

Substancje niebezpieczne emitowane podczas termicznego rozkładu i spalania bromoorganicznych środków opóźniających palność

Monika Borucka, Kamila Mizera, Jan Przybysz, Agnieszka Gajek

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych; monika.borucka@ciop.pl

Powszechne stosowanie materiałów polimerowych w różnych gałęziach przemysłu powoduje, że materiały te powinny spełniać wymogi bezpieczeństwa użytkowania. Jednym z podstawowych jest bezpieczeństwo pożarowe. Nie ma materiału polimerowego, który się nie pali i nie wydziela trujących gazów oraz dymów pod wpływem oddziaływania wysokiej temperatury [1].

W celu poprawienia ochrony przeciwpożarowej materiałów polimerowych stosuje się dodatek środków zmniejszających lub opóźniających palność (tzw. antypirenów). Są to różnego rodzaju substancje chemiczne charakteryzujące się wysokimi temperaturami zapłonu, praktycznie niepalne [2].

Niestety stosowane metody badawcze nie pozwalają dokonać pełnej oceny toksycznego zagrożenia pożarowego stwarzanego przez materiały polimerowe zawierające dodatek substancji niepalniących.

W pracy określono substancje niebezpieczne, które mogą powstawać podczas pożaru z udziałem wybranych bromoorganicznych środków opóźniających palność. Zastosowanie pieca rurowego (pieca Pursera, ISO 19700) umożliwiło odtworzenie rzeczywistych warunków panujących w różnych fazach rozwoju pożaru. Stężenie gazów duszących i drażniących analizowano przy zastosowaniu analizatora gazów działającego na zasadzie spektrofotometru w podczerwieni. Natomiast lotne i średniolotne substancje emitowane w gazach pożarowych identyfikowano przy zastosowaniu chromatografu gazowego ze spektrofotometrem mas.

Podziękowanie: Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej.

zadanie nr 3.ZS.09, pt. Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki niepalniące


Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Literatura:

1. I. Gajlewicz, M. Lenartowicz. Przetwórstwo Tworzyw Sztucznych. 2014, 2, 216
2. K. Góralczyk, P. Struciński, K. Czaja, A., Hernik, J. K. Ludwicki. Roczn. Pzh. 2002, 53, 295

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY


Substancje niebezpieczne emitowane podczas termicznego rozkładu i spalania bromoorganicznych środków opóźniających palność



Monika Borucka
Kamila Mizera
Jan Przybyś
Agnieszka Gajek

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY


Zapotrzebowanie na tworzywa ze strony przetwórców w głównych segmentach zastosowań



Segment	Procent
ROLNICTWO	3,4%
AKTYWNY GOSPODARSTWA RODZIMEGO, SPORT I WYPOLCZYNEK	4,1%
INNE	16,7%
OPAKOWANIA	39,9%
ROZLICZNE	6,2%
MOTORYZACJA	9,9%
SŁOWNICTWO	19,8%

51,2 mln ton
Całkowite zapotrzebowanie

Główne segmenty zastosowań tworzyw wg typów polimerów



Polimer	Procent
PP	19,3%
PE-LD / PE-LLD	17,5%
PE-HD / PE-MD	12,2%
PVC	10%
PUR	7,9%
PET	7,7%
PS / EPS	6,4%
INNE	1,2%


ZŹRÓDŁO: PlasticsEurope
Market Research Group (PEMRG) / Conversio Market & Strategy GmbH

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Środki opóźniające palność

Zadaniem **uniepalniaczy (środków uniepalniających, antypiernów, inhibitorów spalania)** jest zwiększenie ognioodporności materiałów polimerowych lub zmodyfikowanie ich zachowania w płomieniu.

Działają one poprzez przerwanie reakcji i zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas spalania. Mogą one tłumić ogień, utrudniać przepływ ciepła do tworzywa poprzez tworzenie zwęgliny przylegającej do powierzchni w miejscu działania płomienia.

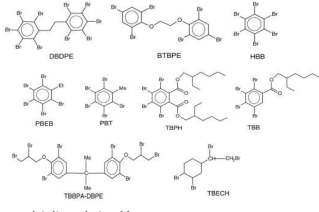


Rys. Przebieg procesu spalania tworzyw sztucznych

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Bromowe środki opóźniające palność

- 125 substancji chemicznych (wg. Raportu Szwedzkiej Agencji Ochrony Środowiska z 2017 r.)
- wady – ryzyko emisji dużej ilości toksycznych substancji



Bromowane retardanty spalania można podzieli na dwie główne grupy:

- antypierny reaktywne**, dodawane do polimeru przed procesem polimeryzacji i związane z jego matrycą wiązaniem kowalencyjnym, np. tetrabromodifenol-A (TBBP-A);
- antypierny addycyjne**, niezwiązane z polimerem wiązaniem chemicznym, a jedynie oddziaływaniami fizycznymi, np.: polibromowane difenyletery (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBCD), polibromowane bifenylo (PBBs).

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Bromowe środki opóźniające palność – Mechanizm działania

1. Polimer ulega pirolizie do związków zdolnych do reakcji z tlenem z powietrza i rozpoczynających reakcje tlen – wodór, tj. reakcje palenia węglowodorów:

$$H^* + O_2 \rightarrow OH^* + O^*$$

$$O^* + H_2 \rightarrow OH^{**} + H^*$$

2. Rozkładający się związek halogenowy wchodzi bardzo szybko w reakcje z rodnikami (H• i OH•) i następuje przerwanie reakcji łańcuchowej palenia się na skutek zastąpienia bardzo aktywnych rodników H• i OH• przez mniej aktywne rodniki X, Br lub R

$$H^* + RX \rightarrow RH + X^*$$

$$H^* + RX \rightarrow HX + R^*$$

$$OH^* + HBr \rightarrow HOH + Br^*$$

$$Br^* + RH \rightarrow HBr + R^*$$

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Bromowe środki opóźniające palność - Zastosowanie

Communication Electronics Automotive Servers Smart Manufacturing

Internet of Things & Big Data Electric & Autonomous Vehicles Medical Devices Solar Panels Smart Roads

ICL

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Bromowe środki opo

Categories	Fire safety standard
Consumer equipment and household appliances	IEC 60335 (International), EN 60305 (Europe)
Wire & cables	ISO 8732 (International), ASTM D2869 (US), EN 50265, EN 50266 (Europe)
Fire Hazard Tests for Electrotechnical Products	IEC 60695-5-10, IEC 60695-5-12, IEC 60695-5-13 (International)
Evaluation of Materials for Electrical and Electronic Products	UL 746A (US), ASTM D 2688-05 (US), IEC 112 (International)
Heat and Smoke release	UL 2043 (US)
Corrosion Damages	IEC 60695-6 (International)
General for EEE equipment	UL 94

Communication Electronics Automotive Servers Smart Manufacturing

Internet of Things & Big Data Electric & Autonomous Vehicles Medical Devices Solar Panels Smart Roads

ICL

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Globalny rynek środków opóźniających palność

2010: 940,000 MT (55% Inorganic, 31% Phosphorus, 10% Silicon, 4% Chlorine)

2020: 1,460,000 MT (58% Inorganic, 28% Phosphorus, 12% Silicon, 2% Chlorine)

2025: 1,790,000 MT (59% Inorganic, 25% Phosphorus, 15% Silicon, 1% Chlorine)

Legend: Inorganic, Phosphorus, Silicon, Chlorine

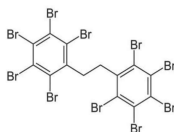
Source: ICL internal market survey

Bromowe środki opóźniające palność wybrane do badań

- **DBDPE**

1,2-bis(pentabromofenyle)etan
 $T_{top} = 345^{\circ}\text{C}$
 $T_{wzrz} = 676 \pm 50^{\circ}\text{C}$

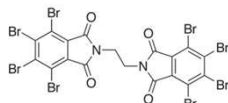
Zastosowanie: polistyren, tworzywa termoplastyczne, druty, osłony kabli, izolatory, elastomery i tworzywa termoutwardzalne



- **EBTEBPI**

1,2-bis(tetrabromoftalimido)etan
 $T_{top} = 446^{\circ}\text{C}$
 $T_{wzrz} = 828 \pm 60^{\circ}\text{C}$

Zastosowanie: poliolefiny, polistyren wysokoudarowy (HIPS), poliestry termoplastyczne (PBT, PET itp.), poliwęglany i elastomery

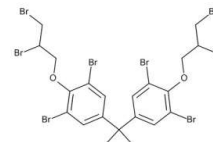


Bromowe środki opóźniające palność wybrane do badań

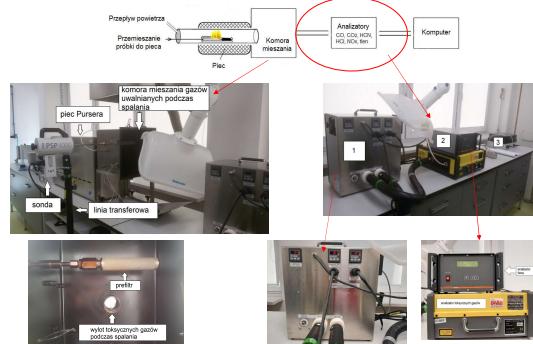
- **TBBPA**

Tetrabromobisfenol A Bis(Eter Dibromopropylowy)
 $T_{top} = 120^{\circ}\text{C}$
 $T_{wzrz} = 525^{\circ}\text{C}$

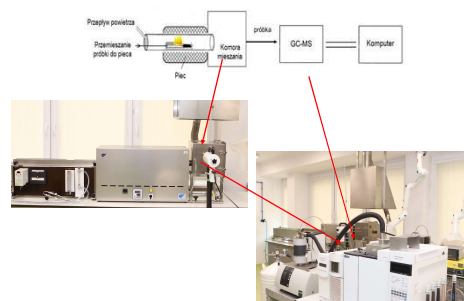
Zastosowanie: spieniony polistyren, nienasycone poliestry, spienione poliestry



Analiza substancji duszących i drażniących



Analiza lotnych substancji organicznych



CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Pożary z udziałem tworzyw sztucznych

Fazy przebiegu pożaru w pomieszczeniach na podstawie PN-EN 60695-7-1

Rodzaje/ fazy rozwoju pożarów zgodnie z normą ISO/TS19700

Rodzaj/faza pożaru	Maks. Temp. [°C]	Wsp. nadmiaru powietrza	Wydajność spalania [%]	Objętość powstających gazów i dymów pożarowych	Tokyczność powstających produktów	
1. Rozkład bezpłomienisty	1a. Tlenie (samopodtrzymujące) 450-800 1b. Uferający 300-600 1c. Płonący 100-500	25-85	-	50-90	Mala	Wysoka
2. Pożar w warunkach dobrej wentylacji (rozwijający się)	350-650	50-500	>1	>95	Mala	Niska
3. Pożar w warunkach słabej wentylacji	3a. Pożar w zamkniętych pomieszczeniach 300-600 3b. Warunki porożgromienione (Post-flashover) 360-650	50-500 >600	<1 <1	70-80 70-90	Duża Bardzo duża	Duża Duża

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Analiza substancji duszących i trujących emitowanych podczas rozkładu DBDPE (1,2-bis(pentabromofenilo)etan)

DBDPE - 350°C (2L/40L)

DBDPE - 650°C (10L/40L)

DBDPE - 825°C (10L/40L)

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Stężenie i czas wdechania i rozwój objawów

Stężenie [ppm]	Czas wdechania i rozwój objawów
35	Maksymalnie dopuszczalne stężenie przy ciągłym narażeniu przez okres 8 h zgodnie z OSHA
150	Lekki ból głowy po 1,5 h
200	Lekki ból głowy, zmęczenie, zawroty głowy, nudności po 2-3 h
400	Ból z przodu głowy po 1-2 h, zagrożenie życia po 3 h
800	Zawroty głowy, nudności i kornulacje po 45 min. Utrata przytomności w ciągu 2 h. Śmierć w ciągu 2-3 h
1 600	Ból głowy, zawroty głowy i nudności w ciągu 20 min. Śmierć w ciągu 1 h
3 200	Ból głowy, zawroty głowy i nudności w ciągu 5-10 min. Śmierć w ciągu 35-30 min
6 400	Ból głowy, zawroty głowy i nudności w ciągu 1-2 min. Śmierć w ciągu 10-15 min
12 800	Śmierć w ciągu 1-3 min

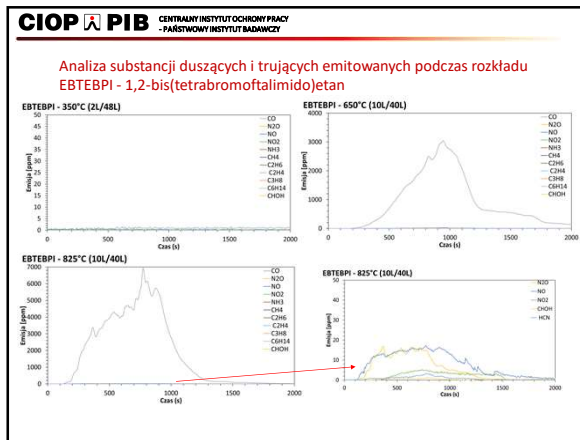
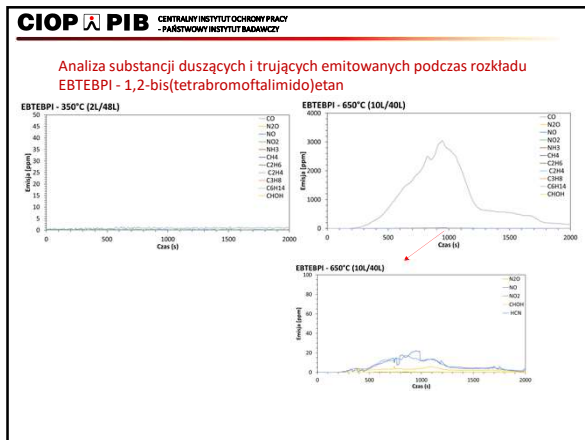
DBDPE - 650°C (10L/40L)

DBDPE - 825°C (10L/40L)

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Analiza lotnych substancji organicznych emitowanych podczas rozkładu DBDPE (1,2-bis(pentabromofenilo)etan)

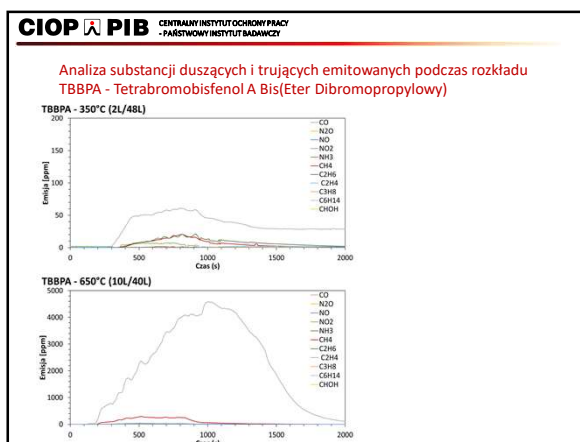
Lp.	Nazwa substancji	CAS	Udział % poszczególnych produktów		
			350 °C	650 °C	825 °C
1	Woda	7732-18-5	23,27		
2	Tlenek węgla	630-08-0	76,73		
3	Bromowodor	10035-10-6		32,79	15,33
4	Brom	7726-95-6		6,44	25,41
5	Tribromometan	75-25-2		0,19	
6	Tribromoeten	598-16-3		0,18	
7	Tetrabromometan	558-13-4		0,48	
8	Tetrabromoeten	79-28-7		1,03	
9	1,3,5-tribromobenzen	626-39-1		0,48	
10	1,2,4,5-tetra(bromometylo)-benzen	15442-91-8		0,28	
11	1,2,4,5-tetrabromobenzen	636-28-2		1,38	
12	1,5-dibromo-2,6-bis(bromometylo)-naftalen	85477-63-0		1,83	

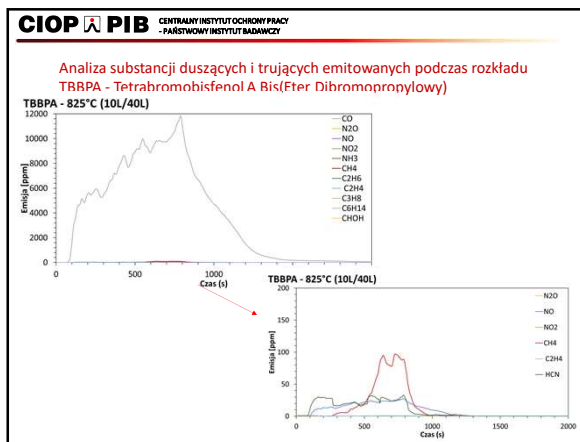
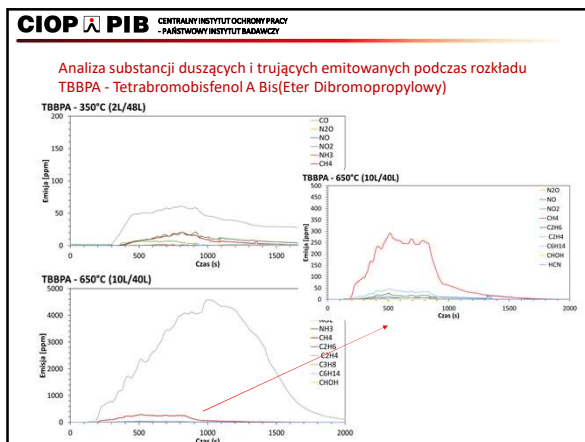


CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Analiza lotnych substancji organicznych emitowanych podczas rozkładu EBTEBPI - 1,2-bis(tetrabromoftalimido)etan

Lp.	Nazwa substancji	CAS	Udział % poszczególnych produktów		
			350 °C	650 °C	825 °C
1	Woda	7732-18-5	22,78		
2	Tlenek węgla	630-08-0	63,56	5,29	
3	Bromowodór	10035-10-6		17,07	29,81
4	Brom	7726-95-6		25,72	17,93
5	Bromek bromku pirydyny	39416-48-3		0,20	1,25
6	Tribromometan	75-25-2		0,48	0,25
7	Tribromoeten	598-16-3		0,11	
8	1,4-bis(1-bromoetylo)-benzen	17194-87-5		0,22	
9	Tetrabromometan	558-13-4		0,33	0,39
10	1,2-dibromobenzen	583-53-9		1,84	2,20
11	2,5-dibromo-3,6-dimetylobenzonitryl	38319-75-4		0,85	11,20
12	Tetrabromoeten	79-28-7		0,32	0,44
13	2-(3,4-dibromofenyl)pirydyna	NIST: 221368		0,34	1,26
14	1,3,5-tribromobenzen	626-39-1		0,63	0,92
15	2,4,6-tribromofenol	118-79-6		0,22	0,20
16	1,2,4,5-tetrabromobenzen	636-28-2	13,66	2,83	3,22
17	2,3,4,5,6-pentabromostyren	53097-59-9		1,52	0,91
18	1,5-dibromo-2,6-bis(bromometylo)-naftalen	85477-63-0		0,25	
19	3,5,8-tribromo-1,10-fenantrolina	22601-20-5		0,22	





CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Analiza lotnych substancji organicznych emitowanych podczas rozkładu TBBPA - Tetrabromobisfenol A Bis(Eter Dibromopropylowy)

Lp.	Nazwa substancji	CAS	Udział % poszczególnych produktów		
			350 °C	650 °C	825 °C
1	Woda	7732-18-5	1,85	3,91	
2	Bromowodór	557-93-7	2,11	6,80	54,90
3	Bromek izopropenylu	74-95-3	1,32		
4	Dibromometan			0,19	5,65
5	Tribromometan	109-64-8			1,71
6	1,3-dibromopropan	108-86-1	0,59	1,05	
7	Bromobenzen	108-95-2		0,11	2,03
8	Fenol	271-89-6	25,86	29,33	
9	Benzo furan	95-56-7	0,21	1,52	1,22
10	2-bromofenol	4265-25-2	20,60	13,72	
11	2-metylobenzofuran	23145-07-5	4,78	0,53	
12	5-bromobenzofuran	644-35-9		3,67	
13	2-propylfenol	106-41-2	1,01		
14	4-bromofenol	1836-06-2	2,95	6,90	2,72
15	1-(3-bromo-4-hydrofenylo)etanol	615-58-7	2,08	0,27	2,30
16	2,4-dibromofenol	54965-04-7	2,01	7,56	1,38
17	5-bromo-2-metylobenzofuran	615-58-7	4,63	1,11	
18	2,6-dibromobenzen	583-69-7	4,58		
19	2-bromo-1,4-benzenodiol	118-79-6	0,29	2,51	
20	2,4,6-tribromofenol	3333-25-3		2,07	
21	2,6-dibromohydrochinon	557-93-7		1,06	

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY - PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Podsumowanie

- Bromoorganiczne substancje uniepalniające wybrane do badań nie ulegają spalaniu płomieniowemu nawet w temperaturze 825°C.
- Analiza gazów duszących i drażniących emitowanych podczas rozkładu bromoorganicznych substancji uniepalniających wykazała, że głównymi produktami rozkładu są: bromowodór, tlenek węgla, tlenki azotu oraz metan.
- Termiczny rozkład substancji opóźniających powoduje emisję wielu niebezpiecznych produktów rozkładu (fenole, bromofenole, benzo furany, bromowęglowodory), które mogą stanowić zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi.

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

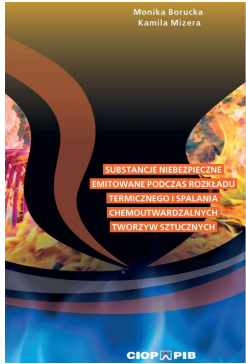
Opracowano i wydano na podstawie wyników VI etapu programu wieloletniego pn. „Rządowy Program Poprawy Bezpieczeństwa i Warunków Pracy”, finansowanego w zakresie zadań służb państwowych ze środków Ministerstwa Rodziny i Polityki Społecznej.

zadanie nr 3.ZS.09, pt. Analiza zanieczyszczeń powstających w trakcie spalania tworzyw sztucznych zawierających środki uniepalniające

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Monika Borucka
Kamila Mizera



Opracowano na podstawie wyników V etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy”, finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.

Projekt nr II.PB.05 pt. *Określenie substancji niebezpiecznych emitowanych podczas rozkładu termicznego i spalania chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych stosowanych w budownictwie i transporcie*

Koordynator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

CIOP PIB CENTRALNY INSTYTUT OCHRONY PRACY
- PAŃSTWOWY INSTYTUT BADAWCZY

Dziękuję za uwagę

