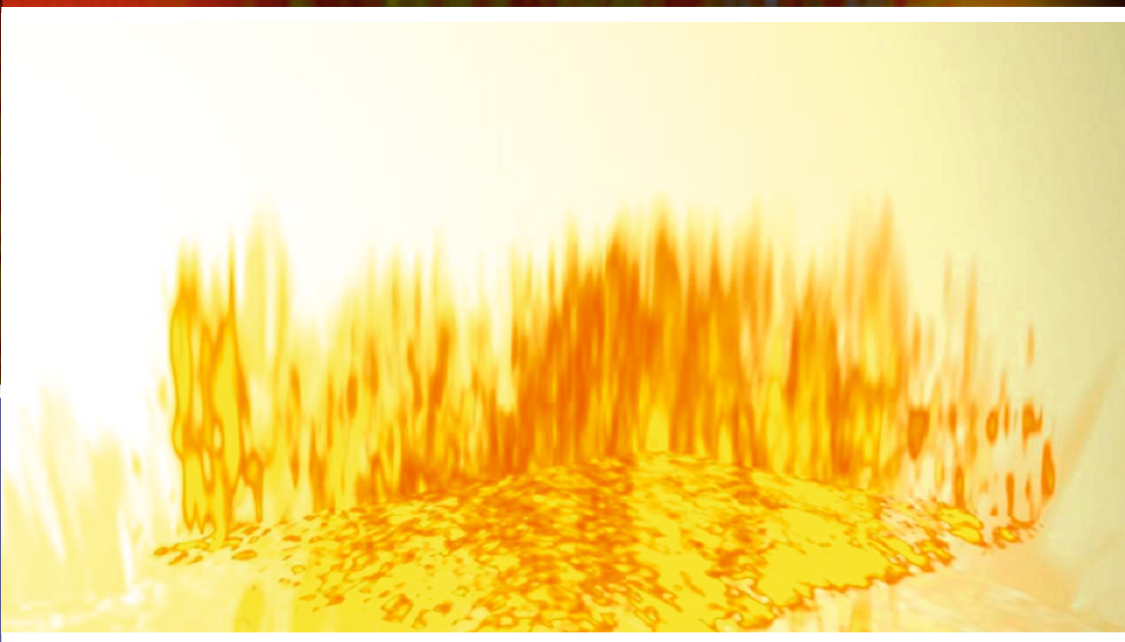


Wojciech Zatorski

Niebezpieczne substancje
emitowane w procesach
przetwórstwa tworzyw sztucznych
o zmniejszonej palności
zawierających antypireny
oraz nanocząsteczki



Wojciech Zatorski

**Niebezpieczne substancje
emitowane w procesach przetwórstwa
tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności
zawierających antypireny
oraz nanocząsteczki**

Warszawa 2014

CIOP  **PIB**

Opracowano na podstawie wyników II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2011-2013), a wydano w ramach III etapu tego programu (2014-2016) finansowanego w zakresie zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autor:

dr inż. Wojciech Zatorski, CIOP-PIB

Projekt okładki:

Jolanta Maj

Opracowanie graficzne:

Anna Borkowska

Opracowanie redakcyjne:

Katarzyna Szumotalska-Samorek

ISBN 978-83-7373-186-8

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy,
Warszawa, 2014

CIOP  **PIB**

Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

ul. Czerniakowska 16, 00-701 Warszawa

tel. (22) 623 36 98, fax (22) 623 36 93, 623 36 95, www.ciop.pl

1.	Wprowadzenie	5
2.	Rodzaje antypirenów (FR) wykorzystywanych w technologii tworzyw sztucznych i ich wpływ na zdrowie człowieka	8
3.	Ocena zagrożeń chemicznych spowodowanych przez związki zmniejszające palność oraz nanocząstki podczas procesów przetwórstwa oraz destrukcji termicznej tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności	11
	Ocena ryzyka związanego z narażeniem na związki zmniejszające palność oraz nanocząstki.....	11
	Ocena ryzyka związanego z narażeniem na substancje chemiczne powstałe podczas destrukcji termicznej tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności	18
4.	Podsumowanie	21
5.	Bibliografia.....	21
	Załącznik	23

1. Wprowadzenie

Związki zmniejszające palność – antypireny (ang. *Fire Retardants* – FR) – dzięki swoim właściwościom spowalniają, a niejednokrotnie wręcz hamują proces palenia się materiałów z ich dodatkiem. Dzieje się to na drodze reakcji chemicznej bądź fizycznego oddziaływania powstrzymującego procesy rodnikowego rozkładu polimeru i utleniania. Antypireny, w zależności od ich rodzaju, wpływają na różne etapy procesu spalania. Mogą obniżać temperaturę ośrodka, hamować rozpad materiału do bardziej palnych produktów rozkładu, zabezpieczać przed zapłonem bądź zmniejszać szybkość rozprzestrzeniania się ognia i wydzielania ciepła. Niezbędny do osiągnięcia pożądanego efektu dodatek uniepalniający, w zależności od rodzaju FR, może wahać się od kilku procent dla bardzo efektywnych FR aż do ponad 50% dla związków nieorganicznych. W praktyce stosuje się dodatki stanowiące od 5 do 20% wagowych.

Wymóg zmniejszenia palności tworzyw wykorzystywanych w elektronice, przemyśle elektrycznym, budownictwie, przemyśle konstrukcyjnym, meblarstwie, motoryzacji i transporcie publicznym spowodował światowy wzrost zapotrzebowania na materiały o zmniejszonej palności w wysokości ponad 7 milionów ton w skali roku (z dalszymi tendencjami wzrostu wolumenu ich produkcji). W Polsce wykorzystuje się rocznie ponad 155 tys. ton materiałów o zmniejszonej palności (do produkcji tworzyw sztucznych i tkanin). Większość nowych tworzyw wprowadzanych na rynek stanowią łatwopalne tworzywa masowe, które dla wielu zastosowań są poddane procesom uniepalnienia przez dodanie FR oraz, coraz częściej, nanocząstek. Praktycznym bodźcem do aplikacji FR w tworzywach sztucznych (masowych oraz konstrukcyjnych) są rosnące wymagania w zakresie ich bezpieczeństwa pożarowego (normy krajowe oraz europejskie dotyczące bezpieczeństwa pożarowego używanych materiałów). Dynamiczny rozwój tego działu przemysłu powoduje potrzebę określenia wpływu antypirenów oraz nanocząstek na zdrowie człowieka w środowisku pracy w procesach przetwórstwa oraz degradacji termicznej tworzyw sztucznych i tkanin o zmniejszonej palności.

W raporcie *World Flame Retardants – Industry Study with Forecasts for 2014 & 2019* firma konsultingowa zajmująca się badaniem rynku chemicznego na świecie – Freedonia Group – prognozuje roczny wzrost zapotrzebowania na związki zmniejszające palność o 6,1% tonażowo do 2014 r. [3]. Światowe zapotrzebowanie na antypireny w tym roku będzie wynosiło około 2,2 miliona ton. W stosunku do lat 2004-2009 (kryzysowych na wielu rynkach – również tworzyw sztucznych) stanowi to istotny wzrost zapotrzebowania na FR. Wzrost ten jest także wynikiem obowiązywania coraz ostrzejszych norm bezpieczeństwa pożarowego w światowym prawodawstwie, wymagań firm ubezpieczeniowych oraz wzrostu świadomości społecznej dotyczącej bezpieczeństwa pożarowego. W tabeli 1 ukazano zapotrzebowanie na antypireny w latach 2004-2014 na różnych kontynentach. Najwyższy wzrost procentowy, a zarazem największe zapotrzebowanie rynkowe na antypireny, miały miejsce w Azji (41% w 2010 r. i 49% w 2014 r.) oraz w Ameryce Płn. – około 6,5% [3]. W Europie wzrost jest mniejszy i wynosi 3,5%.

Tabela 1. Światowe zapotrzebowanie na antypireny (źródło: Freedonia Group [3])

Światowe zapotrzebowanie na antypireny, w tys. ton					
Rok	2004	2009	2014	2004-2009, %	2009-2014, %
Świat	1528,9	1653,0	2220,0	1,6	6,1
Ameryka Płn.	480,2	390,8	511,5	-4,0	5,5
Europa	392,0	360,7	427,5	-1,7	3,5
Azja/Pacyfik	546,6	758,5	1090,0	6,8	7,5
Inne	110,1	143,0	191,0	5,4	6,0

Zapotrzebowanie rynkowe na konkretną grupę antypirenów (bromowe, fosforowe, azotowe itp.) zależy ściśle od rejonu świata. Wpływ na to, które grupy związków są używane do zmniejszenia palności ma kilka czynników, takich jak:

- ▶ wycofywanie z obrotu FR uznanych za potencjalnie szkodliwe dla człowieka oraz środowiska naturalnego

- ▶ zaostrzenie norm pożarowych
- ▶ cena oraz dostępność głównych surowców do produkcji FR
- ▶ moda na rozwiązania bezhalogenowe
- ▶ duże zapotrzebowanie na rynkach wschodzących (takich jak Chiny, Indie)
- ▶ pojawienie się nowych rozwiązań w dziedzinie zmniejszenia palności polimerów (nanocząstki, systemy synergiczne, systemy *intumescent* i in.).

Obecnie w krajowym przemyśle tworzyw sztucznych działa ponad 16 tys. zakładów produkujących oraz przetwarzających tworzywa sztuczne. W większości są to zakłady średnie i małe, które stanowią ok. 90% wszystkich podmiotów rynku. Liczba zakładów dużych i średnich (zatrudniających ponad 250 osób) to ok. 2100 przedsiębiorstw. Natomiast najmniejszy odsetek w strukturze podmiotów wg liczby zatrudnionych stanowiły firmy zatrudniające powyżej 1000 osób – 0,1% (9 firm).

Produkcją wyrobów dla budownictwa zajmuje się ok. 24% podmiotów, 22% produkuje opakowania, 5% to producenci rur, profili i płyt, zaś pozostałe 49% przypada na producentów innych, różnego rodzaju wyrobów z tworzyw sztucznych. Krajowy przemysł produkcji i przetwórstwa wyrobów z tworzyw sztucznych zatrudnia ponad 100 tys. osób. Jeśli dodać do tego osoby zatrudnione w zakładach produkujących polimery i monomery, liczba ta osiągnie około 150 tys. osób.

Ponad 100 tys. pracowników w branży tworzyw sztucznych oraz tkanin w Polsce ma kontakt z antypirenami oraz nanocząstkami. Często nie jest to kontakt ciągły i zależy od asortymentu produktów. W jednym zakładzie uniepalnione tworzywa produkowane są cały rok, w innym mała seria jest produkowana tylko kilka razy w roku.

2. Rodzaje antypirenów (FR) wykorzystywanych w technologii tworzyw sztucznych i ich wpływ na zdrowie człowieka

Ze względu na sposób wprowadzania do matrycy polimerowej wyróżnia się dwa rodzaje związków zmniejszających palność – antypireny reaktywne i addytywne.

Antypireny reaktywne

Modyfikację tworzyw w kierunku obniżenia ich palności przeprowadza się, stosując układy reaktywne, w których następuje chemiczna zmiana składu pierwiastkowego tworzywa poprzez wbudowanie atomów zmniejszających palność w strukturę makrocząsteczek. Dzięki temu są one na stałe związane z polimerem i nie ulatniają się podczas obróbki i stosowania polimeru. W porównaniu z antypirenami addytywnymi nie pogarszają one również stabilności termicznej polimeru, a bardzo często poprawiają ją oraz nie wpływają znacząco na właściwości użytkowe. Antypirenów reaktywnych używa się przede wszystkim do polimerów addytywnych (takich jak żywice poliestrowe czy epoksydowe, poliuretany) ze względu na dużą łatwość ich wprowadzenia w łańcuch polimerowy poprzez grupy funkcyjne zdolne do reakcji polimeryzacji z wyjściowymi monomerami. Koszt wprowadzenia antypirenów reaktywnych do polimerów jest większy niż addytywnych.

Antypireny addytywne

Antypireny addytywne dodawane są najczęściej podczas przetwórstwa tworzywa. Nie łączą się w sposób chemiczny z atomami budującymi struktury wiel-

kocząsteczkowe. Często mogą służyć jednocześnie jako plastyfikatory i wypełniacze. Koszt ich wprowadzenia do polimeru jest mniejszy od kosztu wprowadzenia antypirenów reaktywnych, jednak ich użycie może prowadzić do niekorzystnej zmiany właściwości użytkowych tworzywa.

Ze względu na budowę chemiczną wyróżnia się antypireny nieorganiczne oraz organiczne.

Ze względu na klasy chemiczne wyróżnia się kilka głównych klas związków zmniejszających palność:

- ▶ antypireny na bazie fosforu:
 - związki na bazie estrów fosforanowych
 - polifosforan amonowy
 - fosforyny metali (np. cynku)
 - organiczne fosforany i fosforyny
 - polimeryczne FR oparte na fosforze (systemy FRX)
 - czerwony fosfor.
- ▶ antypireny na bazie związków halogenowych:
 - antypireny reaktywne, dodawane do polimeru przed procesem polimeryzacji i związane z jego matrycą wiązaniem kowalencyjnym, np. tetrabromobisfenol A, alkohol tribromoneopentyłowy, PHT-4 diol (ftalan tetrabromodiolu), 1,4-bromo dibutendiol itp.
 - antypireny addycyjne, niezwiązane z polimerem wiązaniem chemicznym, a jedynie oddziaływaniami fizycznymi, np.: polibromowane difenyletery (PBDEs), heksabromocyklododekan (HBCD), polibromowane bifenyle, chlorowane parafiny itp.
- ▶ związki boru:
 - borany cynku, borany melaminy i inne pochodne na bazie kwasu borowego.
- ▶ związki cyny:
 - cyniany cynku i wodorocyniany cynku.

- ▶ związki antymonu:
 - tritlenek antymonu oraz pentatlenek antymonu.
- ▶ wodorotlenki metali:
 - wodorotlenek glinu (ATH)
 - wodorotlenek magnezu (MTH).
- ▶ melamina i jej pochodne:
 - cyjanurany melaminy, borany melaminy, polifosforany melaminy, wyższe homologi.
- ▶ ekspandowany grafit
- ▶ nanocząstki:
 - modyfikowane kopalne nanokrzemiany warstwowe na bazie montmorillonitu i haloizytu
 - nanorurki węglowe i ich modyfikowane typy (wielościenne, jednościenne, szczepione grupami funkcyjnymi)
 - metale oraz ich tlenki w postaci nanometrycznej.

Z powodu różnorodności stosowanych substancji chemicznych i ich mieszanin, w zasadzie na wszystkich etapach produkcji wyrobów z tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności istnieje potrzeba prowadzenia właściwego nadzoru nad bezpieczeństwem i higieną pracy z tymi czynnikami, często niebezpiecznymi dla zdrowia człowieka. Zgodnie z wymaganiami rozporządzenia Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych [9], jak również dyrektywy 98/24/WE w sprawie bezpieczeństwa pracowników oraz ochrony ich zdrowia przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi podczas pracy [6], pracodawcy są zobowiązani do ustalenia, które stosowane związki zmniejszające palność (oraz substancje powstałe w wyniku ich rozkładu termicznego) stwarzają zagrożenie dla pracowników oraz występują w środowisku pracy. Pracodawcy są zobligowani również do oceny ryzyka zawodowego powodowanego przez te czynniki.

W załączniku podano zagrożenia dla zdrowia pracowników dotyczące najczęściej stosowanych na rynku związków zmniejszających palność.

3. Ocena zagrożeń chemicznych spowodowanych przez związki zmniejszające palność oraz nanocząstki podczas procesów przetwórstwa oraz destrukcji termicznej tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności

Ocena ryzyka związanego z narażeniem na związki zmniejszające palność oraz nanocząstki

Związki zmniejszające palność można dodawać w dwóch etapach otrzymywania tworzyw zarówno termoplastycznych, jak i termoutwardzalnych. Pierwszym jest produkcja granulatu (do tworzyw termoplastycznych), gdzie z czystego polimeru i dodatków (w tym FR) produkuje się granulat. Proces przeprowadza się za pomocą wyciączarki (jedno- lub dwuślimakowej). Granulat jest dalej przesyłany do przetwórców tworzyw w celu produkcji elementów finalnych z tworzyw sztucznych (metodą wtrysku, wyciączania, rozdmuchu itp.). Antypiren dodaje się w takim wypadku automatycznie lub ręcznie do lejka zasypowego wyciączarki.

Innym etapem, gdy dodaje się związki zmniejszające palność, jest produkcja finalnych wyrobów z tworzywa. W tym przypadku do granulatu lub polimeru dodaje się FR przed finalną produkcją wyprasek z tworzywa. Ma to miejsce głównie podczas wysokotemperaturowego przetwórstwa tworzyw (do których należą wtrysk czy prasowanie). Podobnie jest w przypadku duroplastów. Antypireny są dodawane przez producenta tworzyw w systemie żywicy lub dodawane przez przetwórcę przed otrzymaniem finalnego produktu.

Narażenie zawodowe na związki zmniejszające palność w przemyśle tworzyw sztucznych może mieć miejsce podczas ich produkcji, transportu, przetwarzania oraz recyklingu. Drogi narażenia są podobne jak dla innych czynników

chemicznych: poprzez układ oddechowy, układ pokarmowy i kontakt ze skórą. Poziom narażenia w zakładzie zależy od wielu czynników, wśród których najważniejszymi są:

- ▶ warunki higieniczne w zakładzie przetwórstwa tworzyw sztucznych
- ▶ stopień hermetyzacji procesu przetwórstwa
- ▶ rodzaj przetwarzanego polimeru i użytego FR
- ▶ dbałość o bezpieczeństwo i higienę pracy.

W trakcie produkcji tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności pracownik jest narażony na związki zmniejszające palność oraz ewentualnie produkty ich rozkładu pod wpływem zwiększonej temperatury (dane dotyczące rozkładu termicznego antypirenów są zawarte w bazie danych).

Opracowanie oceny narażenia zawodowego dla wszystkich antypirenów oraz nanocząstek (ponad 180 związków chemicznych) we wszystkich procesach technologicznych mających związek z przetwórstwem polimerów oraz tkanin jest bardzo trudne i złożone. W przeprowadzonej analizie piśmiennictwa krajowego i światowego wykazano, że mało jest w nim informacji dotyczących oceny narażenia na antypireny w środowisku pracy. Jednostkowe publikacje dotyczą związków, które w niedługim czasie będą wycofane z obrotu gospodarczego bądź pojedynczych antypirenów.

Dużo więcej jest danych dotyczących:

- 1) toksyczności antypirenów dla środowiska naturalnego (toksyczności dla zwierząt, śladowych stężeń tych związków w środowisku, biokumulacji)
- 2) wybranych aspektów toksyczności antypirenów i biokumulacji w organizmie człowieka
- 3) oznaczania śladowych ilości antypirenów w środowisku bądź uwalniania z gotowych produktów.

Dane te, chociaż mogą być pomocne w ocenie narażenia zawodowego, nie mogą być podstawą jego oceny. Komisja Europejska zleciła raport, w którym zostało opracowane narażenie konsumentów na produkty zawierające związki zmniej-

szające palność [2]. W dokumencie podano możliwe drogi narażenia na FR oraz potencjalne ilości oraz parametry fizykochemiczne antypirenow mogących narażenie powiększać bądź ograniczać. Ocena narażenia jest również oparta na badaniach toksyczności dla zwierząt.

Użytkownicy tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności są jednak mniej narażeni od pracowników je wytwarzających – w tym wypadku występuje tylko jedna droga narażenia: bezpośredni kontakt z tworzywem, w którym zawarte są antypireny. Mniejsze są ich stężenia oraz możliwości uwolnienia się z gotowego produktu. W trakcie procesów produkcyjnych stężenia tych związków są o wiele wyższe.

Ocena ryzyka spowodowanego przez antypireny oraz nanocząstki podczas procesów przetwórstwa tworzyw sztucznych i tkanin powinna obejmować następujące fazy:

- 1) identyfikację niebezpiecznych substancji i preparatów chemicznych stosowanych na stanowisku pracy i ustalenie potencjalnych zagrożeń (procesów, działań)
- 2) ocenę ryzyka (ilościową lub jakościową) powodowanego przez substancje chemiczne używane w trakcie produkcji
- 3) określenie działań prewencyjnych.

Identyfikacja

W celu identyfikacji zagrożeń chemicznych należy przeprowadzić analizę określonego procesu, ustalić źródła zagrożeń i uzyskać dane dotyczące składu chemicznego surowców podstawowych i pomocniczych biorących udział w procesie produkcji, ewentualnie ustalić, które substancje chemiczne mogą być emitowane w procesie produkcji i na którym etapie procesu.

Etapami produkcji w technologii tworzyw sztucznych, podczas których występuje największe narażenie na związki zmniejszające palność, są:

- 1) podanie antypirenów do leja zasypowego wtryskarki/wytłaczarki lub innego urządzenia przetwórczego (reaktora, mieszalnika przy produkcji duroplastów)
- 2) wysokotemperaturowe procesy przetwarzania tworzyw sztucznych zawierających FR.

Listę substancji ustala się, korzystając z danych zawartych w kartach charakterystyk dostarczonych przez producentów związków chemicznych (w tym przypadku – antypirenów). W sytuacji ograniczonych informacji w kartach należy również przeprowadzić analizę piśmiennictwa krajowego i światowego oraz wiedzy specjalistycznej. Dla FR produkowanych w dużych ilościach można skorzystać z danych rejestracyjnych REACH. Szczegółowe informacje dla FR produkowanych w ilościach powyżej 1000 ton są dostępne na stronie internetowej Europejskiej Agencji Chemikaliów [4]. W miarę postępów rejestracji dane o substancjach chemicznych będą uzupełniane: produkcja 100-1000 ton rocznie – 2013, powyżej 1 tony – 2018. Informacje z tych źródeł pozwolą wybrać substancje chemiczne zagrażające zdrowiu pracownika, które należy uwzględnić podczas oceny ryzyka. Ocena ryzyka zawodowego w zakładach produkujących i przetwarzających tworzywa sztuczne i tkaniny jest zadaniem często sprawiającym trudności pracodawcom i pracownikom odpowiedzialnym za bezpieczeństwo i higienę pracy z uwagi na stosowanie bardzo dużej liczby związków chemicznych wykorzystywanych jako antypireny, o zróżnicowanym wpływie na zdrowie człowieka, np. o różnej toksyczności, co powoduje różne zagrożenia. Dla ogromnej liczby antypirenów nie ma ustalonych wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy [wyjątek stanowi tlenek antymonu(III), $NDS = 0,5 \text{ mg/m}^3$, $NDSCh = 1,5 \text{ mg/m}^3$], stanowiących podstawowe kryterium ilościowej oceny ryzyka zawodowego.

W związku z tym ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych substancji chemicznych w procesach produkcyjnych tworzyw sztucznych przy użyciu antypirenów powinna być przeprowadzana:

- ▶ **metodą ilościową – dla substancji chemicznych z ustalonymi wartościami NDS**
- ▶ **metodami jakościowymi dla pozostałych substancji i preparatów chemicznych.**

Ilościowa ocena ryzyka zawodowego związanego z występowaniem niebezpiecznych czynników chemicznych w procesach produkcji i przetwórstwa tworzyw o zmniejszonej palności jest niemożliwa dla antypirenów ze względu na brak wartości NDS dla tych związków. Taka ocena może zostać przeprowadzona dla produktów rozpadu termicznego FR. W wypadku substancji chemicznych bez ustalonych normatywów higienicznych należy zastosować uproszczoną ocenę ryzyka zawodowego opracowaną i rekomendowaną przez Komisję Bezpieczeństwa, Higieny i Ochrony Zdrowia w Pracy Europejskiej Komisji Zatrudnienia i Spraw Socjalnych. Przy dokonywaniu oceny ryzyka metodą uproszczoną są uwzględniane trzy zmienne:

- ▶ podstawowe zagrożenie daną substancją chemiczną (na podstawie zwrotów „R”)
- ▶ skłonność przedostawania się substancji do środowiska (lotność/ tworzenie pyłów)
- ▶ ilość substancji użyta w procesie technologicznym.

W zależności od tych zmiennych wyznacza się przewidywany poziom ryzyka zawodowego, kierując się odpowiednimi wytycznymi, opisanymi w dalszej części tekstu.

Ocena ryzyka zawodowego

W celu właściwego przeprowadzenia oceny narażenia metodą jakościową została opracowana baza danych zawierająca dane dotyczące ok. 180 związków zmniejszających palność i nanocząstek. Baza zawiera podstawowe informacje dotyczące zagrożeń powodowanych przez FR, jak:

- ▶ wskazania zagrożeń (zwroty „R” i „H”) i zalecenia dotyczące bezpieczeństwa (zwroty „S” i „P”)
- ▶ najważniejsze informacje toksykologiczne dotyczące danego antypirenu
- ▶ substancje chemiczne wydzielane podczas rozkładu termicznego
- ▶ właściwości fizykochemiczne wpływające na wzrost narażenia.

Baza zostanie także rozbudowana o ważne w ocenie narażenia właściwości fizykochemiczne substancji chemicznych jak lotność i pyłotwórczość.

Przykładowe okno bazy z danymi dla związku zmniejszającego palność [wodorotlenku glinu(III)] jest pokazane na rysunku 1.

The screenshot shows a software window titled "FRTAB" with a standard Windows-style title bar. The window is divided into several sections for data entry and display:

- Substancja nazwa:** wodorotlenek glinu(III)
- Angielska nazwa handlowa:** Aluminium hydroxide
- wzór:** Al(OH)₃
- klasa:** antypiren na bazie wodorotlenku
- CAS:** 21645-51-2
- rodzaj tworzywa, tkaniny:** termoplastyczne, termousieciowane
- zawartość substancji aktywnej:** >99%
- temperatura topnienia/rozkładu:** 230 °C
- producent:** Albemarle, Aluchem, J. M. Huber
- nazwa handlowa:** Martinal® CHAR-42 OMartinal® QL/Q-107 Martinal® N1 -104/G
- informacje o zagrożeniach:** Xi, R 36
- inne/odnośniki literaturowe:** <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>
- postać:** biały proszek
- środki ostrożności:** S 26-36
- Produkty rozkładu termicznego:** Zagrożenie stanowi pył tlenku glinu. Unikać wdychania par/mgływ/gazu i pyłu. Po podgrzaniu w temp. >200 °C wodorotlenek glinu tworzy tlenek glinu i parę wodną, z uwodnionych tlenków glinu

At the bottom of the window, there is a record navigation bar: "Rekord: 1 z 188".

Rys. 1. Okno bazy danych dla wodorotlenku glinu

Na podstawie zwrotów „R” i „H” wskazujących rodzaj zagrożenia, umieszczonych na etykiecie lub podanych w karcie charakterystyki, czynniki chemiczne należy sklasyfikować do pięciu kategorii zagrożenia – A, B, C, D i E. Kryteria klasyfikacji do poszczególnych kategorii na podstawie zagrożeń wynikających z właściwości toksycznych czynników chemicznych podano w załączniku.

Uwzględniając w przypadku cieczy jej temperaturę wrzenia (lotność) i temperaturę roboczą, a w przypadku ciał stałych – skłonność do tworzenia pyłów, należy dokonać klasyfikacji czynników chemicznych do trzech kategorii: wysoka, średnia lub niska skłonność przedostawania się do środowiska.

Po ustaleniu, jakie ilości substancji/preparatu chemicznego są wykorzystywane do produkcji na ocenianym stanowisku pracy, należy dokonać klasyfikacji do trzech kategorii: wysoka, średnia lub niska, w zależności od ilości używanej substancji chemicznej.

Wykorzystując trzy omówione zmienne – przewidywany poziom ryzyka w zależności od kategorii zagrożenia, skłonność przechodzenia do środowiska oraz ilość użytej substancji – można wyznaczyć poziom ryzyka zawodowego z zastosowaniem zasad podanych w tabeli 2. Brane są pod uwagę cztery poziomy ryzyka, z których każdy jest połączony z odpowiednią strategią prewencji.

Wszystkie kryteria oceny ryzyka zawodowego wraz z tabelami pomocniczymi dostępne są również online w *Bazie wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych* CIOP-PIB [1].

Ocena zagrożeń chemicznych powodowanych przez użycie związków zmniejszających palność musi być zrealizowana dla każdego procesu przetwórstwa tworzyw indywidualnie. Ten sam związek zmniejszający palność użyty w innym polimerze lub procesie przemysłowym może powodować inne zagrożenia chemiczne. Jest to związane z różnymi temperaturami przetwórstwa tworzyw sztucznych, metodami przetwórstwa, skalą produkcji itp. Podobnie dla jednego tworzywa/procesu użycie innych FR może powodować wzrost lub spadek zagrożenia.

Bardzo ważne jest również dobranie temperatury przetwórczej procesu do właściwości antypirenu. W podwyższonej temperaturze antypiren charakteryzujący się niską odpornością termiczną może wydzielać dodatkowe substancje stanowiące zagrożenie i podnoszące wzrost ryzyka zawodowego. W takim wypadku należy również zmienić metodę oceny ryzyka zawodowego spowodowanego przez czynniki chemiczne z ilościowej na jakościową.

Obecnie w technologii tworzyw sztucznych często używa się złożonych systemów antypirenów (często dwóch lub trzech substancji). W takim wypadku poziom ryzyka zawodowego należy wyznaczyć, sumując zagrożenia dla wszystkich czynników chemicznych. Podobne procedury należy zastosować do nanocząstek (choć dane dotyczące zagrożeń są w tej chwili ograniczone).

Ocena ryzyka związanego z narażeniem na substancje chemiczne powstałe podczas destrukcji termicznej tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności

W celu identyfikacji zagrożeń chemicznych spowodowanych poprzez rozkład termiczny niepalnego tworzywa należy przeprowadzić analizę określonego procesu, ustalić źródła zagrożeń i uzyskać dane dotyczące składu chemicznego surowców podstawowych i pomocniczych biorących udział w procesie produkcji, ewentualnie ustalić, które substancje chemiczne mogą być emitowane w procesie produkcji. Należy również znać temperatury rozkładu zarówno matrycy polimerowej, jak i zastosowanych FR.

W wielu przypadkach, np. recyklingu tworzyw o zmniejszonej palności, informacje na temat zawartych w układzie FR nie są dostępne. Także przetwórcy granulatów/systemów tworzyw o zmniejszonej palności nie znają pełnej receptury tworzywa.

Etapami produkcji lub przetwórstwa w technologii tworzyw sztucznych, podczas których występuje największe narażenie na substancje chemiczne wydzielone w procesach termicznej destrukcji tworzyw o zmniejszonej palności, są:

- ▶ podanie antypirenów do leja zasypowego wtryskarki/wyłączarki lub innego urządzenia przetwórczego (reaktorów, mieszalników przy produkcji duroplastów)
- ▶ możliwość niekontrolowanego wzrostu temperatury podczas procesów syntezy oraz przetwórstwa tworzyw, które mogą prowadzić do procesów pirolizy tworzywa (przykładowo endotermiczne procesy w trakcie utwardzania żywic epoksydowych, produkcja elastycznych pianek w bloku)
- ▶ recykling energetyczny tworzyw sztucznych o zmniejszonej palności
- ▶ niekontrolowany pożar tworzyw sztucznych.

W tym wypadku niemożliwe jest skorzystanie z danych zawartych w kartach charakterystyk dostarczonych przez producentów związków chemicznych (w przypadku tego opracowania – matryc polimerowych antypirenów). Należy więc przeprowadzić analizę piśmiennictwa krajowego i światowego oraz wiedzy specjalistycznej dotyczącej rozkładu pirolitycznego zarówno użytego FR, jak i matrycy polimerowej. Informacje z tych źródeł pozwolą wybrać najbardziej toksyczne

substancje chemiczne wydzielające się podczas destrukcji termicznej, które zagrażają zdrowiu pracownika i które należy uwzględnić podczas oceny ryzyka. Ocena ryzyka zawodowego spowodowanego przez kontakt z substancjami występującymi w zakładach produkujących i przetwarzających tworzywa sztuczne i tkaniny jest zadaniem często sprawiającym trudności pracodawcom i pracownikom odpowiedzialnym za bezpieczeństwo i higienę pracy z uwagi na stosowanie bardzo dużej liczby związków chemicznych wykorzystywanych jako antypireny oraz dużej liczby matryc polimerowych. Duża liczba kombinacji antypiren/polimer powoduje możliwość wydzielania się całego typoszeregu szkodliwych substancji chemicznych w trakcie pirolizy i spalania. Ograniczone dostęp do danych oraz możliwości analizy chemicznej wydzielonych substancji powodują, że niemożliwa jest ocena wielu zagrożeń. Dodatkowo przy procesach pirolizy następuje narażenie na wiele innych wydzielanych substancji chemicznych. Substancje powstałe w trakcie destrukcji chemicznej tworzyw sztucznych są toksyczne i dla większości z nich ustalono normatywy higieniczne.

W tym wypadku należy przeprowadzić ocenę ryzyka zawodowego metodami ilościową oraz jakościową. Ilościowa ocena ryzyka narażenia na substancje chemiczne wydzielone w procesach termicznej destrukcji tworzyw sztucznych oraz tkanin o zmniejszonej palności polega na ustaleniu relacji wskaźników narażenia wyznaczonych na podstawie pomiarów stężeń substancji chemicznych w powietrzu na stanowiskach pracy do odpowiednich wartości najwyższych dopuszczalnych stężeń ustalonych rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Społecznej [10].

Można wyróżnić trzy poziomy ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na szkodliwe substancje chemiczne, dla których w krajowym ustawodawstwie są ustalone wartości normatywów higienicznych (tabela 2).

Tabela 2. Ilościowa ocena ryzyka

Poziom ryzyka	Kryteria oceny ryzyka
Ryzyko małe (M)	wyznaczone wskaźniki narażenia do oceny zgodności warunków pracy z wartościami NDS oraz dodatkowo NDSch lub NDSP są mniejsze niż 0,5 tych wartości
Ryzyko średnie (Ś)	wyznaczone wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,5 wartości dopuszczalnych NDS, NDSch lub NDSP, ale nie przekraczają tych wartości
Ryzyko duże (D)	wskaźniki narażenia są większe od wartości dopuszczalnych NDS, NDSch lub NDSP

W razie występowania substancji rakotwórczych w środowisku pracy ryzyko nigdy nie jest oceniane jako małe. Dla wszystkich pracowników jest zawsze oceniane jako duże, jeżeli wskaźniki narażenia są równe lub większe od 0,1 wartości dopuszczalnych NDS. Natomiast gdy stężenia w powietrzu są mniejsze od 0,1 NDS, wówczas ryzyko szacuje się jako średnie. Ze względu na odrębne przepisy regulujące pracę młodocianych oraz kobiet, ocena ryzyka dla tych grup pracowników również odbiega w niektórych przypadkach od przyjętej zasady. Dotyczy to prac wykonywanych przez młodocianych oraz kobiety w ciąży i w okresie karmienia, zatrudnionych w warunkach narażenia na substancje chemiczne wymienione w wykazach prac wzbronionych tym grupom pracowników. Jeżeli te grupy pracowników pracują w narażeniu, np. na substancje rakotwórcze lub działające szkodliwie na rozrodczość, to ryzyko zawodowe należy oszacować jako duże, niezależnie od poziomu stężeń w powietrzu na stanowiskach pracy.

Ocenę jakościową należy przeprowadzić analogicznie jak dla czystych związków zmniejszających palność, czyli zastosować wspomnianą wcześniej uproszczoną ocenę ryzyka zawodowego opracowaną i rekomendowaną przez Komisję Bezpieczeństwa, Higieny i Ochrony Zdrowia w Pracy Europejskiej Komisji Zatrudnienia i Spraw Socjalnych.

W celu stworzenia możliwości oceny ryzyka zawodowego metodami ilościowymi bądź jakościowymi przygotowano wykaz antypirenów najczęściej używanych w przemyśle (załącznik).

4. Podsumowanie

Wykorzystanie przez pracodawców z zakładów produkujących oraz przetwarzających tworzywa sztuczne o zmniejszonej palności informacji podanych w tym materiale ułatwi oraz umożliwi im ocenę ryzyka zawodowego związanego z narażeniem na niebezpieczne substancje chemiczne i pyły zgodnie z zaleceniami zawartymi w *Kodeksie pracy* [8], rozporządzeniu Ministra Zdrowia w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z czynnikami chemicznymi oraz dyrektywach 98/24/WE [6] i 2004/37/WE [7].

5. Bibliografia

1. *Baza wiedzy o zagrożeniach chemicznych i pyłowych*. Strona internetowa CIOP-PIB (serwis archiwalny). <http://archiwum.ciop.pl/24944.html>
2. European Commission, Health & Consumers DG (2009) *Evaluation of data on flame retardants in consumer products – Final report – 2/402*. <http://www.firesafetyplatform.org/wp-content/uploads/2013/06/ARCADIS-Belgium-2011.pdf>

3. Freedonia Group (2010) *World Flame Retardants – Industry Study with Forecasts for 2014 & 2019*. Cleveland, USA, The Freedonia Group. <http://www.freedoniagroup.com/brochure/27xx/2709smwe.pdf>
4. *Informacje na temat substancji chemicznych*. Strona internetowa European Chemical Agency. <http://echa.europa.eu/pl/information-on-chemicals>
5. Jankowska E., Łukaszewska J., Zatorski W. (2013) *Ocena narażenia zawodowego na nanoobiekty. Zalecenia*. Warszawa, CIOP-PIB.
6. Dyrektywa Rady 98/24/WE z dnia 7 kwietnia 1998 r. w sprawie ochrony zdrowia i bezpieczeństwa pracowników przed ryzykiem związanym z czynnikami chemicznymi w miejscu pracy (czternasta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy 89/931/EWG). DzUrz L 131 z 5.5.1998.
7. Dyrektywa 2004/37/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 29 kwietnia 2004 r. w sprawie ochrony pracowników przed zagrożeniem dotyczącym narażenia na działanie czynników rakotwórczych lub mutagenów podczas pracy (szósta dyrektywa szczegółowa w rozumieniu art. 16 ust. 1 dyrektywy Rady 89/391/EWG). DzUrz L 158 z 30.4.2004.
8. Ustawa z dnia 26 czerwca 1974 r. *Kodeks pracy*. DzU 1974, nr 24, poz. 141 ze zm.
9. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 30 grudnia 2004 r. w sprawie bezpieczeństwa i higieny pracy związanej z występowaniem w miejscu pracy czynników chemicznych. DzU 2005, nr 11, poz. 86.
10. Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 6 czerwca 2014 r. w sprawie najwyższych dopuszczalnych stężeń i natężeń czynników szkodliwych dla zdrowia w środowisku pracy. DzU 2014, poz. 0, nr 817.

Wykaz najczęściej używanych związków zmniejszających palność wraz z zagrożeniami, które powodują

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
Wodorotlenek glinu(III)	21645-51-2	Xi, R36
Wodorotlenek magnezu(II)	1309-42-8	Xi, R36/37/38; H315, H314, H335
Halogenowy poliol polieterowy	70535-99-8	Xn, R22-36
Tlenek antymonu(III)	1309-64-4	Xn, Xi, R40; H320, H351, H402, P201, P202, P264, P273, P281, P305+P351+P338, P308+P313, P337+P313, P405
Pirofosforan cynku	7446-26-6	H411, H412; R51/52/53
Dekabromodifenyloleń (DBDE) i tlenek antymonu(III)	1163-19-5 1309-64-4	Xn, R20/21/22
Alkohol tribromoneopentylowy	36483-57-5	Xi, R36; H319
Glikol dibromoneopentylowy	3296-90-0	R22, R36/40, T, Xn
2,3-Dibromo-2-butan-1,4-diol	20163-90-0	R36/37/38, Xi
Diol tetrabromoftalowy	77098-07-8	–
Pentatlenek antymonu(V)	1314-60-9	Xi, R36/37/38; H315, H319, H335
Boran cynku(II)	10361-94-1	H410; R50/53
Tris(2,3-dibromoizopropyl) izocyjanuran	52434-90-9	Xi, R36/37/38; H315, H319, H335
Bromowany polistyren	88497-56-7	–
Dekabromodifenyloeter	1163-19-5	Xn, Xi, N, F, H302-H312-H332; R20/21/22-67-65-63-50/53-48/20-38-11
Tetradekabromodi-1,4-fenoksybenzen	58965-66-5	R20/21/22

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
1,2,5,6,9,10-Heksabromocyklodekan	3194-55-6	Xi, R36/37/38
Bezwodnik kwasu tetrabromoftalowego	632-79-1	Xi, H315-H319-H335; R36/37/38
3,3',5,5'-Tetrabromobisfenol A	79-94-7	Xi, H410; R36/37/38, S60/61, R50/53
(2-Hydroksyetoksy)etylo 2-hydroksypropylo 3,4,5,6-tetrabromoftalan	20566-35-2	Xn, R22, R52/53
Antymonian sodu	15432-85-6	Xn, N, R20/22-51/53; H302 H332, H411
2,4,6-Tris(2,4,6-tribromofenoksy), 1,3,5-triazyna	25713-60-4	Xn, R20/21, R36/38, R43, R51/53
(2,3-Dibromopropylo)eter tetrabromobisfenolu A	21850-44-2	R36/37/38
Dibromostyren	31780-26-4	Xn, R22-48/22
2,2-Bis-[3,5-dibromo-4-(2,3-dibromopropoksy) fenylopropan	21850-44-2	R36/37/38
Tri (tribromoneopentylo)fosforan	19186-97-1	R26-36/37/39
Tri (1,3-dichloroizopropylo) fosforan	13674-87-8	H302, H315, H319, H331, H411; R20, R38, R51/53
Fosforan 1,3-dichloro-2-propanolu	13674-87-8	Xn, N, R20/21/22-36/37/38-51/53-38-20
Fosforan tris-chloropropylowy, TCPP	13674-84-5	Xn, R22-37, R52/53; H302, H319
Metylofosforan dimetylu	756-79-6	T, R46, R36, R52/53
Etylofosforan dietylu	78-38-6	R22, R36/37/38, R41, R51/53; H302, H318, H411, Xi, N
Fosforan difenylokrezylowy	26444-49-5	H302, H410; R51/53
Trifenylofosforan	115-86-6	N, Xn, F, R20/21/22, R36/37/38-40-48, R50/53; H400
Czerwony fosfor	7723-14-0	F, N, C, T+, R11, R16/17, R50/52/53, R35, R26/28; H228, H412

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
Fosforan tris(2-chloroetylu), (TCEP)	115-96-8	Xn, N, R22, R40, R51/53
Polifosforan melaminy	218768-84-4	R40, R42/43/45, R49/50/53
Cyjanuran melaminy	37640-57-6,	–
Melamina	108-78-1	Xi, Xn, R43-44
Politetrafluoroetylen (PTFE) – teflon	9002-84-0	T, Xi, R41-36/38-45; H318
Hydroksywęglan magnezu	16509-24-3	R42, R45, Xi, T
Talk	13376-74-4	Xn, H332; R20-37
Fosforan etylenodiaminy	14852-17-6	Xi, R43
Akrylan pentabromobenzylu, monomer	59447-55-1	H319, H413
Cynian cynku	12036-37-2	R20/21/22-36/37/38; H315, H319, H335
Hydroksycynian cynku	12027-96-2	–
Boran baru	13701-59-2	–
Szczawian miedzi(II)	814-91-5	R20/21/22
Siarczyk cynku	1314-98-3	R31
Molibdenian cynku	13767-32-3	Xi, R36/37/38
Molibdenian cynkowo-wapniowy	59786-91-3	–
Fosforan trikrezyłu	1330-78-5	Xn, N, T, H312-H303-H401-H411; R21/22-51/53-39/23/24/25
Podfosforyn glinu	7784-22-7	R34, R10, R16, F
Halogenowy alifatyczny poliol polieterowy	86675-46-9	Xn, R22
Grafit ekspandowany	7782-42-5	H319, H335, P261, P305 + P351 + P338, R36/37
Montmorylonit modyfikowany chlorkiem trimetylooktadecyloamoni	112-03-8,1318-93-0	Xn, R20/21/22
Montmorylonit modyfikowany oktadecyloaminą	124-30-1	Xi, R36/37/38-41-38

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
Montmorylonit modyfikowany oktadecyloaminą i 3-aminopropylotrietoksylanem	919-30-2; 124-30-1, 1318-93-0	C, Xi, R22-34, R36/37/38
Bentonit – koloidalna glina zawierająca cząstki montmorylonitu	1302-78-9	R20/22-8
Tlenek cynku	1314-13-2	N, Xn, R20 R50/53; H410
Chlorek cynku	7646-85-7	Xi, N, C, F+, F, R36/37/38-50/53-34-22-51/53-67-66-19-12-11
Pentabromoetan	75-95-6	Xn
Pentabromoetylobenzen	85-22-3	Xi, R36/37/38; H315, H319, H335
Dibromotetrafluoroetan	124-73-2	Xi, R36/37/38-59-36/38
Kwas 2-bromopropanowy	598-72-1	C, Xi, F, R22-34-40-36/37/38; H302, H314
2,3-Dibromopropylometakrylan	3066-70-4	R36/37/38
Ester metylowy kwasu bromopropanowego	5445-17-0	Xi, C, R10, R34-36/37/38
Ester metylowy kwasu 2-bromoheksanowego	5445-19-2	R36/37/38
Tetrabromoksylen	23488-38-2	Xi, R36/37/38; H315, H319, H335
2,4,6-Tribromofenoksy-2,3-dibromopropan	35109-60-5	Xn, R22
Bromek pentabromobenzylu	38521-51-6	R34; H314, H413
Tetrabromodipentaerytrol	109678-33-3	Xi, N, R43-51/53
Toluenosulfonian sodu	657-84-1	Xi, R36/37/38; H315, H319, H335
2,3-Dibromo-1-propanol	96-13-9	T, R45-20/22-24-52/53-62; H302, H311, H331, H350, H361
1,2,3,4,5,6-Hexabromobenzen	87-82-1	R20/21/22-36/37/38, T
2,3,4,5,6-Pentabromotoluen	87-83-2	Xi, R36/37/38
Dichloran	81859-29-2	R26/27/28, R33, R51/53, Xi

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
3-(Hydroksyfenylofosfinyl) kwasu propionowego	14657-64-8	R41, Xi
Nanorurki węglowe	308068-56-6	Xi, H319-H335; R36/37, P261-P305 + P351 + P338
Difenylo chlorek fosforu	2524-64-3	C, R34-37; H314
1-Propanol, 2,3-dibromo-1,1', 1''-fosforan (TBPP)	126-72-7	R45-22-38-51/53
4,4'-(1-Metyloetylideno)bis[2,6-dibromofenol]	121839-52-9	Xi, R36/37/38
Boran cynku	12536-65-1	–
N-Hydroksymetylo-3-dimetylofosfopropionamid	20120-33-6	R40/43, Xi
Dekahydrat boran sodu (boraks)	1303-96-4	Xn, R22, R62/63, R36/37/38 R60/61; H360FD
Fosforan tri(2-etyloheksylu)	78-42-2	Xi, R26/27/28, R36/37/38, R45
Fosforan difenylokrezylu	26444-49-5 247-693-8	R50/53
Fosfonian dietyloetylowy	78-38-6	Xi, R36/37/38, R41, R51/53; H302, H318, H411
Fosforan trietylu	78-40-0	Xn, R22
Diwodorofosforan amonu	7722-76-1	Xi, R36/37/38
Nanorurki węglowe modyfikowane kwasem karboksylowym	308068-56-6	F, Xi, N, H319-H335; R36/37-36/37/38-52/53
Ditlenek krzemu	60676-86-0	T, Xn, R48/20-36/38-45; H319, H335, H373
Tlenek tytanu(IV)	13463-67-7	Xn, H319-H335-H373; R20-36/37/38, R36/37/38-22
Wodorofosforan diamonu	7783-28-0	R36/37/38-20/21/22, Xi, Xn
Nadtlenek dikumylu	80-43-3	R7-36/38-51/53-36/37/38-20, O, N, Xn, Xi
2-(Chlorometylo)oksyran but-2-ino-1,4-diol	68441-62-3	Xn, Xi, R22, R36
Ixol M 125 (9Cl)	86675-46-9	Xn, R22

Związek zmniejszający palność	CAS	Informacje o zagrożeniach
FoxOPolVD280		Xn, R22/36
Pentabromodifenylowy eter	32534-81-9	Xn, N, R48/21/22-50/53-64
2,4,6-Tribromofenol	118-79-6	Xn, N, R20/22, R36/37/38, R51/53; H302, H315, H319, H332, H335
Bromek winylu	593-60-2	T, F+, R45-12-19-36/37; H225, H319, H335, H350
Pentabromofenol	608-71-9	R23/24/25-36/37/38-50/53
2,4-Dibromofenol	615-58-7	T, Xi, Xn, R25, R36/37/38; H300, H315, H319, H335
Tetrabromocyklooktan	3194-57-8	–
2,3-Dibromo-2-buteno-1,4-diol	487270	Xi, R36/37/38
Tetrabromobisfenol A bis(2-hydroksyetylo)eter	4162-45-2	Xi, R36/37/38