



Renata Dobrzyńska

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

al. Piastów 41, 71-065 Szczecin

e-mail: Renata.Dobrzynska@zut.edu.pl

WPLYW TOKSYCZNOŚCI PRODUKTÓW ROZKŁADU TERMICZNEGO I SPALANIA MATERIAŁÓW WYPOSAŻENIA WNĘTRZ NA WARUNKI BEZPIECZNEJ EWAKUACJI

Streszczenie. Podczas pożaru człowiek narażony jest na działanie toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów stanowiących wyposażenie wnętrz. Głównymi reprezentantami tych materiałów są tworzywa sztuczne, pianki poliuretanowe i tkaniny wchodzące w skład mebli tapicerowanych oraz materiały drewnopochodne. W środowisku pożaru wydzielają one znaczne ilości gazów, które mogą stanowić śmiertelne zagrożenie dla człowieka. Do najbardziej niebezpiecznych zalicza się tlenek węgla, cyjanowodór i chlorowodór. Obecne wymagania stawiane w Polsce materiałom wyposażeniowym pod kątem toksyczności produktów pożaru mogą być niewystarczające do zapewnienia bezpiecznej ewakuacji ludzi z pomieszczenia objętego pożarem. W związku z tym konieczne jest podjęcie dyskusji, jakie kryteria powinny spełniać materiały stosowane do wyposażenia wnętrz. Na podstawie wyników badań materiałów można określić parametry toksycznego bezpieczeństwa pożarowego. Parametry te pozwolą na odpowiedni dobór materiałów wyposażeniowych, które podczas pożaru nie będą stwarzały śmiertelnego zagrożenia toksycznymi produktami rozkładu termicznego i spalania.

Słowa kluczowe: toksyczność produktów pożaru, toksyczne zagrożenie pożarowe, bezpieczeństwo pożarowe

TOXICITY OF THERMAL DECOMPOSITION AND COMBUSTION OF INTERIOR MATERIALS INFLUENCE FOR SAFE EVACUATION CONDITIONS

Abstract. During a fire, a man is exposed to toxic products of thermal decomposition and combustion of materials for furnishings. The main representatives of these materials

are plastics, polyurethane foams and fabrics included in upholstery furniture, wood-based materials. The fire environment they emit substantial quantities of gas that can be lethal to humans. The most dangerous include carbon monoxide, hydrogen cyanide and hydrogen chloride. The current requirements in Poland for toxicity of fire furnishings materials may not be sufficient to ensure the safe evacuation of people from the fire compartment. Therefore, it is necessary to discuss, what criteria should meet the materials used for interior design. Based on the results of research materials can determine the parameters of the toxic fire safety. These parameters allow the proper selection of materials, outfitting, that will not cause a mortal threat by toxic products of thermal decomposition and combustion in a fire.

Keywords: toxicity of fire products, fire toxic hazard, fire safety

Wstęp

Rozkład termiczny i spalanie materiałów z tworzyw naturalnych i sztucznych jest złożonym, wieloetapowym procesem przemian fizykochemicznych, takich jak: podgrzewanie, degradacja, destrukcja i depolimeryzacja tworzywa, wydzielanie części lotnych i ich dalsze przemiany w fazie gazowej, przemiany składników mineralnych tworzywa, spalanie pozostałości stałej złożonej z węgla i części mineralnych. Przebieg tych przemian decyduje o efekcie cieplnym i składzie fizykochemicznym produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów z tworzyw naturalnych i sztucznych. Skład ten zależy również od rodzaju materiałów oraz warunków ich rozkładu termicznego i spalania [5].

Wśród ważniejszych właściwości materiałów decydujących o pożarowym zagrożeniu związanym z ich zastosowaniem wymienia się:

- odporność materiału na działanie zewnętrznych źródeł podpalania,
- masową szybkość spalania,
- masową emisję lotnych składników w czasie rozkładu termicznego i spalania,
- dymotwórczość materiału,
- zasięg widzialności przez warstwę dymu,
- intensywność wydzielania ciepła przez objęty pożarem materiał,
- ciepło spalania materiału,
- prędkość rozprzestrzeniania się płomienia po powierzchni materiału,
- przewodnictwo cieplne materiału.

Dymotwórczość materiału i toksyczność produktów jego rozkładu termicznego i spalania zależy od składu chemicznego jego podstawowego składnika, natury chemicznej różnego rodzaju dodatków, plastyfikatorów i wypełniaczy użytych w celu osiągnięcia pożądanych jego właściwości użytkowych, oraz od warunków, w jakich ten rozkład termiczny i spalanie zachodzi. W tabeli 1 przedstawiono, jakie produkty rozkładu termicznego i spalania mogą wydzielać się z wybranych materiałów naturalnych i sztucznych [7, 3].

Tab. 1. Produkty rozkładu termicznego i spalania wybranych materiałów naturalnych i sztucznych

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
Poliakrylan	kwas akrylowy i metakrylowy	CO, CO ₂ , NO ₂
Poliamid	cyjanowodór	HCN, CO, CO ₂
Poliuretany	dwuizocjanki, cyjanowodór	CO, CO ₂ , HCN, NO ₂
Silikony	SiO ₂ , CO ₂ , kwas mrówkowy	CO, CO ₂ , SiO ₂ , HCOOH

Z punktu widzenia zapobiegania rozprzestrzenianiu się pożaru w dowolnym obiekcie szczególnie ważna jest odporność materiałów (wyrobów) na działanie zewnętrznych źródeł podpalania. Miarą tej odporności jest czas, po upływie którego wystąpi zapłon materiału. Palność tworzywa można zmniejszyć bądź opóźnić przez wprowadzanie do nich odpowiednich środków zwanych antypirynami. W tym celu stosuje się najczęściej [4]:

- związki nieorganiczne pochodzenia mineralnego, takie jak uwodniony trójtlenek glinu, tlenek magnezu oraz tlenki cyny, antymonu i molibdenu;
- związki fosforu (np. fosforan amonu i magnezu, a także organiczne związki fosforu);
- chlorowcowe związki organiczne (np. alifatyczne, aromatyczne i cykloalifatyczne związki chloru i bromu);
- związki nieorganiczne.

Ze względu na bardzo różne mechanizmy procesu ogniouodporniania tworzyw (oddziaływanie fizyczne lub chemiczne), mogą one w różny sposób wpływać na dymotwórczość i emisję toksycznych substancji impregnowanego nimi materiału. Mogą one powodować wzrost dymotwórczości i toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów, ponieważ na skutek ich stosowania dochodzi do niecałkowitego spalania materiału. Poza tym same środki opóźniające palenie, w zależności od swojej budowy, mogą własnymi produktami pirolizy spowodować dodatkowy wzrost dymotwórczości i toksyczności materiałów. Niektóre środki ogniouodporniające 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.

Odporność materiałów na zewnętrzne źródła zapalenia, dymotwórczość oraz toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania mają duży wpływ na warunki bezpiecznej ewakuacji. Jej celem jest, aby wszystkie osoby znajdujące się w obiekcie objętym pożarem mogły wydostać się ze strefy zagrożenia. Aby ewakuacja była skuteczna, czas ewakuacji ze strefy pożaru musi być krótszy od czasu dyspozycyjnego [5]. W tym okresie czynniki zagrożenia pożarowego, tzn. podwyższona temperatura, ograniczenie zasięgu widzialności, toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów, niedobór tlenu i uszkodzenie obiektu lub jego elementów, nie mogą przekroczyć wartości niebezpiecznych dla życia ludzi ewakuowanych ze strefy objętej pożarem.

Warunkiem koniecznym dla zapewnienia bezpiecznej ewakuacji jest spełnienie następującego układu nierówności [6]:

$$\dot{q}_{poż} < \dot{q}_{poż_kr} , \text{ kW} \quad (1)$$

$$t_{ewak} \ll t_d \leq (t_{kr_i})_{min} - t_{det} , \text{ s} \quad (2)$$

$$t - t_{det} < t_d , \text{ s} \quad (3)$$

gdzie: $\dot{q}_{poż}$ - moc pożaru, kW,

$\dot{q}_{poż_kr}$ - moc krytyczna pożaru, po przekroczeniu której kontrola jego rozwoju jest niemożliwa, kW,

t_{ewak} - czas ewakuacji ludzi ze strefy objętej pożarem, s,

t_d - czas dyspozycyjny, s,

$(t_{kr_i})_{min}$ - najkrótszy z czasów krytycznych, po upływie którego przekroczone zostają wartości niebezpieczne dla życia człowieka, s,

t_{det} - czas wykrycia pożaru (awarii), s,

t - czas trwania pożaru, s

Badania toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów wyposażenia wnętrza

W celu określenia wpływu toksyczności rozkładu termicznego i spalania materiałów stosowanych do wyposażenia wnętrza przeprowadzono badania własne metodą wg PN-B-02855: 1988. Zasada metody polega na rozkładzie termicznym materiałów w piecu z programowaną temperaturą [1]. Badaną próbkę umieszcza się we wnętrzu rury kwarcowej. Wzdłuż tej rury przesuwa się na-

grzany piec. Badanie przeprowadzane jest w trzech temperaturach: 450°C, 550°C i 750°C. Produkty rozkładu przenoszone są przez powietrze, przepływające ze stałym objętościowym natężeniem przepływu, do płuczek z roztworem pochłaniającym i do analizatorów. Stężenia tlenku węgla i dwutlenku węgla oznaczane są metodą absorpcji podczerwieni, zaś stężenia chlorowodoru, cyjanowodoru, dwutlenku azotu i dwutlenku siarki wyznaczone są metodą kolorymetryczną.

W czasie badań określa się emisję masową wymienionych produktów rozkładu termicznego i spalania. Emisja masowa oznacza masę toksycznego produktu wytworzoną w czasie rozkładu termicznego i spalania jednostki masy materiału w danych warunkach badania:

$$E_i = \frac{m_i}{m_p}, \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \quad (4)$$

gdzie: E_i - emisja masowa i-tego toksycznego produktu rozkładu termicznego i spalania, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

m_i - masa i-tego toksycznego produktu rozkładu termicznego i spalania, g

m_p - masa próbki badanego materiału, g

Na podstawie wartości emisji masowej oznaczonych substancji toksycznych rozkładu i spalania materiałów określa się ich wskaźniki toksykometryczne W_{LC50} ze wzoru:

$$W_{LC50i} = \frac{LC_{50i}^{30}}{E_i} = \frac{LC_{50i}^{30}}{m_i} \cdot m_p, \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} \quad (5)$$

gdzie: LC_{50i}^{30} - graniczne stężenie i-tej substancji toksycznej, $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$

E_i - wartość średnia emisji właściwej i-tej substancji toksycznej, $\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$

Dla każdej temperatury badania oblicza się wypadkową wartość W_{LC50M} wskaźników toksykometrycznych W_{LC50} wszystkich oznaczanych produktów rozkładu termicznego i spalania próbek badanego materiału:

$$\frac{1}{W_{LC50M}} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{W_{LC50i}}, \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} \quad (6)$$

gdzie: n - liczba oznaczanych składników toksycznych.

Podstawę do klasyfikacji materiałów stanowi W_{LC50SM} - wartość średnia wskaźników toksykometrycznych W_{LC50M} , którą oblicza się ze wzoru:

$$W_{LC50SM} = \frac{W_{LC50M450} + W_{LC50M550} + W_{LC50M750}}{3}, \text{ g m}^{-3} \quad (7)$$

W zależności od wartości wskaźnika toksykometrycznego W_{LC50SM} produkty rozkładu termicznego i spalania badanego materiału klasyfikuje się następująco:

- $W_{LC50SM} \leq 15$ - produkty rozkładu termicznego i spalania bardzo toksyczne,
 $15 < W_{LC50SM} \leq 40$ - produkty rozkładu termicznego i spalania toksyczne,
 $W_{LC50SM} > 40$ - produkty rozkładu termicznego i spalania umiarkowanie toksyczne.

Do badań wybrano typowe materiały stosowane do wyposażenia wnętrz:

- tworzywa sztuczne: poliamid – PA, polipropylen – PP, polipropylen odporny na UV – PP UVN,
- materiały drewnopochodne: sklejkę brzoza i bukowa lakierowane lakierem wodnym lub lakierem poliuretanowym,
- układy tapicerskie wchodzące w skład mebli tapicerowanych.

Wyniki badań dla wybranych materiałów przedstawiono w tabelach 2-4.

Tab. 2. Wyniki badań toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania wybranych tworzyw sztucznych

Badany materiał	Temperatura rozkładu	W_{LC50}						W_{LC50M}	W_{LC50SM}
		CO	CO ₂	HCN	NO ₂	HCl	SO ₂		
	°C	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³	g m ⁻³
Tworzywo PA	450	247	4966	538	34159	3940756	140000	162,6	56,7
	550	22	140	18	5228	11	15313	5,1	
	750	10	127	16	12009	4	7666	2,3	
Tworzywo PP	450	14	250	568	34159	3940756	8167	13,2	10
	550	11	140	483	23203	3940756	8167	9,6	
	750	8	134	262	31346	19639	5164	7,1	
Tworzywo PP UVN	450	24	4753	543	34159	3940756	7204	23	13,4
	550	12	135	406	11295	1907	6644	10,6	
	750	7	152	268	27891	3220	6230	6,6	

Tab. 3. Wyniki badań toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania wybranych materiałów drewnopochodnych

Badany materiał	Temperatura rozkładu	W_{LC50}						W_{LC50M}	W_{LC50SM}
		CO	CO ₂	HCN	NO ₂	HCl	SO ₂		
	°C	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³
sklejka bukowa lakierowana lakierem wodnym	450 °C	30	287	620	20128	3940756	1400000	26,3	39
	550 °C	20	202	620	15270	3940756	140000	17,6	
	750 °C	294	116	633	14969	3940756	140000	73,1	
sklejka bukowa lakierowana lakierem poliuretanowym	450 °C	25	405	36	23203	295	1400000	13,4	26,9
	550 °C	14	245	38	8369	155	32667	9,3	
	750 °C	322	122	178	3691	13007	140000	57,9	
sklejka brzoźowa lakierowana lakierem wodnym	450 °C	29	357	244	16977	3940756	140000	23,8	32,8
	550 °C	17	228	100	10968	3940756	140000	13,9	
	750 °C	205	110	454	4045	7753	140000	60,6	

Tab. 4. Wyniki badań toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania wybranych układów tapicerskich

Badany układ	Temperatura rozkładu	W_{LC50}						W_{LC50M}	W_{LC50SM}
		CO	CO ₂	HCN	NO ₂	HCl	SO ₂		
	°C	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³	g·m ⁻³
dzianina 100% poliester, pianka poliuretanowa NWT	450	38	1674	286	34159	3940756	1400000	32,7	20,3
	550	17	165	40	18198	1344	32707	10,9	
	750	44	102	41	7428	7814	30663	17,5	
dzianina 88% poliester, 12% poliuretan SGP, pianka poliuretanowa	450	49	1500	202	27388	6503	140000	37,9	23,2
	550	23	185	30	13154	161	28824	11,3	
	750	78	101	45	4346	266	140000	20,4	
Tkanina tapicerska, pianka poliuretanowa NF900	450	44	1473	173	24714	451	140000	31,6	25,6
	550	25	192	54	15745	949	28035	15,3	
	750	96	99	99	12105	366	18698	29,8	

Zgodnie z rozporządzeniem ministra infrastruktury w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie w strefach pożarowych ZL I, ZL II, ZL III i ZL V, stosowanie do wykończenia wnętrz materiałów łatwo zapalnych, których produkty rozkładu termicznego są bardzo toksyczne lub intensywnie dymiące, jest zabronione [2]. Tylko dwa z wymienionych powyżej materiałów nie spełniają wymagań rozporządzenia: polipropylen (PP) i polipropylen odporny na UV (PP UVN). Pozostałe badane materiały można stosować do wyposażenia wnętrz, ponieważ ich produkty rozkładu termicznego i spalania można sklasyfikować jako toksyczne, a w przypadku tworzywa PA nawet umiarkowanie toksyczne. Czy to oznacza, że w przypadku pożaru materiały te nie stwarzają zagrożenia dla ludzi? Niestety nie. Wskaźnik toksykometryczny W_{LC50SM} uśrednia wskaźniki toksykometryczne wyznaczone dla wszystkich badanych produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów w trzech różnych temperaturach. Tymczasem w ocenie ilościowej toksycznego zagrożenia pożarowego należy rozpatrywać ilości poszczególnych gazów toksycznych wydzielanych w określonej fazie rozwoju pożaru, ze szczególnym uwzględnieniem początkowej fazy jego rozwoju, w której jest możliwa skuteczna ewakuacja. W celu oceny rzeczywistego zagrożenia toksycznego podczas pożaru należy zwrócić uwagę na wskaźniki toksykometryczne W_{LC50} . Dzięki nim można określić masę krytyczną materiału m_{pkr} , którego poddanie rozkładowi termicznemu i spalaniu w pomieszczeniu o określonej objętości V_{pom} , spowoduje osiągnięcie stężenia granicznego LC_{50i}^{30} i-tego toksycznego produktu rozkładu termicznego i spalania:

$$m_{pkr} = W_{LC50i} \cdot V_{pom}, \text{ g} \quad (8)$$

Założmy, że w wyniku pożaru w pomieszczeniu o objętości 30 m^3 doszło do rozkładu termicznego i spalania krzesła z poliamidu (tworzywo PA – tabela 2). Wskaźnik toksykometryczny W_{LC50} dla chlorowodoru o wartości 11 g/m^3 oznacza, że wystarczy 330 g rozpatrywanego tworzywa, aby w temperaturze 550°C doszło do emisji przekraczającej stężenie śmiertelne, natomiast w temperaturze 750°C – już tylko 120 g ($W_{LC50} = 4 \text{ g/m}^3$).

Wyniki badań własnych wskazują, że nie tylko tworzywa sztuczne mogą stanowić zagrożenie dla człowieka toksycznymi produktami rozkładu termicznego i spalania. Badania sklejek bukowej i brzozonej wykazały, że podczas pożaru mogą wydzielać znaczne ilości tlenku węgla, natomiast badane układy tapicerskie – tlenek węgla oraz cyjanowodór.

Podsumowanie

Materiały stanowiące wyposażenie wnętrz mogą stanowić zagrożenie z powodu emisji toksycznych produktów rozkładu termicznego i spalania, takich jak tlenek węgla, chlorowodór i cyjanowodór. Mogą one mieć wpływ na warunki bezpiecznej ewakuacji. Wydzielanie przez palące się materiały toksycznych gazów w stężeniach przekraczających stężenia śmiertelne dla człowieka może tę ewakuację skutecznie uniemożliwić, powodując zagrożenie dla zdrowia i życia. Obowiązujące w Polsce wymagania stawiane materiałom wyposażeniowym odnośnie do toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania są niewystarczające. Klasyfikacja materiałów opierająca się na wskaźniku toksykometrycznym W_{LC50SM} nie daje podstaw do określenia rzeczywistego zagrożenia pożarowego. Przydatnym parametrem do oceny ilościowej zagrożenia toksycznymi produktami spalania może być masa krytyczna materiału, która wskazuje, ile konkretnego materiału można zastosować w określonym pomieszczeniu, aby w przypadku pożaru nie zostały przekroczone stężenia graniczne produktów rozkładu termicznego i spalania.

Literatura:

- [1] PN-B-02855:1988. Metoda badania wydzielania toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów.
- [2] Rozporządzenie Ministra Infrastruktury w sprawie warunków technicznych jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie. Dz.U. 2002 nr 75 poz. 690, z późn. zm.
- [3] Sawicki T., Pożary tworzyw sztucznych, Tworzywa, marzec 2005.
- [4] Stefańczyk B., Toksyczność polimerów podczas pożaru budynku, nr 1, 2008, p. 84-85.
- [5] Sychta Z., Badanie materiałów i kryteria ich oceny z punktu widzenia stwarzanego zagrożenia pożarowego, Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 530, Szczecin, 1996.
- [6] Sychta Z., Spowolnienie procesu rozkładu termicznego i spalania materiałów podstawowym warunkiem bezpieczeństwa pożarowego obiektów technicznych. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 570, Szczecin, 2002.
- [7] Wasielewski R., Hrycko P., Archiwum Gospodarki Odpadami i Ochrony Środowiska, vol. 12 nr 1 (2010), p. 27-34.