

Wpływ izolacyjnych pianek poliuretanowych na jakość powietrza wewnętrznego

Mgr inż. Halina Deptuła, mgr inż. Anna Goljan, dr inż. Adam Niestochowski,
Instytut Techniki Budowlanej

1. Wprowadzenie

Wpływ emisji z wyrobów budowlanych na jakość powietrza wewnętrznego jest ważnym i aktualnym tematem badawczym podejmowanym przez pracownię Chemii Środowiska ITB. Jednym z często badanych przez autorów wyrobów, jakie mogą oddziaływać na środowisko wewnętrzne, są pianki poliuretanowe. Pianki poliuretanowe stosowane są w budownictwie jako materiał do izolacji cieplnej oraz do osadzania stolarki budowlanej. Są szczelne, lekkie, trwałe, odporne na grzyby, wilgoć, temperaturę, a ponadto ich sposób aplikacji powoduje, że z łatwością docierają do najbardziej trudnych do zaizolowania miejsc, przez co bardzo poprawiają energooszczędność konstrukcji. Ponadto uważa się, że tworzywa poliuretanowe są obojętne dla organizmu i nie stwarzają zagrożenia dla zdrowia [1]. Pianki poliuretanowe powstają przez połączenie dwóch początkowo płynnych substancji: mieszaniny polioli (składnik A) i izocyjanianu (składnik B). Dodatkowo wprowadzane są środki pomocnicze, w tym katalizatory, stabilizatory spieniania, porofory (czynniki spieniające), środki opóźniające palenie, stabilizatory antystatyczne, barwniki, wypełniacze i biocydy. Stanowią więc wieloskładnikową mieszaninę chemiczną, w której niektóre ze składników są lotne i mogą wywierać wpływ na jakość powietrza wewnętrznego, szczególnie w przypadkach, gdy izolacja wytwarzana jest in situ metodą natrysku lub w czasie prowadzonych w pomieszczeniach prac uszczelniających podczas stosowania pianki „instant – do it your-self”. Wpływ tych wyrobów na środowisko wewnętrzne może być znaczący i dlatego autorzy podjęli temat prezentowany w artykule.

2. Charakterystyka tworzyw poliuretanowych

Poliuretany są obecnie piątym co do wielkości produkcji rodzajem polimerów na świecie. Poliuretany (PUR) otrzymuje się w wyniku poliaddycji diizocyjanianów aromatycznych lub alifatycznych ze związkami zawierającymi co najmniej 2 grupy hydroksylowe (np. diolami, polieterami, poliesterami). Wśród najczęściej stosowanych monomerów izocyjanianowych można wymienić: 2,4-diizocyjanian toluilenu i 2,6-diizocyjanian toluilenu (TDI), 4,4'-diizocyjanian difenylometanu (MDI).

Spienianie tworzyw poliuretanowych może być prowadzone metodą fizyczną lub chemiczną. W metodzie fizycznej do spieniania wykorzystuje się ciepło egzotermicznej reakcji syntezy poliuretanu do odparowania obecnej w środowisku reakcyjnym obojętnej cieczy o dużej lotności (poroforu). Jako porofory obecnie stosowane są izomery pentanu (n-pentan, c-pentan, i-pentan i ich mieszaniny), fluorowęglowodory o zerowym potencjale niszczenia ozonu (np. HFC245fe, HFC365/227), mrówczan metylu, metylal. Jako dodatek do pentanu stosowany jest ostatnio trans-dichloroetylen. Związek ten nie niszczy ozonu, pomimo zawartości chloru oraz wykazuje mały efekt cieplarniany, natomiast zmniejsza palność pianek [3].

W metodzie chemicznej do środowiska reakcji dodawana jest woda, która reaguje z grupą izocyjanianową poliuretanu z wytworzeniem gazowego CO₂, który spełnia funkcję poroforu. Jest to najbardziej korzystny porofor z punktu widzenia ochrony środowiska.

W zależności od stopnia usieciowania otrzymuje się pianki: elastyczne, półsztywne i sztywne. Pianki elastyczne stosowane są głównie w przemyśle tapicerskim, samochodowym, lotniczym, do laminowania tkanin itp. W budownictwie jako materiały izolacyjne stosowane są pianki sztywne i półsztywne.

3. Pianki poliuretanowe w budownictwie

Pianki poliuretanowe stosowane są w budownictwie jako materiał izolacyjny i uszczelniający w konstrukcjach budowlanych, drzwiach, ramach okiennych, stropach, dachach, ścianach, do wyrobu izolacyjnych płyt konstrukcyjnych, izolacji rurociągów, chłodni, zbiorników. Zharmonizowane normy dotyczące wyrobów poliuretanowych stosowanych w budownictwie wymieniono w tabeli 1.

Pianki poliizocyjanurowe (PIR) w wyniku specjalnie prowadzonego procesu polimeryzacji zawierają w swojej strukturze pewną liczbę wiązań izocyjanurowych, których obecność poprawia właściwości materiału w zakresie odporności termicznej i reakcji na ogień. Pianki PIR produkowane są najczęściej jako:

- panele w okładzinach sztywnych (z blachy stalowej, aluminiowej, płyt g-k, płyt OSB),
- płyty w okładzinach elastycznych (folia aluminiowa, papier, papa),

Tabela 1. Wykaz norm dotyczących wyrobów izolacyjnych z pianek PUR i PIR

Numer normy	Tytuł normy
PN-EN 13165+A2:2016-08	Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie – Wyroby ze sztywnej pianki poliuretanowej (PU) produkowane fabrycznie – Specyfikacja
PN-EN 14308: 2016-04	Wyroby do izolacji cieplnej wyposażenia budynków i instalacji przemysłowych – Wyroby ze sztywnej pianki poliuretanowej (PUR) i pianki poliizocyanurowej (PIR) produkowane fabrycznie – Specyfikacja
PN-EN 14315-1:2013-06	Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie – Wyroby ze sztywnej pianki poliuretanowej (PUR) i poliizocyanurowej (PIR) formowane natryskowo in situ – Część 1: Specyfikacja systemu natrysku przed zastosowaniem
PN-EN 14315-3:2013-06	Wyroby do izolacji cieplnej w budownictwie – Wyroby ze sztywnej pianki poliuretanowej (PUR) i pianki poliizocyanurowej (PIR) formowane natryskowo in situ – Część 2: Specyfikacja zastosowanych wyrobów izolacyjnych

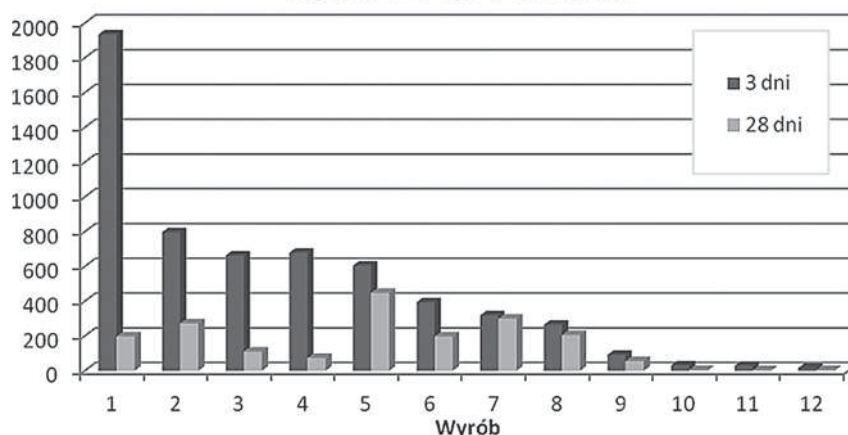
Rys. 1. Emisja lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych (12 różnych wyrobów)

- bloki cięte na arkusze o określonej grubości,
- systemy do wytwarzania izolacji in situ.

Ze względu na budowę komórkową pianki PUR podzielić można na pianki o strukturze otwartej (otwartokomórkowe) i pianki o strukturze zamkniętej (zamkniętokomórkowe). Pianki otwartokomórkowe są materiałami paroprzepuszczalnymi („oddychającymi”). Przy zastosowaniu wewnątrz pomieszczeń nie powodują skraplania się pary wodnej na powierzchni, dlatego są chętnie stosowane np. do izolacji poddaszy użytkowych, nie nadają się natomiast do ocieplania np. fundamentów. Pianki zamkniętokomórkowe, zawierające minimum 90% komórek zamkniętych, charakteryzują się niską paroprzepuszczalnością i stosowane są do termoizolacji i hydroizolacji dachów płaskich, stropodachów, ścian, fundamentów, budynków inwentarskich, chłodni itp.

4. Emisja lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych

W Laboratorium Fizyki Ciepłej, Akustyki i Środowiska ITB przeprowadzono w latach 2012–2019 badania dwunastu rodzajów wyrobów izolacyjnych z pianek poliuretanowych stosowanych wewnątrz obiektów, pod kątem wydzielania substancji niebezpiecznych do powietrza. Badania dotyczyły głównie wyrobów izolacyjnych z pianki poliuretanowej formowanych natryskowo in situ, zgodnych z normą PN-EN 14315-1:2013-06. Próbkę do badań były przygotowywane przez producenta i dostarczane do laboratorium bezpośrednio po utwardzeniu. Badania przeprowadzono metodą komorową zgodnie z normami ISO-16000-6:2011 i PN-EN ISO 16000-9:2009, w standardowych warunkach

Stężenie TVOC po 3 i 28 dniach

temperatury (23 ± 2)°C i wilgotności względnej (50 ± 5)%. Stosowano maksymalne nasycenie komory materiałem, wynoszące $1,8 \text{ m}^3/\text{m}^3$ powietrza, co odpowiada zastosowaniu wyrobu na ściany i sufit w pomieszczeniu modelowym według normy PN-EN ISO 16000-9:2009. Wyniki badania dwunastu wyrobów przeprowadzone po 3 i 28 dniach od umieszczenia wyrobu w komorze przedstawiono na rysunku 1. W celu scharakteryzowania poziomu emisji związków lotnych (VOC) wyniki pokazano jako stężenie sumy związków lotnych (TVOC) przeliczone na toluen. W badaniu po 3 dniach stężenie TVOC było bardzo zróżnicowane dla poszczególnych wyrobów i zawierało się w przedziale od 16 do $1935 \text{ µg}/\text{m}^3$, po 28 dniach obniżyło się i zawierało się w przedziale od 3 do $488 \text{ µg}/\text{m}^3$. Dynamika spadku emisji VOC była zróżnicowana dla różnych wyrobów. W niektórych przypadkach w ciągu 28 dni obserwowano spadek sumarycznego stężenia związków o 70–90% (wyroby 1, 2, 3, 4, 10, 11 i 12), w innych wynosił on od 23 do 50% (wyroby 5, 6, 8, 9).

Po 28 dniach sumaryczne stężenie związków lotnych było niskie i z wyjątkiem wyrobu nr 1 nie przekraczało wartości $300 \text{ µg}/\text{m}^3$. Wyroby nr 9, 10, 11 i 12 zarówno po 3, jak i 28 dniach charakteryzowały się bardzo niskimi wartościami stężenia TVOC w zakresie od 16 do $91 \text{ µg}/\text{m}^3$.

Badania wykazały, że poliuretanowe pianki izolacyjne mogą być źródłem emisji par opóźniaczy palenia, katalizatorów aminowych, poroforów, składników rozpuszczalników

Tabela 2. Wykaz związków chemicznych emitowanych z badanych wyrobów poliuretanowych

Zidentyfikowany związek chemiczny	Numer CAS	Liczba wyrobów	Stężenie w powietrzu $\mu\text{g}/\text{m}^3$		
			3 dni	28 dni	(n) dni
Porofory					
n-pentan	109-66-0	1	384	193	-
1,1,1,3,3 pentafluorobutan	406-58-6	1	78	50	-
Związki aminowe					
Bis (2-Dimetyloaminoetylo)eter	3033-62-3	4	101-408	29-112	
Ester 2- (dimetyloamino)etylowy kwasu karbaminowego	4220-32-0	2	-	-	22 (14) 55 (9)
Trietylenodiamina	280-57-9	3	42-65	25-36	607 (7)
3-Amino-2-oxazolidinone	80-65-9	6	2-57	<2-5	41 (18)
N,N-bis (3-dimetyloamino)propylo]-N,N' dimetylopropan-1,3-diamina)	33329-35-00	1	30	2	-
Rozpuszczalniki					
1,4-Dioksan	123-91-1	7	4-190	<2-8	-
1,2-Dichloropropan	78-87-5	5	2-70	<2-8	-
Węglan propylenu	108-32-7	2	108-277	79-273	-
Izocyjaniany					
4,4' diizocyjanian difenylometanu	101-68-8	3	2-6	<2	-
Inne związki					
Bis (2-chloroetylo)eter	111-44-4	1	34	20	
Bis (2-chloroizopropyl)eter	39638-32-9	3	11-144	8-18	-
Związki opóźniające palność					
Fosforan trietylu	78-40-0	2	2-9	1-8	-
Fosforan chloropropylu	13674-84-5	1	2	1	

Tabela 3. Stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu komory zawierającej próbkę pólstyrywnej pianki poliuretanowej (wyrób 1)

Zidentyfikowany związek chemiczny (Nr CAS)	Stężenie w powietrzu komór $[\mu\text{g}/\text{m}^3]$
Po 3 dniach od umieszczenia w komorze	
Węglowodory alifatyczne do C_{12}	326 ± 49
Toluen (108-88-3)	514 ± 77
Etylobenzen (100-41-4)	25 ± 4
Ksylene – mieszanina izomerów (1330-20-7)	155 ± 23
1,2 – Dichloropropan (78-87-5)	70 ± 10
Dioksan (mieszanina izomerów)	190 ± 30
Heksanal (66-25-1)	37 ± 5
2-Metylo-2-pental (623-36-9)	32 ± 5
Trietylenodiamina (280-57-9)	42 ± 6
Dichloroizopropyl)eter (39638-32-9)	37 ± 5
Bis (2-Dimetyloaminoetylo)eter (3033-62-3)	408 ± 61
Glikol dipropylenowy (110-98-5)	69 ± 10
N,N-bis [3- (dimetyloamino)propylo]-N,N'-dimetylopropan-1,3-diamina (33329-35-00)	30 ± 5
4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI) (101-68-8)	<5
Suma lotnych związków organicznych TVOC	1935 ± 348

organicznych (węglowodory alifatyczne i aromatyczne, alkohole, glikole), aldehydów, izocyjanianów. Podobne wyniki uzyskano w badaniach amerykańskich [5].

Wykaz związków wykrywanych najczęściej w powietrzu komór badawczych przedstawiono w tabeli 2.

Ponadto w pojedynczych próbkach wykrywano również obecność rozpuszczalników, w tym węglowodorów alifatycznych i aromatycznych, alkoholi i glikoli, siloksanów. Szczegółowe wyniki uzyskane po 3 dniach odpowiednio dla wyrobu 1 o najwyższej emisji i wyrobu 10 o niskiej emisji przedstawiono w tabelach 3 i 4.

Tabela 4. Stężenie lotnych związków organicznych w powietrzu komory zawierającej próbkę pianki poliuretanowej sztywnej (wyrób 10)

Zidentyfikowany związek chemiczny	Nr CAS	Stężenie w powietrzu komór $[\mu\text{m}^3]$
Toluen	108-88-3	4 ± 1
N,N-dimetyloformamid (Toluen)	68-12-02	2 ± 1
Glikol dipropylenowy (Toluen)	110-98-5	8 ± 1
Fosforan trietylu (Toluen)	78-40-0	2 ± 2
Związki niezidentyfikowane (Toluen)	-	15 ± 2
4,4'-Diizocyjanian difenylometanu (MDI)	101-68-8	<2
Suma lotnych związków organicznych TVOC		31 ± 5

Tabela 5. Wynik badania stężenia lotnych związków organicznych emitujących z próbek pianki poliuretanowej w komorze laboratoryjnej w temperaturze 23°C

Zidentyfikowany związek chemiczny	Nr CAS	Stężenie w powietrzu komory [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Bis (2-Dimetyloaminoetylo)eter	3033-62-3	12

Tabela 6. Emisja lotnych związków organicznych z próbek pianki poliuretanowej w temperaturze 70°C

Zidentyfikowany związek chemiczny	Nr CAS	Masa wydzielonego związku [mg/kg]
Bis (2-Dimetyloaminoetylo)eter	3033-62-3	1310
Glikol dipropylenowy	110-98-5	146
Limonen	138-86-3	13

5. Emisja związków lotnych z izolacyjnej pianki poliuretanowej w podwyższonej temperaturze

Badania emisji związków lotnych z izolacyjnej pianki poliuretanowej, zastosowanej do ocieplenia poddasza, wykonano w związku ze stwierdzonym przez użytkownika występowaniem w powietrzu uciążliwego zapachu. Badanie zostało wykonane po 7 tygodniach od wykonania ocieplenia. Po dostarczeniu próbki izolacji stwierdzono organoleptycznie, że ma ona zapach aminy.

Wykonano badanie pianki w komorze laboratoryjnej pojemności 100 dm³ oraz badanie emisji metodą termodesorpcji w temperaturze 70°C według procedury własnej.

Badanie próbki pianki zastosowanej do ocieplenia poddasza budynku wykazało, że wyrób emituje w temperaturze pokojowej pary katalizatora bis (dimetyloaminoetylo)eteru (tabela 3). Badanie techniką termicznej desorpcji potwierdziło, że pianka zawiera ten związek w dużym stężeniu (tabela 5). Emisja w temperaturze 70°C była równa około 1300 mg/kg czyli 0,13% masy próbki.

Wraz ze wzrostem temperatury zaobserwowano wzrost emisji związków lotnych z próbki pianki. Wskazuje to, że w przypadku izolacji poddasza wykonanej z pianki poliuretanowej może być ona źródłem emisji związków lotnych

do powietrza wewnętrznego w okresie wysokich temperatur i nagrzewania się dachu.

6. Podsumowanie

Pianki poliuretanowe o różnym przeznaczeniu, stosowane do produkcji płyt izolacyjnych, typu PUR i PIR, otrzymywane metodą in situ w budynkach, były badane w komorach laboratoryjnych pod kątem uwalniania lotnych związków organicznych w temperaturze 23°C oraz w temperaturze podwyższonej w desorberze termicznym. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach mogą być one źródłem emisji par związków stosowanych do spieniania pianek, opóźniaczy palenia, pozostałości katalizatorów, rozpuszczalników i środków pomocniczych, zwłaszcza w początkowym okresie po wykonaniu izolacji. Zastosowane wewnątrz obiektów mogą być przyczyną zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego. Zaprezentowane wyniki badania emisji lotnych związków organicznych z kilkunastu wyrobów izolacyjnych z pianek PU wskazały, że poziom emisji jest bardzo zróżnicowany i w niektórych wypadkach może być wysoki – powyżej progów uznawanych za poziomy bezpieczne.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Kozicki M., Piasecki M., Goljan A., Deptuła H., Niesłochowski A., Emission of Volatile Organic Compounds (VOCs) from Dispersion and Cementitious Waterproofing Products, Sustainability, tom 10 (7)2018, str. 1–16
- [2] Piasecki M., Kozicki M., Firlag S., Goljan, A., Kostyrko, K., The approach of including TVOCs concentration in the indoor environmental quality model (IEQ)- case studies of BREEAM certified office buildings. Sustain, tom 10, 2018
- [3] Piasecki M., Kostyrko K., Pykacz S., Indoor environmental quality assessment: Part 1: Choice of the indoor environmental quality sub-component models. J. Build. Phys., tom 41 (3), 2017, str. 264–289
- [4] Piasecki M., Kostyrko K. B., Indoor environmental quality assessment, part 2: Model reliability analysis, J. Build. Phys., tom 42 (3)2018, str. 288–315
- [5] Kijeńska D., Błajet B., Zagrożenia przy produkcji bezfreonowych pianek poliuretanowych, Bezpieczeństwo Pracy nauka i praktyka 10/1999, str. 11–12
- [6] Swinarew B., Poliuretany-nowoczesne, wszechstronne materiały. Część 1. Charakterystyka ogólna, Przetwórstwo Tworzyw, tom 5-6, 2014, str. 252–259
- [7] Swinarew B., Poliuretany-nowoczesne, wszechstronne materiały. Część 2. Charakterystyka ogólna, Przetwórstwo Tworzyw, tom 9-10, 2015, str. 428–434
- [8] Wood R.D., Center for the Polyurethanes Industry summary of unpublished industrial hygiene studies related to the evaluation of emissions of spray polyurethane foam insulation. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, tom 14 (9)2017, str. 681–693

