

Monika Borucka
Kamila Mizera

**SUBSTANCJE NIEBEZPIECZNE
EMITOWANE PODCZAS ROZKŁADU
TERMICZNEGO I SPALANIA
CHEMOUTWARDZALNYCH
TWORZYW SZTUCZNYCH**

Monika Borucka, Kamila Mizera

**Substancje niebezpieczne
emitowane podczas
rozkładu termicznego i spalania
chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych**

Warszawa 2022

CIOP  PIB

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.*

Koordinator Programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorki: dr inż. Monika Borucka, dr inż. Kamila Mizera
Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Opracowanie redakcyjne: Kamil Jach
Projekt okładki: Anna Antoniszewska
Opracowanie graficzne: Anna Borkowska

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Warszawa 2022

CIOP  PIB

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa
tel. (22) 623 36 98, www.ciop.pl

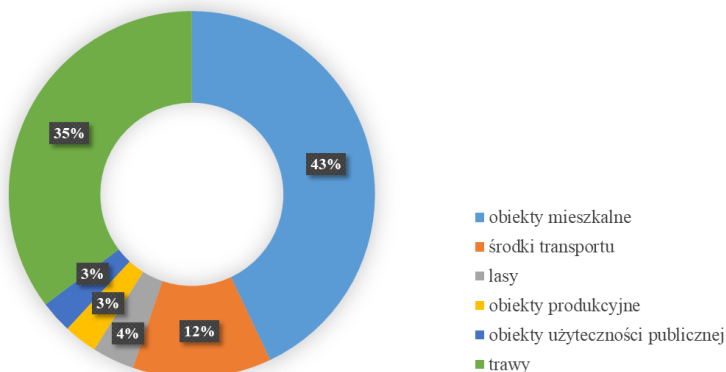
Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Chemoutwardzalne tworzywa sztuczne	8
2.1. Żywice epoksydowe	9
2.2. Żywice poliestrowe.....	9
2.3. Pianki poliizocyjanurowe	10
3. Spalanie tworzyw sztucznych	11
4. Substancje niebezpieczne emitowane podczas spalania tworzyw sztucznych	13
4.1. Produkty rozkładu i spalania żywic epoksydowych.....	14
4.2. Produkty rozkładu i spalania żywic poliestrowych	18
4.3. Produkty rozkładu i spalania pianek poliizocyjanurowych i poliuretanowch.....	21
5. Kryteria oceny szkodliwości substancji emitowanych podczas spalania tworzyw sztucznych	24
6. Podsumowanie	33
7. Bibliografia	33

1. Wprowadzenie

Z powodu pożarów rocznie na świecie życie traci ok. 80 tys. ludzi. Szacuje się, że w pożarach budynków i środków transportu ponosi śmierć ok. 95% ofiar wszystkich pożarów [1]. W 2021 r. w Polsce miało miejsce 106 465 pożarów z czego najwięcej w obiektach mieszkalnych (rys. 1) [2]. Do czynników zagrożenia pożarowego zalicza się wysoką temperaturę, dym i emisję toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów, a także niedobór tlenu. Badania wskazują, że najczęstszą przyczyną śmierci lub uszczerbku na zdrowiu podczas pożaru jest dym, gdyż utrudnia on oddychanie, zaś zawarte w nim toksyczne gazy działają dusząco lub drażniąco na organizm [1]. Szacuje się, że powszechne stosowanie w gospodarstwach domowych tworzyw polimerowych, charakteryzujących się małą stabilnością termiczną i niewielką ognioodpornością oraz znaczną dymotwórczością, doprowadziło na przestrzeni 30 lat (1977–2007) do skrócenia czasu ewakuacji z pomieszczeń mieszkalnych z 17 do nawet 3 minut [2, 3].

Liczba pożarów 2021 r.



Rys. 1. Statystyka liczby pożarów w Polsce w 2021 r., łącznie w wyniku pożarów życie straciło 516 osób a 2 444 odniosły obrażenia [2]

Ilość i skład chemiczny produktów rozkładu termicznego i spalania tworzących się podczas spalania materiałów w warunkach pożarowych jest pochodną nie tylko właściwości fizycznych i chemicznych danego materiału, ale także innych czynników pozamateriałowych, do których można zaliczyć przede wszystkim warunki, w jakich przebiega pożar (rodzaj spalania, wentylacja, geometria pomieszczenia). Zmienna dynamika rozwoju (fazy pożaru), efekty wzajemnego oddziaływania produktów spalania (synergizmu, sumujące) to kolejne czynniki, które wpływają na skład i ilość gazów pożarowych [4].

Istotnym czynnikiem wpływającym na emisję dymu i toksycznych produktów spalania jest również proces ogniouodporniania tworzyw, który polega na dodaniu do tworzyw sztucznych środków opóźniających palenie (antypirenów) [5]. Dzięki nim może dochodzić do spowolnienia procesu zapłonu, a przez to do rozkładu bezpłomieniowego lub niecałkowitego spalania materiału, którym towarzyszy wzrost dymotwórczości i toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów. Poza tym same środki opóźniające palenie, w zależności od swojej budowy, mogą własnymi produktami pirolizy spowodować dodatkowy wzrost dymotwórczości i toksyczności materiałów. Nie wszystkie środki opóźniające palność działają jednak w ten sposób. Niektóre z nich opóźniają początek rozkładu termicznego i spalania polimeru lub zmniejszają szybkość pirolizy, a tym samym obniżają intensywność emisji dymu. To działanie ma istotne pozytywne znaczenie w rzeczywistych pożarach [6].

Toksyczność środowiska pożarowego jest więc jednym z najważniejszych aspektów, który wymaga analizy i oceny. Niestety pomimo dostępności wielu metod badawczych, nie zawsze wyniki badań są wykorzystywane do oceny toksycznego zagrożenia pożarowego w wystarczającym stopniu. Dodatkowo inne kryteria oceny toksyczności obowiązują w okrętownictwie, kolejnictwie oraz w budownictwie lądowym. Dotychczas w Unii Europejskiej nie udało się

wypracować jednej powszechnej metody badawczej do analizy składu chemicznego i ilości tworzących się produktów w trakcie pożaru [7, 8].

Niezależnie od przyjętej strategii w zakresie bezpieczeństwa pożarowego analiza toksyczności środowiska pożarowego powinna zacząć się od analizy składu chemicznego i ilości tworzących się produktów rozkładu termicznego i spalania. Nastręcza ona wiele problemów, gdyż w warunkach pożarowych tworzą się niejednokrotnie setki produktów toksycznych pod względem jakościowym i ilościowym. Identyfikacja i oszacowanie ilości wszystkich produktów powstałych podczas spalania nie są praktycznie wykonalne, dlatego też w Polsce i na świecie przyjęto szacowanie toksyczności z uwzględnieniem wybranych związków chemicznych. Do najważniejszych podlegających ocenie należą: CO, CO₂, HCN, NO_x, SO_x, HCl, HBr, HF, formaldehyd oraz akroleina. W niektórych źródłach wskazuje się na dodatkowe związki chemiczne, do których można zaliczyć: aldehydy, akrylonitryl, amoniak, tlenki fosforu, siarkowodór, disiarczek węgla, kwas mrówkowy, fenol, benzen, toluen oraz styren. Produkty toksyczne, powstające podczas pożaru, można sklasyfikować według fizjologicznych efektów (PN EN 60695-7-1:2010), jako gazy duszące i drażniące – co ukazano w tabeli 1 [4, 9, 10].

Tabela 1. Gazy drażniące i duszące emitowane podczas pożaru

Rodzaj toksycznych produktów rozkładu i spalania	Produkt spalania	Symbol
Duszące	Ditlenek węgla	CO ₂
	Tlenek węgla	CO
	Cyjanowodór	HCN
Drażniące	Fluorowodór	HF
	Chlorowodór	HCl
	Bromowodór	HBr
	Tlenki azotu	NO _x
	Ditlenek siarki	SO ₂
	Formaldehyd	HCOH
	Akroleina	C ₃ H ₄ O

2. Chemoutwardzalne tworzywa sztuczne

Tworzywa sztuczne to niezwykle wszechstronne materiały, dzięki czemu możliwości ich zastosowania są praktycznie nieograniczone. Dzięki nim możliwe jest wykonywanie lżejszych konstrukcji, eliminacja zabezpieczeń antykorozyjnych i malowania oraz zmniejszenie pracochłonności, co w ostatecznym rozrachunku przekłada się na niższe koszty. Tworzywa te występują pod wieloma postaciami, łatwo można im nadać zróżnicowany i pożądany kształt, a także łączyć z innymi materiałami. Tworzywa sztuczne są zazwyczaj dzielone na tworzywa termoplastyczne – które mogą zostać ponownie przetworzone na nowe produkty po ich pierwszym użyciu – oraz na termoutwardzalne, które można stopić i nadać im kształt tylko raz [11]. Inne klasyfikacje mogą być dokonane na podstawie struktury chemicznej tworzyw sztucznych, ich właściwości fizycznych lub procesu chemicznego wymaganego do ich wytworzenia.

Tworzywa sztuczne są lekkie, uniwersalne i zwykle tanie. Można je wytwarzać z surowców kopalnych lub niekopalnych. Wybrane tworzywa kopalne, jak i niekopalne mogą ulegać biodegradacji. Wyjątkowa wszechstronność tworzyw sztucznych sprawia, że stosuje się je coraz częściej w produkcji opakowań, budownictwie i konstrukcjach, transporcie, przemyśle elektrycznym i elektronicznym, rolnictwie, medycynie czy sporcie.

Chemoutwardzalne tworzywa sztuczne to polimery tworzące strukturę usieciowaną pod wpływem czynników chemicznych. Ulegają one utwardzeniu już w temperaturze pokojowej, pod wpływem działania specjalnych substancji. Reakcja ta przebiega z relatywnie dużą prędkością i w wysokich temperaturach. Jednymi z najczęściej stosowanych w budownictwie i transporcie tworzywami chemoutwardzalnymi są żywice epoksydowe, żywice poliestrowe i pianki poliizocyjanurowe.

2.1. Żywice epoksydowe

Żywica epoksydowa (EP) jest szeroko stosowanym w budownictwie, transporcie i energetyce materiałem polimerowym. Zapotrzebowanie na tego rodzaju tworzywo w Polsce wynosi około 40 tys. ton rocznie. Żywice epoksydowe stosowane są głównie do produkcji farb proszkowych i lakierów, na które przypada ok. 50% ich zużycia, 20% kierowane jest do budownictwa (masy posadzkowe, kity, szpachlówki, spoiwa powłok ochronnych, wykładziny ścienne), 10% zużywane jest przy produkcji kompozytów (materiały dla lotnictwa i elektrowni wiatrowych), a kolejne 10% do wytwarzania izolatorów elektrycznych. Wynika to z ich doskonałych właściwości mechanicznych i elektrycznych, wysokiej siły przyczepności, niskiego skurczu podczas utwardzania, a także dobrej odporności na ciepło, chemikalia i korozję [12, 13]. Niestety wysoka łatwopalność jest ogólną wadą EP i ogranicza jej zastosowania. Dlatego coraz większą uwagę zwraca się na wyposażenie EP w wymagane środki zmniejszające palność (FR) i analizę toksyczności uwalnianych gazów podczas jej rozkładu termicznego i spalania.

2.2. Żywice poliestrowe

Nienasycone żywice poliestrowe (UP) są szeroko stosowanymi żywicami termoutwardzalnymi, wykorzystywanymi np. w transporcie, budownictwie, sprzęcie chemicznym czy instalacjach elektrycznych. Zainteresowanie materiałami UP jest efektem ich takich atrakcyjnych właściwości, jak: wysokie właściwości mechaniczne, odporność na rozpuszczalniki, dobre właściwości dielektryczne oraz niski koszt [14-16]. Poza tym, UP są również szeroko stosowane jako kleje i powłoki do wysokiej klasy mebli i instrumentów muzycznych ze względu na wysoki połysk. Jednak pomimo wyżej wymienionych zalet żywice poliestrowe, podobnie jak żywice epoksydowe, są łatwopalne. Niecałkowicie

spalanie substancji lotnych wydzielających się z pirolizowanego materiału UP podczas początkowych etapów rozwijającego się pożaru, może prowadzić do powstania tlenku węgla (CO). Natomiast w zależności od dostępności tlenu w podwyższonych temperaturach wytwarzany jest również ditlenek węgla (CO₂) [17]. Niestety, ze względu na swój własny skład chemiczny i strukturę molekularną, typowe nienasycone żywice poliestrowe są wysoce łatwopalne, a podczas spalania wytwarzają duże ilości dymu i toksycznych gazów. Żywice poliestrowe są prepolimerowymi mieszaninami nienasyconych łańcuchów poliestrowych i styrenu, przy czym ten ostatni służy zarówno jako rozcieńczalnik, jak i środek sieciujący podczas późniejszego procesu polimeryzacji rodnikowej. Zawartość styrenu w żywicach poliestrowych stanowi ok. 35–40% [18].

2.3. Pianki poliizocyjanurowe

Sztywne pianki poliuretanowe (PUR) są szeroko stosowane w izolacji, podłogach i dachach w zrównoważonych projektach budowlanych i infrastrukturalnych w celu obniżenia kosztów energii [19], a także w krytycznych miejscach, takich jak okręty wojenne, pojazdy wojskowe i samoloty itp. [20]. Jednak ze względu na dużą palność tych materiałów [21], nastąpił wzrost zainteresowania pianami poliizocyjanurowymi (PIR). Powszechnie wiadomo, że piany PIR wykazują wyższą stabilność termiczną i lepszą odporność na ogień niż poliuretany, ze względu na obecność (oprócz uretanów) stabilnych termicznie grup, tj. izocyjanuranów [22, 23]. Pianka PIR jest wytwarzana w reakcji polioli z nadmiarem poliizocyjanianów ($NCO/OH > 1$) w obecności katalizatorów trimeryzacji w celu promowania tworzenia pierścieni izocyjanianowych [24]. Właściwości pianek PIR zależą głównie od struktury polioli, izocyjanianu i stosunku molowego NCO/OH [25]. Głównym składnikiem w produkcji pianek PIR, jak i pianek poliuretanowych, jest izocyjanian. Izocyjaniany to rodzina wysoce

reaktywnych, aromatycznych i alifatycznych związków o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej. Charakteryzują się one obecnością grupy funkcyjnej (-N=C=O). Większość dostępnych na rynku izocyjanianów zawiera jedną grupę izocyjanianową (monoizocyjaniany) lub dwie grupy grupy izocyjaniano-we (diizocyjaniany), przyłączone do ugrupowania alifatycznego lub aromatycznego [26]. Wdychanie izocyjanianów jest główną drogą narażenia człowieka i może powodować uczulenie dróg oddechowych [27]. Istnieją również dowody, że kontakt skórny z izocyjanianem może powodować alergiczne zapalenie pęcherzyków płucnych [28].

Wysoka reaktywność izocyjanianów jest odzwierciedlona w ich toksyczności, ponieważ narażenie na izocyjaniany jest jedną z najczęstszych przyczyn choroby astmatycznej w krajach rozwiniętych [29]. Ponadto już niskie stężenia izocyjanianów w powietrzu są bardzo toksyczne, dlatego produkcja izocyjanianów i produktów zawierających izocyjaniany jest ściśle regulowana z punktu widzenia bezpieczeństwa i higieny pracy [30], szczególnie w przypadku wszelkich pianek poliuretanowych.

3. Spalanie tworzyw sztucznych

Zmienna dynamika rozwoju (fazy pożaru), efekty wzajemnego oddziaływania produktów spalania (synergizmu, sumujące) to czynniki, które wpływają na skład i ilość gazów pożarowych. Przykładowo podczas spalania pianki poliuretanowej w temperaturze 400°C w produktach spalania przeważają izocyjaniany i nityle. W wyższej temperaturze dominującym produktem jest HCN. W jeszcze wyższej temperaturze przeważają tlenki azotu. Podczas całkowitego spalania tworzyw sztucznych zawierających jedynie C, H i O powstaje tylko CO₂ i woda. Niecałkowite spalanie tej samej grupy materiałów diametralnie

zmienia skład gazów pożarowych. Wtedy przewagę zyskują: CO, węglowodory, aldehydy i cząstki stałe [31]. Powyższy przykład dowodzi, że temperatura i stężenie tlenu istotnie determinują skład produktów rozkładu termicznego. Od chwili zainicjowania pożar może przebiegać w różny sposób uzależniony od warunków środowiskowych, a także od fizycznego rozmieszczenia materiałów palnych.

Dzięki klasyfikacji faz pożaru (rysunek 2, tabela 2) można wybrać odpowiednie warunki do stosowania w próbach w skali laboratoryjnej w celu uzyskania możliwie najlepszej zbieżności z pożarami w pełnej skali. W trakcie pożaru dochodzi do wielu złożonych i wzajemnie powiązanych zjawisk fizycznych i chemicznych. Powoduje to znaczną trudność w symulowaniu wszystkich aspektów pożaru w aparaturze o skali laboratoryjnej. Prawdliwość modelu pożaru jest jednym z najtrudniejszych problemów technicznych związanych ze wszystkimi badaniami pożarowymi, m.in. w odniesieniu do szacowania toksyczności środowiska pożarowego [4].



Rys. 2. Krzywa rozwoju pożaru w pomieszczeniu

Tabela 2. Ogólna klasyfikacja pożaru (opracowanie na podstawie PN-EN 60695-7-1:2007) [4]

Faza pożaru		Zawartość tlenu [%]	CO/CO ₂	Temperatura [°C]	Natężenie promieniowania [kW m ⁻²]
Rozkład bezpłomienny					
Faza 1	Tlenie (samopodtrzymujące)	21	nie dotyczy	< 100	nie dotyczy
	Bezpłomienny utleniający	5 – 10	nie dotyczy	< 500	< 25
	Bezpłomienny (pirolityczny)	< 5	nie dotyczy	< 1000	nie dotyczy
Faza 2	Pożar rozwijający się (pałący się płomieniem)	10 – 15	100/200	400 – 600	20 – 40
Pożar całkowicie rozwinięty (pałący się płomieniem)					
Faza 3	Względnie małe przewietrzenie	1 – 5	< 10	600 – 900	40 – 70
	Względnie duże przewietrzenie	5 – 10	< 100	600 – 1200	50 – 150

4. Substancje niebezpieczne emitowane podczas spalania tworzyw sztucznych

Spalanie tworzyw sztucznych to proces obejmujący szereg przemian fizycznych i chemicznych, w czasie których powstaje mieszanina substancji chemicznych o złożonym składzie. W warunkach pożaru tworzyw sztucznych mogą powstawać zarówno produkty rozkładu termoutleniającego, jak i pełnego lub niepełnego spalania. Produkty w postaci par, gazów, dymów i emulsji, oddalając się od epicentrum pożaru, napotykać na coraz niższe temperatury i warunki wilgotnościowe, co sprzyja przebiegowi reakcji syntezy, wymiany, hydrolizy itp. W tabeli 3 przedstawiono produkty rozkładu termicznego i spalania, które mogą wydzielać się z wybranych materiałów stosowanych jako elementy wyposażenia wewnątrz [6].

Tabela 3. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych materiałów [6]

Materiał	Produkty spalania i rozkładu	
	rozkład	spalanie
Drewnopochodne	węglowodory aromatyczne	CO, CO ₂ , NO ₂ , SO ₂
Polietylen	etylen, mieszane węglowodory	CO, CO ₂ , NO ₂
Polichlorek winylu	HCl, węglowodory aromatyczne, chlorek winylu (monomer)	HCl, Cl ₂ , CO, CO ₂ , NO ₂
Polistyren	monomery, dimery, trymery styrenu	CO, CO ₂ , NO ₂
Poliamid	cyjanowodór	HCN, CO, CO ₂
Poliuretany	dwuizocjanki, cyjanowodór	CO, CO ₂ , HCN, NO ₂

4.1. Produkty rozkładu i spalania żywic epoksydowych

Podczas degradacji żywic epoksydowych, które uzyskano na bazie epichlorohydryny i difenylopropanu zachodzącej już w stosunkowo niskich temperaturach (200-250 °C) wydzielą się niewielka ilość gazu. Podczas rozkładu zachodzącego w wyższych temperaturach zarówno szybkość tworzenia, jak i ilość produktów gazowych gwałtownie wzrasta, zaś ciecz, która odparowuje, ma kolor żółtawo-brązowy. Ilość nietopliwej i nierozpuszczalnej pozostałości jest redukowana wraz ze wzrostem temperatury. Ogólnie w mieszaninie gazów i dymów emitowanych podczas rozkładu tego typu żywicy, oprócz tlenków węgla obecne są cząsteczki węglowodorów oraz aldehydy [32].

W tabeli 4 zamieszczono produkty wykryte w gazach i dymach emitowanych podczas termicznego rozkładu i spalania wybranych żywic epoksydowych.

Tabela 4. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych żywic epoksydowych

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Literatura
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
Żywice epoksydowe na bazie epichlorohydryny i difenylolopropanu	CO ₂ , CO	metan, propylen, aldehydy	32
Żywica epoksydowa utwardzona utwardzana polietylenopoliaminą (PEPA)	CO,	metan, etan, etylen, propan, propylen	33
Żywica EPON 825 zawierająca DMMP i TPP	CO, CO ₂	olefiny, fenole,	34
Bisfenol A	CO, CO ₂	fenol, <i>p</i> -izopropylfenol, <i>p</i> -benzochinon, hydrochinon	35
Żywica epoksydowa (EP) zawierająca metaloorganiczny związek oparty na strukturze zawierającej fosfor (P-MOF)	CO, CO ₂	związki nitrylowe, związki fosforu, związki zawierające azot	36
Żywica epoksydowa modyfikowana napełniaczami roślinnymi	CO, CO ₂	wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, fenol, 2-metylofenol, 3-metylofenol, izopropenylofenol	37
Bisfenol A ze środkiem zmniejszającym palność na bazie fosfafenantrenu (PBO)	NH ₃	2-hydrazynoetanol, anilina, indol, 3-metyloindol, 2-fenylfenol, 9-fluorenometanol, benzydyna, oleanitryl, 10-tlenek 9,10-dihydro-9-oksa-10-fosfapenantrenu (DOPO), cyklohekanokarboksamid, 6-metylo-5-metyleno-2-heptanon, oleamid	38

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Literatura
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
Bisfelon A z melaminą, nanocząsteczkami krzemu oraz środkiem zmniejszającym palność na bazie fosforu	–	bisfenol A, 4,4 - (cyklopropano-1,1-diylo)difenol, 4-izopropylfenol, 4-izopropenylofenol, fenol, benzofuran	39
Bisphenol A (BPA) bisphenol F (BPF)	CO ₂	chlorek metylu, trimetyloamina, <i>p</i> -krezol, <i>o</i> -krezol, fenol, <i>p</i> -etylofenol, <i>p</i> -izopropylfenol, <i>p</i> -izopropenylofenol, <i>p</i> -hydroksy-2,2-difenylopropan, <i>p</i> -hydroksy-3-metylo-2,2-difenylopropan, 2-(4-hydroksyfenylo)-2-(4'-metooksyfenylo)propan, 2-(4-hydroksy-3-metylofenylo)-2-(4'-hydroksyfenylo)propan, 2-(benzofur-5-yl)-2-(<i>p</i> -hydroksyfenylo)propan, ksanten, <i>o,o</i> -bisfenol F, <i>o,p</i> -bisfenol F, <i>p,p</i> -bisfenol F, 4-(2-(3-etylofenylo)propan-2-ylo)fenol	40
Bromowane żywice epoksydowe (BER)	–	bromek metylu, akroleina, aceton, propen-1-ol, fenol, bromopropen, (metyloetylo) fenol, bromoaceton, bezwodnik ftalowy, 2-bromofenol, izopropenylofenylo eter glicydowy, bisfenol A, 2,6-dibromofenol, dibromo(etylo)fenol, tribromobisfenol A	41
Żywice epoksydowe	CO, CO ₂ , HCN, HCl	metan, etan, heksan, formaldehyd	nieopublikowana praca własna

M. Celiński i M. Sankowska [35] zbadali palność i wybuchowość głównego związku żywicy epoksydowej, którym jest bisfenol A. Niebezpieczne substancje powstające podczas rozkładu termicznego identyfikowali za pomocą analizatora termicznego połączonego z spektrofotometrem w podczerwieni (FT-IR). Ponadto autorzy zastosowali piec rurowy (tzw. piec Pursera) i chromatografię gazową ze spektrometrią masową do identyfikacji szerszej grupy substancji gazowych powstających podczas spalania bisfenolu A. Jednoetapowy rozkład termiczny bisfenolu A charakteryzował się wytwarzaniem dużych ilości gazów. Wśród pojawiających się niebezpiecznych substancji zidentyfikowano duże ilości fenolu i *p*-izopropylofenolu. W zakresie temperatur powyżej 500 °C wykrywano również pewne ilości *p*-benzochinonu i hydrochinonu.

Produkty termicznego rozkładu bisfenolu A i bisfenolu F zostały również zbadane przez D.B. Dwyer i wsp. [40]. Autorzy oprócz par samego bisfenolu w emitowanych gazach wykryli wiele różnego rodzaju fenoli.

Z kolei Y. Hou i wsp. [36] zbadali uwalnianie toksycznych gazów (CO i oparów organicznych) podczas rozkładu żywicy epoksydowej zawierającej metaloorganiczny związek oparty na strukturze zawierającej fosfor (P-MOF). Na podstawie badań przeprowadzonych z zastosowaniem kalorymetru stożkowego i pieca Pursera zaobserwowano zmniejszenie całkowitej produkcji dymu i całkowitej wydajności CO odpowiednio o 15% i 52% w stosunku do żywicy nie zawierającej P-MOF.

K. Sałasińska i wsp. [37] wykorzystali piec Pursera i chromatograf gazowy ze spektrometrem masowym do identyfikacji produktów lotnych emitowanych podczas spalania kompozytów epoksydowych modyfikowanych łupinami orzechów (WS i HS) i łuskami słonecznika (SH). Zaobserwowali występowanie w dużych ilościach wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych i związki fenolowe (takie, jak: fenol, 2-metylofenol, 3-metylofenol

i izopropenylofenol). Jednocześnie dodanie HS i SH zmniejszyło ilość i rodzaje wydzielanych produktów, zwłaszcza fenoli, które są wysoce toksycznymi substancjami niebezpiecznymi.

Badania naukowe wskazują, że w mieszaninach gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu i spalania żywic epoksydowych oprócz tlenków węgla i produktów rozkładu samych żywic obecne są również substancje chemiczne powstające w wyniku rozkładu dodatków dodawanych do żywic, w tym zwłaszcza substancji opóźniających palenie. Podczas gdy do żywicy dodawany jest środek zmniejszającym palność na bazie fosforu w emitowanych gazach i dymach obecne są również tlenki fosforu oraz związki fosforoorganiczne [39]. Analogiczna sytuacja ma miejsce w przypadku dodatku związków zawierających chlor i brom [40, 41].

4.2. Produkty rozkładu i spalania żywic poliestrowych

Niecałkowite spalanie substancji lotnych wydzielających się z pirolizowanego materiału żywic poliestrowych (UP) podczas początkowych etapów rozwijającego się pożaru, może prowadzić do powstania tlenku węgla. W zależności od dostępności tlenu (O_2) w podwyższonych temperaturach wytwarzany jest również ditlenek węgla (CO_2) [44]. Niestety, ze względu na swój własny skład chemiczny i strukturę molekularną, typowe nienasycone żywice poliestrowe są wysoce łatwopalne, a podczas spalania wytwarzają duże ilości dymu i toksycznych gazów (tabela 5).

Podczas termicznego rozkładu i spalania żywic poliestrowych oprócz tlenków węgla i azotu powstawać mogą również cyjanowodór i chlorowodór. Dodatkowo rozkład materiałów skutkuje emisją bardzo dużej liczby różnych produktów takich jak: styren, benzen, toluen, etylobenzen, benzaldehid, acetofenon,

kwas benzoesowy, bezwodnik ftalowy oraz kwas ftalowy. W emitowanych gazach obecne są też pary bardziej złożonych związków chemicznych m.in.: ftalan dimetylu, 1,2 difenyl-cyklopropan oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne.

E. Kandare i wsp. [44] zbadali termiczną degradację żywic UP o zmniejszonej palności zawierających polifosforan amonu (APP), nanoglinkę Cloisite 25A i środki tłumiące dym na bazie cynku. Eksperymenty z szybką pirolizą przeprowadzono w 700 °C w statycznym powietrzu, a gazowe produkty rozkładu identyfikowano za pomocą GC-MS. Spośród zidentyfikowanych produktów zaobserwowali wydzielanie styrenu, powstającego w wyniku rozrywania β polistyrenu. Środki tłumiące dym: cynian cynku (ZS), hydroksystanian cynku (ZHS) i boran cynku (ZB) w połączeniu z APP wykazały mieszany wpływ na dystrybucję produktów pirolizy. Produkcja bezwodnika ftalowego znacznie wzrosła wraz z dodatkiem ZHS, natomiast styrenu zmalała.

Tabela 5. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych żywic poliestrowych

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Skład tworzywa
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
Żywice poliestrowe zawierające dodatek substancji zmniejszających palność	CO, CO ₂ , NO _x	benzen, styren, naftalen, kwas benzoesowy, kwas 1,2-benzenodikarboksylowy, 1,2-benzenodikarbonitryl, bifenyl, ftalan dimetylu, 3-metylo-1,1-bifenyl, dibenzyl, 1,1'-(1-metylo-1,2-etanodiylo)bis-benzen, N-alliloftalimid, ester 3-fenyl-2-propenowy kwasu 2-propenowego, fluoren, 4-etylo-1,1-bifenyl, 1,1'-(1,3-propanodiylo)bis-benzen, 1,2,3,4-tetrahydro-1-fenylnaftalen	42

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Skład tworzywa
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
Żywica o obniżonej emisji styrenu na bazie kwasu ortoftalowego oraz żywica na bazie kwasu izoftalowego	CO ₂	bezwodnik maleinowy, styren, 2-fenylooksetan, 2,2'-oksybis etanol, bezwodnik bursztynowy, kwas 2-etyloheksanowy, kwas benzoesowy, bezwodnik ftalowy, naftalen, kwas ftalowy, butylowany hydroksytoluen, 1,1'-(1,3-propanodiyli) bisbenzen, benzaldehyd, acetofenon	43
Żywica poliestrowa zawierająca polifosforan amonu (APP), nanoglinkę i związki cynku	CO, CO ₂	propanal, pentanal, benzen, toluen, etylobenzen, 1,2-dimetylobenzen, styren, benzaldehyd, 2-fenylooksytan, 2-propenylobenzen, 3-butanylobenzen, propylobenzen, acetofenon, kwas benzoesowy, 2-fenylopropanal, etanon-2-formyloksy-1-fenyl, bezwodnik ftalowy, 2-metylohydrazyna, ftalan dimetylu, ftalimid, ester fenylowy kwasu benzoesowego, kwas 2-propenowy, ester 3-fenyl-2-propenyloxy kwasu 3-fenyl-(E)-2-propenowego, 1,1-(1,3-propanodiyli) bisbenzen, 1,2-difenyl-cyklopropan	44
Politereftalan etylenu (PET), polipropylen (PP) i polistyren (PS)		acetaldehyd, etanol, aceton, 2-propanon, kwas mrówkowy, 1-hydroksy-2-butanon, cyklopentanon, pirydyna, butanon, benzaldehyd, fenol, butyrolakton, acetofenon, kwas benzoesowy	45
Żywica poliestrowa	CO, CO ₂	2,3-butanodion, kwas fenylpropionowy, benzaldehyd	46
Żywice poliestrowe	CO, CO ₂ , NO ₂ , HCN, HCl	metan, etan, etylen, propan, heksan, formaldehyd	nieopublikowana praca własna

4.3. Produkty rozkładu i spalania pianek poliizocyjanurowych i poliuretanowych

L. Bengtstrom i wsp. [49] wykazali, że izocyjaniany znajdują się w dymie wydobywającym się podczas pożaru elastycznych i sztywnych pianek poliuretanowych oraz pianek PIR wykorzystywanych do izolacji w budynkach. Izocyjaniany są czynnikami uczulającymi drogi oddechowe, które mogą powodować ataki astmy. Wywołują również drażniące i alergiczne formy kontaktowego zapalenia skóry (wysypki, swędzenie, obrzęk ekstremum) oraz rzadziej nadwrażliwe zapalenie płuc. Powszechnym produktem rozkładu izocyjanianów jest izocyjanian metylu (MIC), który powoduje również obrzęk płuc i trudności w oddychaniu.

A.A. Stec i T.R. Hull [1] zbadali toksyczność uwalnianych gazów spalając takie tworzywa sztuczne, jak: styropian (EPS), pianka fenolowa (PHF), pianka poliuretanowa (PUR) i pianka poliizocyjanurowa (PIR), podczas różnych warunków pożarowych. Produkty spalania były określane przy użyciu wysokosprawnej chromatografii jonowej (HPIC) i technik spektrofotometrycznych zgodnie z normą ISO 19701. Autorzy stwierdzili różnice w toksyczności gazów wynikające z różnych etapów rozwoju pożaru. Zaobserwowali niższe wydajności CO w warunkach dobrze wentylowanych. Natomiast w przypadku rozkładu materiałów PUR i PIR, toksyczny cyjanowodór, występował w mniejszym stężeniu nawet wtedy, gdy pomiary prowadzono w warunkach dobrze wentylowanych. Wyrażając wydajności te w kategoriach toksyczności pożarowej (od najwyższej) w warunkach wentylowanych i niewentylowanych kolejność jest podobna: PIR > PUR > PHF > EPS (niewentylowane) i PIR > PUR > EPS > PHF (wentylowany).

Z kolei S.T. McKenna wraz ze wsp. po tragedii w 2017 roku Wieży Grenfell przetestowali szereg metod mikro- i laboratoryjnych, aby zrozumieć zachowanie się ognia różnych rodzajów produktów elewacyjnych, w tym stosowanych

w Wieży takich jak: pianki fenolowe, pianki poliizocyjanurowe czy wełnę mineralną [47]. Toksyczność dymu materiałów izolacyjnych została określona przy użyciu pieca rurowego w stanie ustalonym (SSTF), zgodnie z ISO TS 19700 [52] w warunkach opisanych w ISO 19706 [53]. Ilość toksycznych gazów została obliczona ze współczynnika równoważności odpowiedniego dla konkretnego etapu pożaru. W porównaniu z najmniej palnymi produktami izolacyjnymi pianka PIR wykazywała 16-krotnie wyższy parametry opisujący maksymalną szybkość wydzielania ciepła (pHRR) i 35-krotnie większą całkowitą ilość wydzielonego ciepła (THR), podczas gdy pianka fenolowa wykazała 9-krotnie wyższe pHRR i 48-krotnie wyższe THR. Dym z PIR był 15 razy, a fenole 5 razy bardziej toksyczne niż z izolacji z wełny mineralnej. 1 kg płonącej izolacji PIR wystarcza do wypełnienia pomieszczenia o pojemności 50 m³ obojętniającym i toksycznym gazem, prowadząc do śmierci. Wyższa toksyczność PIR wynika z obecności azotu w polimerze, który tworzy spalanie HCN, szczególnie przy wystawieniu na działanie promieniowania UV.

W pracach prowadzonych w CIOP-PIB przebadano cztery komercyjnie dostępne elastyczne pianki poliuretanowe, w tym jedną trudnopalną. W emitowanych gazach i dymach wykryto szereg substancji duszących i drażniących, tabela 6. Podczas badania trudnopalnej pianki, gdy spalanie zachodziło w warunkach odzwierciedlających fazę 2 pożaru oraz fazy 3a i 3b w emitowanych gazach obecne były znaczne ilości chlorowodoru. Badania przeprowadzone z zastosowaniem chromatografu gazowego ze spektrofotometrem mas pozwoliły na zidentyfikowanie szeregu toksycznych substancji obecnych w mieszaninie emitowanych gazów. W przypadku wszystkich badanych materiałów, we wszystkich przebadanych warunkach pożarowych w gazach obecne były pary 2,4-diisocyjano-metylenodifenyłu (TDI). Dodatkowo w przypadku produktów emitowanych podczas rozkładu termicznego trudnopalnej pianki wykryto fosforan 1-chloro-2-propyłu (TCPP) – powszech-

nie stosowany środek opóźniający palność. Gdy rozkład przebiegał w wyższych temperaturach produkt ten ulegał rozkładowi do chlorowodoru.

Tabela 6. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych pianek poliizocyjanurowych i poliuretanowych

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Skład tworzywa
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
PIR PUR	CO, HCN, HCl, NO ₂		47
substraty tworzyw PUR: izocyjanian poliol oraz surfaktant	CO ₂ , CO	etan, formaldehyd, propan, alkohol etylowy, aldehid octowy, mrówczan metylu, benzen, toluen, aldehid proponiowy, N-(N-propylo)acetamid	48
PIR PUR	CO, CO ₂ , HCN	izocyjaniany poliole (żółte dymy) organo-nitryle diizocyjanian tolilenu alkilowane benzeny i alkohole alifatyczne	49
Komercyjna uniepalniona pianka poluretanowa		chlorowane związki fosforoorganiczne anilina, benzonitryl 2-metoksy-4-winylofenol, podstawione fenole, styren	50
Elastyczne PUR	CO, CO ₂ , HCN, NO _x	metan, etylen, acetylene, etan, propylen, etanol, acetaldehyd, propanol, 2,4-diisocyjano- metylenodifenylu, propanonitryl, dicyjanobenzen, styren, benzonitryl, propanoni- tryl, metylopirydyna, inden	51

Skład tworzywa	Produktu rozkładu/ spalania		Skład tworzywa
	Gazy duszące i drażniące	Pozostałe produkty rozkładu	
Komersyjne elastyczne PUR (w tym pianka trudnopalna)	CO, CO ₂ , HCN, NO ₂ , CHOH, HCl	formaldehyd, benzen, toluen, styren, etylobenzen, acetofenon, akrylonitryl, kwas octowy, benzaldehyd, izocyjanian fenylu, benzonitryl, fenol, izocyjanian 4-metylofenylu, 2,4-diisocyjano- metylenodifenylu (TDI), chinolina, bifenyl, naftalen, 1-izocyjanonaftalen, fosforan 1-chloro-2-propylu (TCPP)	nieopublikowana praca własna

5. Kryteria oceny szkodliwości substancji emitowanych podczas spalania tworzyw sztucznych

W planach ratowniczych Państwowej Straży Pożarnej znajdują się informacje, że za granicę strefy bezpiecznej w warunkach akcji ratowniczej dla substancji chemicznych przyjmuje się najczęściej wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia – NDS [54-56].

Wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń chemicznych i pyłowych oraz natężeń fizycznych czynników szkodliwych dla zdrowia określa 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) z późniejszymi zmianami (Dz.U. 2020 poz. 61 i Dz.U. 2021 poz. 325).

W myśl ww. rozporządzenia przez najwyższe dopuszczalne stężenie (**NDS**) należy rozumieć wartość średnią ważoną stężenia, którego oddziaływanie na pracownika w ciągu 8-godzinnego dobowego i przeciętnego tygodniowego wymiaru czasu pracy, przez okres jego aktywności zawodowej nie powinno spowodować ujemnych zmian w jego stanie zdrowia oraz w stanie zdrowia jego przyszłych pokoleń.

Najwyższe dopuszczalne stężenie chwilowe (**NDSch**) to wartość średnia stężenia, które nie powinno spowodować ujemnych zmian w stanie zdrowia pracownika, jeżeli występuje w środowisku pracy nie dłużej niż 15 minut i nie częściej niż 2 razy w czasie zmiany roboczej, w odstępie czasu nie krótszym niż 1 godzina.

Najwyższe dopuszczalne stężenie pułapowe (**NDSP**) zostało zaś zdefiniowane jako wartość stężenia, która ze względu na zagrożenie zdrowia lub życia pracownika nie może być w środowisku pracy przekroczona w żadnym momencie [57].

Natomiast nie obowiązującymi w Polsce, lecz spotykanymi w literaturze zagranicznej, dotyczącej oddziaływania substancji chemicznych na organizm człowieka są parametry opisane poniżej wskaźniki:

Wskaźniki ERPG

W celu oszacowania bardziej odległych skutków toksycznych substancji wykorzystuje się tak zwane wskaźniki ERPG opracowane przez AIHA (American Industrial Hygiene Association) stosowane w obliczeniach dotyczących skutków rozprzestrzeniania się substancji niebezpiecznych w wyniku awarii.

Wskaźnik ERPG to maksymalne stężenie substancji niebezpiecznej skażającej powietrze, poniżej którego prawie każda osoba ekspozowana przez czas do

1 godziny, nie doznaje określonych negatywnych skutków zdrowotnych. Różnią się trzy wskaźniki ERPG, definiowane następująco:

- ERPG-1 – maksymalne stężenie substancji w powietrzu, poniżej którego prawie każda osoba może być ekspozycja przez czas do 1 godziny nie doznając efektów zdrowotnych poważniejszych niż percepcja zapachu lub podrażnienie.
- ERPG-2 – maksymalne stężenie substancji w powietrzu, poniżej którego prawie każda osoba może być ekspozycja przez czas do 1 godziny bez poważnego nieodwracalnego efektu zdrowotnego lub symptomów, na podstawie, których można sądzić, że został uszkodzony naturalny system obronny organizmu.
- ERPG-3 – maksymalne stężenie substancji w powietrzu, poniżej którego każda osoba może być ekspozycja przez czas do 1 godziny nie doznając skutków zdrowotnych zagrażających życiu.

Wskaźniki te uwzględniają zarówno obecność szczególnie wrażliwej części populacji, jak i pewne niepewności związane z oddziaływaniem substancji toksycznych na życie i zdrowie człowieka. Operowanie wskaźnikami ERPG pozwala na wyznaczenie stref o określonym promieniu od źródła uwolnienia. Wskaźnik ERPG-3 charakteryzują najpoważniejsze skutki, a wyznaczona w oparciu o jego wartość strefa znajduje się najbliżej źródła uwolnienia. Kolejne strefy, odpowiadające wskaźnikom ERPG-2 oraz ERPG-1 charakteryzują mniejsze stężenia, a co za tym idzie, granice tych stref znajdują się w większej odległości od miejsca awarii. W obrębie tych stref oddziaływanie substancji toksycznej wywołuje określone skutki, a służby ratownicze zmusza do podjęcia działań zgodnych z procedurami ratowniczymi.

Stężenia progowe **AEGL**

Do opisania ryzyka wystąpienia skutków medycznych u osób narażonych na oddziaływanie substancji toksycznej stosuje się zestaw stężeń AEGL (Acute Exposure Guideline Levels) opracowany przez US Environmental Protection Agency. Baza AEGL uwzględnia kilka poziomów narażenia, poniżej których nie występują lub są mało prawdopodobne określone efekty zdrowotne dla ludzi oraz różne czasy ekspozycji na działanie toksycznych gazów. Zestaw stężeń progowych opracowany został dla ochrony populacji i określa toksyczne efekty u ludzi dla pięciu czasów ekspozycji: 10 min, 30 min, 60 min, 240 min, 480 min. Określono trzy poziomy stężeń:

- AEGL-1 – stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przedstawiciel populacji, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać tylko zauważalnego dyskomfortu, podrażnienia; ponadto efekt jest przejściowy i ustępuje po ustaniu narażenia,
- AEGL-2 – stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przedstawiciel populacji, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać nieodwracalnego lub innego poważnego niekorzystnego długotrwałego efektu zdrowotnego lub ograniczenia zdolności do ucieczki, może wystąpić problem z ewakuacją osób narażonych,
- AEGL-3 – stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przewiduje się, że generalna populacja, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać zagrażającego życiu efektu zdrowotnego lub zginąć.

Wskaźniki **TEEL**

Wskaźniki TEEL, opracowane przez Podkomisję DOE ds. Oceny Konsekwencji i Ochrony Działania (SCAPA), to wytyczne dotyczące ekspozycji w sytuacjach awaryjnych przeznaczone do stosowania, gdy nie ma ustalonej wartości AEGL lub ERPG.

Wskaźniki te uwzględniają obecność szczególnie wrażliwej części populacji. Zestaw stężeń progowych opracowany został dla ochrony populacji i określa toksyczne efekty u ludzi dla 15 i 60 min czasów ekspozycji.

Istnieją 4 poziomy stężeń TEEL:

- TEEL-0: stężenie progowe, poniżej którego większość ludzi nie doświadczy skutków zdrowotnych.
- TEEL-1: stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przedstawiciel populacji, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać tylko zauważalnego dyskomfortu, podrażnienia; ponadto efekt jest przejściowy i ustępuje po ustaniu narażenia,
- TEEL-2: stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przedstawiciel populacji, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać nieodwracalnego lub innego poważnego niekorzystnego długotrwałego efektu zdrowotnego lub ograniczenia zdolności do ucieczki, może wystąpić problem z ewakuacją osób narażonych,
- TEEL-3: stężenie substancji w powietrzu, powyżej którego przewiduje się, że generalna populacja, włączając w to wrażliwych osobników, może doznać zagrażającego życiu efektu zdrowotnego lub zginąć.

W celu ujednoczenia stosownych wskaźników Grupa ds. Szczególnych Interesów Zarządzania Kryzysowego w Stanach Zjednoczonych do oszacowania wystąpienia skutków zdrowotnych u osób narażonych na oddziaływanie substancji toksycznej emitowanych podczas niekontrolowanego rozkładu i spalania materiałów wprowadziła wskaźniki **PAC** (ang. Protective Action Criteria). Zbiór danych PAC to skonsolidowana lista 3 rodzajów wytycznych dotyczących narażenia awaryjnego: AEGL, ERPG i TEEL.

Istnieją trzy poziomy wartości PAC (od 1 do 3). Każda kolejna wartość świadczy o coraz poważniejszych konsekwencjach poziomu ekspozycji. Kolejne poziomy są definiowane w następujący sposób:

- PAC-1 – stężenia substancji w powietrzu powodujące łagodne, przemijające skutki zdrowotne (określany na podstawie wartości: AEGL-1, ERPG-1 lub TEEL-1)
- PAC-2 – stężenia substancji w powietrzu powodujące nieodwracalne lub inne poważne skutki zdrowotne, które mogłyby osłabić zdolność do podjęcia działań ochronnych (określany na podstawie wartości: AEGL-2, ERPG-2 lub TEEL-2)
- PAC-3 – stężenia substancji w powietrzu powodujące zagrażające życiu efekty zdrowotne (określany na podstawie wartości: AEGL-3, ERPG-3 lub TEEL-3) [58, 59].

W tabeli 8 zamieszczono wartości NDS, NDSch, NDSP, PAC-1, PAC-2, PAC-3 dla wybranych substancji organicznych wykrytych w mieszaninach gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu i spalania tworzyw sztucznych.

Tabela 8. Wartości NDS, NDSCh, PAC-1, PAC-2, PAC-3 dla wybranych substancji organicznych wykrytych w mieszaninach gazów i dymów emitowanych podczas termicznego rozkładu i spalania tworzyw sztucznych [60, 61]

Nazwa substancji chemicznej	Numer CAS	NDS (mg/m ³)	NDSCh (mg/m ³)	NDSP (mg/m ³)	PAC-1	PAC-2	PAC-3	Jednostka PAC
tlenek węgla	630-08-0	23	117	-	75	83	330	ppm
ditlenek węgla	124-38-9	9000	27000	-	-	-	-	-
ditlenek azotu	10102-44-0	0,7	1,5	-	0,5	12	20	ppm
chloro-wodór	7647-01-0	5	10	-	1,8	22	100	ppm
cyjanowodór	74-90-8	1	-	5	2	7,1	15	ppm
formaldehyd	50-00-0	0,37	0,74	-	0,9	14	56	ppm
akrylonitryl	107-13-1	2	10	-	0,15	1,7	28	ppm
kwasy octowe	64-19-7	25	50	-	5	35	250	ppm
benzen	71-43-2	1,6	-	-	50	150	1000	ppm

Nazwa substancji chemicznej	Numer CAS	NDS (mg/m ³)	NDSch (mg/m ³)	NDSP (mg/m ³)	PAC-1	PAC-2	PAC-3	Jednostka PAC
benzotriyl	100-47-0	-	-	-	0,56	6,2	19	ppm
bisphenol A	80-05-7	2	-	-	15	100	500	mg/m ³
acetofenon	98-86-2	50	100	-	6	10	71	ppm
fenol	108-95-2	7,8	16	-	15 _A	23 _A	200 _E	ppm
acenaftalen	208-96-8	-	-	-	10	110	660	mg/m ³
antracen	120-12-7	-	-	-	48	530	3200	mg/m ³
benzaldehyd	100-52-7	10	40	-	4	9,9	59	ppm
chinolina	91-22-5	-	-	-	0,003	2,9	17	ppm
bezwodnik ftalowy	85-44-9	1	2	-	18	56	10000	ppm
kwaz benzoosowy	65-85-0	-	-	-	13	140	830	mg/m ³

Nazwa substancji chemicznej	Numer CAS	NDS (mg/m ³)	NDSCh (mg/m ³)	NDSP (mg/m ³)	PAC-1	PAC-2	PAC-3	Jednostka PAC
izocyjanian fenylu	103-71-9	-	-	-	0,00087	0,0096	0,029	ppm
2,4-diizocyjanian toluenu (TDI)	584-84-9	0,007	0,021	-	0,02	0,083	0,51	ppm
bifenyli	92-52-4	1	2	-	0,87	9,6	300	ppm
fluoreny	86-73-7	-	-	-	6,6	72	430	mg/m ³
naftalen	91-20-3	20	50	-	15	83	500	ppm
styren	100-42-5	50	-	-	17A	320	760	ppm
toluenu	108-88-3	100	200	-	67A	560	3700	ppm
pirydyna	110-86-1	5	-	-	3	19	3600	ppm
anilina	62-53-3	1,9	3,8	-	8	12	20	ppm

Podsumowanie

Produkty rozkładu termicznego i spalania chemoutwardzalnych tworzyw sztucznych stanowią potencjalne źródło emisji wielu szkodliwych i toksycznych substancji chemicznych. Mieszanki gazów i dymów emitowane podczas spalania tego typu materiałów zawierają, oprócz produktów rozkładu samych tworzyw, również szereg substancji powstających podczas termicznego rozkładu dodatków takich jak środki opóźniające palenie. Należy pamiętać, że substancje te stanowią istotne zagrożenie dla życia i zdrowia ludzi, zarówno wśród przypadkowych ofiar, jak i strażaków czy ratowników biorących udział w akcjach ratowniczo-gaśniczych. Ponadto niebezpieczne produkty rozkładu mogą być przenoszone za pomocą wiatru i wody nawet na znaczne odległości i oddziaływać na tereny zamieszkałe przez ludzi, na ich zdrowie oraz niekorzystnie wpływać na środowisko naturalne.

Bibliografia

1. Stec AA, Hull TR, Energy and Buildings 43 (2011) 498-506
2. <https://www.gov.pl/web/kgosp/statystyczne-podsumowanie-2021> (dostęp: 10.09.2022 r.)
3. Rakotomalala M, Wagner S, Dörins M, Materials 3 (2010) 4300
4. Jaskółowski W, Przegląd Naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska 27 (2018) 91-99
5. Stefańczyk B, Warstwy, Dachy i Ściany 1 (2008) 84-88
6. Dobrzyńska R, Prace naukowe Akademii im. Jana Długosz, Technika, Informatyka, Inżynieria Bezpieczeństwa 4 (2016) 109-117
7. Hull TR, Paul KT, Fire Safety Journal 42 (2007) 340-365
8. Porowski R, Kuźnicki Z, Małozieć D, Dziechciarz A, Bezpieczeństwo i Technika Pożarnicza 52 (2018) 82-98
9. Stec AA, Fire Safety Journal 91 (2017) 79-90

10. PN-EN 60695-7-1:2010, Badanie zagrożenia ogniowego – Część 7-1: Toksyczność lotnych produktów spalania – Wytyczne ogólne, Polski Komitet Normalizacyjny, Warszawa
11. Plastics Europe, Plastics – the Facts 2017. An analysis of European plastics production, demand and waste data (2017)
12. Chen MJ, Lin YC, Wang XN, Zhong L, Li QL, Liu ZG, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12705-12713
13. Wan J, Gan B, Li C, Molina-Aldareguia J, Kalali EN, Wang X, Wang DY, *Chem. Eng. J.* 284 (2016) 1080-1093
14. Gonçalves FAMM, Fonseca AC, Domingos M, Gloria A, Serra AC, Coelho JFJ, *Prog. Polym. Sci.* 68 (2017) 1-34
15. Liu L, Xu Y, Xu M, He Y, Li S, Li B, *Mater. Design* 187 (2020) 108302
16. Lima MS, Costa CSMF., Coelho JFJ, Fonseca AC, Serra AC, *Green Chem.* 20 (2018) 4880-4890
17. Kandare E, Kandola BK, Price D, Nazare Sh, Horrocks RA, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1996-2006
18. Dai K, Song L, Jiang S, Yu B, Yang W, Yuen RKK, Hu Y, *Polymer Degradation and Stability* 98 (2013) 2033-2040
19. Lenz J, Pospiech D, Paven M, Albach RW, Voit B, *Polymer Degradation and Stability* 177 (2020) 109168
20. Duan H-J, Kang H-Q, Zhang W-Q, Ji X, Li Z-M, Tang J-H, *Polymer International* 63 (2014) 72-83
21. Chen K, Tian C, Lu A, Zhou Q, Jia X, Wang J, *Journal of Applied Polymer Science.* 131 (2014) 3424–3430
22. Park DH, Park GP, Kim SH, Kim WN, *Macromol. Res.* 21 (8) (2013) 852-859
23. Chen K, Tian Ch, Liang Sh, Zhao X, Wang X, *Polymer Degradation and Stability* 150 (2018) 105-113
24. Xu J, Wu T, Peng C, Adegbite S, *Polymer Degradation and Stability* 141 (2017) 104-118
25. Kurańska M, Prociak A, Cabulis U, Kirpluks M, Ryszkowska J, Auguścik M, *Industrial Crops and Products* 95 (2017) 316-323
26. Avar G, Meier-Westhues U, Casselmann H, Achten D, *Polyurethanes, Polymer Science: A Comprehensive Reference* 10 (2012) 411-441
27. Kimber I, Dearman RJ, *Toxicology* 181–182 (2002) 311-315
28. Pronk A, *Dermal, Occupation and Environmental Medicine* 63 (2006) 624-631

29. Lockey J, Redlich C, Streicher R, Pfahles-Hutchens A, Hakkinen P, Ellison G, Harber P, Utell M, Holland J, Comai A, White M, *Journal of Occupational and Environmental Medicine* 57 (2015) 44-51
30. Mishra PK, Samarth RM, Pathak N, Jain SK, Banerjee A, Maudar KK, *Internatiola Journal of Occupational Medicine and Environmenatl Health* 22 (2009) 193-202
31. Hull RT, Keith TP, *Fire Safety Journal*, 42 (2007) 340-365
32. Neřman MB, Kovarskaya BM, Golubenkova LI, Strizhkova AS, Levantovskaya II, Akutin MS, *Journal of Polymer Science* (1962) 413-439
33. Netman MB, Kovarskaya BM, Golubenkova LI, Strizhkova AS, Levantovskaya II, Akutin MS, *Journal of Polymer Science* 56 (2003) 383-389
34. *Fire-Safe Polymers and Polymer Composites, Raport 2004, DOT/FAA/AR-04/11*
35. Celiński M, Sankowska M, *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* 44 (2016) 125-131
36. Hou Y, Hu W, Gui Z, Hu Y, *Composites Science and Technology* 152 (2017) 231-242
37. Sařasińska K, Barczewski M, Borucka M, Górný RL, Kozikowski P, Celiński M, Gajek A, Thermal stability, fire and smoke behaviour od epoxy composites modified with plant waste fillers, *Polymers* 11 (2019) 1234
38. Yadong W, Jun Y, Hao W, Li M, Xuebao L, Hua D, Zongmin Z, *Polymers for Advanced Technologies*, 33(2022) 3512-3521
39. Bifulco A, Parida D, Salmeia KA, Nazir R, Lehner S, Stämpfli R, Markus H, Malucelli G, Branda F, Gaan S, *Mater. Des.* 193 (2020) 108862
40. Derek Dwyer B, Isbill SB, Niedziela JL, Kapsimalis RJ, Duckworth DC, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 153 (2021) 104978
41. Luda MP, Balabanovich AI, Zanettia M, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 88 (2010) 39-52
42. Salasinska K, Celiński M, Barczewski M, Leszczyński MK, Borucka M, Kozikowski P, *Polymer Testing Volume* 84 (2020) 106379
43. Sankowska M, Celiński M, Gajek A, Sařasińska K, *Przemysł Chemiczny* 95 (2016) 1851-1856
44. Kandare E, Kandola BK, Price D, Nazare Sh, Horrocks RA, *Polymer Degradation and Stability* 93 (2008) 1996-2006
45. Izzatie NI, Basha MH, Uemura Y, Hashim MSM, Amin NAM, Hamid MF, *J. Phys.: Conf. Ser.* 908 (2017) 012073
46. Liu Z, Li j, Zhao X, Li Z, Li Q, *Nanomaterials*, 8 (2018) 875 2018
47. Peck G, Jones N, McKenna ST, Glockling JLD, Harbottle J, Stec AA, Hull TR, *Journal of Hazardous Materials* 403 (2021) 123694

48. Sankowska M, Gajek A, Celiński M, Przemysł Chemiczny, 95/6 (2016) 1237-1242
49. Bengtstrom L, Salden M, Stec AA, Fire Sci Rev 5 (2016) 4
50. Vincent T, Vincent C, Dumazert L, Otazaghine B, Sonnier R, Guibal E, Carbohydrate Polymers 250 (2020) 116910
51. Orzel RA, Womble SE, Ahmed F, Brasted HS, Journal Of The American College Of Toxicology 8 (1989)
52. ISO 19700:2016 Controlled equivalence ratio method for the determination of hazardous components of fire effluents – Steady-state tube furnace, International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland
53. ISO 19706:2011, Guidelines for assessing the fire threat to people, International Organization for Standardization. Geneva, Switzerland
54. Guzewski P, Wróblewski D, Małozieć D, Czerwona Księga Pożarów. Wybrane problemy pożarów oraz ich skutków, Tom 2, Wydawnictwo CNBOP-PIB, Józefów, 2016
55. Przegląd pożarniczy, Ratownictwo chemiczne – poziom podstawowy www.ppoz.pl/ratownictwo-i-ochrona-ludnosci/868-ratownictwo-chemiczne-poziom-podstawowy (dostęp: 27.09.2022)
56. Badanie zanieczyszczeń powietrza, dr inż. Zdzisław Salomonowicz, Elżbieta Gałązka, SGSP
57. 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)
58. U.S. National Nuclear Security Administration, Office of Emergency Operations, www.sp.eota.energy.gov/pac/teel.html (dostęp: 27.10.2021)
59. Poterek M, Kręciwilk D, Łupiński M, Zagrożenia powodowane przez materiały niebezpieczne w Skrypt do szkolenia z zakresu ratownictwa chemicznego realizowanego przez ksrg w zakresie podstawowym, red. T. Jopek, Komenda Główna Państwowej Straży Pożarnej, Warszawa 2019 r.
60. Baza CAMEO Chemicals, <https://cameochemicals.noaa.gov/> (dostęp: 10.09.2022 r.)
61. Baza CHEMPYŁ, CIOP-PIB https://www.ciop.pl/CIOPPortalWAR/appmanager/ciop/pl?_nfpb=true&_pageLabel=P13800141641345795944292 (dostęp: 10.09.2022 r.)