.: Laboratórne zariadenie pre termické zaťažovanie vzoriek

1 termoregulátor, 2 lodička na vzorky, 3 konštrukcia zariadenia, 4 posuvná tyč, 5 termočlánok, 6 výhrevné špirály, 7 sklokeramický obal reakčnej zóny

## 2. VÝSLEDKY A DISKUSIA

Počas termickej degradácie sme so stúpajúcou teplotou pozorovali zmeny materiálu, ktoré sú zachytené na obrázku 2. Vo vzorkách sme postupne mohli pozorovať zhnednutie vzorky, bublinkovanie a zmršťovanie materiálu, topenie PUR a tvorbu uhlíkatého zvyšku.



Obr. 2.: Zmeny polyuretánovej peny vplyvom teploty.

Zloženie degradačných produktov závisí od podmienok, pri ktorých prebieha termická degradácia, horenie PUR pien a aj od samotnej štruktúry PUR peny a prítomnosti retardérov horenia. Viacerí autori ako napríklad Beyler [9], Paabo [10] a Tang [11] zistili, že pri termickej degradácii a pyrolýze PUR pri rôznych podmienkach, sa ako hlavné prchavé toxické produkty tvoria CO, HCN, oxidy dusíka (v inertnej atmosfére), uhl'ovodíky, aromatické uhl'ovodíky, acetonitril, acrylonitril, propionitril, pyrol, pyridín, anilín, benzonitril, fenylozokyanáty, izokyanáty a iné. V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty stanoveného kyanovodíka pri teplotách 150, 200 a 250 °C.

Tab. 1.: Stanovené množstvo HCN vo vzorkách.PUR peny.

teplota	čas odberu	množstvo HCN v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
150 °C	10 min	nd
200 °C	10 min	3,40±0,27
250 °C	5 min	23,62±0,09
nd - nedetekované		

Termickú degradáciu polymérov môžeme pozorovať najmä pri termickom spracovávaní polymérov, ale aj pri rozličných spôsoboch likvidácie polymérneho odpadu, alebo pri horení polymérov. Pri polyméroch rozlišujeme tri typy degradačných reakcií: depolymerizáciu, náhodnú degradáciu a odštiepovanie bočných substituentov.

Požiari nebezpečnou sa PUR pena môže stať už pri teplotách nad 100°C. Pri teplotách 200-300°C degraduje za vzniku prchavého žltého dymu, pričom zostáva pevný polyolový zvyšok. V uvedenej oblasti teplôt degradujú polyoly v prevažnej miere na uhl'ovodíky a ich oxidačné produkty. Mäkká PUR pena (napr. molitan) sa pri tom mení na tekutinu podobnú fermeži. Pri vysokých teplotách 800-1000°C sú rozkladané produkty polyolov jednoduchšie ako pri stredných teplotách a sú tvorené prevažne uhl'ovodíkmi. Pri 800°C sa žltý dym rozkladá za vzniku kyanovodíka, acetonitrilu, akrylonitrilu, pyridínu a ďalších zlúčenín. Podiel HCN a acetonitrilu rastie úmerne so stúpajúcou teplotou [3, 4, 5].

Pre zníženie horľavosti PUR pien sa používajú rôzne retardéry horenia, ktorých prídavok ovplyvňuje mechanizmus degradácie PUR peny, čo sa prejavuje aj v zmene zloženia prchavých produktov. Pôsobenie retardačnej úpravy sa pozitívne prejavuje aj pri formovaní HCN v spalínach, keď pri našich meraniach sa stopové množstvo HCN objavilo až pri 200 °C. So stúpajúcou teplotou rastie aj množstvo HCN, no markantný nárast sa objavuje až pri plameňovom horení polyuretánových materiálov [12, 13].

## ZÁVER

Cieľom príspevku bolo poukázať na tvorbu nebezpečných látok (kyanovodík) pri termickom zaťažení polyuretánovej peny pri teplote, keď PUR ešte nehorí, no k rozkladu polymérneho reťazca dochádza a vzniká veľké množstvo produktov. Polyuretánové materiály tvoria veľký podiel výrobkov a materiálov používaných v bežnom živote. Ich zahrievanie nutné nastáva, či už pri mimoriadnych situáciách ako je požiar alebo aj pri používaní v každodennej praxi. Poznanie

správania sa materiálov je predpokladom zabránenie vzniku bezpečnostných rizík vhodnými úpravami a samozrejme aj vhodnými spôsobmi použitia.

## POĎAKOVANIE

Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV-0057-12.

## ZOZNAM LITERATÚRY

- [1] MASAŘÍK, I., Plasty a jejich požární nebezpečí. Ostrava : SPBI Spektrum, 2003. 174 s. ISBN 80-86634-16-7.
- [2] PROPER HANDLING AND STORAGE OF FLEXIBLE POLYURETHANE FOAM. In: In Touch, volume 2, number 1, april 1992. [citované 17. 1. 2015].
- [3] WALTHER, D.C., ANTHENIEN, R.A., FERNANDEZ-PELLO, A. C.: Smolder ignition of polyurethane foam: effect of oxygen concentration. Fire Safety Journal 34, 2000, s. 343-359.
- [4] ESPERANZA, M.M., FONT, R., GARCIA, A.N.: Toxic byproducts from the combustion of varnish wastes based on polyurethane in a laboratory furnace. Journal of Hazardous Materials B77, 2000, s.107-121.
- [5] HAUCK, H., NEUBERGER, M.: Carbon monoxide uptake and the resulting carboxyhemoglobin in man. European Journal of Applied Physiology and Occupational Physiology 53, 1984, s. 186-190.
- [6] PARVULESCU, V.I., GRANGE, P., DELMON, B.: Catalytic removal of NO. Catalysis Today 46, 1998, s. 233-316.
- [7] BESEDA, I., SCHWARZ, M. a kol.: Toxikológia a ekotoxikológia. TU FEE vo Zvolene, 2009, s. 106, ISBN 978-80-228-2108-7.
- [8] LE TALLEC, Y., GUILLAUME, E.: Fire gases and their chemical measurement. In: hazards of combustion products. 10 -11.11. 2008, The Royal Society, London, s. 21-41. ISBN 978-0-9556548-2-4.
- [9] BEYLER, L. *Thermal decomposition of polymers*. [online]. [cit 2015-05-03]. Dostupné na internete: <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/>.
- [10] PAABO, M. *Fire and materials*. [online]. [cit 2015-05-10]. Dostupné na internete: <http://fire.nist.gov/bfrlpubs/fire87/f87016.pdf>.

- [11] TANG, Z., MERCEDES MAROTO-VALER, M., ANDRESEN, J. M., MILLER, J. W., LISTEMANN, M.L., MCDANIEL, P. L., MORITA, D. K., FURLAN, W. R.: Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents. *Polymer* 43, 2002, s. 6471–6479.
- [12] BUBENÍKOVÁ, T., VEĽKOVÁ, V. Analýza prchavých produktov vznikajúcich pri termickom zaťažení PUR peny so zníženou horľavosťou pri teplotách do 150 °C. *Teplo – oheň – materiály: zborník príspevkov z medzinárodného sympózia. Zvolen, 22. – 23. október 2015.*
- [13] VEĽKOVÁ, V., LALÍK, V., OSVALD, A., ZACHAR, M. Bezpečnosť využívania stavebných izolačných materiálov. *Krízový manažment* 2011.