

Kamila Mizera, Kamila Sałasińska, Maciej Celiński

Bezpieczna produkcja tworzyw sztucznych zawierających układy antypirenów spęczniających typu intumescent na przykładzie procesu odlewania przeprowadzonego dla nienasyconej żywicy poliestrowej



Materiały informacyjne CIOP-PIB

Bezpieczna produkcja tworzyw sztucznych zawierających układy antypirenowe spęczniających typu intumescent na przykładzie procesu odlewania przeprowadzonego dla nienasyconej żywicy poliestrowej

*Opracowano na podstawie wyników IV etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” sfinansowanego w latach 2017-2019 w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju.*

*Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.*

*Projekt III.N.07: Nowe układy antypirenowe typu intumescent (spęczniających) oraz tworzywa sztuczne zawierające te układy*

Autorzy:

mgr inż. Kamila Mizera, dr Kamila Sałasińska, dr inż. Maciej Celiński – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy, Zakład Zagrożeń Chemicznych, Pyłowych i Biologicznych, Pracownia Bezpieczeństwa Chemicznego

Zdjęcie na okładce: CIOP-PIB

© Copyright by

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2019

**CIOP**  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (48-22) 623 36 98, [www.ciop.pl](http://www.ciop.pl)

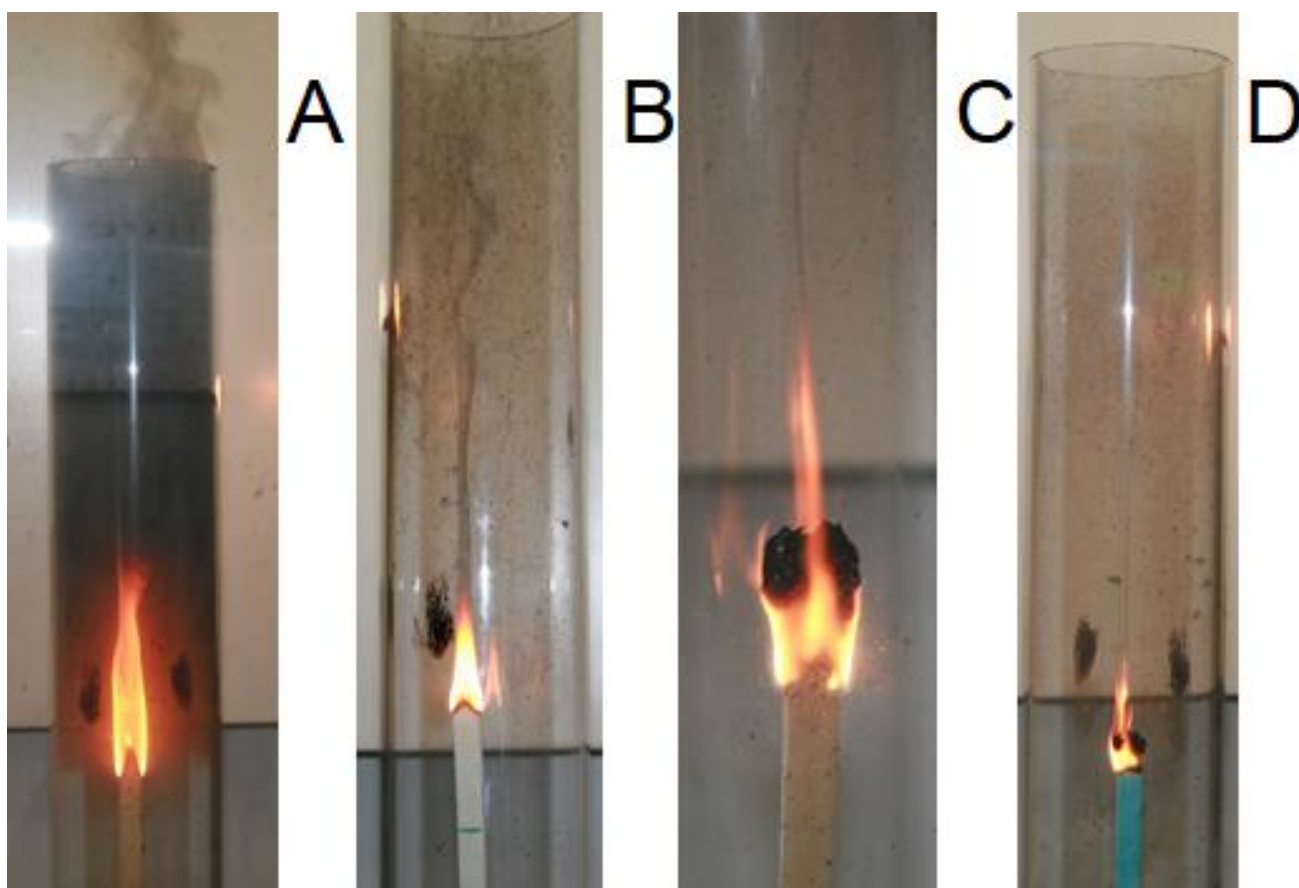
Tworzywa polimerowe znalazły szerokie zastosowanie m.in. w budownictwie, motoryzacji, przemyśle elektrycznym, elektronice czy rolnictwie. Wszystkie ww. obszary stawiają im wysokie wymagania odnośnie do trwałości i estetyki, a także ograniczenia negatywnego wpływu na środowisko naturalne. Bezpieczeństwo przeciwpożarowe jest jednym z najważniejszych wymagań stawianych przemysłowi tworzyw polimerowych. Stanowi ono jeden z najważniejszych aspektów branych pod uwagę w procesie projektowania oraz produkcji wyrobów wykonanych z tworzyw polimerowych.

W celu zwiększenia ognioodporności tworzyw polimerowych stosuje się dodatki ograniczające palność (uniepalniacze, antypireny), których zadaniem jest zmniejszenie ryzyka wystąpienia pożaru i rozprzestrzeniania się ognia. Dzięki nim może się wydłużyć czas przeżycia ofiar i mogą zwiększyć się szanse na przeprowadzenie skutecznej akcji ewakuacyjnej. Jednostki badawczo-rozwojowe wciąż poszukują nowych rozwiązań, spośród których dużym zainteresowaniem cieszą się uniepalniacze spęczniające (ang. *intumescent*), uznawane za jedno z najskuteczniejszych rozwiązań.

Przedstawione wyżej zagadnienia zostały podjęte w projekcie III.N.07, którego celem było opracowanie oraz wytworzenie uniepalniaczy intumescent, a także ich zastosowanie do modyfikacji polimerów, prowadzące do otrzymania materiałów o ograniczonej palności i emisji dymu. Podczas realizacji projektu III.N.07 do wytwarzania tworzyw polimerowych modyfikowanych opracowanymi uniepalniaczami intumescent zastosowano m.in. nienasyconą żywicę poliestrową (UP), a przygotowane rozwiązanie stanowi przedmiot zgłoszenia patentowego nr P.426677.

## Opis działania uniepalniaczy intumescent

Uniepalniacze intumescent to substancje przyczyniające się do tworzenia na powierzchni palącego się materiału spęczniałej warstwy jako efekt dostarczenia do układu wymaganej ilości ciepła. Podczas spalania tworzywa polimerowego z IFR (ang. *Intumescent Flame Retardant*) powstaje zwęglona warstwa, która działa jak fizyczna bariera ograniczająca zarówno przenoszenie ciepła między fazą gazową a fazą skondensowaną, jak i uwalnianie małocząsteczkowych produktów podtrzymujących proces (tzw. wolnych rodników). Tworzenie działającej efektywnie warstwy zwęglenia o budowie komórkowej następuje przez pęcznienie półpłynnej fazy, co jest efektem uwalniania niepalnych gazów. Dodatkowymi zaletami stosowania IFR są brak powstawania płonących kropli podczas spalania oraz niższe zadymienie (rys. 1) i toksyczność produktów spalania [21].



Rys. 1. Przykłady zachowania się materiałów polimerowych podczas badania indeksu tlenowego: próbka tworzywa bez dodatku antypirenu (A), próbka tworzywa z niepalniaczem komercyjnym na bazie melaminy (B), próbka tworzywa z opracowanymi w ramach projektu niepalniaczami intumescent (C, D) (fot. własna CIOP-PIB)

Przykładem zastosowania IFR jest modyfikacja polipropylenu (PP) układem niepalniącym składającym się z polifosforanu amonu (APP), pentaerytrytolu (PER) i melaminy [5]. Podczas pierwszego etapu zachodzi reakcja części kwasowej związku APP i produktów jego rozkładu ze środkiem zwęglającym, tworząc mieszaniny estrów. Wraz ze wzrostem temperatury zachodzi proces karbonizacji przez tworzenie się wiązań podwójnych, po którym następują reakcje cyklizacji i procesy wolnorodnikowe zwiększające rozmiar struktury poliaromatycznej [2]. W kolejnym etapie następuje rozkład poroforu i powstają produkty gazowe (np. amoniak) przyczyniające się do pęcznienia warstwy zwęglania [20] (rys. 2).



Rys. 2. Przebieg badania przeprowadzonego z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego dla próbki tworzywa polimerowego zawierającej uniepalniacz intumescent (fot. własna CIOP-PIB)

Jeśli struktura zwęgliny (morfologia, rozkład komórek) jest odpowiednia, wówczas jej przewodność cieplna jest niska i następuje ograniczenie przenoszenia ciepła, powodujące rozkład termiczny tworzywa (rys. 3). Budowa spęczniającej zwęgliny zależy od składu chemicznego i dynamiki jej tworzenia (kinetyka procesu pęcznienia). Inny istotny aspekt powstawania pęczniejącej warstwy zwęglenia to jej wytrzymałość mechaniczna. W warunkach pożaru zniszczenie warstwy zwęglonej może przebiegać przez niejednorodne wypalanie powierzchni, a także pod wpływem czynników zewnętrznych (np. wiatr).



Rys. 3. Przykładowy wygląd próbki zawierającej uniepalniacz intumescent po badaniu przeprowadzonym z wykorzystaniem kalorymetru stożkowego (fot. własna CIOP-PIB)

Na skuteczność IFR można również wpłynąć, stosując dodatkowe substancje prowadzące do uzyskania efektu synergicznego między składnikami układu uniepalniającego. Efekt synergiczny występuje wówczas, gdy połączone efekty dwóch składników są większe niż suma efektów każdego ze środków [4, 18]. Do związków stosowanych w celu uzyskania efektu synergicznego należą: związki boru (np. borany cynku, tlenek boru III, borofosforan, borosiloksan) [1, 8], związki fosforu (fosfazen, fosforan cyrkonu III), związki krzemu (krzemionka, silikon, silikalit) [12, 15], glinokrzemian (morde nit, zeolit), montmorylonit [15], tlenki ziem rzadkich ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) [16], tlenki metali ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [12, 20], a także nanorurki węglowe, silseskwioksany, podwójne wodorotlenki warstwowe, Cu, Pt, talk, sepiolit oraz sole cynku i niklu [3, 7, 13]. Obecność dodatkowego składnika może wpływać na proces tworzenia zwęgliny i jej właściwości (reaktywność ze składnikami układu pęczniającego, ekspansję, wytrzymałość zwęgliny).

## **Zagrożenia występujące podczas produkcji tworzyw sztucznych zawierających uniepalniacze intumescent na przykładzie procesu odlewania przeprowadzonego dla nienasyconej żywicy poliestrowej**

Nienasycone żywice poliestrowe najczęściej są stosowane do produkcji artykułów sportowych, łodzi, szybowców, elementów samolotów i pojazdów samochodowych, pojemników, mebli, konstrukcji wieloprzestrzennych (np. obudowy generatorów elektrowni wiatrowych) itp. Tak szeroki zakres zastosowań spowodował, że UP są przetwarzane z wykorzystaniem różnych metod, takich jak: odlewanie, impregnowanie, laminowanie, tłoczenie itp. [14]. Z uwagi na różnorodność stosowanych procesów poniżej przedstawiono tylko jedną z wybranych metod wykonywania wyrobów – metodę odlewania – i występujące w trakcie jej stosowania zagrożenia.

Oprócz żywicy poliestrowej, która stanowi główny składnik UP, podczas produkcji stosuje się inicjatory polimeryzacji, przyspieszacze, inhibitory, wypełniacze, uniepalniacze itd. Nienasycona żywica poliestrowa jest roztworem poliestru (60÷70%) zawierającym wiązania nienasycone w monomerze sieciującym. Spośród stosowanych monomerów do najpopularniejszych należy styren, ponadto wykorzystywane są: winyloestry, dimetakrylany, monomery allilowe czy diwinylobenzen. Proces utwardzania, polegający na kopolimeryzacji monomeru z poliestrem, przebiega najczęściej na drodze reakcji rodnikowej inicjowanej nadtlenkami lub wodoronadtlenkami organicznymi (inicjatory polimeryzacji). Podczas inicjowania reakcji pod wpływem obniżających energię aktywacji rozkładu aktywatorów sieciowania (przyspieszaczy) z nadtlenków powstają rodniki, które reagują

z inhibitorami, a następnie z monomerem lub poliestrem. Obecność przyspieszaczy umożliwia zajęcie opisanych procesów w temperaturze pokojowej, z kolei inhibitory zapobiegają powolnej polimeryzacji podczas magazynowania i wydłużają czas życia żywicy w trakcie procesu. Jako inicjatory polimeryzacji stosuje się zazwyczaj nadtlenki nieorganiczne (wodorotlenki ketonów, nadtlenki diacylowe i dialkilowe, wodorotlenki alkilowe, estry kwasów nadtlenkowych), ale znane są również inicjatory w postaci nadtlenków nieorganicznych, inicjatory ketoenolowe itd. Przyspieszacze polimeryzacji to głównie trzeciorzędowe aminy aromatyczne i sole metali, z kolei inhibitory to niektóre związki nieorganiczne (siarka, miedź, azotyny), polifenole, chinony, związki nitrowe aromatyczne czy aminy. W produkcji stosuje się zazwyczaj żywice preacelerowane, czyli wymieszane uprzednio z przyspieszaczem, a inicjator jest dodawany bezpośrednio przed odlewaniem produktu. Niekiedy do żywicy są również wprowadzane promotory, które przyspieszają proces żelowania. Stosuje się również płynne lub stałe środki antyadhezyjne umożliwiające wyjęcie utwardzonego wyrobu z formy [6, 10, 14].

Przy pracach z substancjami chemicznymi należy pamiętać, że kluczową kwestię stanowi ograniczenie zagrożenia wynikającego z ich właściwości fizycznych bądź chemicznych (znaczna część inicjatorów polimeryzacji oraz przyspieszaczy wykazuje właściwości żrące, jest palna itd.). Niezwykle ważne jest również prawidłowe przechowywanie substancji wykorzystywanych w procesie produkcyjnym. Znajdująca się na stanowisku produkcji ilość substancji chemicznych powinna umożliwić pracę przewidzianą maksymalnie na jedną zmianę. Magazynowanie powinno odbywać się w oznakowanych, dobrze wentylowanych pomieszczeniach i miejscach do tego przeznaczonych, które spełniają zasady bezpieczeństwa zgodne z informacjami zawartymi w kartach charakterystyki poszczególnych substancji. Substancje wykorzystywane w procesie produkcyjnym powinny znajdować się z dala od źródeł ciepła i zapłonu. Niedopuszczalne jest wspólne składowanie inicjatorów i przyspieszaczy oraz ich niekontrolowane ogrzewanie, przechowywanie w opakowaniach po sobie oraz ich mieszanie w nieprawidłowych proporcjach. Ponadto wszystkie opakowania, w których są umieszczone substancje lub mieszaniny, muszą być oryginalne i oznakowane w widoczny sposób umożliwiający ich identyfikację. Dodatkowo wszystkie pojemniki, w tym również puste, powinny być szczelnie zamknięte, a także składowane w pozycji stojącej zabezpieczającej przed ewentualnym wyciekami. Pracodawca jest zobowiązany opracować instrukcję magazynowania oraz postępowania na wypadek awarii [6, 9].

Odlewanie płyt w formach polega na wylewaniu do gniazd form odpowietrzonej żywicy zmieszanej z inicjatorem, przyspieszaczem i pozostałymi składnikami kompozycji (uniepalczacze, pigmenty itd.).

Do odlewania zazwyczaj są wykorzystywane metalowe formy w postaci pokrytych środkiem rozdzielającym równoległych płyt oraz ramek wykonanych z elastycznych materiałów, które po nasadzeniu na rdzeń i skręceniu tworzą gniazda o wymiarach nieznacznie przekraczających wymiar wytwarzanej płyty. Podczas polimeryzacji, w miarę postępu skurczu, dokręca się elastyczne ramki, co zapobiega powstawaniu naprężeń i nierówności na powierzchni płyty [10].

Szczególność ostrożność podczas formowania wyrobów z UP należy zachować podczas dodawania inicjatora ze względu na jego żrące właściwości. Powstałe zabrudzenia należy przemywać wodą, a materiały nasączone inicjatorem przed oddaniem do utylizacji chronić przed samozapłonem. Ponadto podczas wytwarzania produktów z UP modyfikowanej uniepalniaczami intumescent uwalniany jest styren, co skutkuje bezpośrednim narażeniem pracownika na tę łatwo lotną substancję. Proces mieszania należy przeprowadzać w wydzielonym miejscu w hali produkcyjnej wyposażonej w ogólną i stanowiskową wentylację nawiewno-wywiewną, co ma zapobiec zbyt wysokiemu stężeniu szkodliwych substancji chemicznych na stanowisku pracy. Ponadto z uwagi na fakt że pary styrenu są cięższe od powietrza, część wyciągowa instalacji powinna znajdować się blisko podłogi, a pracownik powinien być wyposażony w środki ochrony indywidualnej chroniące jego układ oddechowy. W przypadku form o złożonym kształcie należy zwrócić szczególną uwagę na gromadzenie się styrenu w zagłębieniach formy. W przetwórstwie UP, jako materiał pomocniczy do mycia narzędzi i urządzeń, czyszczenia i zmywania form, odtłuszczania powierzchni klejonych itp., jest stosowany aceton, a jego obecność naraża pracownika na występowanie dodatkowych zagrożeń. Niezwykle ważną kwestię stanowi tu również zagrożenie pożarowo-wybuchowe związane z obecnością inicjatorów, przyspieszaczy, acetonu i styrenu. Z tego powodu proces odlewania musi być tak prowadzony w wydzielonej części hali, aby zapobiegać przedostawaniu się substancji na inne stanowiska, i w miejscu wyposażonym nie tylko we właściwy system wentylacji, ale i ogrzewania. Ponadto mycie i czyszczenie narzędzi w rozpuszczalnikach po zakończonej pracy oraz ich suszenie również musi odbywać się na wyizolowanym stanowisku. Dodatkowo podczas odlewania wyrobów z UP występują zagrożenia związane z użyciem urządzeń mechanicznych, tj. mieszadeł i pomp, możliwością uderzenia przez spadające narzędzia i o wystające elementy, poślizgnięcia się na rozlanej żywicy itp. [9].

Poniżej przedstawiono charakterystykę najważniejszych czynników chemicznych stwarzających zagrożenie podczas odlewania wyrobów z UP modyfikowanych uniepalniaczami intumescent.



**Styren (CAS 100-42-5)** jest aromatycznym związkiem chemicznym (pochodną benzenu), sklasyfikowanym zgodnie z obowiązującymi przepisami jako związek niebezpieczny. Jest on łatwopalną cieczą, której pary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową [9].

Klasyfikacja substancji zgodna z rozporządzeniem CLP

Klasa zagrożenia	Klasa i kategoria zagrożenia	Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia
substancja ciekła łatwopalna	Flam. Liq. 3	H226
toksyczność ostra (przez drogi oddechowe)	Acute Tox. 4	H332
działanie żrące/podrażniające na skórę	Skin Irrit. 2	H315
poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy	Eye Irrit. 2	H319
szkodliwe działanie na rozrodczość	Repr. 2	H361d
działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie powtarzane	STOT RE 1	H372

Styren działa drażniąco na oczy, błony śluzowe i skórę oraz szkodliwie na układ nerwowy człowieka. Wchłania się w postaci par i aerozoli przez drogi oddechowe, w stanie ciekłym zaś jest wchłaniany w niewielkim stopniu przez nieuszkodzoną skórę. Styren wchłaniany poprzez drogi oddechowe działa silnie na ośrodkowy układ nerwowy, powodując zawroty głowy, uczucie zmęczenia, odurzenie, oszołomienie, senność, utratę koordynacji ruchów, a nawet drgawki czy stany depresyjne. W wyniku procesów metabolicznych zachodzących w ciele ludzkim powstaje, podejrzany o działanie kancerogenne, 7,8-epoksyd, z którego tworzy się kwas migdałowy i dalej kwas fenylogliksalowy, główne metabolity styrenu. Najwyższe dopuszczalne stężenie (NDS) dla styrenu w powietrzu na stanowisku pracy wynosi  $50 \text{ mg/m}^3$  [9, 17].

Podczas pracy, w której jedno z zagrożeń stanowi styren, jest wskazane ograniczanie bezpośredniego kontaktu z cieczą, jak również niewdychanie par. Dlatego też pracodawca ma obowiązek zapewnić właściwą wentylację na stanowisku pracy, a także odzież ochronną oraz środki ochrony indywidualnej stosowne do poziomu zagrożeń i dopuszczone do prac w miejscach, gdzie mogą powstawać atmosfery wybuchowe. Zaleca się stosowanie obuwia i kombinezonów ochronnych, rękawic z tworzywa odpornego na działanie styrenu, okularów ochronnych w szczelnej oprawie oraz ochrony dróg oddechowych z pochłaniaczami o symbolu P2 z filtropochłaniaczem par związków organicznych klasy A. Zabrania się wnoszenia poza miejsce pracy zabrudzonych styrenem ubrań, a ich pranie należy do obowiązków pracodawcy. Podczas pracy jest zabronione spożywanie posiłków

i picie napojów, a każdorazowo przed tego rodzaju czynnościami należy umyć ręce oraz wypluć jamę ustną. Ponadto w miejscu występowania styrenu nie wolno stosować otwartego ognia, palić, używać narzędzi iskrzących czy odzieży gromadzącej ładunek elektrostatyczny. Pojemniki ze styrenem należy przechowywać w oryginalnych, szczelnie zamkniętych i oznakowanych pojemnikach, chroniąc je przed nagraniem, a instalacja elektryczna i wentylacja w miejscu magazynowania oraz stosowania powinny minimalizować zagrożenia związane z pożarem i wybuchem [9].

Osobę, która uległa zatruciu w wyniku wdychania par styrenu, należy wyprowadzić na świeże powietrze, ułożyć w pozycji bezpiecznej, a w razie potrzeby wykonać sztuczne oddychanie, podać mieszaninę tlenu i dwutlenku węgla (5%) oraz wezwać lekarza. W przypadku połknięcia – przepłukać usta wodą, wypić 0,5 l wody, nie wywoływać wymiotów i wezwać służby medyczne. Skażone ubranie zdjąć, oczyścić ręcznikami, skórę zaś przemyć dużą ilością wody, po czym umyć wodą z mydłem [9].

**Aceton (CAS 67-64-1)** to organiczny związek chemiczny z grupy ketonów, jest substancją wysoce łatwopalną, która może tworzyć z powietrzem mieszaninę wybuchową. Rozpuszcza większość tworzyw sztucznych, lakierów, tłuszczów i olejów. Związek ten został sklasyfikowany jako niebezpieczny [9].

Klasyfikacja substancji zgodna z rozporządzeniem CLP

Klasa zagrożenia	Klasa i kategoria zagrożenia	Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia
substancja ciekła łatwopalna	Flam. Liq. 2	H225
poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy	Eye Irrit. 2	H319
działanie toksyczne na narządy docelowe – narażenie jednorazowe (działania narkotyczne, senność)	STOT SE 3	H336

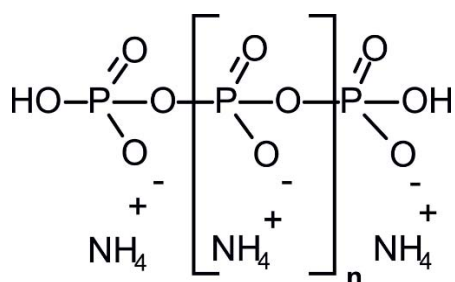
Wdychanie par acetonu powoduje podrażnienie dróg oddechowych, a przedostanie się tych par do płuc nawet ich uszkodzenie, ponadto poszkodowany może odczuwać bóle i zawroty głowy, otępienie, osłabienie, nudności, wymiotować i mieć zaburzenia oddychania. Z kolei wyższe stężenie par działa na centralny system nerwowy, powodując stany depresyjne. Połknięcie acetonu poza podrażnieniem błon śluzowych układu pokarmowego powoduje dolegliwości żołądkowe, w tym nudności i wymioty. Dostanie się go do oczu wywołuje podrażnienie, pieczenie, ból, łzawienie i zaczerwienienie, a długotrwały kontakt ze skórą jej wysuszenie i pękanie. Najwyższe dopuszczalne stężenie acetonu w powietrzu na stanowisku pracy wynosi 600 mg/m<sup>3</sup> [9, 17].

Podczas pracy jest wskazane ograniczanie bezpośredniego kontaktu z cieczą, jak również niewdychanie par. W tym celu pracodawca ma obowiązek zapewnić właściwą wentylację na stanowisku pracy, a także odzież ochronną oraz środki ochrony indywidualnej stosowne do poziomu zagrożeń i dopuszczone do pracy w miejscach, gdzie mogą powstawać atmosfery wybuchowe. Zalecane jest stosowanie obuwia i kombinezonów ochronnych, rękawic przeznaczonych do użytkowania w kontakcie z acetonem, okularów gazoszczelnych oraz półmasek z pochłaniaczami zabezpieczającymi przed parami organicznymi lub pełnych masek z pochłaniaczami par organicznych. W trakcie pracy zabrania się spożywania posiłków i picia napojów, a każdorazowo przed tymi czynnościami należy umyć ręce oraz wypłukać jamę ustną. Ponadto z miejsca magazynowania i stosowania, z uwagi na potencjalny zapłon par acetonu, trzeba usunąć wszelkie źródła zapłonu. Pojemniki z acetonem należy przechowywać w oryginalnych, szczelnie zamkniętych i oznakowanych pojemnikach, a instalacja elektryczna i wentylacja w miejscu pracy powinny minimalizować zagrożenia związane z pożarem i wybuchem [9].

Osobę, która uległa zatruciu w wyniku wdychania par, należy wyprowadzić na świeże powietrze i ułożyć w pozycji półsiedzącej, a jeśli jest nieprzytomna – w pozycji bocznej ustalonej, udrożnić drogi oddechowe i w razie potrzeby podawać tlen lub zastosować sztuczne oddychanie. W przypadku połknięcia – nie podawać mleka, tłuszczów i alkoholu, nie prowokować wymiotów, a w razie potrzeby podawać tlen. W obu przypadkach bezwzględnie trzeba wezwać służby medyczne, którym należy przedstawić kartę charakterystyki substancji. W przypadku kontaktu z okiem – usunąć szkło kontaktowe i płukać oko przez co najmniej 15 min ciągłym i niezbyt silnym strumieniem. Miejsce, w którym skóra została narażona na bezpośrednie działanie acetonu, należy dokładnie spłukać wodą [9].

Jednym z najpopularniejszych komercyjnych uniepalniaczy intumescent stosowanym z powodzeniem do ograniczania palności tworzyw polimerowych jest **polifosforan amonu (APP, CAS 68333-79-9)**.

Uniepalniacze intumescent w postaci APP są to bezhalogenowe środki zmniejszające palność na bazie soli nieorganicznych, które składają się z kwasu fosforowego i amoniaku. Środki tego rodzaju wykorzystuje się do uniepalniania m.in. pianek poliuretanowych, nienasyconych żywic poliestrowych, żywic epoksydowych i fenolowych, tworzyw termoplastycznych, materiałów celulozowych oraz różnego typu klejów i uszczelnień oraz tkanin. Poniżej zamieszczono wzór strukturalny oraz wygląd przykładowego uniepalniacza APP (rys. 4).



Rys. 4. Wzór strukturalny i wygląd komercyjnego uniepalniacza APP (fot. własna CIOP-PIB)

Klasyfikacja substancji zgodna z rozporządzeniem CLP

Klasa zagrożenia	Klasa i kategoria zagrożenia	Zwrot wskazujący rodzaj zagrożenia
poważne uszkodzenie oczu/działanie drażniące na oczy	Eye Irrit. 2	H319
toksyczność ostra (droga pokarmowa)	Acute Tox. 4	H302

Pożłknięcie APP powoduje dolegliwości żołądkowe, a dostanie się go do oczu wywołuje podrażnienie i zaczerwienienie.

Pracodawca jest zobowiązany zapewnić właściwą wentylację na stanowisku pracy, tak aby zapobiegać tworzeniu i osadzaniu się pyłu, a także odzież ochronną oraz środki ochrony indywidualnej stosowne do poziomu zagrożeń. Zaleca się stosowanie obuwia i kombinezonów ochronnych, rękawic, okularów oraz półmasek z pochłaniaczami lub pełnych masek. W miejscu pracy zabronione jest palenie, spożywanie posiłków i picie napojów, a każdorazowo przed tymi czynnościami należy umyć ręce. Ponadto należy przygotować przyrządy do mycia oczu (płukania oczu), a pojemniki z APP przechowywać w oryginalnych, szczelnie zamkniętych i oznakowanych pojemnikach.

Osobę, która się zatrzymała w wyniku wdychania APP, należy wyprowadzić z rejonu narażenia i zadbać o dopływ świeżego powietrza. W przypadku pożłknięcia – usta przepłukać dokładnie wodą i wezwać lekarza. Osobom nieprzytomnym nie wolno podawać niczego doustnie. W sytuacji, gdy APP dostanie się do oka, należy je płukać przez 5–10 min pod bieżącą wodą przy szeroko otwartych powiekach, chroniąc nieuszkodzone oko, a w razie potrzeby zastosować leczenie okulistyczne. W przypadku kontaktu ze skórą – przemyć ją wodą i w razie potrzeby skonsultować się z lekarzem.

## Zalecenia końcowe

Pracodawca jest zobowiązany do sporządzenia spisu stosowanych w procesie produkcji niebezpiecznych substancji i posiadania ich kart charakterystyki, rozpoznania zagrożeń oraz oszacowania czasu i częstotliwości prac wykonywanych w narażeniu, a także ilości i rodzaju zużywanych chemikaliów, które posłużą mu do wykonania oceny ryzyka zawodowego. Ponadto pracodawca jest zobowiązany do przygotowania odpowiedniej dokumentacji obejmującej m.in. wykaz niebezpiecznych substancji, instrukcję bhp, wykaz prac szczególnie niebezpiecznych, instrukcję magazynowania i składowania odpadów czy rejestr czynników szkodliwych i pomiarów tych czynników na stanowiskach pracy. Niezwykle ważnym elementem umożliwiającym stworzenie bezpiecznych warunków pracy jest ocena ryzyka zawodowego oraz informowanie pracownika o tym ryzyku i czynnikach stwarzających zagrożenie, a zwłaszcza o tych czynnikach, które mogą powodować utratę zdrowia lub życia [9].

## Bibliografia

- [1] Anna P., Marosi G., Csontos I., Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., *Influence of modified rheology on the efficiency of intumescent flame retardant systems*, PolymDegrad Stab (2001), 74, 423–426.
- [2] Bourbigot S., Le Bras M., Delobel R., *Carbonization mechanisms resulting from intumescence association with the ammonium polyphosphate–pentaerythritol fire retardant system*, Carbon (1993), 31, 1219–1230.
- [3] Bourbigot S., Duquesne S., Fontaine G., Bellayer S., Turf T., Samyn F., *Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants*, MolCrystLiqCryst (2008), 486, 325–339 [1367–1381].
- [4] Bourbigot S., Samyn F., Turf T., Duquesne S., *Nanomorphology and reaction to fire of polyurethane and polyamide nanocomposites containing flame retardants*, PolymDegrad Stab (2010), 95, 320–326.
- [5] Camino G., Costa L., Luda di Cortemiglia M.P., *Overview of fire retardant mechanisms*, PolymDegradStab (1991), 33, 131–154.
- [6] Dębowski M., *Napełniacze i kompozyty na podstawie chemoutwardzalnej żywicy polimerowej: synteza i właściwości*, skrypt do laboratorium „Technologia chemiczna”, Wydział Chemiczny, Politechnika Warszawska, Warszawa 2013.
- [7] Du B., Fang Z., *Effects of carbon nanotubes on the thermal stability and flame retardancy of intumescent flame-retarded polypropylene*, PolymDegrad Stab (2011), 96, 1725–1731.
- [8] Fontaine G., Bourbigot S., Duquesne S., *Neutralized flame retardant phosphorus agent: facile synthesis, reaction to fire in PP and synergy with zinc borate*, PolymDegrad Stab (2008), 93, 68–76.
- [9] Grausz T., *Bhp przy produkcji laminatów*, <https://www.pip.gov.pl/pl/f/v/%2019687/Laminaty.pdf> (data dostępu: 16.09.2019).
- [10] Kłosowska-Wołkowicz Z., Penczek P., Królikowski W., Czub P., Pielichowski J., Ostrysz R., *Nienasycone żywice poliestrowe*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2010.

- [11] Lin M., Li B., Li Q., Li S., Zhang S., *Synergistic effect of metal oxides on the flame retardancy and thermal degradation of novel intumescent flame-retardant thermoplastic polyurethanes*, J ApplPolymSci (2011), 121, 1951–1960.
- [12] Liu Y., Wang J.S., Deng C.L., Wang D.Y., Song Y.P., Wang Y.Z., *The synergistic flame-retardant effect of O-MMT on the intumescent flame-retardant PP/CA/APP systems*, PolymAdvTechnol (2010), 21, 789–796.
- [13] Liu Y., Zhao J., Deng C.L., Chen L., Wang D.Y., Wang Y.Z., *Flame-retardant effect of sepiolite on an intumescent flame-retardant polypropylene system*, IndEngChem Res (2011), 50, 2047–2054.
- [14] *Nienasycone żywice poliestrowe*, <http://slideplayer.pl/slide/59217/> (data dostępu: 16.09.2019).
- [15] Qian Y., Wei P., Jiang P., Zhao X., Yu H., *Synthesis of a novel hybrid synergistic flame retardant and its application in PP/IFR*, PolymDegradStab (2011), 96, 1134–1140.
- [16] Ren Q., Wan C., Zhang Y., Li J., *An investigation into synergistic effects of rare earth oxides on intumescent flame retardancy of polypropylene/poly (octylene-co-ethylene) blends*, PolymAdvTechnol (2011), 22, 1414–1421.
- [17] Rozporządzenie Ministra Rodziny, Pracy i Polityki Społecznej z dnia 12 czerwca 2018 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy (Dz.U. 2018, poz. 1286).
- [18] Vannier A., Duquesne S., Bourbigot S., Castrovinci A., Camino G., Delobel R., *The use of POSS as synergist in intumescent recycled poly(ethylene terephthalate)*, PolymDegrad Stab (2008), 93, 818–826.
- [19] Wang X., Wu L., Li J., *A study on the performance of intumescent flame-retarded polypropylene with nano-ZrO<sub>2</sub>*, J Fire Sci (2011), 29, 227–242.
- [20] Wang Y., Zhang S., Wu X., Lu Ch., Cai Y., Ma L., Shi G., Yang L., *Effect of montmorillonite on the flame-resistant and mechanical properties of intumescent flame-retardant poly(butylene succinate) composites*, J ThermAnalysCalorim (2017), 128, 1417–1427.