

IRENA PECKA, RENATA WIGLUSZ, ELŻBIETA SITKO, GRAŻYNA NIKEL

## OCENA EMISJI LOTNYCH ZWIĄZKÓW OGRANICZNYCH Z PIANEK POLIURETANOWYCH

### EVALUATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS EMISSION FROM POLYURETHANE FOAMS

Zakład Toksykologii Środowiska  
Międzywydziałowy Instytut Medycyny Morskiej i Tropikalnej  
Akademia Medyczna w Gdańsku  
ul. Powstania Styczniowego 9 B, 81-519 Gdynia  
Kierownik: dr hab. *M. Cempel*

*Oznaczono emisję lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych stosowanych do produkcji mebli, w komorze laboratoryjnej. Nie stwierdzono uwalniania amin z badanych próbek wyrobów, natomiast emisja sumy lotnych związków organicznych nie przekraczała zalecanych standardów ekologicznych.*

#### WSTĘP

Podstawowymi surowcami do otrzymywania spienionego poliuretanu są wieloizocyjaniany i oligomeryczne alkohole wielowodorotlenowe (poliole) oraz środki pomocnicze (katalizatory, związki powierzchniowo-czynne, zmniejszające palność, antyutleniające, pasty barwiące i inne). Nieliczne z nich, zaliczane do związków bardzo toksycznych, uwalniają się do otoczenia pod wpływem wysokiej temperatury [6, 9, 10].

Pianki poliuretanowe uważane są jako materiały nieszkodliwe dla zdrowia użytkowników. Wiadomo jednak, że zawierają małe ilości niezwiązanych związków chemicznych, które mogą uwalniać się do otoczenia.

Brak jest danych o emisji lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych w temperaturze pokojowej. Badania *Hugo* i wsp. [5] oraz *Kelly* i wsp. [7] nie wykazały uwalniania toksycznych izocyjanianów z pianek poliuretanowych.

Celem pracy było określenie emisji produktów hydrolizy izocyjanianów: 2,4- i 2,6-toluilenodiamin (2,4-TDA i 2,6-TDA), trietylenodiaminy i dietanoloaminy – środków pomocniczych oraz sumy lotnych związków organicznych, w tym toluenu i ksylnu, z pianek poliuretanowych w komorze laboratoryjnej.

#### MATERIAŁ I METODY

Do badań użyto pianki poliuretanowe różnych producentów przeznaczone do produkcji mebli. Próbki 12 wyrobów o wymiarach 40 × 75 cm pobrane bezpośrednio po wyprodukowaniu, ściśle opakowane folią polietylenową, dostarczyli producenci. Do czasu rozpoczęcia badań przechowywano je w pomieszczeniu o temperaturze pokojowej. Bezpośrednio przed badaniem,

próbki rozpakowywano i umieszczano w komorze laboratoryjnej. Warunki prowadzenia badań przedstawiono w Tabeli I.

Badania emisji prowadzono po 24 godzinach od umieszczenia próbek w komorze.

Tabela I. Warunki prowadzenia badań emisji z pianek poliuretanowych w komorze laboratoryjnej  
Environmental chamber operating parameters during the study of emission from polyurethane foams

Temperatura powietrza	$23 \pm 2^{\circ}\text{C}$
Wilgotność względna powietrza	$45 \pm 5\%$
Wymiana powietrza	1 wymiana $\text{h}^{-1}$
Kubatura komory	$0,6 \text{ m}^3$
Obciążenie komory pianką	$1 \text{ m}^2 \text{ m}^{-3}$

### Oznaczanie emisji amin

Na podstawie danych recepturowych pianek poliuretanowych do badań wytypowano aminy: 2,4-TDA, 2,6-TDA, trietylenodiaminę i dietanoloaminę.

Aminy oznaczano techniką GC-MS. Do analiz używano chromatografu gazowego firmy Thermo Quest, Trace GC z detektorem masowym firmy Finnigan, Trace MS w wersji SCAN /9-399/, kolumny RTX – 624 60 m  $\times$  0,32 mm ID, 1,8  $\mu\text{m}$  – system dozowania: desorber termiczny z pułapką sorpcyjną: temperatura desorpcji  $250^{\circ}\text{C}$ , – czas desorpcji: 5 min, – gaz desorbujący: argon /25 ml  $\text{min}^{-1}$ /, – czas wstępnego ogrzewania pułapki: 15 s, – temperatura pułapki:  $250^{\circ}\text{C}$ , – czas dozowania na kolumnę: 1 min. Próbki powietrza do oznaczania amin pobierano w ciągu 1 godziny z prędkością  $5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$  na standardowe rurki adsorpcyjne wypełnione Tenaxem TA /80 mg/. Zaadsorbowane związki uwalniano w desorberze termicznym. Granica oznaczalności metody wynosiła  $0,0005 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

### Oznaczanie emisji lotnych związków organicznych

Lotne związki organiczne, w tym toluen i ksylen, oznaczano w „oknie chromatograficznym” od heksanu do heksadekanu, techniką chromatografii gazowej. Do analiz używano chromatografu gazowego firmy Carlo-Erba GC 6000 Vega Series 2 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym, kolumny kapilarne:

SPB-1	30 m $\times$ 0,53 mm ID, 1,5 $\mu\text{m}$ ,
Supelcowax –10	30 m $\times$ 0,32 mm ID, 0,25 $\mu\text{m}$ ,
DB-624	30 m $\times$ 0,53 mm ID, 3,0 $\mu\text{m}$ .

Próbki powietrza pobierano na standardowe rurki adsorpcyjne, zawierające 2 sekcje /100 mg i 50 mg/ węgla aktywnego, przez 4 godziny z prędkością  $20 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ . Do desorpcji stosowano disiarczki węgla.

Granica oznaczalności metody wynosiła dla:

toluenu:  $0,002 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

ksylenu:  $0,004 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,

heksanu i heksadekanu:  $0,009 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

Sumę lotnych związków organicznych przeliczono na toluen.

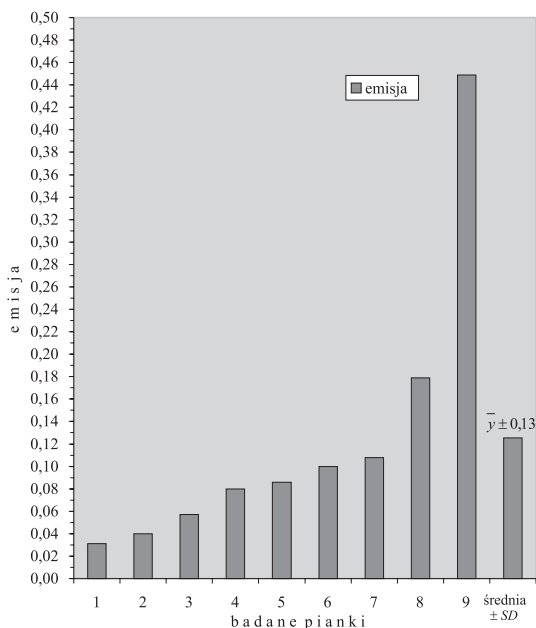
## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

W Tabeli II przedstawiono liczbę badanych pianek, materiałów, które wykazały emisję oznaczanych związków oraz ich wyniki. Przeprowadzone badania nie wykazały emisji amin i heksanu, a emisja pozostałych węglowodorów była bardzo niska i wahała się dla toluenu i ksyleny 0,003 – 0,035  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , heksadekanu 0,009–0,120  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Spośród badanych 12 pianek toluen uwalniał się z 7 materiałów, ksylen z 4, a heksadekan z 4 na 9 badanych.

Tabela II. Wyniki badań emisji związków chemicznych z pianek poliuretanowych  
Results of chemical compounds emission from polyurethane foams

Związki chemiczne		Liczba badanych pianek	Liczba pianek, które wykazały emisję	Zakres emisji [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ]
aminy	2,4-TDA	5	–	
	2,6-TDA	5	–	
	trietylenodiamina	12	–	
	dietanoloamina	8	–	
węglowodory	toluen	12	7	0,003–0,035
	ksyleny	12	4	0,004–0,028
	heksan	9	–	
	heksadekan	9	4	0,009–0,120

Na Rycinie 1 przedstawiono sumę emisji lotnych związków organicznych z 9 pianek poliuretanowych, od najniższej 0,030  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  do najwyższej 0,449  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ . Badane materiały wykazały bardzo zróżnicowaną emisję lotnych związków organicznych.



Ryc. 1. Emisja sumy lotnych związków organicznych [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ] z 9 badanych pianek poliuretanowych.

The emission of total volatile organic compounds [ $\text{mg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ ] from 9 examined polyurethane foams.

W ostatnich latach prowadzone są prace nad ograniczeniem zawartości i emisji lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych [3, 4]. Zgodnie z kryteriami ekologicznymi, zawartymi w dokumentach Unii Europejskiej do Decyzji 98/634/EC [2] oraz „Wymaganiami ekologicznymi wyrobu”, przyjętymi w Polsce [1], stężenie lotnych związków organicznych z pianek poliuretanowych badanych w standardowych warunkach nie powinno przekraczać  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ .

W przeprowadzonych badaniach nie stwierdzono emisji oznaczanych amin. Bardzo niską emisję katalizatorów aminowych z pianek poliuretanowych wykazali *Kometani* i wsp. [8]. Wprowadzenie nowych katalizatorów do produkcji poliuretanów, nie zawierających amin, przyczyni się do wykluczenia emisji tych związków [4].

#### WNIOSKI

1. Badane pianki poliuretanowe nie wykazały uwalniania amin, a emisja sumy lotnych związków organicznych nie przekraczała zalecanych standardów ekologicznych.

#### PODZIĘKOWANIA

Autorzy składają serdeczne podziękowanie Pani dr *Lidii Wolskiej* z Politechniki Gdańskiej za wykonane oznaczenia amin.

I. Pecka, R. Wiglusz, E. Sitko, G. Nikel

#### EVALUATION OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS EMISSION FROM POLYURETHANE FOAMS

##### Summary

The emission of 2,4- and 2,6- diaminotoluene, triethylenediamine, diethanolamine and other volatile organic compounds from polyurethane foams was examined in environmental chamber. Tested materials did not release of amines. The emission of total volatile organic compounds showed differences for polyurethane samples but did not exceed ecological standards.

#### PIŚMIENNICTWO

1. *Brzeziński S.*: Polski system ekologicznej certyfikacji wyrobów włókienniczych, cz. III. *Ochrona Środ.* 1998, nr 9, 28–35.
2. Commission Decision of 3 September 2002 / C/2002/3293 /establishing revised ecological criteria for the award of the Community eco-label to bed mattresses and amending Decision 98/634/EC.
3. *Fogg B., Sawitski R.G.*: Emission of VOC<sub>S</sub> from bonded foam carpet underlayment. Polyurethanes Conference 2002. Exploring the Limitless Potential of Polyurethanes. Utah USA, October 13–16, 2002.
4. *Hoffmann R., Schloens H.*: Emanation free catalysis for the production of polyether polyurethane foam. Polyurethanes Conference 2002. Come Explore the Limitless of Potential of Polyurethanes. Utah USA, October 13–16, 2002.
5. *Hugo J.M., Spence M.W., Lickly T.D.*: The determination of the ability of polyurethane foam to release toluene diisocyanate into air. *Appl. Occup. Environ. Hyg.* 2000, 15, 512–519.
6. *Karlsson D., Dahlin J., Skarping G., Dalene M.*: Determination of isocyanates, aminoisocyanates and amines in air formed during the thermal degradation of polyurethane. *J. Environ. Monit.* 2002, 4, 216–222.

7. Kelly T.J., Myers J.D., Holdren M.W.: Testing of household products and materials for emission of toluene diisocyanate. *Indoor Air*, 1999, 9, 117–124.
8. Kometani H., Tamano Y., Masuda T., van Maris R., Gay K.M.: The investigation of amine emissions from polyurethane foam. *Polyurethanes EXPO 2003. International Technical Conference & Exposition*. Florida, USA, September 30 – October 3, 2003.
9. Melin J., Spanne M., Johansson R., Bohgrad M., Skarping G., Colmsjo A.: Characterization of thermally generated aerosols from polyurethane foam. *J. Environ. Monit* 2001, 3, 202–205.
10. Salthammer T., Fuhrmann F., Uhde E.: Flame retardants in the indoor environment – Part II: release of VOC<sub>s</sub> /triethylphosphate and halogenated degradation products/ from polyurethane. *Indoor Air* 2003, 13, 49–52.

Otrzymano: 2003.12.22