

dr inż. **Renata DOBRZYŃSKA**

Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny w Szczecinie

Wydział Techniki Morskiej i Transportu

Katedra Technicznego Zabezpieczenia Okrętów

## **TOKSYCZNOŚĆ PRODUKTÓW ROZKŁADU TERMICZNEGO I SPALANIA PIANEK POLIURETANOWYCH STOSOWANYCH DO WYROBU MEBLI TAPICEROWANYCH**

### **The toxicity of products of thermal decomposition and combustion of polyurethane foams used in manufacturing of upholstered furniture**

#### **Streszczenie**

Podczas pożaru człowiek narażony jest na działanie mieszaniny toksycznych gazów takich jak: tlenek węgla, dwutlenek węgla, cyjanowodór, dwutlenek azotu, chlorowodór, dwutlenek siarki, itd. Wydzielane są one podczas rozkładu termicznego i spalania materiałów znajdujących się w pomieszczeniu objętym pożarem. Największe zagrożenie toksyczne podczas pożaru pomieszczeń mogą stanowić meble tapicerowane. Przyczyną zagrożenia toksycznego w czasie pożaru mogą być produkty rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych stosowanych do wyrobu mebli tapicerowanych. Wyniki badań wskazują, że już w początkowej fazie rozwoju pożaru pianek poliuretanowych stężenia tlenku węgla i cyjanowodoru są często śmiertelne dla człowieka. Obecnie obowiązujące w budownictwie przepisy nie wymagają oceny toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów stosowanych w budynkach mieszkalnych. Tymczasem dane statystyczne dotyczące ofiar pożarów wskazują na znaczny procentowy udział śmiertelności spowodowanej dymem i toksycznością produktów pożaru. W związku z tym istnieje potrzeba opracowania metody oceny ilościowej toksycznego zagrożenia pożarowego. Parametrem oceny materiałów z punktu widzenia stwarzanego przez nie pożarowego zagrożenia toksycznego może być krotność przekroczenia stężenia granicznego produktów rozkładu termicznego i spalania jednostki masy materiału spalonego w danych warunkach termicznych w pomieszczeniu o określonej objętości. Zastosowanie w praktyce krotności przekroczenia stężenia granicznego produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów do oceny toksycznego zagrożenia pożarowego pozwoli na dobór odpowiednich materiałów wyposażenia wnętrz, może wpłynąć na zmniejszenie poziomu pożarowego zagrożenia toksycznego pomieszczeń oraz umożliwi przeprowadzenie bezpiecznej ewakuacji ludzi z pomieszczeń objętych pożarem w początkowej jego fazie.

#### **Summary**

During the fire the man is exposed to a mixture of toxic gases such as: carbon monoxide, carbon dioxide, hydrogen cyanide, nitrogen dioxide, sulphur dioxide, hydrogen chloride, etc. They are emitted during thermal decomposition and combustion of materials which they are in the room of the fire. The highest fire toxic hazard is caused by upholstered furniture. The cause of the toxic fire hazard may be the products of thermal decomposition and combustion of polyurethane foams used in manufacturing of upholstered furniture. Results of the research indicate that already in the initial phase of fire progress of polyurethane foams the concentration of carbon monoxide and hydrogen cyanide are often lethal for humans. Valid in building at present recipes do not require the evaluation of toxicity of products thermal decomposition and combustion materials used in habitable buildings. Meanwhile, statistic data concerning victims of fires indicate a significant percentage of mortality caused by smoke and fire products toxicity. In this connection, is a need to develop a method of quantitative evaluation. Parameter of quantitative evaluation of materials in view of toxic fire hazards may be exceed multiplication factor of critical concentration of products of thermal decomposition and combustion materials in room of specific volume after burning under specific thermal conditions material mass unit. Practical application of the exceed multiplication factor of critical concentration of products of thermal decomposition and combustion materials of quantitative evaluation of materials, would decrease fire toxic hazard level in rooms and it permits on selection of suitable materials of equipment interiors, to in initial phase of fire to assure people safe evacuation from fire rooms.

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

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

## Wprowadzenie

Toksyczność produktów rozkładu termicznego i spalania materiału 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 [12].

Obecnie na rynku jest bogaty wybór pianek poliuretanowych, które stosowane są do wyrobu mebli tapicerowanych. Wyniki badań własnych wskazują, że mogą one podczas pożaru powodować poważne zagrożenie dla zdrowia i życia ludzi, ze względu na emisję toksycznych gazów – głównie tlenku węgla i cyjanowodoru, których stężenia już w początkowej fazie rozwoju pożaru są często śmiertelne dla człowieka [2-4]. Ponadto, znajdujące się w meblach tapicerowanych pianki poliuretanowe z dodatkiem środka ogniouodporniającego, podczas bezpłomieniowego rozkładu termicznego mogą wydzielają duże ilości dymu, który może utrudniać lub nawet uniemożliwić bezpieczną ewakuację [5]. Tymczasem przepisy obowiązujące w budownictwie nie stawiają wymagań materiałom stosowanym do wyposażenia wnętrz w mieszkaniach, zapewniających pożarowe bezpieczeństwa toksyczne [10]. W związku z tym do wyrobu mebli tapicerowanych przeznaczonych do mieszkań, można stosować dowolne pianki poliuretanowe bez względu na toksyczność ich produktów rozkładu termicznego i spalania. Jakie są tego konsekwencje wskazują dane statystyczne dotyczące ofiar pożarów pomieszczeń mieszkalnych. Znaczny procentowy udział śmiertelności spowodowanej jest dymem i toksycznością produktów pożaru (60% ÷ 80%) [1,6,7,9,11].

### Badania toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych stosowanych do wyrobu mebli tapicerowanych

W celu określenia zagrożenia powodowanego toksycznością produktów rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych stosowanych do wyrobu mebli tapicerowanych przeprowadzono badania własne tapicerskich pianek poliuretanowych będących produktami handlowymi dostępnymi na polskim rynku (pianka PU 1 – Pianka PU 12). Badania przeprowadzono metodą wg PN-B-02855 [8]. Metoda ta jest przeznaczona do klasyfikacji materiałów. Na podstawie wyników badań określa się czy produkty rozkładu termicznego i spalania badanych materiałów są umiarkowanie toksyczne, toksyczne, czy bardzo toksyczne. Jest to zatem metoda jakościowa i nie daje podstaw do określenia rzeczywistego zagrożenia pożarowego. Jednak otrzymane wyniki badań można zastosować również do oceny ilościowej toksycznego zagrożenia pożarowego.

Zasada metody polega na ilościowym, chemicznym oznaczeniu produktów rozkładu termicznego lub spalania materiałów decydujących o toksyczności śro-

dowiska pożaru. Rozkład termiczny i spalanie próbek przeprowadza się w piecu z programowaną w trzech temperaturach: 450°C, 550°C i 750°C. W czasie badań określa się stężenia tlenku węgla, dwutlenku węgla, chlorowodoru, cyjanowodoru, dwutlenku azotu i dwutlenku siarki. Na tej podstawie wyznacza się *emisję właściwą* ( $E_i$ ) wymienionych produktów rozkładu termicznego i spalania. Emisja właściwa oznacza masę toksycznego produktu wytworzoną w czasie rozkładu termicznego i spalania jednostki masy materiału w danych warunkach badania:

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

gdzie:

$E_i$  - emisja właściwa i-tego toksycznego produktu rozkładu termicznego i spalania, g · g-1

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

$m_p$  - masa próbki badanego materiału, g

Wartości średnie emisji właściwej produktów rozkładu termicznego i spalania wybranych pianek poliuretanowych przedstawiono w Tabeli 1.

Aby stwierdzić, czy stężenia gazów wydzielających się podczas rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych mogą być szkodliwe dla zdrowia lub życia ludzi narażonych na ich działanie, należy je odnieść do ich stężeń granicznych. **Stężenie graniczne**  $LC_{50i}^{30}$  danej substancji toksycznej oznacza stężenie powodujące śmierć 50% populacji przy 30 minutowej ekspozycji (Tabela 2).

Tabela 2.

### Stężenia graniczne produktów rozkładu termicznego i spalania materiałów

Table 2.

### Critical concentration of products of thermal decomposition and combustion of materials

Produkty rozkładu termicznego i spalania (Products of thermal decomposition and combustion)		Stężenia graniczne $LC_{50i}^{30}$ (Critical concentration)	
		g · m-3	ppm
Tlenek węgla	CO	3,75	2999
Dwutlenek węgla	CO <sub>2</sub>	196,4	99963
Cyjanowodor	HCN	0,16	133
Dwutlenek azotu	NO <sub>2</sub>	0,205	100
Chlorowodor	HCl	1	614

W celu oceny toksyczności produktów rozkładu termicznego i spalania badanych pianek poliuretanowych wyznaczono **krotność przekroczenia stężenia granicznego** ( $X_{gr.i}$ ) i-tego produktu rozkładu termicznego i spalania 1 kg materiału spalonego w danych warunkach termicznych w pomieszczeniu o objętości 30 m<sup>3</sup> ( $V_{pom}$ ):

**Emisja właściwa produktów rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych**

**Emission of products of thermal decomposition and combustion of polyurethane foams**

Lp.	Material (Material)	Temperatura rozkładu termicznego, °C (Thermal decomposition temperature)	Emisja właściwa produktów rozkładu termicznego i spalania, g/g (Emission of products of thermal decomposition and combustion)				
			CO	CO2	HCN	NO2	HCl
1	pianka PU 1	450	0,068	0,010	0,0002	0,0000	0,0005
		550	0,143	0,092	0,0006	0,0000	0,0002
		750	0,015	1,492	0,0015	0,0001	0,0017
2	pianka PU 2	450	0,018	0,004	0,0004	0,0000	0,0018
		550	0,055	0,123	0,0023	0,0000	0,0015
		750	0,060	1,319	0,0056	0,0000	0,0101
3	pianka PU 3	450	0,015	0,014	0,0085	0,0000	0,0033
		550	0,050	0,271	0,0472	0,0000	0,0052
		750	0,039	0,534	0,0621	0,0001	0,0119
4	pianka PU 4	450	0,022	0,010	0,0008	0,0000	0,0033
		550	0,066	0,125	0,0089	0,0000	0,0039
		750	0,018	0,934	0,0065	0,0003	0,0034
5	pianka PU 5	450	0,061	0,077	0,0199	0,0001	0,0048
		550	0,178	0,130	0,0201	0,0001	0,0057
		750	0,091	1,834	0,0698	0,0001	0,0126
6	pianka PU 6	450	0,077	0,127	0,0020	0,0000	0,0056
		550	0,053	0,256	0,0115	0,0000	0,0091
		750	0,048	1,246	0,0113	0,0000	0,0115
7	pianka PU 7	450	0,090	0,166	0,0005	0,0000	0,0006
		550	0,215	0,406	0,0151	0,0000	0,0002
		750	0,045	1,401	0,0057	0,0005	0,0011
8	pianka PU 8	450	0,113	0,119	0,0003	0,0000	0,0005
		550	0,214	0,436	0,0038	0,0000	0,0014
		750	0,095	3,166	0,0124	0,0000	0,0052
9	pianka PU 9	450	0,012	0,020	0,0007	0,0000	0,0042
		550	0,068	0,126	0,0061	0,0000	0,0044
		750	0,071	0,903	0,0123	0,0001	0,0077
10	pianka PU 10	450	0,001	0,002	0,0006	0,0000	0,0022
		550	0,074	0,261	0,0084	0,0000	0,0243
		750	0,275	1,662	0,0385	0,0000	0,0078
11	pianka PU 11	450	0,036	0,020	0,0006	0,0000	0,0014
		550	0,106	0,322	0,0064	0,0000	0,0006
		750	0,073	1,558	0,0022	0,0000	0,0072
12	pianka PU 12	450	0,025	0,289	0,0006	0,0000	0,0013
		550	0,138	0,289	0,0083	0,0000	0,0013
		750	0,065	1,188	0,0130	0,0000	0,0091

$$x_{gr\_i} = \frac{E_i}{V_{pom} \cdot LC_{50}^{30}} \quad (2)$$

Aby warunek bezpieczeństwa toksycznego podczas pożaru był spełniony:

$$x_{gr\_i} < 1 \quad (3)$$

Wyniki przedstawiono w Tabeli 3.

Tabela 3.

**Krotność przekroczenia stężenia granicznego produktów rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych**

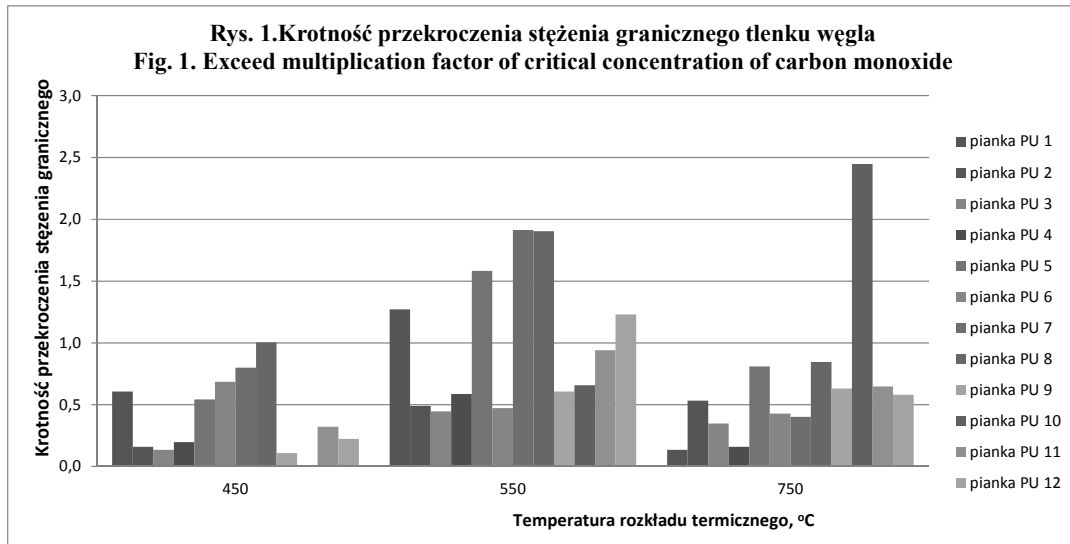
Table 3.

**Exceed multiplication factor of critical concentration of products of thermal decomposition and combustion of polyurethane foams**

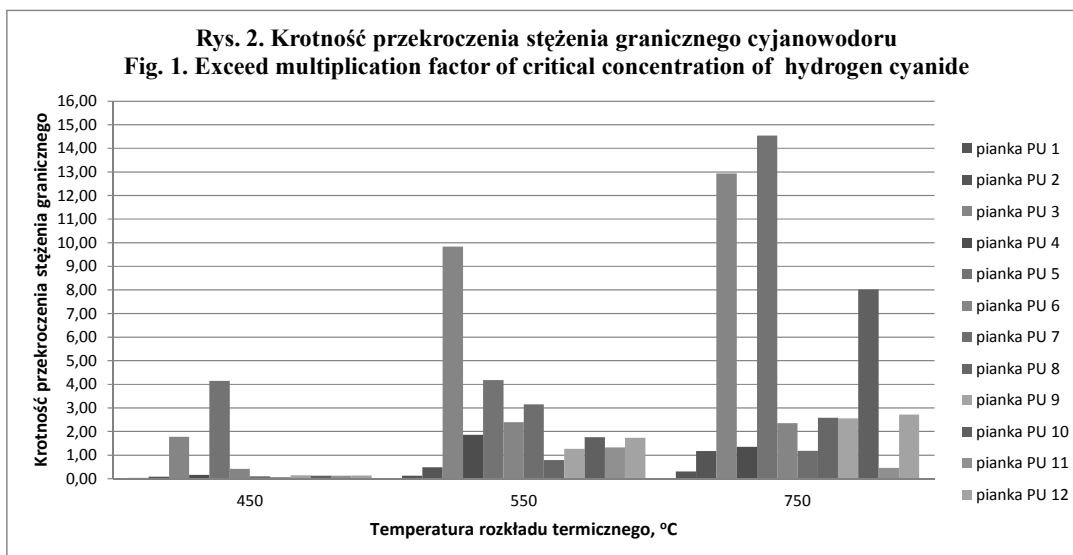
Lp.	Material (Material)	Temperatura rozkładu termicznego, °C (Thermal decomposition temperature)	Krotność przekroczenia stężenia granicznego (Exceed multiplication factor of critical concentration)				
			CO	CO2	HCN	NO2	HCl
1	pianka PU 1	450	0,6	0,002	0,04	0,000	0,02
		550	<b>1,3</b>	0,016	0,13	0,000	0,01
		750	0,1	0,253	0,31	0,016	0,06
2	pianka PU 2	450	0,2	0,001	0,08	0,000	0,06
		550	0,5	0,021	0,48	0,000	0,05
		750	0,5	0,224	<b>1,17</b>	0,000	0,34
3	pianka PU 3	450	0,1	0,002	<b>1,77</b>	0,000	0,11
		550	0,4	0,046	<b>9,83</b>	0,004	0,17
		750	0,3	0,091	<b>12,94</b>	0,014	0,40
4	pianka PU 4	450	0,2	0,002	0,17	0,003	0,11
		550	0,6	0,021	<b>1,85</b>	0,004	0,13
		750	0,2	0,159	<b>1,35</b>	0,049	0,11
5	pianka PU 5	450	0,5	0,013	<b>4,15</b>	0,011	0,16
		550	<b>1,6</b>	0,022	<b>4,19</b>	0,013	0,19
		750	0,8	0,311	<b>14,54</b>	0,012	0,42
6	pianka PU 6	450	0,7	0,022	0,42	0,000	0,19
		550	0,5	0,043	<b>2,40</b>	0,002	0,30
		750	0,4	0,211	<b>2,35</b>	0,002	0,38
7	pianka PU 7	450	0,8	0,028	0,10	0,000	0,02
		550	<b>1,9</b>	0,069	<b>3,15</b>	0,000	0,01
		750	0,4	0,238	<b>1,19</b>	0,078	0,04
8	pianka PU 8	450	1,0	0,020	0,06	0,000	0,02
		550	<b>1,9</b>	0,074	0,79	0,000	0,05
		750	0,8	0,537	<b>2,58</b>	0,000	0,17
9	pianka PU 9	450	0,1	0,003	0,15	0,000	0,14
		550	0,6	0,021	<b>1,27</b>	0,002	0,15
		750	0,6	0,153	<b>2,56</b>	0,015	0,26
10	pianka PU 10	450	0,0	0,000	0,12	0,001	0,07
		550	0,7	0,044	<b>1,76</b>	0,001	0,81
		750	<b>2,4</b>	0,282	<b>8,01</b>	0,006	0,26
11	pianka PU 11	450	0,3	0,003	0,12	0,002	0,05
		550	0,9	0,055	<b>1,33</b>	0,002	0,02
		750	0,6	0,264	0,46	0,004	0,24
12	pianka PU 12	450	0,2	0,049	0,13	0,001	0,04
		550	1,2	0,049	<b>1,73</b>	0,001	0,04
		750	0,6	0,202	<b>2,72</b>	0,007	0,30

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że badane pianki poliuretanowe wydzielają podczas rozkładu termicznego i spalania dwutlenek węgla, dwutlenek azotu i chlorowodór w ilościach, które nie zagrażają życiu człowieka. Sześć badanych pianek poliuretanowych może podczas pożaru powodować toksyczne zagrożenie pożarowe ze względu na emisję tlenku węgla. W ich przypadku krotność przekroczenia stężenia granicznego CO jest większa od 1, a to oznacza, że warunek pożarowego

retanowej, to wbrew pozorom nie jest dużo. Tylko w siedzisku fotela tapicerowanego o wymiarach 45x45x7,5 cm może znajdować się od około 0,3 kg do 1,5 kg pianki poliuretanowej. W związku z tym niezwykle istotne jest, aby stosować w meblach tapicerowanych takie pianki poliuretanowe, które w początkowej fazie rozwoju pożaru nie będą wydzielały gazów w śmiertelnych dla człowieka stężeniach i umożliwią mu bezpieczną ewakuację z pomieszczenia objętego pożarem.



**Ryc. 1. Krotność przekroczenia stężenia granicznego tlenku węgla**  
**Fig. 1. Exceed multiplication factor of critical concentration of carbon monoxide**



**Rys. 2. Krotność przekroczenia stężenia granicznego cyjanowodoru**  
**Fig. 2. Exceed multiplication factor of critical concentration of hydrogen cyanide**

bezpieczeństwa toksycznego nie jest spełniony (Rys. 1). Największe zagrożenie dla życia ludzkiego może podczas pożaru badanych pianek poliuretanowych powodować emisja cyjanowodoru. Po spaleniu 1 kg większości badanych pianek w pomieszczeniu o objętości 30 m<sup>3</sup> stężenie graniczne cyjanowodoru zostanie przekroczone wielokrotnie (Rys. 2). Należy zwrócić uwagę, że 1 kg pianki poli-

## Wnioski

- Tapicerskie pianki poliuretanowe będące produktami handlowymi dostępnymi na polskim rynku mogą stwarzać poważne zagrożenie toksyczne w czasie pożaru.
- Największe zagrożenie podczas pożaru pianek poliuretanowych stosowanych do wyrobu mebli tapi-

cerowanych może powodować emisja tlenu węgla i cyjanowodoru.

- Stężenia tlenu węgla i cyjanowodoru wydzielanych podczas rozkładu termicznego i spalania pianek poliuretanowych przekraczają stężenia graniczne tych gazów, co może powodować śmiertelne zagrożenie w czasie pożaru.
- Krotność przekroczenia stężenia granicznego pozwala na dokonanie oceny toksycznego zagrożenia pożarowego.

### Literatura:

1. Asgary A., Ghaffari A., Levy J., *Spatial and temporal analyses of structural fire incidents and their causes: A case of Toronto, Canada*, Fire Safety Journal 45 (2010) 44–57;
2. Dobrzyńska R., *Ocena poziomu zagrożenia toksycznego pomieszczeń mieszkalnych na statku w początkowej fazie rozwoju pożaru. Perspektywy rozwoju systemów transportowych*, Materiały VIII Konferencji Okrętownictwo i Oceanotechnika Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Szczecińskiej, 2006 s. 67-75;
3. Dobrzyńska R., *Ocena zagrożenia toksycznego w czasie pożaru układów tapicerskich stosowanych do wyrobu mebli tapicerowanych*, Archiwum Spalania Vol. 10 (2010) nr 1-2 s. 1-9;
4. Dobrzyńska R., *Selection of outfitting and decorative materials for ship living accommodations from the point of view of toxic hazard in the initial phase of fire*, Polish Maritime Research Vol. 16, No 2 (2009), s. 72-74;
5. Dobrzyńska R., *Wpływ ilości środków ogniouodporniających na wydzielanie toksycznych produktów rozkładu termicznego pianek poliuretanowych*, XLII

Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego I Stowarzyszenia Inżynierów I Techników Przemysłu Chemicznego, Rzeszów 1999;

6. Irvine D.J., McCluskey J.A., Robinson I.M., *Fire hazards and some common polymers*. Polymer Degradation and Stability 67 (2000) 383-396
7. Kobes M., Helsloot I., de Vries B., Post J.G.: *Building safety and human behaviour in fire: A literature review*, Fire Safety Journal 45 (2010) 1–11
8. PN-88/B-02855. Metoda badania wydzielania toksycznych produktów rozkładu i spalania materiałów
9. Półka M., Piechocka E., *Co czyha we wnętrzu?*, Przegąd pożarniczy (2008) 8, str. 28-31;
10. Rozporządzenie Ministra Infrastruktury z dn. 12 marca 2009 r. w sprawie warunków technicznych, jakim powinny odpowiadać budynki i ich usytuowanie (Dz. U. nr 56, poz. 461 z późn. zm.)
11. Stec A.A., Hull T.R., *Fire toxicity*, University of Central Lancashire, UK 2010;
12. Sychta Z., *Spowolnienie procesu rozkładu termicznego i spalania materiałów podstawowym warunkiem bezpieczeństwa pożarowego obiektów technicznych*. Prace Naukowe Politechniki Szczecińskiej nr 570, Szczecin, 2002.

dr inż. **Renata DOBRZYŃSKA**

jest adiunktem w Katedrze Technicznego Zabezpieczenia Okrętów Wydziału Techniki Morskiej i Transportu Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie. Główną tematyką jej zainteresowań naukowych jest inżynieria bezpieczeństwa pożarowego ze szczególnym uwzględnieniem toksyczności produktów pożaru.