

Plynné toxické sloučeniny vznikající při tepelné destrukci polymerů obsahujících dusík

Michael Waldman

NRL pro analýzu toxických plynů na pracovištích, SZÚ Praha

Technologické operace s umělými hmotami, jako jsou *tváření* (odlévání, lisování, vstřikování, vytlačování, vyfukování, válcování, nanášení) a *úprava odlitků a vylisků* (svařování, řezání, vrtání, soustružení, frézování, broušení) jsou spojeny se spotřebou, nebo naopak produkcí tepla. I při optimalizaci technologického režimu s uplatněním vysokého stupně automatizace nelze obvykle zabránit tomu, aby tepelné namáhání makromolekul více či méně nepřekračovalo kritickou mez a nevznikaly zplodiny.

Při konzultacích, které si v NRL vyžádali bezpečnostní technici některých našich nových provozů, se ukázalo, že skloubit požadavky technologů, hygieniků práce a zaměstnanců se daří i při aplikaci nejmodernějších strojů a vzduchotechniky jen s problémy.

V některých našich nových závodech na zpracování hmot s obsahem dusíku se ihned po zahájení zkušebního provozu začalo tvrdit, že výkonnost instalované vzduchotechniky je nedostatečná, protože nezabránila, aby určitý podíl zplodin nepronikl až do vzduchu v dýchacích zónách lidí. Zkušenost je taková, že v nových provozech považují zaměstnanci přítomnost nepříjemného zápachu za porušení platných předpisů a domáhají se nápravy.

Zápach však není toxikologicky relevantní argument a jeho nepříjemnost a intenzita mnoho nevyovídá, ani o jeho původcích, ani o výši rizika možného poškození zdraví. Na území státu asi není zaběhnutý zpracovatelský provoz v řadách různých lisoven, lepíren, laminoven či obroben, kde by se vzduchotechnikou zdařilo zápach zplodin úplně odstranit. Přitom podmínky na těchto pracovištích lze uvést do souladu s platnými předpisy.

Znát chemickou strukturu a hygienickou významnost koncentrací dominantních zapáchajících složek ve zplodinách nového provozu je pro bezpečnostní techniky velmi důležité, neboť na nich obvykle leží úkol shromáždit podklady a vypracovat návrh na kategorizaci prací lidí na jednotlivých pozicích.

Zplodiny mohou mít podle podmínek za jakých vznikají velmi složitou a často heterogenní kompozici a zdaleka ne všechny její složky se účastní tvorby zápachu. Ty sloučeniny, které jsou v koncentracích nad čichovým prahem, mohou být přítomny nejen v plynném stavu, ale mohou tvořit též součást dráždivých mlh a dýmů, tj. mohou být skryty v kapénkách a tuhých částicích. Nepříjemný čichový vjem nevyvolává v pracovním prostředí obvykle jedna sloučenina, ale kombinace sloučenin, která je většinou pro určitý typ umělé hmoty s obsahem dusíku charakteristická. To je také důvod proč přesto, že většina čistých těkavých sloučenin vyvolává v buňkách nosních sliznic výrazný signál, v zápachu zplodin nelze čichem jejich přítomnost zjistit.

Při konzultacích se osvědčilo problém identifikace zapáchajících složek ve zplodinách řešit ve dvou etapách. V první etapě se ve spolupráci s technologem shromažďuje odborná dokumentace a ujasňuje se chemická podstata tepelně namáhané umělé hmoty. To umožní formulovat předběžný odhad, které sloučeniny ve zplodinách by se mohly spolupodílet na vzniku zápachu.

Ve druhé etapě, která se opírá o důkazní šetření přímo na pracovišti, případně též o výsledky určitých modelových laboratorních zkoušek, se formuluje celkové zhodnocení „zápachu“ z hlediska hygieny práce.

Nutno zdůraznit, že podrobně se seznámit s chemickou strukturou dusíkových vazeb v moderní umělé hmotě je velmi nesnadné nejen pro bezpečnostní techniky a chemiky-analytiku, ale i pro technology. Nejobtížnější je ujasnit si, zda je zpracováván jednoduchý polymer, polyadukt, kopolymer či polykondensát, nebo zda jsou zpracovávány jejich hybridy, případně směsi.

Rovněž obtížné je zjišťovat kolik hmota obsahuje různých nízkomolekulárních organických aditiv ve funkci antioxydantů, plastifikátorů, retardandů hoření apod. I jejich rozkladné produkty se mohou účastnit na tvorbě „odstínu“ zápachu. Chovají se takto například halogenovodíky odštěpované z retardandů.

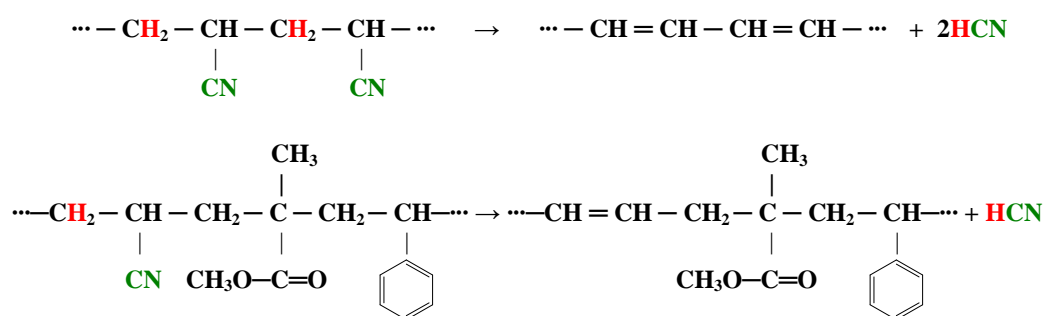
Správnou orientaci komplikuje v nových zpracovatelských provozech skutečnost, že primární, většinou zahraniční výrobci umělých hmot, z komerčních důvodů nesdělují našim technikům ani na vyžádání potřebné chemické detaily. Neradi sdělují i to, jaké složení měly výchozí monomery, natož jaký je jejich povolený zbytkový obsah. V této souvislosti je nutno konstatovat, že údaje v bezpečnostních listech, které povinně doprovázejí hmoty, mají pravidelně nedostatečnou informační obsažnost a jsou někdy zavádějící.

NRL se při odhadech pravděpodobného složení zápachajících složek ve zplodinách opírá o výsledky svých dřívějších pokusů a o informace z relativně bohaté časopisecké literatury, referující o výsledcích laboratorního studia stability makromolekul při vyšších teplotách.

Možné druhy sloučenin zodpovědných ve zplodinách za zápach se relativně spolehlivě odhadují při tváření umělých hmot a víme-li, že technologická operace se děje za nepřístupu vzduchu, nebo pod clonou dusíku, argonu, oxidu uhličitého apod. Za těchto podmínek vznikají produkty čisté tepelné destrukce.

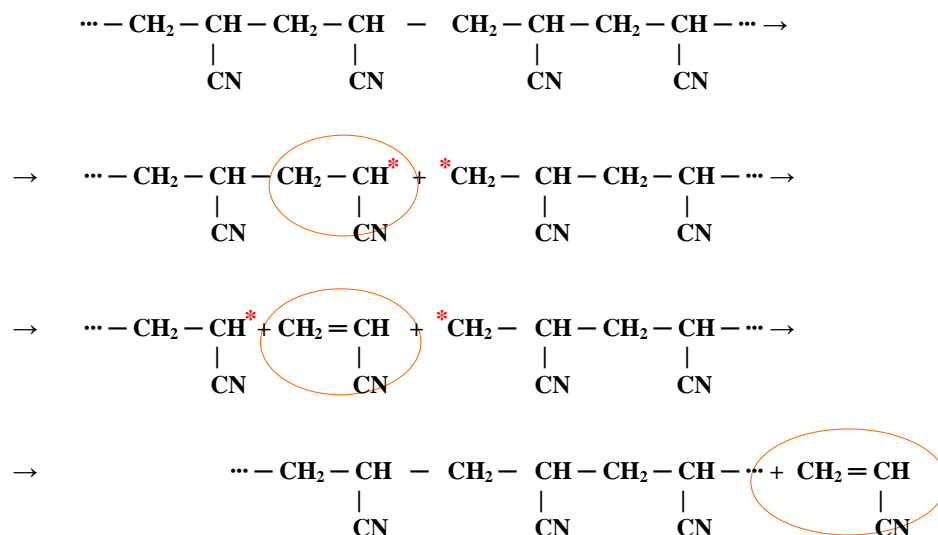
Nejjednodušší situace vzniká tehdy, když je jasné, že dusíkové atomy ve hmotě se přímo neúčastní výstavby makromolekulárního řetězce. Taková situace nastává u čistých lineárních polymerů a kopolymerů, vyrobených z vinylových monomerů.

U těchto hmot probíhají hlavní procesy tepelné destrukce při zpracovatelských teplotách dvěma mechanismy. Buď dochází k částečné eliminaci boční kyanové skupiny, nebo proběhne do určitého stupně i radikálová depolymerace. Mechanismus eliminace kyanové skupiny u polyakrylonitrilu a kopolymeru akrylonitril-methylmetakrylát-styrenu je následující:



Skupina se odštěpí za vzniku dvojné vazby v polymerním řetězci a ve zplodinách se objeví jako odorant kyanovodík.

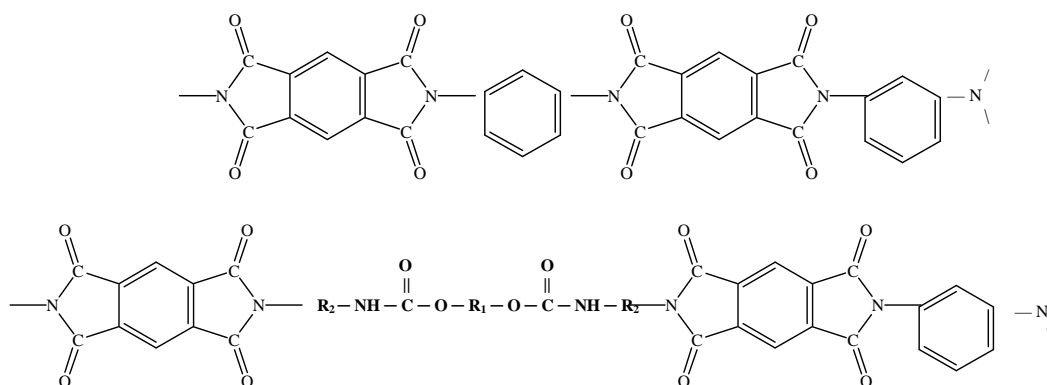
Při radikálové depolymeraci se v lineárním řetězci tvoří náhodné trhliny, přičemž vznikají nestabilní radikálové fragmenty s pohyblivými nepárovanými elektrony.

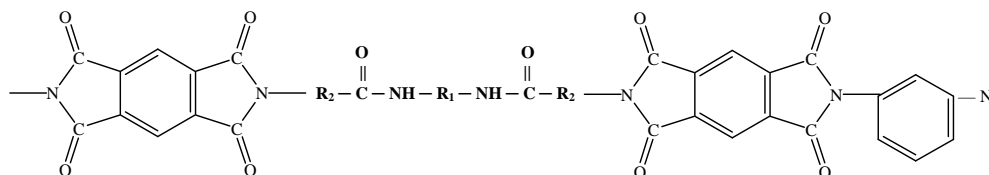


Některé fragmenty disproportionují za vzniku těkavého nenasyceného akrylonitrilu a nového radikálu. Současně nové radikály mohou zpětně rekombinovat za vzniku původních nasycených, avšak kratších polymerních řetězců.

Větší skupinu umělých hmot však tvoří polymery, polyadukty a polykondensáty, u nichž jsou dusíkové atomy součástí základního řetězce makromolekul. Patří k nim polyamidy, polyurethany, polyimidy, a další.

V současné době se k nám dovážejí ke zpracování stále nové druhy tzv. „hybridních“ hmot, u kterých jsou mechanické vlastnosti základních makromolekul ještě „vylepšeny“ různými chemickými modifikacemi. Příkladem jsou modifikace polyimidů. Náhradou části imidových cyklů urethanovými nebo amidovými skupinami se připravují poly(urethan)imidy a poly(amid)imidy, ve kterých se vyskytují, vedle terciálních dusíkových atomů vázaných výhradně na uhlíkové atomy, též sekundární dusíkové atomy poutající atom vodíku.

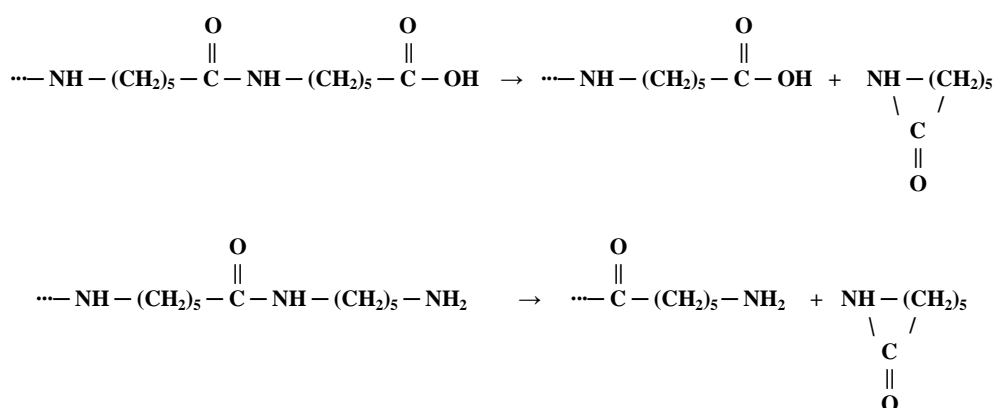




Literatura uvádí, že kombinované lineární řetězce jsou mechanicky ohebnější, ale uvádí také, že oproti čistým imidům mají sníženou tepelnou stabilitu a při zpracování více „kouří“.

Značným problémem jak z hlediska olfaktometrie, tak z hlediska hygieny práce, je výskyt kondenzátů ve zplodinách. Například u laktamových polyamidů se projevuje při teplotách kolem 250°C tepelná labilita a dochází k částečné depolymeraci.

Její schéma je následující:



Jde o teplem vyvolanou intramolekulární acidolýzu a aminolýzu, při které určitý podíl koncových karboxylových a aminových skupin řetězců reaguje se sousedícími peptidovými vazbami. Ve zplodinách se objevuje výchozí monomer 6-kaprolaktam (bod tání 71 °C, bod varu 180 °C), jehož horké páry ve vzduchu velmi rychle chladnou a vytvářejí aerosoly tuhých částic.

Dekopolymerací polyamidům příbuzných lineárních polyuretanů se již při teplotách nad 120 až 150 °C primárně uvolňují páry vysokovroucích monomerních diisokyanátů, jejichž kondenzáty způsobují „pálení“ nosních sliznic.

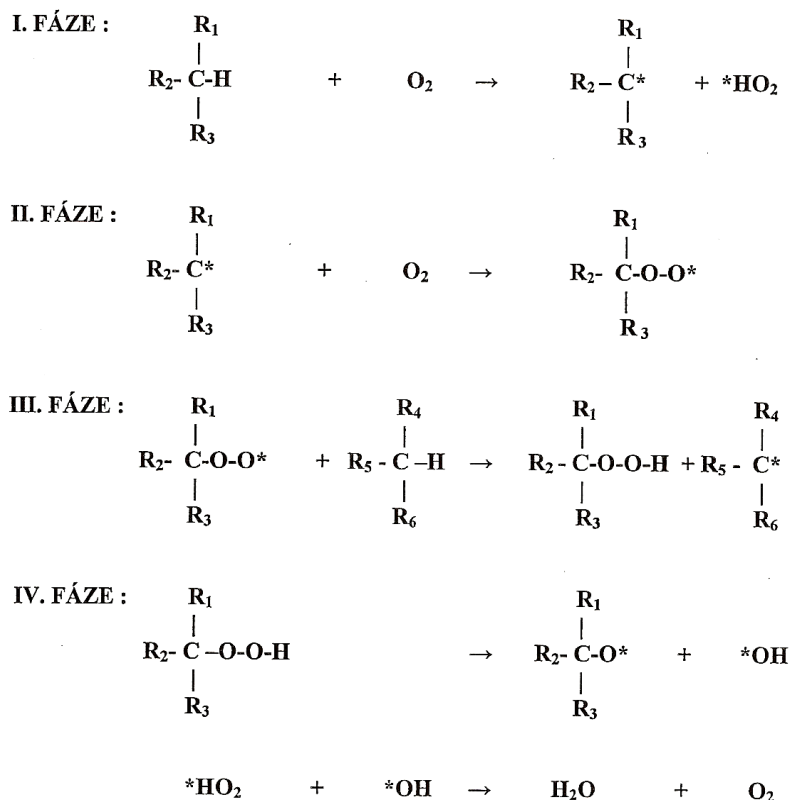
Finální úprava odlitků a vylisků není zpravidla prováděna v uzavřeném systému, nebo pod ochrannou clonou inertního plynu. Proto vstupuje do procesu tvorby zplodin molekulární vzdušný kyslík. V takovém případě se nemluví o čisté tepelné destrukci, ale o destrukci označované jako „tepelně-oxidační“.

Tepelně oxidační destrukci jednotlivých druhů umělých hmot nelze popsat jednoduchými a ověřenými schémata. Zplodiny vznikají podstatně komplikovanějšími ději, při nichž se vedle chemické struktury a teploty, významně uplatňují ještě další faktory, jako jsou katalýza, difuze, tepelná vodivost a další.

Katalyticky se na fázovém rozhraní zpracovávané hmoty a vzduchu mohou uplatnit především anorganické oxidy. Ty vznikají na površích dílců a nástrojů, zhotovených ze slitin, které podléhají při dlouhodobém zahřívání na vzduchu mikroopalu. Katalytický účinek mají též některá anorganická plniva v umělých hmotách. Rychlost difuze molekulárního kyslíku v zahřáté umělé hmotě spolurozhoduje o tloušťce vrstvy, která bude stížena tepelně-oxidační

destrukcí. Nízká tepelná vodivost hmot významně přispívá k lokálnímu přehřívání a přepalování povrchů.

V odborné literatuře panuje shoda v názoru, že u umělých hmot podléhají bezplamenové oxidaci na vzduchu při teplotách do 600 °C přednostně vazby vodíkových atomů na atomy terciálního uhlíku. Úplná oxidace těchto σ vazeb má charakter radikálové řetězové reakce, přičemž se předpokládá, že má čtyři fáze:



Je zahájena odštěpováním vodíkových atomů z terciálních uhlíkových atomů polymerního skeletu za vzniku dvou radikálů. Na vzniklý uhlíkový radikál se poté aduje molekulární kyslík. Vzniklé centrum s nepárovým elektronem napadne další stereochemicky přístupnou vazbu uhlík-vodík, přičemž vznikne nestabilní útvar bohatý kyslíkem a nový radikál. Proces končí rekombinací kyslíkových radikálů za vzniku molekuly vody. Vodní pára tvoří pravidelně dominantní složku ve všech zplodinách oxidativní bezplamenové pyrolýzy umělých hmot.

Reaktivita vodíkových vazeb klesá směrem od terciálních k primárním, tj. volným bočním uhlíkovým atomům. Neúplná oxidace methylových a methylenových skupin se projevuje tím, že se ve zplodinách objeví různé nízkomolekulární sloučeniny s polárními hydrofilními funkčními skupinami, ve kterých jsou stabilizovány σ a π vazby kyslíku na částečně či zcela dehydrogenované uhlíkové atomy.

Z publikovaných informací a z modelových laboratorních pokusů vyplývá, že osud σ vazeb vodíku se sekundárními dusíkovými atomy při oxidační pyrolýze makromolekulárního skeletu je jiný.

Některé nejčastěji nalézané plynné složky zplodin tepelně-oxidační destrukce vybraných umělých hmot s obsahem dusíku při teplotách 400 až 600 °C jsou shrnuty v tabulce:

Složení hmoty	Identifikované sloučeniny	
	s obsahem dusíku	s obsahem kyslíku
POLYAKRYLONITRIL	kyanovodík, akrylonitril, metakrylonitril, 1-butennitril	oxid uhelnatý, 2-pentanon
KOPOLYMER AN-MMA-STYREN	kyanovodík, akrylonitril	oxid uhelnatý, methylmetakrylát, methylisobutyryát
POLYAMID LAKTAMOVÝ	kyanovodík, akrylonitril, acetonitril, 5-metkapronitril, 2-methyl-3-butennitril, 2-methyl-5-hexennitril, ethylbutylamin	oxid uhelnatý, aceton, kyselina octová, benzaldehyd
POLYURETHAN LEHČENÝ	kyanovodík, pyridin	oxid uhelnatý, etanal, propanal, butanol, kyselina máselná, kyselina isomáselná
EPOXIDOVÁ PRYSK. VYTVRZENÁ POLYAMINEM 8% HM.	kyanovodík	oxid uhelnatý, etanol, diethylether, methylvinylketon, ethylacetát, butylacetát
MOČOVINOFORMAL. KONDENZÁT	kyanovodík, akrylonitril, 1-butennitril, pyridin, kyanoguanidin	oxid uhelnatý, butyraldehyd, methylmetakrylát
MELAMINOFORMAL. KONDENZÁT	kyanovodík, akrylonitril, pyridin	oxid uhelnatý, aceton, kyselina máselná, kyselina isomáselná

Spektrum generovaných dusíkatých sloučenin je velmi chudé. Sloučeniny obsahující vazby dusík- kyslík, zcela chybí. Převažují nitrily, tj. sloučeniny s dehydrogenovanými dusíkovými atomy. Ve všech případech dominuje ve zplodinách kyanovodík. Je produkován nezávisle na tom, zda je tepelně namáhán termoplast, jako jsou polyakrylonitril nebo kopolymer akrylonitril-methylmetakrylát-styren, či zda je namáhán termoset, jako jsou vytvrzená epoxidová pryskyřice nebo aminoplast. Tato skutečnost je důkazem, že kyanovodík

vzniká nejen eliminací bočních kyanových skupin, ale též, jako ostatní nitrily, pyrolýzou σ vazeb dusík-uhlík v makromolekulárním skeletu. Rovněž produkce nenasyčeného akrylonitrilu byla zjištěna nejen tam, kde by se dala očekávat, tj. ve zplodinách vinylových polymerů a kopolymerů (radikálová depolymerace), ale i ve zplodinách tepelně-oxidační destrukce polyamidu a animoplastu.

Polyamid připravený polymerací 6-kaprolaktamu, který měl bod tání 215-220 °C, produkoval do zplodin též vyšší nenasyčené nitrily a nitrily nasycené.

Epoxidová pryskyřice vytvrzovaná polyaminy (6 – 8 %hm.) je velmi rezistentní vůči oxidační pyrolýze a neuvolňuje při teplotách do 600 °C vedle kyanovodíku žádnou dominantní sloučeninu obsahující dusík. Opakovaně bylo v literatuře referováno o tom, že aminoplasty a polyurethany odštěpují určitý podíl dusíku ve formě heterocyklů.

K údajům v tabulce je nutno doplnit, že ve všech literárních pramenech se shodně potvrzuje, že ve zplodinách každé umělé hmoty lze na chromatogramech identifikovat velké množství uhlovodíků, tedy sloučenin do jejichž molekul při oxidativní pyrolýze nevstoupil ani atmosférický kyslík, ani kyslík vázaný v makromolekulách.

Laboratorní důkazy sloučenin s obsahem kyslíku nebo dusíku ve zplodinách nejsou při použití metod instrumentálních technik zvláště obtížné. NRL při důkazních modelových experimentech generovala zplodiny ze vzorků umělých hmot ve vertikálně uchycené křemenné trubici, do níž byla zavěšena niklová nádobka s testovanou umělou hmotou. Systém byl zahříván izolovaným odporovým drátem a teplota byla měřena termočlánkem. Do nádobky byl zaváděn vzduch z tlakové láhve, který sloužil současně k unášení plynných složek zplodin do vzorkovnic.

K transportu vzorků do identifikačních laboratoří disponujících hmotovým spektrometrem se používaly skleněné vzorkovnice s dvojicí zabroušených skleněných kohoutů upravené ve sklářské dílně. Na každou vzorkovnici bylo nataveno boční hrdlo, které bylo možno uzavřít chromatografickým septem, staženým převlečným šroubovacím uzávěrem. Vhodná hrdla byla získávána ze standardních skleněných ventilů po vyšroubování teflonového jádra. Pro nástřik na kapilární kolonu plynového chromatografu bylo možno ze vzorkovnic při objemu 1 – 2 dm³ opakovaně odebírat jednomililitrové podíly, aniž došlo k významnějšímu poklesu parciálního tlaku složek a tím i meze detekce.

Při důkazech kyanovodíku ve zplodinách byly vzorkovnice dusíkem vyplachovány do roztoku nikelnaté soli a po přítomnosti tetrakyanonikelnatého iontu bylo pátráno spektrofotometricky v UV oblasti.

Pro ověření přítomnosti oxidu uhelnatého ve zplodinách byly vyplachovány dusíkem přes filtr s aktivním uhlím do kyvety analyzátoru pracujícího v infračervené oblasti elektromagnetického spektra.

Závěr

Co tedy může měřitel obecně odpovědět bezpečnostním technikům na otázku, které škodliviny ve zplodinách dusíkatých umělých hmot nejčastěji spoluvytvářejí nepříjemný zápach a bývají jejich koncentrace hygienicky významné?

Při bezplamenových oxidativních pyrolýzách do 600 °C ještě nepronikají z umělých hmot do zplodin významná množství oxidů dusíku. Možné stopové koncentrace jsou hluboko pod čichovým prahem (0,2 μg/dm³ pro NO₂) a tudíž i pod NPK-P (20 μg/dm³).

Dále je možno s určitostí konstatovat, že velká většina spoluvůrců nepříjemného zápachu, tvořícího se při tváření hmot a při úpravě výlisků a odlitků, dusíkové atomy neobsahuje. Při tváření lineárních polyamidů a polyurethanů je nutno ve zplodinách počítat

s koexistencí plynné a aerosolové formy dusíkatých monomerů. Kapénky a částice deponované na nosní sliznici vyvolávají „pálení“. Prakticky jedinými dvěma zástupci dusíkatých sloučenin, kteří se účastní tvorby charakteristického zápachu při oxidativní pyrolýze jsou kyanovodík a pyridin. Jejich čichové prahy $1,1 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ a $0,06 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ leží pod NPK-P (oba $10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$). Hořkomandlový zápach kyanovodíku je v zplodinách zamaskován, ale uplatňuje se na „tónování“ čichového vjemu. Velmi nepříjemný odér pyridinových par je skryt v zápachu zplodin při obrábění a řezání termosetů na bázi aminoplastů a trojrozměrných polyurethanů. Akrylonitril, jehož čichový práh ($8 - 10 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) je vyšší než naše NPK-P ($6 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), se jen ztěžka může tvořit v takovém množství, aby se jeho nevýrazný zápach připomínající cibuli mohl uplatnit.

Hlavními odoranty ve zplodinách jsou produkty nedokončené oxidativní pyrolýzy vazeb uhlík-vodík na volných methylových skupinách anebo na koncových methylenových skupinách, které vznikají při trhání nasycených uhlíkových řetězců. Mezi nimi dominují nízkomolekulární alifatické aldehydy a karboxylové kyseliny. Z prvně jmenovaných se nejnižšími čichovými prahy vyznačují akrolein (čichový práh $0,46 - 0,92 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, NPK-P $0,5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), butanoly, pentanoly a hexanoly (čichové prahy v rozpětí $0,035 - 0,07 \mu\text{g}/\text{dm}^3$).

Zápach aldehydů C4 – C6 dokáže vyvolat značný pracovní diskomfort, někdy spojený i s bolestmi hlavy, avšak limity NPK-P, pokud existují, překračovány nebývají. Páry alifatických kyselin propionové (čichový práh $0,08 \mu\text{g}/\text{dm}^3$), máselné a izomáselné (čichový práh $0,001 - 0,002 \mu\text{g}/\text{dm}^3$) participují na tvorbě zápachu při stopových koncentracích, které jsou z hlediska hygieny práce zcela bez významu. Určitou měrou se dále na charakteru čichového vjemu podílejí rozptýlené chemicky neurčitě definované kapénky a částice, tvořící při některých technologických operacích viditelný „kouř“.