

Forschungsbericht 123

Bundesanstalt für
Materialprüfung (BAM)
Berlin

Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organisch-chemischer Baustoffe entstehenden Brandgase

von Dr. rer. nat. Detlef Rennoch

145 Seiten, 107 Abbildungen, 158 Tabellen

Zur Beurteilung der bei einem Brand entstehenden toxischen Zerfallsprodukte div. organisch/chemischer Kunststoffe (Baustoffe) wurden umfangreiche Literaturrecherchen (Literaturstudie) national sowie international vorgenommen und interpretiert.

Die Untersuchungen und Schlußfolgerungen beziehen sich auf Laborversuche und Großtestbrände bis einschließlich 1978.

Die Arbeit wurde im Rahmen eines Forschungsvorhabens des Instituts für Bautechnik (IfBt) vorgenommen.

In order to make an assessment of the toxic products of decomposition of various organic and chemical plastics (building materials) which are developed during a fire the author made extensive literary researches on a national and international basis.

The interpretations and conclusions made by the author refer to small scale (laboratory tests) and large scale burning tests carried out up to 1978.

The present work was carried out as a part of a research project of the Institute für Bautechnik (IfBt).

Herausgegeben von der
Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Unter den Eichen 87, 1000 Berlin 45
Telefon (030) 8104-1 Telex 183 261 bamb d Telefax (030) 8 112 029

Copyright © 1986 by Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH, Bremerhaven

Verlag und Vertrieb:
Wirtschaftsverlag NW
Verlag für neue Wissenschaft GmbH
Postfach 10 11 10, 2850 Bremerhaven 1
Telefon (0471) 46093-95

Inhaltsübersicht

	Seite
1. Allgemeine Grundlagen über das Verhalten organisch-chemischer Baustoffe beim thermischen Zerfall	1
1.1. Grundlagen der laboratoriumsmäßigen Untersuchung von Rauch und Brandgasen	1
1.2. Überblick über Fragen der Toxizität bzw. des Smokes bei Bränden	6
1.3. Allgemeine Betrachtung über das Brand- und Hitzeverhalten von Platten	11
1.4. Allgemeine Aussagen über das Brandverhalten von Kunststoffen	11
1.5. Überblick über die bei der Pyrolyse bzw. beim Verbrennen polymerer Stoffe erhaltenen Spezies	12
1.6. Beitrag zur Beurteilung der Brandgase von Kunststoffen	18
1.7. Der Einfluß von Feuerprodukten organisch-chemischer Baustoffe auf den menschlichen Organismus (theoretische Betrachtung)	22
1.8. Toxische Aspekte bei der thermischen Zersetzung von Polymeren	24
2. Statistische Betrachtung über die Brandursachen bzw. Todesfälle bei Bränden	31
2.1. Eine statistische Erfassung der in England 1962 und 1963 durch Brandeinwirkung erfolgten Sterbefälle (Fire Research Station, Boreham Wood, England)	31
2.2. Statistische Betrachtung über Feuerunfälle in Wohnhäusern und Wohnungen	32
2.3. Eine Analyse feuerabhängiger Todesfälle und ihre Einordnungen nach physikalischen bzw. medizinischen Gesichtspunkten	33
3. Entwicklung einer Versuchsanlage, die den natürlichen Brand wiedergibt	37
3.1. Aufgaben eines realen Feuertests (theoretische Betrachtung, ASTM/NBS-Symposium Gaithersburg 1976)	37
3.2. Entwicklung der von G.W.V. Stark und P. Field konzipierten „Large Scale Fire Test Rig“	37
4. Toxische bzw. physikalisch-chemische Untersuchung diverser Brandgase (org.-chem. Baustoffe bzw. Holzprodukte)	39
4.1. Entwicklung der Toxizität bei Verbrennungsprodukten	39
4.2. Einschätzung der relativen Toxizitäten verschiedener Materialien	43
4.3. Betrachtung über die Toxizität einiger Verbrennungsprodukte	46
4.4. Reizgasvergiftungen	46
4.5. Physiologische sowie toxische Effekte der Pyrolyseprodukte diverser Polymer	47
4.6. Überblick über die Wirkung von CO auf den Menschen	47
4.7. Die „acute“ Inhalationstoxizität von CO bei brennendem Holz	53
4.8. Gesundheitsgefahren bei der Herstellung, Verarbeitung und thermischen Zersetzung von Kunststoffen	59
4.9. Medizinische Beurteilung von Brandgasen	62
4.10. Einfluß der Toxizität diverser Kunststoffe auf die Gesundheit des Menschen	64
4.11. Die Entwicklung toxischer Gase bzw. Smoke bei Bränden	65
4.12. Zur Frage der Toxizität von Kunststoff-Verschmelzungsprodukten	66
4.13. Untersuchungen über die relative Toxizität der BAM Verschmelzen diverser Kunststoffe entstehenden Zerfallsprodukte	68
4.14. Toxische Verbrennungsprodukte von Holz und Polystyrol	70
4.15. Zur relativen Toxizität von Kunststoffverschmelzungsprodukten am Beispiel von Hartschaumstoffen wie Polystyrol	71
4.16. Betrachtungen über die akute Toxizität von HF, HCl, NO ₂ und HCN mit und ohne CO	75
5. Untersuchung der Brandgase heteroatomfreier Kunststoffe	79
5.1. Entwicklung einer Testmethode für die analytische Bestimmung toxischer Produkte beim thermischen Zerfall von Phenoplasten	79
5.2. Thermische Zerfallsprodukte von Phenol-Formaldehyd-Platten (Entwicklung von Phenolen, Kresolen und Xylole — Teil I)	80
5.3. Thermische Zerfallsprodukte von Phenol-Formaldehyd-Platten (Entwicklung von CO, CO ₂ und HCHO — Teil II)	85
6. Toxische Beurteilung der Verschmelzungs- bzw. Verbrennungsprodukte div. org.-chem. Baustoffe	88
6.1. Die Entwicklung von Smoke sowie toxischen Gasen aus brennenden Kunststoffmaterialien	88
6.2. Untersuchung der toxischen Verbrennungsprodukte von PVC, PS, Phenol-Formaldehyd und PU	91
6.3. Analyse von PS-, PU- sowie PVC-Verbrennungsprodukten	91
6.4. Toxizität beim thermischen Zerfall von Kunststoffen, die beim Flugzeugbau verwendet werden	92

7.	Untersuchung der Brandgase heteroatomhaltiger Kunststoffe	93
7.1.	Kunststoffe, die Fluor als Heteroatom enthalten	93
7.1.1.	Gefahren beim Umgang mit Tetrafluorethylen und seinem Polymer, dem Polytetrafluorethylen	93
7.1.2.	Flash-Pyrolyse von Polytetrafluorethylen	93
7.2.	Kunststoffe, die Stickstoff als Heteroatom enthalten	93
7.2.1.	Verbrennungsprodukte diverser polymerer Materialien, die in ihrer chemischen Struktur Stickstoff enthalten	94
7.2.2.	Toxische Gefahren beim thermischen Zerfall von stickstoffhaltigen Kunststoffen	96
7.2.3.	Untersuchung der thermischen Zerfallsprodukte von rigidem PU-Schaum (unter Laborbedingungen)	96
7.2.4.	Untersuchung der N-haltigen Reaktionsprodukte beim thermischen Zerfall von flexiblem PU-Schaum	100
7.2.5.	Untersuchung über die CO- bzw. CO ₂ -Entwicklung beim thermischen bzw. thermisch-oxidativen Zerfall von flexiblen PU-Schäumen	104
7.2.6.	Studien über die Verbrennungsprodukte von Nitrilen bzw. Cyaniden in einer Kohlenwasserstoffdiffusionsflamme	106
7.2.7.	Die thermische Blausäureabspaltung aus Polyacrylnitril-Fasern als mögliche Vergiftungsquelle	109
7.3.	Kunststoffe, die Chlor als Heteroatom enthalten	92
7.3.1.	Verbrennungsprodukte chlorierter Kunststoffe	109
7.3.2.	Untersuchung der thermischen Zerfallsprodukte von Polyvinylchlorid	109
7.3.3.	Untersuchung der thermischen Verbrennungsprodukte chlorierter Kunststoffe (Polymethylmethacrylate, Vinyl- bzw. Vinylchlorid und PVC stabilisiert sowie PVC unstabilisiert)	111
7.3.4.	Chloridschäden durch PVC-Brände	113
7.3.5.	Die Entwicklung toxischer Gase sowie Smoke durch thermische Zersetzung von PVC (Holz und PVC) in einer FRS Full-Scale Test Rig	113
7.3.6.	Analyse flüchtiger Verbrennungsprodukte von Polyvinyl-Kunststoffen	118
7.3.7.	Untersuchungen über die Dehydrochlorierung von PVC unter Stickstoff bzw. Luft	120
7.3.8.	Entwicklung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der PVC-Pyrolyse	126
7.3.9.	Inhalationstoxizität von PVC-Pyrolyseprodukten	126
8.	Großbrand- bzw. Wohnzimmerbrandversuche	128
8.1.	Betrachtungen über den St. Lawrence Brand	128
8.2.	Untersuchung über die Anhäufung von Brandgasen bei einem natürlichen Brand (Wohnzimmer, Schlafzimmer etc.)	128
8.3.	Untersuchung über tödliche Gefahren (toxische Brandgase, Hitzefluß etc.), die beim Verbrennen bzw. Verschwelen von Baumwollstoffen und Matratzen in Schlafzimmern auftreten	129
8.4.	Die Entwicklung von Kohlenmonoxid bei Wohnzimmer-Bränden	131
8.5.	Feuergefahren bei Kunststoffmöbel	132
8.6.	Messung der Brandgase und Beobachtung der toxischen Gefahren bei einem simulierten Untergrundbahnbrand	133
9.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Literaturstudie	135
10.	Literaturverzeichnis	137

1. Allgemeine Grundlagen über das Verhalten organisch-chemischer Baustoffe beim thermischen Zerfall

1.1. Grundlagen der laboratoriumsmäßigen Untersuchung von Rauch und Brandgasen

Um Fehlschlüsse und falsche Ansätze für Laboratoriumsuntersuchungen zu vermeiden, muß man sich vor Augen halten, daß bei den meisten Bränden die ganze Vielfalt der möglichen Reaktionsbedingungen gleichzeitig oder nacheinander auftritt:

Ein Stoff wird durch eine Zündquelle zum Entflammen gebracht. Im Flammenbereich tritt - nach den Luftzufuhrverhältnissen - weitgehende bis vollständige Verbrennung zu den energieärmsten Endprodukten, also vor allem zu Kohlendioxid und Wasserdampf ein. Bei Luftmangel bildet sich zunehmend Kohlendioxid. Diese erste Flammenbildung hat nun Auswirkungen auf ihre Umgebung: Sie erwärmt die in der Nähe, vor allem oberhalb gelegenen Bereiche durch Wärmeleitung, Konvektion und Strahlung. Die so erwärmten Zonen durchlaufen alle Temperaturbereiche bis hin zur Entzündungstemperatur. Soweit die erwärmten Flächen dabei den Brandgasen unmittelbar ausgesetzt sind, vor allem also über dem Primärfeuer, geschieht diese Erwärmung und die dann einsetzende thermische Zersetzung unter Bedingungen mehr oder weniger reduzierter Sauerstoffzufuhr, im übrigen aber bei praktisch vollem Luftzutritt. Diese Vorgänge schreiten fort, bis alle Oberflächen brennen.

Aus diesen Überlegungen resultiert, daß man zum Beurteilen von Brandgasen und Rauch alle diese Bedingungen - also die Abhängigkeit des Zerstellungs- und Verbrennungsablaufs von Temperatur und Luftzufuhr - berücksichtigen und untersuchen muß, will man nicht groben Fehlschlüssen zum Opfer fallen. Ein Verfahren, das nur bei einer Temperatur, also z.B. nur bei direkter Flammeneinwirkung auf eine kleine Probe (hohe Temperatur schlagartig aufgebracht, reduzierte Sauerstoffzufuhr) oder mit Strahlung nur bei einer, relativ niedrigen Intensitätsstufe (mittlere Temperatur, allmählich ansteigend, voller Luftzutritt) prüft, ist also grundsätzlich als unzulässige Vereinfachung abzulehnen.

Produkte der thermischen Zersetzung organischer Werkstoffe

Eine vollständige Verbrennung organischer Stoffe führt zu den energieärmsten Endprodukten der vollständigen Oxidation. Dies sind bei Holz und allen anderen hier interessanten

pflanzlichen Produkten ausschließlich Kohlendioxid und Wasser neben anorganischer Asche. Diese vollständige Verbrennung läßt sich in einer guten Feuerungsanlage einigermaßen realisieren, sofern das Holz trocken ist. Die fast idealen Bedingungen einer solchen guten Feuerungsanlage werden bei einem Schadenfeuer aber in der Regel frühestens dann erreicht, wenn ein Vollbrandstadium bei guter Luftzufuhr erreicht ist - normalerweise also nur bei Abbrand im Freien. Während des Entstehungsbrandes jedoch treten gleichzeitig Zonen nahezu vollständiger Verbrennung auf, solche mit ausreichend hoher Temperatur, aber verminderter Sauerstoffzufuhr, solche mit zur vollständigen Verbrennung zu niedriger Temperatur, aber oberhalb der Zersetzungstemperatur und mit unterschiedlich guter Sauerstoffzufuhr. Die sich in all diesen Bereichen bildenden Gase vermischen sich und ziehen ab. Solange die Temperatur hoch genug ist, tritt bei Vermischung mit Frischluft eine weitere Verbrennung ein, es ist aber stets mit der Bildung erheblicher Kohlenoxidmengen, ferner mit der Gegenwart der Produkte zu rechnen, die aus der zwar erhitzten, aber noch nicht glimmenden oder brennenden Zone stammen. Dazu gehören beim Holz z.B. Methanol und höhere Alkohole, Formaldehyd, Acrolein, Ameisensäure und Essigsäure. Sind die Mengen dieser Verbindungen auch sehr gering, so reichen sie doch aus, den augen- und schleimhautreizenden Brandgeruch des Holzes zu erzeugen, der um so stärker wird, je höher die Holzfeuchtigkeit ist. Solche Brandgase enthalten stets Kohlenoxid in erheblich variierenden Anteilen.

Stickstoffhaltige Naturprodukte, vor allem also Wolle und Seide, bilden stets auch stickstoffhaltige Zersetzungsprodukte, wobei unter anderem Blausäure, Ammoniak und Stickoxide nachgewiesen wurden.

Eine Reihe von Baustoffen und Werkstoffen fallen durch besonders kräftige Entwicklung von sichtbarem Qualm auf. Dies gilt unter den seit Jahrzehnten bekannten Baustoffen, vor allem für Dachpappe und teer- oder bitumgebundene Erzeugnisse, wie z.B. bestimmte Korkplatten. Der in diesen Erzeugnissen enthaltene freie Kohlenstoff läßt sich nur sehr schwer verbrennen: ebenso werden die vor allem in Teererzeugnissen enthaltenen aromatischen Verbindungen weitgehend nur bis zum freien Kohlenstoff verbrannt. Der Kohlenoxidgehalt der gebildeten Brandgase ist immer recht hoch. Mit dieser Gruppe von Baustoffen ergibt sich zwanglos eine Brücke zu solchen Kunststoffen, die

ebenfalls vor allem durch sehr starke Rußbildung bei Bränden auffallen. Es sind dies in erster Linie die auf aromatischen Grundsubstanzen aufbauenden Kunststoffe, nämlich Polystyrol, Polyester auf aromatischer Basis oder mit Styrolvernetzung und die mit aromatischen Verbindungen weichgemachten Polyvinylchlorid (PVC)-Sorten. Aromatische Kohlenwasserstoffe lassen sich in der Regel nur mit Spezialbrennern oder mit reinem Sauerstoff rußfrei abbrennen. Ob die Brandgase neben Ruß, Kohlenoxid und Wasser weitere Bestandteile enthalten, hängt von der chemischen Zusammensetzung und dem Brandablauf ab. PVC spaltet immer Chlorwasserstoff (Salzsäuregas) ab, daneben aber auch Chlorwasserstoff und - bei PVC weich - eine Vielzahl sonstiger, im Vergleich zum Chlorwasserstoff aber mengenmäßig bedeutungsloser Stoffe.

Bei Polystyrol und ebenso bei styrolvernetztem Polyester wird in der Regel auch monomeres und niederpolymeres Styrol frei, wie meist schon der Geruch ausweist. Die immer mehr verbreite-

ten Typen mit Feuerschutzausrüstung spalten außerdem halogenhaltige Produkte ab.

Nur mit einem außerordentlich hohen Aufwand kann man zu vollständigen Analysen der Brandgase gelangen. Es liegt nahe, sich bei der Analyse auf die Hauptbestandteile zu beschränken, die meist ohne allzu große Schwierigkeiten qualitativ und auch - mit erträglichen Fehlergrenzen - quantitativ zu erfassen sind. Leider ist dies aber nur dann brauchbar, wenn man ignoriert, daß nicht nur die akut toxische Wirkung, also die unmittelbar eintretende Vergiftung durch die Brandgase, sondern außer der Sichtbehinderung vor allem die Reizwirkung der meisten Brandgase, die Räumung eines brennenden Gebäudes beeinträchtigt. Die Produkte, die solche Reizwirkungen auslösen, sind aber (sieht man vom Chlorwasserstoff ab, der in erster Linie Reizstoff und erst dann ein stark toxisches Gas ist) nur in solchen geringen Mengen vorhanden, daß sie mit Sicherheit dann nicht erfaßt werden, wenn man sich auf die Hauptkomponenten beschränkt.

Zersetzungs- und Brandgase von Kunststoffen:

- | | |
|---|--|
| 1. Polyolefine (halogenfrei)
z. B. Polyäthylen, Polypropylen, Polyisobutylen): | Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser, niedere Kohlenwasserstoffe, u. U. auch Aldehyde und niedere Säuren; |
| 2. Polystyrol
(halogenfrei): | Mono-, Di-, Tri- und Tetrastyrol, Äthylbenzol, u. U. auch höhere Aromaten neben CO, CO ₂ , H ₂ O, Ruß; |
| 3. Polyvinylchlorid
(weichmacherfrei): | Chlorwasserstoff, Kohlenoxid, daneben Wasser, Kohlendioxid, Ruß, Phosgen (minimal), Chlorkohlenwasserstoffe, Chlor (bei hohen Temperaturen); |
| 4. Polyvinylchlorid
(weichgemacht): | wie vorstehend, außerdem zahlreiche, vom Weichmachertyp abhängige Abbauprodukte des Weichmachers, meist erheblich erhöhte Rußentwicklung; |
| 5. Polymethacrylsäureester
(halogenfrei): | Monomeres Methacrylsäureester und gesättigte Ester neben Kohlendioxid, Kohlenoxid und Wasser; |
| 6. Polyacrylnitril: | Acrylnitril, Ammoniak, Blausäure, höhersiedende Stickstoffverbindungen neben Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser; |
| 7. Phenolharze: | Formaldehyd, Ameisensäure, Phenol, Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser, ferner Zersetzungsprodukte der Füllstoffe (Holz, Textilien u. a.); |
| 8. Polyester (ungesättigt,
styrolvernetzt, halogenfrei): | Styrol, niedere Styrolpolymere, Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser; |
| 9. Epoxyharze und | Je nach Typ und Füller weit variierend, Ammoniak, |
| 10. Melaminharze: | Amine, Formaldehyd, u. U. Blausäure; Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser, ferner Zersetzungsprodukte der Füller; |
| 11. Polyamide: | Ammoniak, Amine, Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser; |

12. Polyurethane: Je nach Typ weit variierend, Cyanate, Isocyanate, Amine, Blausäure;

Zum Vergleich:

13. Holz: Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser, Methylalkohol, Formaldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlenwasserstoffe;

14. Wolle, Seide: Kohlenoxid, Kohlendioxid, Wasser, Blausäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff.

Die Zersetzungsprodukte der mit Flammenschutzzusätzen versehenen Kunststoffe sind weitgehend unerforscht bzw. über sie ist wenig veröffentlicht. Außer den Zersetzungsprodukten der einfachen Verbindungen gemäß der vorstehenden Übersicht reicht die Spanne von Chlorwasserstoff über eine Vielzahl von Stoffen mit mehr oder weniger starker Reizwirkung bis hin zu praktisch kaum merkbaren Halogenkohlenwasserstoffen hoher thermischer Stabilität.

Gesichtspunkte für die Beurteilung der Schädlichkeit von Zersetzungs- und Verbrennungsprodukten

Als schädlich im Zusammenhang mit dem Brandgeschehen muß man alle Vorgänge ansehen, die eine oder mehrere der Voraussetzungen in Tafel 1 erfüllen.

Tafel 1

Wirkungen der Brandgase und die Folgen für den Menschen.

Wirkungen	Folgen
Reizwirkung (ohne Nachwirkungen)	Behinderung der Räumung durch Augentränen, Hustenreiz, Juckreiz, erhöhte Atemfrequenz mit verstärkter Aufnahme von Brandgasen.
Reizwirkung (mit Nachwirkungen) Toxische Wirkung	wie vorstehend, dazu Vergiftungserscheinungen, Ohnmacht, Tod durch akute Vergiftung oder Verbrennen nach Orientierungs- oder Bewußtseinsverlust. Krankheit (Invalidität) als Folgeerscheinung.
Sichtbehinderung	Orientierungsbeeinträchtigung oder -verlust, dadurch verlängerte Einwirkung von Reiz- und Giftstoffen sowie Hitze.

Zwischen den verschiedenen Faktoren und ihren Auswirkungen gibt es praktisch jede Kombination. Zwei sehr unterschiedliche Auswirkungen zeigt Tafel 2.

Tafel 2

Auswirkungen von Kohlenoxid und Chlorwasserstoff auf den Menschen.

	Kohlenoxid	Chlorwasserstoff
Reizwirkung	keine	sehr stark
akut toxische Wirkung	bei beiden Gasen ähnlich	
Folgeschäden bei Überleben der akuten Einwirkung	meist keine; rasche Erholung an Frischluft	je nach Einwirkungsgrad bis zu tödlichen Vergiftungs- und Verätzungserscheinungen (innerlich und äußerlich)

Somit kann bei gleichzeitigem Auftreten von Kohlenoxid und Chlorwasserstoff je nach den Gegebenheiten letzterer eine Warnung vor dem geruchlosen Kohlenoxid bewirken, bei verstärkter Reizwirkung aber auch zu verzögertem Verlassen des Einwirkungsbereiches und damit zu erhöhter Kohlenoxidaufnahme führen. Es wird also stets außerordentlich schwierig sein, für den konkreten Fall das Risiko abzuschätzen. Eine Reglementierung, die sich auf der sicheren Seite hält, wird also für bestimmte Situationen nicht vermeidbar sein. Eine solche Reglementierung darf aber folgende Gesichtspunkte nicht außer acht lassen:

1. In Wohn-, Büro- und Betriebsräumen ist u. a. der Anteil der Baustoffe am brennbaren Gut relativ gering. Eine Beschränkung hinsichtlich der hier zur Diskussion stehenden Eigenschaften wird also in der Regel nur einen sehr geringen Effekt haben. Angesichts der Unmöglichkeit, auf die übrige Brandlast entscheidend einzuwirken, muß also das Hauptaugenmerk nicht auf die Rauchentwicklung aus den Baustoffen, sondern auf möglichst kurze und sichere Fluchtwege sowie optimale Rauchabführung gelegt werden. Eingehende französische und englische Untersuchungen der letzten Jahre können hier wegweisend sein.

2. In Fluchtwegen, Versammlungsstätten und sonstigen Gebäuden mit erhöhter Brandgefahr ist eine Reglementierung hinsichtlich der Baustoffe nur dann sinnvoll, wenn sich mit hoher Sicherheit vermeiden läßt, daß im Brandfall nennenswerte Mengen Rauch aus anderen Räumen oder Gebäudeteilen eindringen können. Brennt es in einem Wohnraum, und die Brandgase ziehen durch die offene Tür in erster Linie in die Fluchtwege, so ist es meist recht bedeutungslos, ob die Baustoffe im Fluchtweg selbst auch Rauch entwickeln, zumal dies bei allen Baustoffen erst nach erheblicher Vorwärmung geschieht, so daß zunächst die aus dem Raum austretenden Gase allein von Bedeutung sind.

synergistische oder antagonistische Wirkungen der Gemischtkomponenten. Entsprechend dieser Auffassung ist seit Jahren an der Erarbeitung eines geeigneten Prüfverfahrens durch medizinische Fachinstitute gearbeitet worden, so in der Bundesrepublik Deutschland am Hygiene-Institut der Universität Münster (Prof. Reploh, Prof. Klosterkötter, Prof. Einbrodt), der Freien und Hansestadt Hamburg (Prof. Effenberger), in der Badischen Anilin- und Sodafabrik (Prof. Oettel, Dr. Hofmann) und in den Farbwerken Hoechst (Dr. Scholz, Dr. Weynand). Man geht dabei so vor, daß die zu untersuchenden Stoffe unter definierten Temperatur- und Luftströmungsverhältnissen verschwelt bzw. verbrannt werden. Eine solche Apparatur ist im deutschen Normentwurf DIN 53436 "Gerät für die thermische Zersetzung von Kunststoffen unter Luftzufuhr" beschrieben: die von H.T.H. Hofmann früher verwendete Apparatur (s.Lit.3) entspricht in ihrer Charakteristik dem Normentwurf. Die im Normentwurf beschriebene Apparatur hat sich im wesentlichen bewährt. Die in einer solchen Apparatur erzeugten Brandgase und Dämpfe leitet man in einen Behälter mit Tieren ein. Das Verhalten der Tiere wird beobachtet, außerdem geben Blut- und Organuntersuchungen weitere Aufschlüsse. "Eine relative Klassifizierung der verschiedenen Stoffe erscheint möglich, wenn man diese Untersuchungen über einen weiten Bereich der Reaktionsbedingungen und mit einer hinreichenden Anzahl von Tieren ausführt. "Als vereinfachter Maßstab kann dabei z.B. die Prozentzahl der Tiere gelten, die unter gleichen Reaktionsbedingungen durch die Zersetzungsprodukte getötet wurden. Verföhrt man so, so ergibt sich nach H.T.H. Hofmann - siehe Tafel 3.

Methoden zur Beurteilung der Schädlichkeit von Brandgasen (Toxizität)

Es hat bis in die jüngste Zeit hinein nicht an Versuchen gefehlt, aus der - unvollständig oder durch mangelhafte Verfahren (z.B. Verwendung nicht ausreichend spezifischer Meßverfahren, wie Gasmeßröhrchen) auch falsch ermittelten - Zusammensetzung von Brandgasen oder sogar aus der Elementaranalyse von Kunststoffen Aussagen über die Gefahren durch toxische Gase (s.Lit.1,2) zu machen. Alle Fachleute der Toxikologie haben ein solches Vorgehen nie gut geheißt, weil solche Untersuchungen meist die überragende Bedeutung der Kohlenoxidbildung vernachlässigen und weil die komplexe Zusammensetzung der Gase nicht berücksichtigt wird. Die Toxikologie weiß zwar viel über die toxische Wirkung reiner Einzelstoffe, aber (da im täglichen Leben sonst meist ohne große Bedeutung und angesichts der unbegrenzten Variabilität auch nicht hinreichend untersuchbar) sehr wenig über - wie von H.T.H.Hofmann (Lit. 3) aufgezählt - potenzierende, additive,

Tafel 3

Getötete Tiere (in Prozent) in einem Behälter, in den Brandgase und Dämpfe eingeleitet wurden.

Versuchsmaterial	200°C	300°C	400°C	500°C	600°C
	Temperatur				
Polystyrolschaum normal	-	0	0	0	90
Polystyrolschaum schwerentflammbar	-	0	0	0/100	100
PVC hart	0	85	90	100	100
Polyäthylen	0	0	100	100	100
Gummi	-	0	100	100	100
Kiefernholz	0	25	100	100	100
Tannenholz (Prototyp Schweizer Richtl.)	0	70	100	100	100
Wolle	-	15	100	100	100
Expandierter Kork, bituminiert	-	0	30	100	100

Versuchsbedingungen: Thermisch zersetzte Masse: 5 g Expositionszeit der Versuchstiere (Ratten) 30 min. Je Versuch wurden mindestens 12 Ratten eingesetzt.

Die sich abzeichnenden Verhältnisse ändern sich noch einmal deutlich, wenn man volumengleiche Mengen einsetzt. Gleichzeitig ausgeführte Untersuchungen über den Kohlenoxid-Hämoglobingehalt des Blutes der Versuchstiere geben einen guten Aufschluß darüber, ob Kohlenoxid oder aber andere Gasbestandteile zum Tode führten. Ähnlich angelegte Versuche anderer Forscher haben zu vergleichbaren Ergebnissen geführt. Eine von A.J. Pryor (s.Lit.4) erschienene Arbeit untersucht eingehend die Abhängigkeit der toxischen Wirkung von Brandgasen in Abhängigkeit von anderen Bestandteilen neben Kohlenoxid.

Es zeichnet sich also eine Möglichkeit ab, zu einem Prüfverfahren zu kommen, mit dem die Beurteilung der relativen Toxizität der Zersetzungsprodukte möglich ist.

Wenn in diesem Zusammenhang von "relativer Toxizität" gesprochen wird, so sei damit zum Ausdruck gebracht, daß es sich nicht um eine absolute Bewertung handelt, sondern daß nur ein Vergleich mit Erzeugnissen bekannter Verhalten möglich ist, die dann als Standard eingesetzt werden. Dies könnte z.B. Fichtenholz sein. Eine solche Wertungsskala allein ist jedoch für Vorschriften noch keine brauchbare Grundlage, weil noch weitaus mehr als bei der Beurteilung der Brennbarkeit das Mengen- oder Oberflächenverhältnis der zu beurteilenden Stoffe zur übrigen Brandlast von entscheidender Bedeutung ist. Nur für die allerdings meist auch im Vordergrund der Überle-

gungen stehenden Räume mit geringer sonstiger Brandlast wird es relativ einfach sein, zu brauchbaren Bewertungsmaßstäben zu kommen.

Auf den Hinweis, daß sich zuverlässige Rauchgasanalysen nur mit einem außerordentlich hohen Aufwand erhalten lassen, wird häufig behauptet, für eine rohe Beurteilung reiche eine Untersuchung mit einfachen Mitteln, z.B. mit Nachweiströhrchen für bestimmte Gase und Dämpfe. Leider sind diese Röhrchen in der Regel keineswegs spezifisch in dem Sinne, daß ihre Anzeige durch andere Bestandteile des Gasgemischs nicht beeinflußt wird. Selbst in Untersuchungsberichten bekannter Institute finden sich offensichtliche Fehler, die auf solche Untersuchungsverfahren zurückzuführen sind. Es sei darauf hingewiesen, daß zumindest ein Teil der Röhrchen für den CO-Nachweis z.B. in Gegenwart von Chlorwasserstoff falsche Meßwerte ergibt. So verdienstvoll die Entwicklung dieser Röhrchen für klar umrissene Prüfaufgaben, also vor allem den Nachweis und die halbquantitative Bestimmung bestimmter Komponenten in Luft ist, so sehr muß davor gewarnt werden, unkritische Schlüsse aus Messungen an Brandgasen, die ja immer ein komplexes Gasgemisch sind, zu ziehen. Ein anderer verbreiteter Irrtum ist der, daß die internationalen bekannten Werte über zulässige Dampf- und Gaskonzentrationen am Arbeitsplatz (MAK- oder

MAC-Werte) allein Vergleichsmaßstab für die Giftigkeit von Brandbestandteilen verwendbar sind. Es muß daran gedacht werden, daß diese Zahlen eine regelmäßige Einwirkung während der vollen Dauer eines Arbeitstages, also über mindestens 8 Stunden voraussetzen.

(Siehe H.J. Rashbash - Literatur 26).

1.2. Überblick über Fragen der Toxizität bzw. des Smokes bei Bränden

M.M. Birky (s.Lit.5) versucht, Ursachen sowie Folgeerscheinungen von Smoke bzw. Toxizität an Literaturbeispielen zusammenzufassen. Weiterhin vergleicht er physikalisch-chemische Meßmethoden mit toxikologischen Untersuchungen.

50 % der Brandopfer, so zeigen amerikanische Statistiken, sterben an Smoke, toxischen Brandgasen bzw. durch Wechselwirkung Alkohol-Kohlenmonoxid. Durch die Beziehung Tod/Bevölkerung (in Millionen) = 57,1 zeigt M.M. Birky, daß die Zahl der Brandopfer in den USA zweimal so groß ist, wie in Kanada (29,7).

P.C. Bowes (s.Lit.6) untersuchte Todesfälle bei Bränden in den Jahren 1955-1971 in England und stellte fest, daß die Todesursache auf Smoke sowie Entstehen toxischer Brandgase zurückzuführen war.

D.M. Thomas (s.Lit.7) nimmt ebenfalls an, daß 80 % der Todesfälle durch Feuer, Smoke bzw. toxische Gasprodukte hervorgerufen werden (Autopsie-Daten). Durch Variation der Versuchsbedingungen Large Scale- bzw. Small Scale Fire Test soll ein natürlicher Brand nachgeahmt und seine Gefahren geklärt werden.

M.M. Birky gibt zur Begründung der Toxizität folgende Untersuchungsmethoden an:

- 1) Sorgfältige chemische Analyse, Entscheidung, ob Large Scale- bzw. Small Scale Fire-Test, wobei M.M. Birky einen Large Scale-Fire Test vorzieht.
- 2) Bioassaytechniken beim Analysieren der Toxizität.
- 3) Kombination beider Methoden.

Eine komplette Diskussion über Toxizität bzw. Smoke-Einfluß auf den Menschen enthält die Arbeit von J. Autian (s.Lit.8) sowie G. Kimmerle (s.Lit.9).

Zwei einzelne Autopsie-Studien von B.A. Zikria (s.Lit.10) sowie B.M. Halpin

(s.Lit.11) veranschaulichen das Smoke-Inhalations-Problem.

B.A. Zikria veröffentlicht Autopsie-Berichte von 311 Brandopfern (New York 1966-1967), davon erstickten 257 Personen = 83 %. Diese Erstickungsfälle entsprechen den 80 %, die D.M. Thomas in seinen Arbeiten gefunden hat. B.M. Halpin untersuchte den COHb-Gehalt der Opfer im Zusammenhang mit deren Blutalkohol.

Todesursachen sind:

- a) 50 % CO-Vergiftung.
- b) 30 % CO-Vergiftung und Alkohol.
- c) 10 % Verbrennen.
- d) 10 % unbekanntes Todesursache.

Die Arbeit von M.M. Birky läßt auf zwei Meßmethoden zurückgreifen:

- 1) Durchführung einer Gesamtpyrolyse und anschließender chemischer Analyse aller Gasbestandteile durch GC bzw. MS-Spektroskopie.
- 2) Ein einzelnes Gas bzw. ausgewähltes Gassystem wird hinsichtlich seiner toxischen Bestandteile analysiert.

Es taucht hierbei die Frage auf, ob eine Gasanalyse von einer Smoke-Untersuchung getrennt werden sollte. Aus folgenden Gesichtspunkten sollte eine Trennung nicht durchgeführt werden:

Die Anwesenheit von Smoke reduziert zwar die Sicht (physikalischer Einfluß), aber Augenbrennen, Tränenreizen sowie Beeinflussung der Atmung verhindern eine schnelle Flucht, d.h. eine alleinige optische Messung kann diese Einflüsse nicht genügend klären. Auch die Adsorption toxischer Gasmoleküle an Rauchpartikeln und somit ein Eindringen in das Atmungszentrum ist eine Frage, die von Chemikern in Zusammenarbeit mit Toxikologen geklärt werden muß. Eine Beurteilung der Toxizität beim Verbrennen eines Baustoffes muß immer mit einer physikalisch-chemischen Messung der entstehenden Brandgase erfolgen.

Einzelheiten der chemischen Analyse

Die Arbeiten von S.L. Madorsky (s.Lit.12) befassen sich mit Reaktionsmechanismen beim Entstehen toxischer Brandgase (Untersuchungen der Kinetik beim thermischen Zerfall von Polymeren).

Weiterhin wird die Temperaturabhängigkeit

des chemischen Zerfalls von Polymeren untersucht (Cellulose, Polyolefine, Fluorkohlenwasserstoffe, Styrol, Acrylate, Naturgummi, Polyoxide, Polyamide, Polyurethane etc.). Wichtig wäre eine Beurteilung von Baustoffen verschiedener Polymerzusammensetzungen bzw. feuerfester Baustoffe hinsichtlich der Toxizität ihrer Imprägnierung.

W.D.Woolley (s.Lit.13) analysierte Polyester sowie Polyether-Schäume (rigid bzw. flexibel) basierend auf Toluol-Diisocyanat und untersuchte den entstehenden gelben Polymerrauch mit Hilfe von Gaschromatographie, Gasanalyse bzw. MS-Spektroskopie. Der Autor zeigte, daß polymeres Toluol-Diisocyanat als Zwischenstufe beim thermischen Zerfall von Polyurethanschaum auftritt. Erst später erfolgt oberhalb 1000°C aus dem gelben Polymerrauch die Bildung von HCN bzw. Nitrilen. Analoge Untersuchungen wurden von F.D. Hilemann durchgeführt (s.Lit.14).

Umfangreiche Untersuchungen wurden unternommen, die thermischen Zerfallsprodukte von PVC zu analysieren.

J.P. Wagner, (s.Lit.15) M.M.O'Mara (s.Lit.16) sowie W.D.Woolley (s.Lit.17) analysierten die thermischen Zerfallsprodukte diverser PVC-Harze bzw. Platten. In Boreham Wood (England) wurde von W.D.Woolley (s.Lit.18) die "wirklich lebensbedrohende Gefährlichkeit" diverser Zerfallsprodukte des PVC im Labor mit einer nach G.W.V. Stark (s.Lit.19) konzipierten "Full Scale Fire Test Rig" bestimmt. W.D.Woolley untersuchte das PVC zwischen 300°C und 600°C und identifizierte 75 organisch-chemische Bruchstücke unter Zuhilfenahme von MS- bzw. Gaschromatographie. Besondere Sorgfalt wurde auf die Analyse von COCl₂ bzw. Vinylchlorid gelegt. Die Autoren fanden kein COCl₂ (die Erfassungsgrenze des Gerätes lag bei 50 ppm). Neben den Einzelbestimmungen der Brandgase versuchte W.D.Woolley mit Hilfe des von Y. Tsuchiya und K. Sumi (s.Lit.20) entwickelten Toxizitätsfaktor eine Klassifizierung von PVC hinsichtlich seiner Toxizität vorzunehmen (Hauptrisikofaktoren HCl bzw. CO). Weiterhin identifizieren E.A. Boettner sowie C.L. Ball (s.Lit.21) über 50 Bestandteile beim thermischen Zerfall von PVC. Neben PVC untersuchten die Autoren ferner Polysulfone, Polyurethane, Polyimide, Phenol-Harnstoffplaten, Polystyrole, Polyethylene, Polyester, Polycarbonate, Polyphenylenoxide sowie natürliche Materialien wie Wolle, Leder, Holz etc. Interessant ist

in diesem Zusammenhang, daß die Autoren zum ersten Mal HCN und CO gemeinsam untersuchten (Klärung, ob ein Synergismus HCN-CO vorhanden ist). Die Arbeiten von W.D. Woolley beinhalteten keine Aussage über einen eventuellen Synergismus.

Es sollten weitere Forschungen unternommen werden, um die Wechselwirkung zwischen Nitrilen und Kohlenmonoxid, Fluorkohlenwasserstoffen mit Kohlenmonoxid sowie HCl mit Kohlenmonoxid auf den menschlichen Organismus zu klären. Auch sollten Feuerschutzmittel wie (NH₄)₃PO₄, das beim thermischen Zerfall Ammoniak liefert (starkes Zellgift s. Ornithincyclus), hinsichtlich synergetischer Effekte mit Kohlenmonoxid untersucht werden.

Smoke-Messungen

Die Smoke-Messungen gehen auf optische Dichtemessung zurück (Lambert-Beer'sches Gesetz). W.P. Chien, J.D. Seader sowie M.M. Birky (s.Lit.22) entwickelten eine modifizierte Smoke-NBS-Kammer (Anwachsen des Hitzefflusses bis zu 7,5 Watts/cm²). Weitere Ausführungen - siehe ausführlichen Literaturteil.

Messungen ausgewählter Zerfallsprodukte

D. Gross (s.Lit.23) untersuchte Flugzeugmaterial in Bezug auf Toxische Brandprodukte. 141 Materialien wurden in einer NBS-Kammer auf Toxizität bzw. Smoke untersucht. Es entstanden quantitative Mengen an CO, HCl, HCN sowie in einigen Fällen NO_x, HF, SO₂, NH₃ und COCl₂. M.M. O'Mara (s.Lit.24) führte einige ähnliche Versuche in der Smoke-NBS-Kammer durch und analysierte anschließend die Gasbestandteile mit Hilfe der Gaschromatographie.

Large Scale Fire Test

Viele Versuche wurden unternommen, eine natürliche Feuersituation nachzuahmen (L.J. Hillenbrand et al., C.H. Yuill, P.A. Croce et al., K.N. Palmer et al.). Ausgewählte Gas- bzw. Smoke-Messungen waren das Ziel dieser Untersuchungen. K.N. Palmer (siehe Literatur 25) führte Full Scale Fire Tests mit Möbel, Flurbelegen sowie typischen Sitz- bzw. Liegeelementen von Wohnzimmern unter dem Aspekt traditionelle, halbmoderne bzw. moderne Einrichtung durch. Zusammengefaßt ergaben sich folgende Ergebnisse:

- 1) CO-, CO₂-, NO_x- sowie HCN-Maximalwerte sind vergleichbar für jeden mit Möbel eingerichteten Raum.
- 2) Beim Vergleich traditionelle - moderne Möbel zeigte es sich, daß die Zeit, die man braucht, um die Maximalkonzentration an toxischen Gasen zu erreichen, von traditionell zu moderner Ausstattung abnimmt.
- 3) Der Sauerstoffmangel war bei modernen Möbeleinrichtungen größer, als bei traditionellen Einrichtungen.
- 4) Polyetherschäume zeigten eine geringere Smokeproduktion als Holzprodukte.

K.M. Palmer zeigte somit bei seinen Untersuchungen, daß die Fluchtzeit bei modernen Einrichtungen geringer als bei herkömmlichen Holzprodukten ist.

Im allgemeinen, so schließt M.M. Birky seine Literaturzusammenstellung, liefert die chemische Analyse bei "Full Scale Fire Tests" keine zusätzlichen Aussagen gegenüber dem "Small Scale Fire Test" im Labor, d.h. Laboruntersuchungen physikalisch-chemischer Art - durchgeführt im Wandprüfstand oder Kleinprüfstand mit anschließender Gasanalyse (unter Verwendung literaturbekannter toxischer Daten mit eventuell anschließendem Tierversuch) - können dazu beitragen, einen natürlichen Brand nachzuahmen und somit Aussagen zu machen über Smoke und Toxizität moderner Baustoffe.

Möglichkeiten, die Toxizität durch mathematische Formulierung zu definieren

Y. Tsuchiya und K.J. Sumi (siehe Literatur 20) schlagen die Einführung eines Toxizitätsfaktors vor:

$$T = \sum_i (C_e / C_f)_i$$

In dieser Beziehung bedeutet C_e die Konzentration eines dampf- bzw. gasförmigen Produktes von lg, das in lm³ Volumen diffundiert.

C_f bedeutet die Konzentration eines toxischen Gases, welches innerhalb von 30 Min. für den Menschen gefährlich ist.

W.D. Woolley (s.Lit.18) errechnete mit dieser Beziehung den toxischen Faktor von PVC. In seiner Arbeit untersuchte er sieben thermische Spaltprodukte von PVC (HCl, Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin, Vinylchlorid sowie COCl₂). Die toxischen

Daten (C_f-Werte) entnahm er der American Industrial Hygiene Association. Beim Fehlen toxischer Literaturdaten benutzte W.D. Woolley die von D.J. Rashbash (s.Lit.26) erhaltenen Werte (D.J. Rashbash multiplizierte die MAC-Werte mit dem Faktor 20). Für W.D. Woolley stellt CO der Hauptrisikofaktor beim PVC-Brand dar. Diese Aussage steht im Gegensatz zu Tierversuchen, die H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Literat.27) unternommen haben und bei denen sie CO nicht als primär toxisches Gas einstufen.

Biologische sowie biochemische Untersuchungen von Toxizitäten

Einige Tierversuche wurden mit anschließender Analyse von H.N. MacFarland (s.Lit. 28) durchgeführt. Im allgemeinen gibt es große Schwierigkeiten bei der Messung der Toxizität, weil diese mit dem Gewicht der verbrannten Probe sowie dem Volumen der freigesetzten Brandgase und der Brandraumtemperatur stark variiert. Neben den Brandgasen entstehen Smokepartikel, die ebenfalls einen Einfluß auf die Toxizität ausüben können (Adsorptionserscheinungen von Gasen an festen Körpern - siehe M.O. Amdur (Literatur 29)).

J.W. Clayton (s.Lit.30) sowie R.S. Waritz und B.K. Kwon (s.Lit.31) berichteten über physikalisch-chemische Analysen sowie Tierversuche beim thermischen Zerfall von PTFE. Diese Untersuchungen zeigten hinsichtlich ihrer Ergebnisse eine gute Korrelation zwischen Tierversuchen sowie physikalisch-chemischen Meßmethoden. J.A. Zapp (s.Lit.32) berichtete über Pyrolyseprodukte von PTFE, die bei 300°C erhalten wurden (Tetrafluorethylen, Hexafluorethan, Hexafluorpropylen, Octafluorocyclobutan sowie Octafluorisobutylen). R.S. Waritz und B.K. Kwon (s.Lit.31) zeigten, daß der thermische Zerfall von PTFE bei 450°C eine 100 %-ige Mortalität bei Ratten hervorruft und daß beim Verwenden von Mikrofiltern Teilchen absorbiert werden und somit die Mortalität der Ratten nunmehr 0 beträgt. Somit wurde der Beweis erbracht, daß nicht nur Gasbestandteile, sondern auch Smokepartikel die Mortalität von Ratten bestimmen (es ist bekannt, daß hydrolysierbare Fluoride durch Filtration beseitigt werden können). Ebenfalls wichtig ist die Beobachtung, daß die Toxizität

diverser organisch-chemischer Baustoffe beim Verbrennen unter N_2 -Atmosphäre signifikant gesenkt werden kann. Wenn PTFE bei $450^\circ C$ in der Luft pyrolysiert wird, zeigt die pathologische Untersuchung an Ratten hämorrhagische Lungen (Karzinombildung). Bei der Pyrolyse von PTFE unter Stickstoffatmosphäre kann kein Symptom einer hämorrhagischen Lunge entdeckt werden. L.D. Scheel (s.Lit.33) setzte einen Tag lang Ratten 50 ppm COF_2 (entstanden durch Pyrolyse von PTFE) aus. Seine Untersuchungen zeigten eine krankhafte Veränderung der Succindehydrogenase durch Fluoridvergiftung (COF_2 hydrolysiert im Organismus und vergiftet ihn). Auch Hunde, Kaninchen, Guineaaschweine, Katzen sowie Mäuse zeigten analoge Erscheinungen (L.D. Scheel - s. Lit.34). Zahlreiche Untersuchungen über die Luftverschmutzung, die sich mit der Teilchengröße und deren Einfluß auf die Inhalationstoxizität bezieht, unternahm M.O. Amdur (s.Lit.29). Er untersuchte den Einfluß von SO_2 - bzw. Formaldehyd-Aerosol. D.F.S. Natusch (s.Lit.35) beschreibt den Einfluß der Partikelgröße auf die Toxizität eines Aerosols.

Experimentelle Versuchsbedingungen diverser Brandversuche

Die meisten Versuche wurden mit der deutschen Apparatur DIN-53436 vom August 1966 durchgeführt. Einen Überblick über die Entwicklung dieser Apparatur gibt Med.G. Kimmerle (s.Lit.9). Die Versuchstemperatur wächst bei ihm variabel bis zur lethalen Reaktion der Tiere (keine LD_{50} -Beziehung!). Der Endpunkt der Messung wird durch den Tod aller Tiere bestimmt. Tabellen 1 und 2 geben einen Überblick über die relative Toxizität bei Proben gleichen Gewichts bzw. Volumens (300 mm x 10 mm x 5 mm bei einer Gewichtsprobe von 1,2 g) - siehe H.T.H. Hofmann und H. Oettel (Lit. 27).

Die COHb-Werte, die bei Ratten innerhalb von 30 Min. zum Tode führen, liegen laut H.T.H. Hofmann und H. Oettel bei $>70\%$. (Siehe Tabellen 1, 2 und 3).

Unter der Annahme eines sub-lethalen COHb-Betrages von 55% fällt auf, daß die in Tabelle 1 Spalte 3 und 4 aufgeführten Materialien:

- 1) FR rigid PU-Schaum,
- 2) FR Polyisocyanurat-Schaum,

- 3) Polystyrol,
- 4) ABS,
- 5) ABS-Schaum,
- 6) FR flexible PU

andere toxische Ursachen haben müssen, denn die kleinen COHb-Werte können nicht Ursache für den Tod der Tiere sein! Analoge Überlegungen erscheinen für Tabelle 2 angebracht.

H.H. Cornish (s.Lit.36) bestimmte in seiner Arbeit die LD_{50} -Werte (lethal dose of thermal degradation products 50 % mortality). Analoge Versuche unternahm E.A. Boettner (s.Lit.21).

"Large Scale" Biomedizinische Experimente

E.C. Lopez (s.Lit.37) verglich diverse Brandversuche mit Flugzeugkabinenmaterial in der NBS-Kammer mit "Large Scale Tests" und stellte in Tierversuchen fest, daß bei beiden Versuchsbedingungen vergleichbare Werte für die Smoke-Dichte erhalten wurden.

Bestimmung der Toxizität diverser Materialien

Es wurde versucht, durch Bestimmung der LC_{50} - bzw. LD_{50} -Werte die Toxizität diverser Materialien anzugeben. Unter dem LC_{50} -Wert versteht man die in g ausgedrückte Konzentration an Verbrennungsmaterial, die eine 50 %-ige Mortalität z.B. bei Ratten in gegebener Zeit bzw. Luftvolumen hervorruft.

Eine weitere Möglichkeit, die Toxizität zu bestimmen, besteht in der Ermittlung des Augenblicks, bei der keine Überlebenschance der Tiere mehr gegeben ist. Sie ist abhängig von der Konzentration des Verbrennungsmaterials. G. Kimmerle (s.Lit.9) mißt den kritischen Temperaturwechsel der Pyrolyse bei gleichem Volumen bzw. Gewicht der Verbrennungsprouben. Der kritische Temperaturwechsel wird bei ihm als 50° oder $100^\circ C$ Temperatursprung definiert (er liegt über der höchsten Temperatur, bei der noch kein Tod eintritt). Materialien, die bei einem niedrigen Temperatursprung den Tod hervorrufen, werden als gefährlicher eingestuft als solche, bei denen der Temperatursprung höher liegt. Die LD_{50} -Werte werden bei G. Kimmerle nicht mehr bestimmt. Der Gebrauch der LC_{50} -Werte wird von S.C.Packham

(s.Lit.38) unter folgenden Gesichtspunkten kritisiert:

- 1) Es bestehen individuelle Unterschiede zwischen Statur und somit Respirationsvolumen der Tiere (keine verbindliche generelle Aussage möglich). Auch die Tatsache, daß Guineaschweine annähernd Kohlenmonoxid immun sind, deutet darauf hin, daß die Tierversuche nicht ohne Vorbehalte auf den Menschen bezogen werden können.
- 2) Es treten Effekte bei geringer Probenkonzentration auf, die zwar einen Ein-

fluß auf den Organismus ausüben, aber nicht zum mittelbaren Tod des Tieres führen.

P. Smith (s.Lit.39) verglich die Beziehung "Time to Death" (TD) mit dem Begriff "Time of Incapacitation" (TI) für HCN und CO. Nach P. Smith ist der Wert TD unpräzise und verfälscht die Aussage über die Gefährlichkeit eines Materials. J.G. Gaume (s.Lit.40) führte den Begriff "Time of Useful Function" (TUF) ein. Diese Beziehung bestimmt den COHb-Wert (50 %), bei dem für die Ratten keine Überlebenschance mehr besteht.

TABLE I

INHALATION TOXICITY IN RATS OF PYROLYSIS PRODUCTS OF PLASTICS
Tests with Equal Volume of Sample (300 x 10 x 5 mm)

	<u>MATERIAL</u>	<u>SAMPLE NO.</u>	<u>TEMP. °C AT WHICH DEATH OCCURRED</u>	<u>% COHb</u>	<u>DEATH RATE</u>	<u>REFERENCE</u>
1.	Rigid polyurethane	(1)	> 600	34.2	0/20	8
2.	FR rigid polyurethane	(2)	> 600	43.6	0/20	8
3.	Foam based on unsaturated polyester resin with glass pellets		> 600	39 to 58	0/20	8
4.	Flexible urethane (polyether)	(1)	> 600	28.2	0/20	8
5.	Semi-rigid polyurethane	(2)	> 600	62	0/20	8
6.	FR-rigid urethane	(3)	500-600	55	2/20	8
7.	Polyisocyanurate (FR)	(3)	> 600	32.8	0/20	8
8.	" (FR)	(2)	550-600	52.3	9/20	8
9.	" (FR)	(4)	500-600	44.7	3/20	8
10.	" (FR)	(6)	500-600	48.5	1/20	8
11.	"	(1)	500-550	59	13/20	8
12.	" (FR)	(5)	500-550	47.6	11/20	8
13.	Semi-rigid urethane	(3)	500-600	56	1/20	8
14.	Polycarbonate		500-600	71.5	20/20	8
15.	Polystyrene (300 x 15 x 10)		500-600	29 to 41	0/12	32
16.	Semi-rigid polyurethane	(1)	400-500	57.6	4/20	8
17.	High resilience urethane foam		400-500	60.2	15/20	8
18.	ABS		350-400	14.2	13/20	8
19.	ABS foam		350-400	7	2/20	8
20.	Flexible urethane	(2)	300-400	53.1	9/20	8
21.	FR flexible urethane	(3)	300-400	48	9/20	8

TABLE II

INHALATION TOXICITY IN RATS OF PYROLYSIS PRODUCTS OF PLASTICS AND CONVENTIONAL MATERIALS
Tests with Equal Volume of Sample (300 x 15 x 10 mm)

	<u>MATERIAL</u>	<u>SAMPLE NO.</u>	<u>TEMP. °C AT WHICH DEATH OCCURRED</u>	<u>% COHb</u>	<u>DEATH RATE</u>	<u>REFERENCE</u>
1.	Styrenes		> 600	26-41	0/12	32
2.	Spruce wood		400-500	56	5/5	8
3.	Expanded cork		300-400	88	12/12	32
4.	Pine wood		300-400	88	12/12	32
5.	Plywood		300-400	90	6/6	32
6.	Wood chip board with various binders		< 300	85	6/6	32

TABLE III

INHALATION TOXICITY IN RATS OF PYROLYSIS PRODUCTS OF PLASTICS
Tests with Equal Weight of Sample (1.2 gm)

	<u>MATERIAL</u>	<u>SAMPLE NO.</u>	<u>TEMP. °C AT WHICH DEATH OCCURRED</u>	<u>%COHb</u>	<u>DEATH RATE</u>	<u>REFERENCE</u>
1.	High Resilience polyurethane foam		400-500	60.2	15/20	8
2.	Polyester urethane foam		> 450	31.8	0/20	8
3.	FR rigid urethane foam		400-450	62.4	20/20	8
4.	Rigid isocyanurate foam		400-450	58.2	19/20	8
5.	Rigid foam based on unsaturated polyester resins with glass pellets		300-400	23.8	5/20	8

MATERIAL	SAMPLE NO.	TEMP. °C AT WHICH DEATH OCCURRED	%COHb	DEATH RATE	REFERENCE
6. FR rigid urethane foam		350-400	59.8	11/20	8
7. " " " "		300-400	48.0	4/20	8
8. Flexible polyether polyurethane		300-400	53.1	9/20	8
9. FR " " "		300-400	48.5	9/20	8
10. Semi-rigid urethane		350-400	71.2	20/20	8
11. FR isocyanurate (rigid)	(2), (3)	350-400	39.2	15/20	8
12. " " "	(5)	300-400	52.6	12/20	8
13. " " "	(4)	300-350	42.6	4/20	8
14. Rigid foam based on unsaturated polyester resin with pellets		300-350	13.3	2/20	8
15. Polyether polyurethane		250-300	62.5	5/20	8

TABLE III (Continued)

INHALATION TOXICITY IN RATS OF PYROLYSIS PRODUCTS OF PLASTICS
Tests with Equal Weight of Sample (5 gm)

MATERIAL	SAMPLE NO.	TEMP. °C AT WHICH DEATH OCCURRED	% COHb	DEATH RATE	REFERENCE
1. Styrenes		500-600	80	12/12	8
2. Polyethylene		300-400	79	12/12	8
3. Expanded cork		300-400	69	5/18	8
4. Rubber		300-400	78	12/12	8
5. Wool		300	<15	2/12	8
6. Pine wood		300	32	3/12	8
7. Felt		300	23	6/12	8
8. Leather		300	67	12/12	8
9. PVC		300	25	10/12	8
10. Fir		300	64	13/18	8

1.3. Allgemeine Betrachtung über das Brand- und Hitzeverhalten von Plasten

Das Entstehen großer Mengen dichten und undurchsichtigen Qualms und der darin enthaltenen giftigen Brandgasprodukte wirft Fragen auf, die gegenwärtig noch nicht umfassend untersucht und geklärt sind. Beim natürlichen Brand bilden sich nicht pyrolysenanaloge Verbrennungsvorgänge, sondern teilweise Verschmelzung unter Bildung organisch-chemischer Bruchstücke (Smoke, Kondensate) - so können sich z.B. Aliphaten zu Aromaten cyclisieren. J. Schmidt (s.Lit.41) beschreibt den natürlichen Brand folgendermaßen: Bei einer genügend hohen Temperatur findet die Entflammung statt, steigt die Temperatur auf annähernd 400°C und es erfolgt die Zündung brennbarer Pyrolysegase. Nach ca. 7 Min. fällt die Temperatur auf annähernd 100°C (Kondensationsphase) und nach weiteren 5 Min. steigt sie auf 700-800°C an. Nach Virtale treten bei Bränden normalen Ausmaßes Temperaturen zwischen 700 und 1200°C auf (Maximaltemperatur annähernd 1500°C - siehe Temperatur-Einheitskurve DIN 4102).

Einflüsse von Brandtemperaturen auf Makromoleküle

Es finden Agregatsänderungen (Depolymerisation, Bildung von Bruchstücken) sowie

Pyrolysevorgänge statt (bei leicht entflammbaren Stoffen bilden sich bei einer hohen Brandtemperatur wenig toxische Produkte - Ausnahme: Kohlenmonoxid; bei schwer entflammbaren Stoffen bilden sich dagegen hoch toxische Pyrolyseprodukte).

1.4. Allgemeine Aussagen über das Brandverhalten von Kunststoffen

Kunststoffe können in drei Kategorien unterteilt werden:

1) Thermoplasten

Fadenmoleküle, die unter Wärmeeinwirkung verformt werden können (PE, PS, PVC (< 100°C)).

2) Duroplasten

Dicht vernetzte Kunststoffe, die nach ihrer Aushärtung nicht mehr thermisch verformbar sind (PE, Harnstoff-Harze (100-150°C)).

3) Elastomere

Bei Raumtemperatur elastisch (Polybutadien).

W. Wolgast (s.Lit.42) versucht eine Beurteilung der Giftigkeit der Zersetzungsprodukte von Kunststoffen zu geben. Neben der eigentlichen toxischen Wirkung existiert eine Panik fördernde Reizwirkung der Brandgase. W. Wolgast nimmt eine Einstufung

der Toxizität allein auf Grund der chemischen Zusammensetzung der Kunststoffe vor (4 Giftigkeitsgrade). Bei ihm besitzt die Nitrocellulose den Wert 1 und Polyethylen den Wert 4. Weiterhin zitiert er die Schweizer Richtlinien zur Beurteilung der Toxizität von Kunststoffen. Einen Beweis für die Unzulänglichkeit dieser Klassifizierung treten H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Lit.3, 27) in ihren Arbeiten an.

1.5 Überblick über die bei der Pyrolyse bzw. beim Verbrennen polymerer Stoffe erhaltenen Spezies

Der Polymertyp, sein Gewicht, seine physikalische Konfiguration (Platten, Schäume, Pulver), die Verbrennungstemperatur sowie die Sauerstoffanwesenheit bestimmt die Art und Konzentration seiner toxischen Bestandteile. Physikalisch-chemische sowie physiologische Untersuchungen geben Auskunft über die Toxizität ihrer Spaltprodukte. Synergetische Effekte komplizieren diese Aussagekraft. Die Lebensgefahr für den Menschen bei einem natürlichen Brand (Smokeentwicklung etc.) wird von J.M. Ivex (s.Lit.43) beschrieben. Bei der Klassifizierung diverser organisch-chemischer Kunststoffe im Einklang mit der NFPA unterscheidet J.P. Wagner (s.Lit.15) vier Typen von Bränden, hervorgerufen durch:

- 1) Normales brennbares Material (Holz, Kleider, Papier, Gummi sowie viele Kunststoffe),
- 2) brennbare Gase oder Flüssigkeiten, Fette sowie Schmierer,
- 3) elektrische Anlagen,
- 4) brennbare Metalle (Mg, Na etc.).

Weiterhin existieren nach F.L. Browne (s.Lit.44) sowie F.C. Bealland (s.Lit.45) vier verschiedene Temperaturzonen für die thermische Zersetzung von Holz:

- 1) Kleiner 200 °C - nicht brennbare Gase: CO₂, HCOOH, CH₃COOH sowie Glyoxal.
- 2) 200-280 °C - Endotherme Reaktion mit Kohlenmonoxid (Gase nicht entflammbar).
- 3) 280-500 °C - Exotherme Pyrolyse entwickelt entflammbare Teilchen (Smokepartikel) daneben CO und CH₄.
- 4) Größer 500 °C - Holzkohle.

Figur 1 zeigt in einer Übersicht ein Fließdiagramm für die Pyrolyse und Verbrennung von Zellulose.

Figur 2 zeigt das gleiche Diagramm für die Pyrolyse sowie für Verbrennung von Kunststoffen.

J.P. Wagner (s. Lit. 15) definiert die Toxizität als die Fähigkeit, einer chemischen Verbindung innerliche oder äußerliche Verletzungen durch Kontakt herbeizuführen. Nach N.J. Sax (s. Lit. 46) existieren Toxizitätsindices von 0-3. Sie geben den Wechsel von nicht toxisch bis sehr toxisch an (siehe Arbeiten von S.L. Madorsky (s. Lit. 12), G.M. Kline (s. Lit. 47), Y. Tsuchiya und K. Sumi (s. Lit. 48). Eine umfassende Studie über Pyrolysen diverser Kunststoffe erfolgt durch L.A. Wall. Er teilt Polymere in drei Gruppen ein (siehe Tabelle 1). Um eine "Real Fire Situation"-analoge Annahme zu treffen, wird bei ihm keine Pyrolyse, sondern ein Verbrennen der Kunststoffe vorgenommen. Früher haben C.P. Fenimore (s. Lit. 49) sowie S.J. Burge (Lit. 50) Verbrennungsprodukte von Polymeren unter oxidierender Atmosphäre untersucht. Die unterschiedliche toxische Beurteilung (0-3) ist wichtig, um Materialien zu unterscheiden, die reversible bzw. irreversible Schäden am Körper hervorrufen. Wie in Figur 1 gezeigt wurde, existieren die toxischen Produkte in drei Phasen:

- 1) Gasphase
CO, HCHO, CH₃COOH, (CHO)₂ sowie CH₄ (einfaches Asphyxiant).
- 2) Flüssige Phase
Aerosole, HCHO, CH₃COOH sowie eine Vielzahl von Aldehyden.
- 3) Feste Phase
Kohlenstoffpartikel (0,005-1,0 μ Größe).

Die Toxizität der festen Kohlenstoffpartikel ist geringer als die der Gase oder Aerosole. J.P. Wagner unterscheidet drei Arten von Kunststoffen:

- 1) Kohlenstoffbildner (Ruß, Smoke).
- 2) Kohle- Gasbildner.
- 3) Gasbildner.

Der Unterschied Kohlebildner - Gasbildner ist nicht sehr deutlich ausgeprägt - siehe Literatur 51.

Nach W.D. Woolley (s. Lit. 51) sind Bakelite reine Kohlebildner (ein reiner Gasbildner ist das Teflon). Die Kohlebildung hängt ab von der Molekülstruktur, Art der Zündung, C/H-Verhältnis, Anzahl der Substituenten, Kondensationsgrad sowie der Verbrennungsatmosphäre (N_2 , O_2).

Bakelite

Seine Hauptpyrolysebestandteile sind: Phenol, o- bzw. p-Kresol, 2.4- bzw. 2.6-Xylole sowie 2.4.6-trimethyl-phenol (Phenol ist nicht so toxisch wie CO). Bei einer Temperatur von 200-400°C spaltet sich Formaldehyd ab (nicht so toxisch wie CO bzw. Phenol). Daneben entstehen H_2 , C_2H_2 , CH_4 sowie C_2H_4 (geringe Asphyxianten). Die Zerfallsprodukte von Polyimiden zeigt Tabelle 2. Neben CO können hierbei Cyanide bzw. Cyanate entstehen. Studien von I.N. Einhorn (s.Lit.52) zeigen, daß bei 1000°C bei Isocyanatschäumen 15 verschiedene Gasprodukte existent sind. Die hauptsächlich toxischsten Produkte sind: Phenylisocyanurat, Benzol, Nitrotoluol, p-Toluidin, Acetonitril und Acrylnitril. Die Vielzahl der toxischen Produkte zeigt, daß Tierversuche alleine ohne physikalisch-chemische Untersuchung keine Erkenntnisse über die Gesamtoxizität der verwendeten Polymeren liefern können.

Kohle- Gasbildner

Ein reiner Kohle- Gasbildner ist das PVC (s.Lit.53). Die typische Gewichtssetzung für PVC lautet: 30 % PVC, 5 % Stabilisator sowie einige Füller bzw. Pigmente. Stabilisatoren sind: Pb-, Ba-, Cd-, Sn-, organometallische Verbindungen. E.A. Boettner und H.C. Cornish (s.Lit.54) untersuchten in Tierversuchen die thermischen Zerfallsprodukte von PVC-Proben an Ratten. Ihre Testergebnisse zeigten, daß 1-2 g PVC eine 50 %ige Mortalität der Ratten hervorrufen (Einwirkung von CO zusätzlich mit Sauerstoff). Hingegen zeigten die von D. Stull (s.Lit.55) ausgeführten Tierversuche, daß die Ratten außerdem noch unter pulmonalen Ödemen sowie interstitiellen Hämorrhagien (Zwischenzellblutung durch Karzinombildung) litten. Weitere Studien über PVC (s.Lit.57-60) wurden in Boreham Wood durchgeführt. W.D. Woolley (s.Lit.57) untersuchte 2 PVC-Proben bei 300-500°C unter Stickstoff- bzw. Luftatmosphäre. Die untersuchten PVC-Materialien waren:

- a) Rigide PVC-Platten (10 % organische und anorganische Bestandteile sowie 49,3 % Chlor).
- b) PVC-Emulsionspolymere.

Ein Vergleich beider Materialien zeigt, daß die HCl-Konzentration bei der zweiten Probe höher lag. Bei beiden Proben wurde kein $COCl_2$ beobachtet (im Gegensatz zu früheren Literaturaussagen).

G.W.V. Stark (s.Lit.59,60) untersuchte die kombinierten Effekte PVC-Cellulose unter verschiedenen Ventilationsbedingungen. Nach ihm erscheint das HCl rund 30 Min. nach der CO-Freisetzung. Das CO wird sofort nach der Zündung festgestellt. Bei großer Ventilation kann CO mit HCl gleich schnell und in vergleichbaren Mengen nachgewiesen werden.

Eine Studie von T. Takeuchi sowie S. Tsuge (s.Lit.61) über den Zerfall von Urethanschäumen bei hohen Temperaturintervallen (600- 1000°C) setzt fünf Produkte frei (G.C.):

- 1) Polyacryl-polyisocyanat.
- 2) Toluoldiisocyanat.
- 3) Polypropylenglycol-polyether.
- 4) Triäthanolamin.
- 5) Additionsprodukte.

Die Hauptprodukte erhielten die Autoren in tiefen Temperaturintervallen:

- 1) Acetonitril.
- 2) Benzol
- 3) Ethylbenzol.
- 4) Acrylnitril.
- 5) Benzonitril.
- 6) Naphtalin.

Toxische Produkte sind: Benzol, Naphtalin sowie Benzonitril.

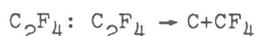
MacFarland (s.Lit.62) unternahm Tierversuche mit PU-Schäumen bzw. PU-beschichtetem Nylon. Die Ergebnisse zeigten für PU-Schäume bei den Tieren als Todesursache eine akute Asphyxia (Pulslosigkeit) durch Occlusion der oberen Respirationstrakte. Das PU-beschichtete Nylon entwickelte bei den Tieren pulmonale Ödeme.

Gasbildner

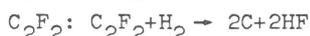
Typische Gasbildner sind Fluorkohlenwasserstoffe (PTFE, PHFP bzw. deren Homologe).

Meistens ergibt sich bei den Polymeren ein sofortiger Übergang vom festen zum gasförmigen Zustand. Das Polymere PTFE liefert bei der Verbrennung bzw. Pyrolyse monomeres TFE (siehe Tabelle 1). Erste Untersuchungen unternahm H.C. Duus (s.Lit.63). Seine Ergebnisse waren:

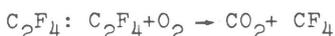
a) Explosionsartiger Zerfall von



b) Hydrierung von



c) Verbrennung von



Anders als beim PVC, bei dem wenig $COCl_2$ entsteht, sind die Autoren R.A. Matula, R.S. Waritz und B.K. Kwon der Ansicht, daß beim Zerfall von Fluorkohlenwasserstoffen die Entwicklung von COF_2 dominierend ist. Bei R.A. Matula (s.Lit.64) ergibt hochkonzentriertes gasförmiges C_2F_4 bei Temperaturen von 500-750°C während der Oxidation folgende Hauptprodukte:

CO_2 , CF_4 sowie COF_2 .

Die Anwesenheit von COF_2 wird u.a. von folgenden Autoren erwähnt:

R.S. Waritz und B.K. Kwon (s.Lit.31)

L.D. Scheel (s.Lit.33,34,65)

W.E. Coleman (s.Lit.66,67)

sowie H.A. Birnbaum (s.Lit.68)

Tabelle 5 gibt Auskunft über die im Vakuum erhaltenen toxischen Produkte diverser Polymerer.

Bericht der American Industrial Hygiene Association (Lit.65-68) trugen wesentlich zum Verständnis über die Toxizität der bei der Pyrolyse von fluorierten Polymeren erhaltenen Gase bei. R.S. Waritz und B.K. Kwon (s.Lit.31) zitieren eine Arbeit von J.A. Zapp (s.Lit.32).

Bei ihm wurden die Pyrolyseprodukte von PTFE bei 300°C qualitativ identifiziert als: Tetrafluorethylen (TFE), Hexafluorethan (HFE), Hexafluorpropylen (HFP), Octafluorocyclobutan (OFCB) und Octafluor-isobutylen ((OFIB). Das Octafluorisobutylen ist 10 mal toxischer als das $COCl_2$ (getestet an Ratten).

J.W. Clayton (s.Lit.69) sowie R.S. Waritz

(s.Lit.31) fanden bei 400°C kein TFE, HFP, PFIB bzw. OFCB. Trotzdem wurde bei ihm bei einem Temperaturanstieg auf 450°C beim thermischen Zerfall von PTFE eine 100 %ige Mortalität bei 6 Ratten gefunden (22 l/min Luftverdünnung). Beim Test mit chemischen Mikroporfiltern (0.20, 0.25, 0.22 μ Porengröße) sank die Mortalität der Ratten auf 0, d.h. die toxischste Phase beim thermischen Zerfall von PTFE bzw. deren Homologe tritt bei 450°C auf. Bei 300°C über der angenommenen Todestemperatur von 450°C (ALT) könnte PFIB der haupttoxischste Bestandteil sein. In einer ergänzenden Studie untersuchten W.E. Coleman und L.D. Scheel (s.Lit.67) die Teilchengröße der aus der PTFE-Pyrolyse entstandenen Partikel. 4 % besitzen einen Teilchendurchmesser von 3 μ , 96 % haben einen Durchmesser unter 1 μ .

Bei Pyrolysetemperaturen von 500°C ist bei W.E. Colman und L.D. Scheel COF_2 das Hauptprodukt der PTFE Pyrolyse. Über 650°C sind die Hauptprodukte CO_2 und CF_4 . Führt man diese Versuche in Gegenwart von SiO_2 durch, erhält man ein Anwachsen der Gesamtoxizität. Die Ursache liegt in der Bildung von CF_4 unter gleichzeitiger Reaktion: $SiF_4 + H_2O \rightarrow SiO_2 + HF$. Bei Ratten zeigt das CF_4 einen Gewichtsverlust bis zu 30 % (metabolische Wirkung von CF_4). Beim Untersuchen der Harnsäure der Tiere zeigt es sich, daß sie von HF fluoriert wurde und ihre Konzentration viermal stärker als normal ist (siehe L.D. Scheel und MacMillan sowie W.E. Coleman - Lit. 33 bzw. 65-68).

Eine Studie von Polychlorotrifluorethylen (CTFE) bei Temperaturen über 400°C zeigt, daß die Beschaffenheit der Teilchengröße wichtig für das Maß ihrer Toxizität ist.

Mikroskopische Untersuchungen der Lungen zeigten zahlreiche pulmonale Ödeme; die Leber der Tiere zeigte Ansätze einer Zirrhose, die Nieren dagegen veränderten sich auffallend ohne Anzeichen einer Necrose (Gewebstod).

Weiterhin wurden von E.A. Boettner (s.Lit.54) vier Proben von Polyphenyloxiden pyrolysiert. Die Hauptverbrennungsprodukte waren CO_2 bzw. CO (40 %), CH_4 , Toluol, Alkylbenzol sowie Styrol (10-40 mg/g-Plaste), Benzol sowie gesät-

tigte bzw. ungesättigte Aliphaten. CO sowie CO₂ hängen vom Temperaturanstieg der Versuchsbedingungen ab (350-800°C Anwachsen der CO- bzw. CO₂-Konzentration). Die Variation der Verbrennungstemperaturintervalle von 5°C/min. -50°C/min. führten zu einer Zunahme von CO₂ (Abnahme von CO). Die Zusammensetzung der Zusatzmittel: Feuerschutzmittel, Füllstoffe, Antioxidantien, Farbgeber und Stabilisatoren sind häufig Ursache für das Auftreten zusätzlicher toxischer Produkte bei Verbrennungsvorgängen (siehe Tabelle 3).

Eine Zusammenfassung der toxischen Daten geben Tabellen 4, 5 und 6 wieder.

Tabellen 7 und 8 geben Auskunft über die physiologischen Effekte der Tests. Die absoluten Beträge der Toxizität diverser Kunststoffe sind mit vielen Ungewissheiten belastet (Extrapolation Tierversuch-Mensch). Voraussichtlich kann man für den Menschen eine etwas höhere toxische Belastbarkeit im Gegensatz zum Tier annehmen. Weiterhin ist sehr wenig über die synergetischen Effekte toxischer Gase bekannt. Die Veröffentlichungen diesbezüglich sind sehr begrenzt. So kann man z.B. extrem synergetische Effekte beobachten, wenn man HCN, NO₂, SO₂ mit O₂ und CO₂ mischt und die Temperatur der Verbrennung variiert (s.Lit.70).

Den Grund, warum HCl nicht sehr tief in die Lungen eintritt, könnte man durch synergetische Reaktionen der Mischung CO-HCl neben COCl₂ annehmen. Der wahre Grund, warum HCl nicht so tief in die Lungen eintritt, wie COCl₂, ist die charakteristisch gute Adsorption von HCl an die Mucousmembranen.

TABLE I
Types of thermal decomposition
(Wall, Ref. 13)

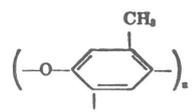
Chain scission	≥99% volatile monomer	(-CF ₂ CF ₂ -) → CF ₂ CF ₂ (-CH ₂ CH ₂ -) → alkanes + alkenes
Stripping	Volatiles and char	(-CH ₂ CHCl-) → HCl + aromatics + char -CH ₂ CF ₂ → HF + aromatics + char
Crosslinking	Much char	$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ \\ (-\text{CH}_2-\text{C}-)_n \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 

TABLE II
Combustion products of polyimide
(Boettner et al. Ref. 21)

Compound	Amount*
Carbon dioxide	1600-2000 mg/g
Carbon monoxide	350-575 mg/g
Ammonia	Minor/moderate†
Nitrogen oxides	Minor/moderate†
Cyanides (HCN, NC≡CN)	15 mg/g
Benzonitrile	Minor
Benzene	Minor
Water	Major

* Major, >50 mg/g; moderate, 5-50 mg/g; minor, <5 mg/g.
† Relative amounts depend on combustion conditions.
(mg/g is milligrams of product per grain of plastic combusted.)

TABLE III
General additives likely to contribute to toxic species evolution during pyrolysis and/or combustion

Fillers	Wood flour, cotton flock, α-cellulose, macerated fabric and cord, synthetic fibers, and nitrile rubber.
Plasticizers	Glycol derivatives, sulfonamides, hydrocarbon derivatives, epoxides, fatty acid esters from natural sources, adipates, azelates, oleates, sebacates, phosphate and phthalate esters.
Antioxidants	Phenols, aromatic amines, salts and condensation products of amines and aminophenols with aldehydes, ketones and thio compounds.
Colorants	Phthalocyanines.
Flame retardants	Antimony trioxide.*
Stabilizers	Hydroxybenzophenones.

* SbOCl presumed to be the active flame retarding species. SbOCl when heated emits toxic fumes. Lyons (Ref. 43) points out that Sb₂O₃ is preferred to Sb₂O₄.

TABLE IV
Decomposition and combustion products of polymers (approximately 820 K in air)

Material	Analyses (ppm)								
	CO	Cl ₂	HCl	COCl ₂	COF ₂	HCN	NH ₃	H ₂ S	NO _x
Wool*	5 000-50 000	—	—	—	—	13 000-25 000	13 000-26 000	200	—
Silk*	30 000-44 000	—	—	—	—	22 000-68 000	31 000-36 000	—	—
Plywood*	36 000	—	—	—	—	—	—	—	—
Plywood PVC and flame retardant paint*	51 000	—	31 000	—	—	—	—	—	—
Plywood with polyester resin and flame-retardant paint*	132 000	—	38 000	—	—	—	—	—	—
PVC coating only*	58 000	—	47 000	—	—	—	—	—	—
Fluorel refset*	869 000 ppm	H ₂ C=CF ₂		21 000	600 ppm HF				
Vinylidene coating only†	—	—	11 000	—	—	—	—	—	—
Chlorinated methacrylate resin (27% Cl) [†]	220	0.0	60	0.05	—	—	—	—	—
Polyvinyl chloride (30% Cl) [†]	220	0.0	360	0.10	—	—	—	—	—
Polyvinyl chloride fabric‡	40	—	240	—	—	—	—	—	—
Foamed polyvinyl chloride‡	36	—	21	—	—	2.7	2.7	—	1.8
Foamed acrylonitrile‡	37	—	1.8	—	—	1.8	1.8	—	1.8
Phenolic resin with fillers‡	41	—	—	—	—	2.7	99	—	—

Material	Analyses (ppm)								
	CO	Cl ₂	HCl	COCl ₂	COF ₂	HCN	NH ₃	H ₂ S	NO _x
Melamine resin with fillers†	68	—	—	—	—	225	162	—	—
Petroleum products	Acrolein								
Nitrocellulose film	Oxides of nitrogen								
Teflon‡	X								
Hexafluoropropylene‡	X								
Polyfluorocarbons	Octafluoroisobutylene								
Isocyanurate foam	[Phenylisocyanurate, benzene and related derivatives, tolunitrile, p-toluidine, acetonitrile, acrylonitrile]								
Polyimide	X					X			
Polyphenylene		X							
Polyvinoxaline						X			
Polybenzimidazole						X			

* These data are not reduced.

† These data are reduced to 1-gram samples and 1 m³.

‡ Burned in O₂ near lower flammability limit.

TABLE V
Radiation-induced pyrolysis products of polymers (3000 K in vacuum)

Polymer	Composition of volatiles—toxic precursors and toxic products (mole %)												
	CF ₄	C ₂ F ₄	C ₂ F ₃ Cl	C ₂ F ₂	C ₂ H ₃ Cl ₂	C ₂ H ₃ Cl	C ₂ H ₂ F	C ₂ H ₂ F ₂	SiF ₄	CO	HCl	HCN	NH ₃
Teflon*	5	10		8									
Teflon (35 wt % Refrasil)	10	13		10									
Teflon-FEP	2	4		25									
Kel-F			75										
Polyvinyl fluoride							15	35	1				
polyvinylidene fluoride							45	44					
Polyvinyl chloride											10		
Polyvinylidene chloride					3	1					90		
Penton-chlorinated polyether										31	20		
Polyethylene (Refrasil filled)										1			
Polypropylene				5% CH ₂ CH=CH ₂ (propylene—simple asphyxiant)									
Ethylene propylene copolymer (38% catalyst) (32% catalyst)											7		
											8		
Polyisobutylene (26% catalyst)				10% (CH ₃) ₂ C=CH ₂ (isobutylene)									
											6		
Styrenebutadiene copolymer (45% fillers)											14		
Acrylonitrile-butadiene copolymer (50% filler)											16†		
Silica-filled polystyrene (25% Refrasil)											9		
Phenol-formaldehyde											16		
Melamine-formaldehyde (44% Refrasil)											13	19	19

* For polymers where the gas phase material balance was far from 100%, the remaining products were primarily H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, and for Teflon-type polymers large percentages of the monomer C₂F₄. Often a solid residue may represent a large fraction of the remaining weight.

† A chamber test gave 8% N₂ and 8% HCN; no volatile nitrogen compounds were given for the radiation test, however.

Note: Versamid 140 Cured General Epoxy 175 LC, ethyl cellulose, cellulose acetate, polymethylmethacrylate, Delrin, Delrin (35% Refrasil), and Calcon all produced CO in high concentrations ranging from 19 to 56 mole %.

TABLE VI

Toxicology of some highly toxic fire cases (Refs. 9, 48-52)
Concentration (ppm) 700 mm, 25°C

Gas	LTV*	Dangerous 0.5 to 1 hr.	Fatal 0.5 to 1 hr.	Effects
CO	50	1,500-2,000 (1 hr.)	4,000	Combines with hemoglobin in blood to form carboxyhemoglobin thereby preventing O ₂ transport. CO is a chemical asphyxiant.
NO NO ₂	n.a. 5	100-150	400-800	Forms nitrous and nitric acids in presence of O ₂ and H ₂ O in respiratory tract. Nitrites form methemoglobin while the nitrates lead to edema of the lungs. The latter are more dangerous.
HCl	5	1,000-2,000 (dangerous for brief exposure)	4,350	Neutralizes tissue alkali in upper respiratory tract. Causes death due to edema or spasm of larynx and upper respiratory tract.
Cl ₂	1	50 (short exposure)	1,000 (brief exposure)	Hydrolyzes to nascent O ₂ and HCl in respiratory tract.
COCl ₂	0.1	12.5	25 (0.5 hour)	Hydrolyzes to HCl and CO at bronchioles and alveoli of the lungs. Pulmonary edema and asphyxiation.
HF	3	50-250 (brief exposures)	—	Ulceration of mucous membranes, chemical pneumonia.
COF ₂	n.a.	—	—	Hydrolyzes to HF and CO. Similar to COCl ₂ .
H ₂ S	10	400-700	800-1,000 (high concentrations instantly fatal)	Irritant; combines with alkalis in skin to form Na ₂ S; pulmonary edema at high concentrations. Asphyxiant; paralysis of respiratory center.
HCN	10	—	100-200	Protoplasmic poison. Combines with enzymes associated with cellular oxidation. Death occurs through asphyxiation.
NH ₃	50	2,500-6,500 (0.5 hour)	5,000-10,000 (rapidly fatal)	Pulmonary edema.

* Lower threshold value; time-weighted average concentrations for a 7- or 8-hour period.

TABLE VII

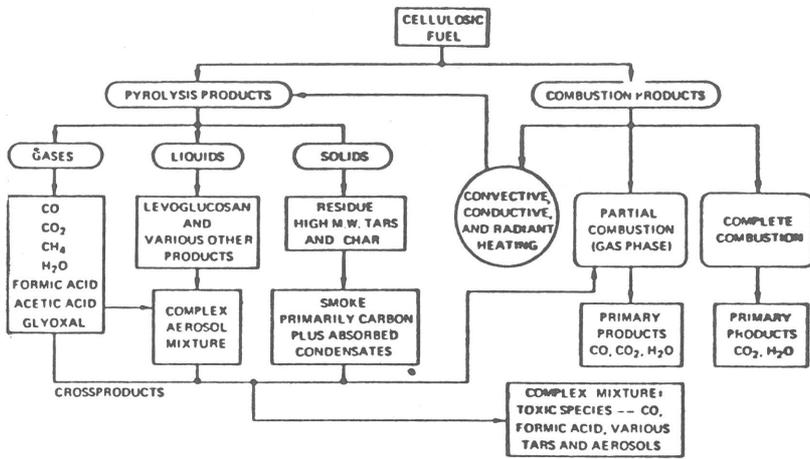
Physiological action of some industrial solvents

Type	Effect(s) and representative compounds
General nerve poison	No distinctly specific poisonous effects. Primarily alcohols (excluding CH ₃ OH), ethers, aldehydes, ketones, certain esters, and benzenes.
Lung poisons or irritants	Induce phenomena of inflammation of tissues; cause pulmonary edema. Esters of methyl series and formic acid series.
Blood poisons	Benzene and its derivatives, and glycols.
Liver poisons	Principally the chlorinated hydrocarbons.
Kidney poisons	Tetrachloroethane and the glycols.

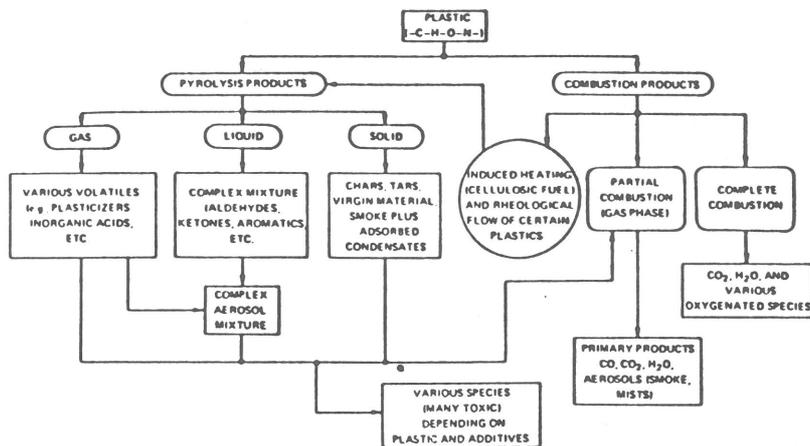
TABLE VIII

Physiological action according to key groups

Group	Effect(s) and representative compounds
Saturated hydrocarbons	Aliphatic group are relatively harmless; lower homologs less harmful than higher ones. CH ₄ , C ₂ H ₆ : simple asphyxiants. C ₃ H ₈ , C ₄ H ₁₀ : above plus anesthetic properties. C ₆ H ₁₄ , C ₇ H ₁₆ : most dangerous in group.
Unsaturated aliphatics	Ethylene and acetylene; simple asphyxiant and anesthetic properties.
Cyclic hydrogenated hydrocarbons	More potent than open chain; less toxic than aromatic hydrocarbons. Cyclohexane about the same toxicity as benzene but stronger narcotic action.
Aromatic hydrocarbons	Much more poisonous than aliphatics; in general blood poisons. Toluene and xylene are more poisonous than benzene but less volatile.
Chlorinated hydrocarbons	Most poisonous of the solvents. Liver and metabolic poisons, heart depressants.
Glycols, alcohols, ethers	Blood and kidney poisons. Ethers, powerful narcotics.
Aldehydes and ketones	Ketones narcotic and markedly stimulatory to respiratory center. Acrolein, powerful poison.
Acids	Burns and dermatites.
Esters	Ethyl acetate, mildly anesthetic and irritant; Methyl sulfate and formic acid esters are very poisonous with irritant and vesicant action.



Figur 1
Flow diagram for pyrolysis and combustion of cellulosic fuels in an enclosure



Figur 2
Flow diagram for pyrolysis and combustion of plastics in an enclosure

1.6 Beitrag zur Beurteilung der Brandgase von Kunststoffen

Nach S. Ausobsky (s. Lit.1) gibt es zwei Grenzfälle von Bränden:

- 1) Brand bei Luftüberschuß (Hallen, Offene Türen bzw. Fenster etc.)
- 2) Brand bei Luftmangel (abgeschlossene Räume).

Mit Hilfe einer Testapparatur wurden von S. Ausobsky einfache, auf die Erfordernisse der Brandbekämpfung und Brandverhütung zugeschnittenen Analysen (Draegerröhrchen) bestimmter Brandgasbestandteile diverser Baustoffe vorgenommen (siehe Tabellen 1 und 2). Die Versuchsbedingungen sind beiden Extremfällen - Luftüberschuß und Luftmangel - angepaßt worden. Der Luftmangel wurde durch Zuleitung des indifferenten Stickstoffes hergestellt. Weil S. Ausobsky für Gasgemische keine toxikologischen Erfahrungswerte besaß, mußte der Beurteilungsmaßstab der Versuche unter Beachtung der pro Masseneinheit entstehenden Giftgasmengen und ihrer Toxizität mit der CO-Entwicklung des Holzbrandes in eine Relation gebracht werden. Die Untersuchungen bei S. Ausobsky zeigten, daß nur wenige

Kunststoffe beim Brand oder bei der Erwärmung in größeren Mengen gefährliche Giftgase entwickeln. Man kann behaupten, daß diese teilweise falsche Aussage auf die Ungenauigkeit der Draegerröhrchen-Messung zurückzuführen ist und daß heutige Untersuchungen dieser Baustoffe hinsichtlich ihrer Toxizität meistens mit Hilfe kombinierter physikalisch-chemischer Meßmethoden (MS, GC sowie Gasanalysen) im Zusammenhang mit toxischen Untersuchungen bei Tierversuchen erfolgen.

Die Erfahrungen mit der Testapparatur von S. Ausobsky lassen es zweckmäßig erscheinen, das Versuchsvolumen auf mindestens 10 l zu vergrößern.

Nach S. Ausobsky ist Celluloid der gefährlichste Kunststoff.

Tabelle 1

Konzentrationsmessungen bei Luftüberschuß

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ver- suchs- Nr.	Pro- ben- gew.	Prüfröhrchen- type	Anz. der Hübe	gemessene Kon- zentration im Versuchsbehält.	Konz. bei Ver- bren- nung v. lg Stoff	Konzentr. die rasch zum Tod führt	Verbr. Menge f. tödl. Konzentr- ation	Anmerkung
Kurzzei- chen	G				C	C _{lg}	C _T	C _T	
Einheit	mg				cm ³ /m ³	cm ³ / m ³	cm ³ / m ³	g/m ³	
Fichten- holz	1	30	10/a CO	1	2x100 = 200	33,8	2000	59	Verbrennung u. Veraschg
				10	20x10 = 200	33,8	2000	59	Verbrennung u. Veraschg
	2	60	10/a CO	1	4x100 = 400	33,8	2000	59	Verbrennung u. Veraschg
	3	120	10/a CO	1	8x100 = 800	33,8	2000	59	Verbrennung u. Veraschg
	4	30	0,1/a CO ₂	5	0,4 Vol% = 4000	676	120000	177	Verbrennung u. Veraschg
	5	30	0,1/a CO ₂	5	0,4 Vol% = 4000	676	120000	177	Verbrennung u. Veraschg
	6	60	0,1/a CO ₂	5	0,8 Vol% = 8000	676	120000	177	Verbrennung u. Veraschg
	7	120	0,1/a CO ₂	5	Meßbereich überschritten	-	-	-	Verbrennung u. Veraschg
Kork	8	30	10/a CO	1	5x100 = 500	84,5	2000	24	Verbrennung u. Veraschg
	9	60	10/a CO	1	10x100 = 1000	84,5	2000	24	Verbrennung u. Veraschg
	10	30	0,1/a CO ₂	5	0,25 Vol% = 2500	422	120000	275	Verbrennung u. Veraschg
	11	60	0,1/a CO ₂	5	0,5 Vol% = 5000	422	120000	275	Verbrennung u. Veraschg
Bakelit- Schicht- stoff	12	30	0,002 H.CHO	5	4	0,7	650	965	Verbrennung u. Veraschg
	13	30	0,002 H.CHO	5	4	0,7	650	965	Verbrennung u. Veraschg
	14	60	0,002 H.CHO	5	8	0,7	650	965	Verbrennung u. Veraschg
	15	120	0,002 H.CHO	5	16	0,7	650	965	Verbrennung u. Veraschg
	16	30	10/a CO	10	20x10 = 200	33,8	2000	58	Verbrennung u. Veraschg
	17	60	10/a CO	1	4x100 = 400	33,8	2000	58	Verbrennung u. Veraschg
	18	30	0,1/a CO ₂	5	0,41 Vol% = 4100	69,6	120000	173	Verbrennung u. Veraschg
Carbamid- Harz (Harnstoff Harz)	19	30	25/a NH ₃	10	0,5x100 = 50	8,5	2000	236	Verbrennung u. Veraschg
	20	60	25/a NH ₃	10	0,7x100 = 70	5,9	2000	339	Verbrennung u. Veraschg
	21	120	25/a NH ₃	10	1x100 = 100	4,2	2000	474	Verbrennung u. Veraschg
	22	60	0,002 H.CHO	5	5	0,4	650	1550	Verbrennung u. Veraschg
	23	120	0,002 H.CHO	5	10	0,4	650	1550	Verbrennung u. Veraschg
	24	30	10/a CO	10	15x10 = 150	25,3	2000	79	Verbrennung u. Veraschg
	25	60	10/a CO	10	30x10 = 300	25,3	2000	79	Verbrennung u. Veraschg
Polysty- rol, schlagfest und glasklar	26	10	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	7	100	50,7	10000	197	Verbrennung, Rußbildg
	27	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	3	300	50,7	10000	197	Verbrennung, Rußbildg
	28	30	10/a CO ₂	1	3x100 = 300	50,7	2000	40	Verbrennung, Rußbildg
				10	30x10 = 300	50,7	2000	40	Verbrennung, Rußbildg
	29	60	10/a CO	1	6x100 = 600	50,7	2000	40	Verbrennung, Rußbildg
	30	30	0,1/a CO ₂	5	0,35 Vol% = 3500	592	120000	203	Verbrennung, Rußbildg
31	60	0,1/a CO ₂	5	0,7 Vol% = 7000	592	120000	203	Verbrennung, Rußbildg	
Polystyrol- Schaum- stoff (Styro- por)	32	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	9	70	11,8	10000	848	Verbrennung, Rußbildg.
	33	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	11	50	8,6	10000	1190	Verbrennung, Rußbildg.
	34	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	5	160	27	10000	370	Verbrennung, Rußbildg.
	35	60	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	7	100	8,6	10000	1190	Verbrennung, Rußbildg.
	36	60	10/a CO ₂	10	27x10 = 270	22,8	2000	88	Verbrennung, Rußbildg.
	37	60	0,1/a CO ₂	5	0,8 Vol% = 8000	67,6	120000	177	Verbrennung, Rußbildg.
	Polyure- than (Dure- than U)	38	30	2/a HCN	1	3x 5 = 15	2,5	100-150	40-60
				5	15	2,5	100-150	40-60	Verbrennung
39		60	2/a HCN	1	6x 5 = 30	2,5	100-150	40-60	Verbrennung
				5	30	2,5	100-150	40-60	Verbrennung
40	60	10/a CO	1	35x 10 = 350	29,5	2000	68	Verbrennung	
Polyure- than (Molto- pren- Schaum- stoff)	41	30	2/a HCN	5	2	0,3	100-150	296-443	Verbrennung
	42	60	2/a HCN	5	5	0,4	100-150	250-375	Verbrennung
	43	120	2/a HCN	5	10	0,4	100-150	250-375	Verbrennung
	44	60	10/a CO	1	1,5x100 = 150	12,7	2000	158	Verbrennung
	45	120	10/a CO	10	30 x 10 = 300	12,7	2000	158	Verbrennung
	46	120	10/a CO	10	30 x 10 = 300	12,7	2000	158	Verbrennung
	47	120	0,1 CO ₂	5	0,45 Vol% = 4500	191	120000	630	Verbrennung
Polyvinyl- chlorid (Evilon, Bonflex) (PVC-hart)	48	1	2/a HCl	5x	25 x 2 = 50	254	1000-2000	4-8	10 Hübe-Prüfvorschrift
	49	1	2/a HCl	5x	25 x 2 = 50	254	1000-2000	4-8	10 Hübe-Prüfvorschrift
	50	0,5	2/a HCl	10	25	254	1000-2000	4-8	Zersetzung
	51	60	0,2/a Cl ₂	10	Spuren				Zersetzung
	52	120	0,2/a Cl ₂	10	0,5	0,021	30	143	Zersetzung
	53	240	0,2/a Cl ₂	10	1	0,021	30	143	Zersetzung
	54	30	10/a CO ₂	1	4x100 = 400	67,6	2000	30	Zersetzung
	55	60	10/a CO	1	8x100 = 800	67,6	2000	30	Zersetzung
	56	120	10/a CO	1	10x100 = 1000	61	2000	33	Zersetzung
	57	120	10/a CO	1	10x100 = 1000	61	2000	33	Zersetzung

Noch Tabelle 1

Konzentrationsmessungen bei Luftüberschuß

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ver- suchs- Nr.	Pro- ben- gew.	Prüfröhrchen- type	Anz. der Hübe	gemessene Kon- zentration im Versuchsbehält.	Konz. bei Ver- bren- nung v. lg Stoff	Konzentr. die rasch zum Tod führt	Verbr. Menge f. tödl. Konzen- tration	Anmerkung
Kurzzei- chen	G				C	C _{lg}	C _T	C _T	
Einheit	mg				cm ³ /m ³	cm ³ / m	cm ³ / m	g/m ³	
Polyvinyl- chlorid (PVC-weich)	58	1	2/a HC 1	10	20	101	1000-2000	10-20	Verbrennung, Veraschung
	59	1	2/a HC 1	10	20	101	1000-2000	10-20	Verbrennung, Veraschung
	60	120	0,2/a Cl ₂	10	Spuren	-	-	-	Verbrennung, Veraschung
	61	30	10/a CO ₂	1	4x100= 400	67,6	2000	30	Verbrennung, Veraschung
	62	30	10/a CO	1	3x100= 300	50,7	2000	39	Verbrennung, Veraschung
63	60	10/a CO	1	5x100= 500	42,2	2000	47	Verbrennung, Veraschung	
Polytetra- fluor- äthylen	64	1	0,5/a HF	5	10x 2= 20	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
				10	20	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
	65	1	0,5/a HF	5	10x 2= 20	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
				10	20	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
	66	2,5	0,5/a HF	5	25x 2= 50	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
	67	2,5	0,5/a HF	5	25x 2= 50	100	50-250	0,5-2,5	Zersetzung
	68	30	10/a CO	5	5x100= 500	84,5	2000	24	Zersetzung
	69	60	10/a CO	5	10x100=1000	84,5	2000	24	Zersetzung
70	60	0,2/a Cl ₂	10	-	-	-	-	Kontrollmessung	
Celluloid	71	30	100/b NO+NO ₂	5	300	50,7	200	4	Zersetzung kl. Rest Verbr
	72	30	100/b NO+NO ₂	5	280	47,3	200	4	Zersetzung kl. Rest Verbr
	73	60	100/b NO+NO ₂	5	550	46,4	200	4	Zersetzung kl. Rest Verbr
	74	60	100/b NO+NO ₂	5	500	42,2	200	5	Zersetzung kl. Rest Verbr
	75	60	100/b NO+NO ₂	5	600	50,7	200	4	Zersetz. geht i. Verbr. übe
	76	60	100/b NO+NO ₂	5	600	50,7	200	4	Zersetz. geht i. Verbr. übe
	77	30	2/a HCN	1	5x 5= 25	5	100-150	20-30	Zersetzung
				5	30	5	100-150	20-30	Zersetzung
	78	60	2/a HCN	1	10x 5= 50	4,2	100-150	24-36	Zersetzung
	79	60	2/a HCN	1	10x 5= 50	4,2	100-150	24-36	Zersetzung
	80	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	59	Zersetzung
	81	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	59	Zersetzung kl. Rest Verbr
	82	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	59	Zersetz. geht i. Verbr. übe
83	120	10/a CO	1	10x100=1000	42,2	2000	47	Zersetz. geht i. Verbr. übe	
Vulkan- fiber	84	60	10/a CO	10	30x 10= 300	25,4	2000	79	Verbrennung
Cellulose- Acetat	85	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	59	brennt heftig
Hochdruck- Polyäthy- len	86	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	59	brennt heftig
Poly-Metha- crylsäure- est.	87	60	10/a CO	1	5x100= 500	42,2	2000	47	brennt heftig
Polyester (Leguval)	88	60	10/a CO	1	3x100= 300	75,4	2000	79	brennt heftig, Rußbildg.
Polystyrol gefärbt	89	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	3	300	50,7	10000	197	Verbrennung, Rußbildung

Tabelle 2

Konzentrationsmessungen bei Luftmangel, 10 % O₂

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	Ver- suchs- Nr.	Pro- ben- gew.	Prüfröhrchen- type	Anz. der Hübe	gemessene Kon- zentration im Versuchsbehält.	Konz. bei Ver- bren- nung v. 1g Stoff	Konzentr. die rasch zum Tod führt	Verbr. Menge f. tödl. Konzentr- ation	Anmerkung
Kurzzei- chen	G				C	C _{1g}	C _T	C _T	
Einheit	mg				cm ³ /m ³	cm ³ / m	cm ³ / m	g/m ³	
Fichten- holz	1	30	10/a CO	1	4 x100= 400	67,6	2000	30	brennt mit mattgelber Flamme
Kork	2	30	10/a CO	1	5 x100= 500	84,5	2000	24	verglüht ohne Flamme
Bakelit- Schicht- stoff	3	30	10/a CO	1	3,5 x100= 350	59,2	2000	34	brennt m.mattgelb.Flam.
	4	60	0,002 H.CHO	10	35 x 10= 350	59,2	2000	34	brennt m.mattgelb.Flam.
	5	60	0,002 H.CHO	5	5	0,43	650	1510	brennt m.mattgelb.Flam.
	5	60	0,002 H.CHO	5	5	0,43	650	1510	brennt m.mattgelb.Flam.
Carbamid - Harz	6	60	10/a CO	1	3,5 x100= 350	29,60	2000	68	brennt m.mattgrün.Flam.
(Harnstoff- Harz)	7	60	0,002 H.CHO	10	35 x 10= 350	29,60	2000	68	brennt m.mattgrün.Flam.
	8	60	25/a NH ₃	5	5	0,43	650	1510	brennt m.mattgrün.Flam.
	8	60	25/a NH ₃	10	1 x100= 100	8,5	2000	235	brennt m.mattgrün.Flam.
Polysty- rol, schlag- fest, glas- klar	9	30	10/a CO	1	4 x100= 400	67,7	2000	30	brennt m.mattrot.Flam.
	10	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	6	130	22	10000	445	brennt m.mattrot.Flam.
Polystyrol- Schaumstoff (Styropor)	11	30	10/a CO	10	20 x 10= 200	33,8	2000	59	brennt m.mattrot.Flam.
	12	30	50/a C ₆ H ₅ CH:CH ₂	6	130	22	10000	445	brennt m.mattrot.Flam.
Polyurethan (Durethan U)	13	60	10/a CO	1	4 x100= 400	33,8	2000	59	brennt m.mattgrün.Flam.
	14	10	2/a HCN	5	30	15,2	100-150	7-9	brennt m.mattgrün.Flam.
Polyurethan (Moltopren- Schaum- stoff)	15	30	10/a CO	10	25 x 10= 250	42,3	2000	47	Zersetzg.g.i.Verbr.übe
	16	20	2/a HCN	5	2	0,5	100-150	200-300	Zersetzung
Poyvinyl- chlorid (Evilon, Bonflex (PVC-hart)	17	30	10/a CO	1	5 x100= 500	84,5	2000	24	Zersetzung, Rußbildung
	18	1	2/a HCl	5	25 x 2= 50	254	1000-2000	4-8	Zersetzung, Rußbildung
	19	60	0,2/a Cl ₂	10	0,2	0,17	30	177	Zersetzung, Rußbildung
Polyvinyl- chlorid (PVC-weich)	20	30	10/a CO	1	4x100= 400	67,6	2000	30	Zersetzung, Rußbildung
	21	1	2/a HCl	5	25x 2= 50	254	1000-2000	4-8	Zersetzung, Rußbildung
	22	60	0,2/a Cl ₂	10	Spuren	-	30	-	Zersetzung, Rußbildung
Polytetra- fluor- äthylen	23	30	10/a CO	1	5x100= 500	84,5	2000	24	Zersetzung
	24	1	0,5 HF	5	15x 2= 30	152	50-250	0,33-1,65	Zersetzung
Celluloid	25	60	10/a CO	1	5x100= 500	42,2	2000	47	Zersetzung
	26	60	100/b NO+NO ₂	5	600	50,7	200	4	Zersetzung
	27	10	2/a HCN	5	10	5,1	100-150	20-30	Zersetzung
Vulkanfiber	28	60	10/a CO	1	7x100= 700	59	2000	29	brennt m.mattgrün.Flam.
Cellulose- Acetat	29	60	10/a CO	1	10x100=1000	84,5	2000	24	Zersetzg.geht i.Verbr.
Hochdr.-Po- lyäthylen	30	60	10/a CO	1	7x100= 700	59	2000	29	brennt m.mattblau.Flam.
Poly-Metha- crylsäure- est.	31	60	10/a CO	1	8x100= 800	67,5	2000	30	brennt m.mattgelb.Flam.
Polyester (Leguval)	32	60	10/a CO	1	5x100= 500	42,2	2000	46	brennt m.mattrot.Flam.
Gummi (weich, ela- stisch)	33	60	10/a CO	1	4x100= 400	33,8	2000	57	brennt m.mattgelb.Flam.

1.7 Der Einfluß von Feuerprodukten organisch-chemischer Baustoffe auf den menschlichen Organismus (theoretische Betrachtung)

A.F. Robertson (s. Lit.70) versucht eine Klassifizierung der vielfältigen Faktoren vorzunehmen, die die Lebensgefährlichkeit eines Brandes ausmachen. Er schlägt vor, die Lebensgefährlichkeit bei Bränden in 5 Gruppierungen zu unterteilen ("Hazard Components"):

- 1) Sauerstoffmangel (Anoxia in der Nähe des Feuers).
- 2) Bildung toxischer Reaktionsprodukte.
- 3) Entwicklung von Smoketeilchen (Einfluß auf das Atemzentrum).
- 4) Entwicklung heißer Gase (Oberflächenverbrennung der Haut).
- 5) Flammenkontakt.

Tabelle 1 zeigt in einer Graphik den Einfluß eines "Hazard Components" durch einen "Hazard Modifier" und beschreibt die Materialeigenschaften, Feuerbedingungen wie Ventilation, Brandraumtemperatur sowie menschliche Eigenschaften wie Alter, Geschlecht und körperliche Verfassung.

Der Einfluß der Ventilation

Ein Ansteigen der Ventilation erhöht die O_2 -Konzentration und läßt die toxischen Produkte ansteigen (s. Lit. 72).

Der Einfluß der Ventilation auf die Bildung heißer Gase sowie die Entwicklung von Smokepartikeln ist ungewiß, es könnte aber sein, daß das Ansteigen der Ventilation die chemische Zusammensetzung der Brandgase ändert (Lieferung von Oxidationsprodukten).

Der Einfluß der Menge des verbrannten Materials auf das Brandgeschehen

Bei einer Zunahme der Verbrennungsprodukte steigt die Gefährlichkeit für den Menschen durch den Sauerstoffmangel, Zunahme der toxischen Produkte sowie Smoketeilchen und Entwicklung heißer Gase. Die Menge der freigesetzten Verbrennungsprodukte stellt somit einen sehr wichtigen Faktor in der Bewertung der "Hazard Components" dar. A.F. Robertsons Versuche wurden im Iso-Ofen durchgeführt. Vor bzw. nach jedem Versuch wurde eine Gewichtskontrolle vorgenommen (Vergleichsmaterial Stahlzylinder bei einer Versuchstemperatur von $750^\circ C$). Die Versuchsdauer betrug 30 Min. Zusätzlich wurde eine Vorrichtung eingebaut, die das geschmolzene bzw. verbrannte Material auffing. A.F. Robertson

versuchte in einer theoretischen Betrachtung den Einfluß der "Hazard Components" zu klären. Bei ihm gilt folgende Beziehung:

$$H_m = f(H_q, H_p, H_g).$$

H_q = Hazard-Faktor, der von der Qualität des Materials abhängt.

H_p = Hazard-Faktor, der von der Reaktion des Brandes abhängig ist.

H_g = Hazard-Faktor, der von der Art des freigesetzten Gases abhängig ist.

H_m = Der Gesamt-Hazard-Faktor des Materials.

Da H_p bzw. H_q schlecht zu messen sind, gilt für H_m folgende Beziehung:

$$H_m = H_q f(H_g, H_p),$$

wobei $H_q = \text{EFPI (Effluent Fire Product Iso)}$
 $= \frac{(W_o \cdot W_f)}{W_o} \cdot S_p$ ist.

H_q = Effluent Fire Index.

W_o = Probengewicht beim Zünden.

W_f = Probenrestgewicht nach dem Verbrennen.

S_p = Spezifisches Gewicht der Probe.

Der Faktor EFPI ist dimensionslos und beschreibt die Menge an freigesetztem verbranntem Stoff. Um den Gewichtsverlust pro Volumeneinheit festzustellen, ist es nötig, den EFPI-Faktor mit dem H_2O -Gewicht (P_w) zu multiplizieren. Es gilt:

$H_q = \text{EFPI} \cdot P_w = \text{EFP}$. Für H_m gilt somit:

$$H_m = \text{EFP} f(CH_p, H_g) = \frac{(W_o \cdot W_f)}{W_o} \cdot S_p \cdot P_w$$

(H_p, H_g)

"Der Toxische Hazard" im Zusammenhang mit Gasen sowie Aerosolen in Gegenwart der Verbrennung bzw. der Pyrolyse dient zur Bestimmung des "Decomposition Produkt Hazard-Modifier" (H_m). Daraus folgt, daß H_m linear abhängig von EFP bzw. $\frac{(W_o \cdot W_f)}{W_o} \cdot S_p \cdot P_w$ ist.

Eine von L.J. Hillenbrand (s. Literat. 73) zusammengestellte Tabelle beschreibt die bei verschiedenen Versuchen mehrerer Autoren erhaltenen Meßwerte toxischer Verbrennungsgase (siehe Tabelle 2).

Beim Dividieren dieser Daten durch die Werte der tödlichen Verbrennungsgaskonzentrationen erhält A.F. Robertson einen Ausdruck für den toxischen Index (siehe Tabelle 3). Hierbei sollte erwähnt werden, daß sein toxischer Index (Tabelle 3) von dem toxi-

schen Index, den S. Tsuchiya und K. Sumi (s. Lit. 20) beschreiben, abweicht. Ihr

Index ist unabhängig vom Materialgewicht und Luftvolumen.

TABLE 1
Assumed Dependence of Hazard Components on Hazard Modifiers

Hazard component	Hazard modifiers								
	Material or product			Fire environment		Human			
	Decomposition products	Reaction to fire	Quantity of material decomposed	Ventilation	Ceiling height	Compartmentation	Mobility	Age	Health
Depletion of Oxygen	—	D	D	I	—	D	—	?	?
Toxic Action	D	?	D	D	I	D	I	?	?
Smoke Particulate	D	?	D	?	—	D	I	?	?
Hot Gas	—	D	D	?	—	D	I	?	?
Flame Contact	—	D	D	D	I	D	I	?	?

D — Direct; I — Inverse; ? — Unknown or varying relationship:
— No apparent relationship.

TABLE 2 +)
Summary Comparison of Gaseous Component Concentrations of Fire Room Trials with Published Values for Hazardous Concentrations

	Danger level ¹	Fire experiment ²			
		1	2	3	4
CO ₂	8 % ^{1a}	8	3-4	1	3(7)
O ₂	14 % ^{1b}	12	17	20	16
CO	Ca 0.1-0.2 % ^{1c}	1.5	0.5	small	1
Hydrocarbons	(ppm)	50.000	150		5000
SO ₂	50-100 ppm ^{1d}	100(400)	200	small	50(100)
NO _x	100-150 ppm ^{1e}	150(300)	100	15	100(200)
HCl	1000-2000 ppm ^{1f}	92	260	7	22
HF	50-250 ppm ^{1g}	3	0.7	0.8	0.2
HCN	100-200 ppm ^{1h}	710	105	2.3	5.6
Particulate	(g/m ³)	5.0	3.3	0.057	0.37
Aldehydes	ppm ¹ⁱ	120	1410	42	210

(1) Based on the following estimates for hazard.

- (a) CO₂, unconsciousness after 4 hrs, see Robison, et al.¹¹
- (b) O₂, dizziness, fatigue, poor coordination, 14 %, see Robison, et al.¹¹
- (c) CO, time to collapse (minutes = 4.5, see Robison, et al.¹¹
- (d) SO₂, danger after 30/60 minutes, see Hafer & Yuill¹².
- (e) NO_x, danger after 30/60 minutes for NO = 100-150 ppm, see Wagner¹³, danger after 30/60 minutes for NO₂ = 100 ppm, see Hafer & Yuill¹².
- (f) HCl, danger after brief exposure, see Wagner¹³.
- (g) HF, danger after brief exposure, see Wagner¹³.
- (h) HCN, fatal after 30/60 minutes, see both Wagner¹³ and Hafer & Yuill¹².
- (i) May be quite hazardous: formaldehyde considered unsafe at 5 ppm for 8 hr day, see Friedmann¹⁴, others such as acrolein are very poisonous see.

(2) Units are the same as indicated under Danger Level for each component. Values in parentheses indicate peak values, others are average values during 1st 10 minutes, for those measured continuously, and for entire fire for those measured as single integrated sample.

+) This table is reproduced from Reference¹³ and the references includes relate to those of the referenced document.

TABLE 3

Toxic Indices of Fire Gases From Table 2 Battelle Experiments +)

Gas	Fire Experiment			
	1	2	3	4
CO ₂	1	0.375-0.5	0.125	0.375(0.875)
O ₂	1.3	0.57	0.14	0.71
CO	7.5-15	2.5-5	0.25-0.5	5-10
Hydrocarbons	-	-	-	-
SO ₂	1-2(4-8)	2-4	-	0.5-1.0(1-2)
NO _x	1-1.5(2-3)	0.67-1	0.1-0.15	0.67-1(1.3-2)
HCl	.046-0.092	0.013-0.0026	0.0035-0.007	0.011-0.022
HF	.012-0.06	0.0028-0.014	0.0032-0.016	0.0008-0.004
HCN	3.55-7.5	0.52-1.05	0.011-0.023	0.028-0.056
Particulate	?	?	?	?
Aldehydes	?	?	?	?

+) This table has been prepared by dividing the observed gas concentration shown in Table V from Reference¹³ by the danger concentration also included in that table. In the case of O₂ however, the values reported are based on an arbitrary hazard scale of

$$\frac{21-\% \text{ O}_2}{21-14}$$

1.8. Toxische Aspekte bei der thermischen Zersetzung von Polymeren

J. Autian (siehe Literatur 8) befaßt sich mit toxischen Fragen diverser Kunststoffe (Baustoffe, Kleidungsstücke sowie Raumfahrtausstattungsgegenstände). Er gibt einen historischen Überblick über einige spektakuläre Brände - u. a. wird der im Jahre 1929 in der Cleveland Klinik ausgebrochene Brand, bei dem Röntgenfilme (Nitrocellulose) verschmolzen und 125 Personen starben, erwähnt. Die Analyse der Cleveland-Toten zeigte, daß nicht die direkte Feuergefahr, sondern CO- bzw. NO_x-Schwefelgas Schuld am Tod der Personen waren. Durch die Zunahme moderner Kunststoffe im Hausbau werden Fragen über die Toxizität ihrer Verbrennungsprodukte immer aktueller (Pharmakologie, Pathologie, Histologie, Genetik und Biophysik). Tabellen 1-4 zeigen die beim Erhitzen von Polymeren bzw. Cellulose entstehenden Brandgaszusammensetzungen. Wichtig für den Toxikologen ist die Klärung der Frage, wie kann man die Summe der toxischen Brandgase beurteilen, die auf einen Organismus einwirken.

Ein organisch-chemisches Material kann bei der Pyrolyse folgendermaßen auf den Organismus einwirken:

a) Seine Pyrolysebestandteile wirken als primäres Reizmittel für die Haut.

b) Die Pyrolysebestandteile können absorbiert werden und dann zu toxischen Symptomen (Tod) führen.

c) Die Pyrolysebestandteile können sensitivierend und damit Antikörper produzierend wirken (allergische Reaktionen).

d) Wenn die toxischen Bestandteile in Kleinmengen absorbiert werden, beeinträchtigen sie die mentale Funktion und die Konzentrationsfähigkeit des Menschen läßt nach.

Die ersten beiden Faktoren können schnell zum Tod führen und bedürfen einer sofortigen ärztlichen Hilfe. Die anderen beiden Faktoren lösen allergische Reaktionen aus.

Die Anwendung von Feuerschutzmitteln wird von dem Autor in Frage gestellt, denn durch sie werden zusätzlich neue toxische Substanzen freigesetzt.

Toxische bzw. untergeordnete Effekte

In einer realen Feuersituation treten diverse Effekte auf, die zum Tod führen können:

- a) Direkte Einwirkung von Feuer,
- b) hohe Temperaturen,
- c) Abwesenheit von Sauerstoff,
- d) Gegenwart von CO,

- e) Gegenwart anderer Brandgase,
- f) Anwesenheit von Smoke,
- g) Entwicklung von Furcht und Hysterie.

Für den Toxikologen sind die Punkte a)-f) wichtig.

Effekte diverser Brandgase bzw. ihrer thermischen Spaltprodukte auf den menschlichen Organismus

a) O₂:

Eine Abwesenheit von O₂ führt nach einigen Minuten zum Tod (siehe G. Malorny etc.).

Eine geringe O₂-Konzentration zeigt als Folgewirkung Kopfschmerzen, Ohnmacht etc. - siehe Tabelle 5.

b) CO:

Tabelle 6 gibt Auskunft über die Folgen im Zusammenhang mit CO-Vergiftungen. J.H. Schulte (siehe Literatur 74) fand heraus, daß eine CO-Konzentration kleiner 5 % psychische Störungen hervorruft.

c) CO₂:

Es wird nicht als toxisches Gas geführt, beeinflusst aber bei ca. 10 % die Atmung und führt bei ca. 20 % zu Ohnmachtsanfällen.

d) SO₂:

Gummiprodukte setzen beim Erhitzen SO₂ frei. Es wirkt korrodierend. Beim Einwirken von SO₂ auf den menschlichen Organismus bildet es als Säureanhydrid H₂SO₄ (chronische Beschwerden).

e) H₂S:

Es wirkt bei Werten von 50 ppm extrem toxisch; bei Werten von 1000 ppm führt es zum Tod. Bei einer Konzentration unter 200 ppm resultieren Kopfschmerzen, Erbrechen, Ohnmacht etc. (Paralyse des Atemzentrums).

f) Aliphaten:

Aliphaten niedriger Molekulargewichte werden als Narkosemittel verwendet.

g) Aromaten:

Aromaten, wie Benzol, Toluol und Phenol wirken weitaus toxischer als Aliphaten (Benzol wird durch die Haut bei einer Konzentration von 100 ppm absorbiert). Styrol ist ebenfalls bis zu Konzentrationen von 100 ppm verträglich.

h) HCN:

HCN führt bei einer Konzentration von 20 ppm zu Bewußtlosigkeit und späterem Tod.

i) HCl bzw. Vinylchlorid:

Das Vinylchlorid ist weniger toxisch als das korrodierend wirkende HCl.

j) HF:

Gesättigte bzw. ungesättigte Fluorkohlenwasserstoffe wirken extrem korrodierend. Hochtoxisch ist das Octafluorisobutylen (Karzinombildung - siehe H.T.H. Hofmann bzw. H. Oettel).

k) NO_x:

Unter 5 ppm wirkt NO_x nicht gefährlich. Toxische Konzentrationen liegen bei 250 ppm (Oxyhämoglobin gibt mit NO_x Methämoglobin).

l) NH₃:

NH₃ wirkt als Zellgift (Ornithincyclus). Sein TLV-Wert beträgt 50 ppm.

Toxische Effekte, hervorgerufen durch Polymerrauch

Schwermetallteilchen verlassen beim Erhitzen ihren Molekularverband (Metалldampffieber - ähnlich dem Teflonfieber) und wirken beim Einatmen über 24 Stunden toxisch.

D.K. Harris (s.Lit.75) berichtete als erster 1951 über Teflonfieber. Weitere Berichte folgten durch die Autoren J.A. Zapp (s.Lit.76), H.N. Mac Farland (s.Lit.62), H. Cornish (s.Lit.77) sowie H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Lit.78).

Toxische Effekte, hervorgerufen durch Smokeentwicklung

Smoke wird von J.R. Gaskill (s.Lit.79) als ein Gemisch aus gasförmigen-, flüssigen- sowie festen Teilchen definiert. Seine Einatmung führt zu chronischen Effekten (Lungenödeme bzw. Tumore).

Laboratoriumstests der thermischen Bruchstücke organisch-chemischer Baustoffe hinsichtlich ihrer Toxizität

R.E. Dufour (s.Lit.80) führte eine Anzahl von Arbeiten an, die sich mit Tests der akuten Toxizität beschäftigen. Von 267 Literaturstellen verschiedener Autoren befaßt sich nur eine kleine Anzahl mit realen Brandsituationen.

Eine Möglichkeit, die Toxizität eines Polymeren zu testen, besteht darin, die freigesetzten Reaktionsgase einer definierten Ausgangssubstanzmenge (unter Variation der Versuchstemperatur) in einer Inhalationskammer durch Tiere einatmen zu lassen.

Tabelle 7 gibt die Testergebnisse wieder. H.N. MacFarland und K. Leong (s.Lit .62) untersuchten die toxischen Brandgase, die beim Verschweilen bzw. der Pyrolyse von PU sowie PU-beschichtetem Nylon entstehen. Ratten werden eine Stunde lang den Verbrennungsgasen ausgesetzt und zwei Wochen lang beobachtet.

Tabelle 8 gibt die Ergebnisse dieser Versuche wieder. Der LC_{t50} -Wert für PU, PU-beschichtetes Nylon sowie den Epoxydpolymer lautet:

PU = $2,1 \cdot 10^6$ mg min/m³,

PU-beschichtetes Nylon = $1,9 \cdot 10^6$ mg min/m³,

Epoxydpolymer = $3,2 \cdot 10^5$ mg min/m³,

d.h. das PU ist 1/6 toxischer als das Epoxyd-Material.

H.H. Cornish (s.Lit.77) untersuchte 7 PVC-Materialien. Seine Versuchsbedingungen waren:

- Verschiedene Probengewichte.
- Das entstehende Gas wurde an 4 Ratten in einer Inhalationskammer getestet.
- Konstante Versuchstemperatur (550°C).
- Versuchsdauer 115-140 Min.

Am Ende eines jeden Versuchs wurde das Blut der Ratten analysiert und der COHb-Wert bestimmt. Um latente toxische Effekte beobachten zu können, wurde bei den überlebenden Ratten ca. zwei Wochen nach Versuchsende die Serum-Glutamin-Oxalacetat-Transaminase bestimmt (siehe Tabelle 9).

H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Lit.78) untersuchten ebenfalls natürliche Materialien wie Leder, Seide etc. sowie diverse Kunststoffe. Bei ihren Versuchen wurde eine große Anzahl von Ratten unter Variation der Luftverhältnisse den Brandgasen ausgesetzt. Die Autoren erhielten CO-Konzentrationen von 100-10000 ppm. Nach jedem Versuch wurde der COHb-Wert der Tiere bestimmt. Es sollte die Frage geklärt werden, ob der Tod der Tiere durch CO oder durch andere thermische Spaltprodukte auftrat. Die Versuchstemperaturen von H.T.H. Hofmann und H. Oettel lagen bei 200, 300, 400,

500 sowie 600°C. Die Autoren stellten die Klassifizierungsmöglichkeit der Toxizität von 1-4 der Swiss Fire Regulation in Frage.

Gründe, die für eine Standardisierung der Toxizitätsuntersuchungen sprechen

Folgende Gründe sprechen für eine Standardisierung der toxischen Untersuchungen:

- Man kann bisher nur unvollkommene toxische Aussagen über die thermischen Spaltprodukte bzw. Brandgase diverser Kunststoffe machen (schlechte Übertragbarkeit der Tierversuche auf den Menschen).
- Es ist nicht korrekt zu sagen, daß alle Kunststoffe CO produzieren und damit die Todesursache bei Bränden nur auf die CO-Konzentration zurückzuführen ist.
- Die Tierversuche sollten die reale Brand-situation widerspiegeln und reproduzierbare Ergebnisse liefern.

Es muß eine Klassifizierung eintreten, die jedes Material bzw. jede Materialgruppe hinreichend hinsichtlich ihrer speziellen Toxizität erklärt. (Der Einfluß der Toxizität gilt sowohl für Menschen, Tiere als auch Pflanzen (Umweltschutz!)).

J. Autian schlägt folgende Untersuchungsmethoden vor (siehe Tabellen 10-12).

Die zu untersuchende Probe sollte unter konstanter Temperatur in Temperaturschritten von jeweils 100°C zwei Stunden lang verbrannt werden (Probentemperatur 200-600°C). Für jede Temperatur sollten 6 Proben verschiedenen Gewichts untersucht und die entstehenden Brandgase in eine Inhalationskammer (12 Ratten) geleitet werden. Es sollte genügend Luft vorhanden sein, um einen vorzeitigen Tod der Ratten zu verhindern. Die Ratten sollten in zehnmütigen Intervallen (Gesamtdauer zwei Stunden) untersucht und ihre Todesrate sowie anschließend ihre COHb-Werte bestimmt werden. Die Testergebnisse sollten die LD₅₀-Werte bzw. LC_{t50}-Werte umfassen.

Table 1
Gases Produced from Burning Wood

Gas	Wood-50 % Consumed (10 Ibs)
Carbon Dioxide	5,7 %
Carbon Monoxide	2,7
Oxygen	9,0
Unsat. Hydrocarbons	1,4
Sat. Hydrocarbons	0,4
Acetic Acid	0,24
Nitrogen	Balance

+) In Part from: Easton, W.H., Ind. Med., 11, 408 (1942).

Table 2

Gases Produced from Burning Wool

Gas	Burned in Excess of Air
Carbon Dioxide	6,2 %
Carbon Monoxide	5,0
Oxygen	10,8
Unsaturated Hydrocarbons	0,6
Saturated Hydrocarbons	0,4
Hydrogen Sulfide	0,17
Sulfur Dioxide	0,10
Hydrocyanic Acid	2,52
Methane	0,6
Ammonia	1,68
Hydrogen	0,2
Nitrogen	71,73

+) In part from: Easton W.H. Ind. Med., 11, 468 (1942).

Table 3

Gases Produced from Burning Rubber Insulation

Gas	Decomposed in Atmosphere of Nitrogen	Burned in Excess of Air
Carbon Dioxide	20,1 %	13,55 %
Carbon Monoxide	10,1	7,55
Unsat. Hydrocarbons	22,6	2,65
Sat. Hydrocarbons	17,9	0,45
Methane	8,4	7,40
Hydrogen	13,4	10,00
Hydrogen Sulfide	4,1	0,12
Sulfur Dioxide	3,4	-
Oxygen	0,0	6,55
Nitrogen	0,0	51,73

+) In Part from: Easton, W.H. Ind. Med., 11, 486 (1942).

Table 4

Volatile Combustion Products of Polyvinyl Chloride

Compound	mg/g	Compound	mg/g
1. HCl	533,0	12. Butane	0,28
2. Acetic Acid	-	13. Isopentene	0,02
3. Carbon Dioxide	729,0	14. 1-Pentene	0,06
4. Carbon Monoxide	442,0	15. Pentane	0,16
5. Methane	4,6	16. Cyclopentene	0,05
6. Ethylene	0,58	17. Cyclopentane	0,05
7. Ethane	2,2	18. 1-Hexene	0,05
8. Propylene	0,47	19. Hexane	0,12
9. Propane	0,84	20. Methylcyclopentane	0,04
10. Vinyl Chloride	0,80	21. Benzene	36,0
11. 1-Butene	0,18	22. Toluene	1,3

+) In part from: Boettner, E.A. "Analysis of Volatile Degradation Products of Polymer Combustion," Polymer Conference University of Detroit, June 15.20.1969.

NOTE. With this PVC sample no residur remained.

Table 5

Signs and Symptoms of Toxicity of Reduced Levels of Oxygen Due to Fire Conditions

Percent of oxygen in air	Sign or Symptom
20 % (or above)	Normal
12 to 15 %	Muscular coordination for skilled movements lost
10 to 40 %	Consciousness continues but judgement is faulty and muscular effort leads to rapid fatigue
6 to 8 %	Collapse occurs quickly but rapid treatment would prevent fatal outcome
6 % or below	Death in 6 to 8 minutes

+) From Underwriters Laboratories Inc. Bulletin of Research, No. 53, July 1963, p.49.

Table 6

Signs and Symptoms at Various Concentrations of Carboxyhemoglobin

% CO-Hb	Signs and Symptoms
0-10	No signs or symptoms
10-20	Tightness across forehead, possible slight headache, dilation of the cutaneous blood vessels
20-30	Headache and throbbing in the temples
30-40	Severe headache, weakness, dizziness, dimness of vision, nausea, vomiting and collapse
40-50	Same as above, greater possibility of collapse, Syncope and increased pulse and respiratory rates
50-60	Syncope, increased, respiratory and pulse rates, coma intermittent convulsions and Cheyne-Stokes respiration
60-70	Coma, intermittent convulsions, depressed heart action and respiratory rate, and possible death
70-80	Weak pulse, slow respiration leading to death within hours
80-90	Death in less than an hour
90	Death within a few minutes

From: Schulte. J.H. Arch. Environ. Health, 7.524 (1963)

Table 7

Toxicity Results from Thermodegradation Products of Polymers

Material (as foams)	Time	Sample Weight (Grams)	% Wt. Loss	Mortality (Rats)
200°C				
Polyurethane A (foam)	6 hours	5.07	5.3	0/4
Polyurethane B (foam)	6 hours	5.03	4.6	0/4
Polyurethane C (foam)	6 hours	5.07	3.6	0/4
Neoprene	6 hours	5.53	8.1	0/4
Rubber Latex	6 hours	5.03	3.5	0/4
Polyvinyl Chloride	6 hours	4.70	43.2	2/4
250°C				
Polyurethane A	6 hours	6.85	40.8	1/4
Polyurethane B	6 hours	6.20	20.5	1/4
Polyurethane C	6 hours	6.72	26.5	0/4
Neoprene	6 hours	5.67	45.4	1/4
Rubber Latex	6 hours	6.01	16.0	4/4
560°C				
Polyurethane A	10 minutes	2.00	100.0	0/2
Polyurethane B	10 minutes	2.00	97.3	0/2
Polyurethane C	10 minutes	2.00	100.0	0/2
Neoprene	10 minutes	2.00	75.4	0/2
Rubber Latex	10 minutes	2.00	93.5	0/2
Polyvinyl Chloride	10 minutes	2.00	95.7	1/2

+) From: Zapp J.A. Jr. Arch. Environ. Health, 4.335 (1962).

Lethal concentration of gases killing 50 % of animals.

Table 8

Cumulative Deaths in Groups of 12 Rats to Pyrolysis Products of Polyurethane

Sample Weight (Grams)	Minutes					Hours				
	0	10	20	30	40	50	60	24	48	72
26		0	10	12						
22			0	1	8	12				
20				0	9	12				
18				0	3	11	12			
16						0	3	4	6	9
15							0	1	5	5

+) From: MacFarland, H.N. and Leong. K.J. Arch. Environ. Health, 4.39 (1962)

NOTE: Ash remaining after pyrolysis from all samples were 2.6 grams or less. Maximum chamber temperature during test from one sample to another ranged from 80° to 94° F.

Table 9

Effect of Pyrolysis Products of Polyvinyl Chloride

Weight of Sample GM	Weight of Residue GM	Rat No.	Blood COHb (Vol %)	Deaths
0.8	<0.01	1	14	0/4
		2	14	
		3	5	
		4	8	
1.0	<0.01	1	15	1/4
		2	7	
		3	38 ++)	
		4	8	
1.2	-	1	65 ++)	2/4
		2	78 ++)	
		3	11	
		4	65	
1.4	<0.01	1	65 ++)	3/4
		2	19	
		3	55 ++)	
		4	68 ++)	
1.5	0.03	1	42 ++)	4/4
		2	55 ++)	
		3	40 ++)	
		4	45 ++)	

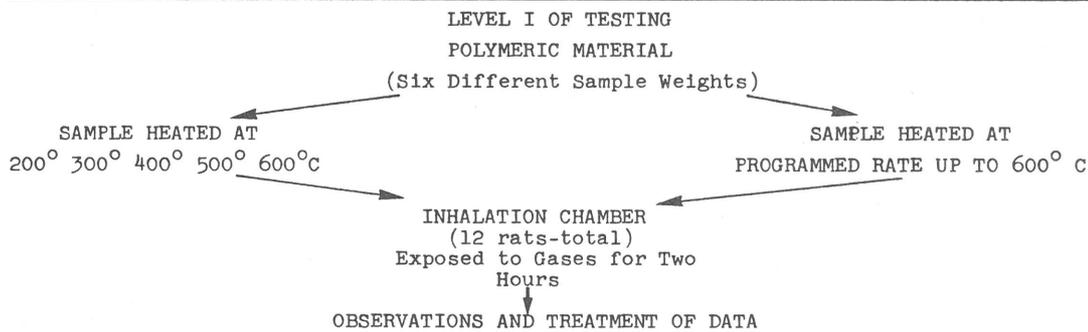
+) From: Cornish, H.H. and Abar E.L. Arch Environ Health, 19. 15 (1969)

NOTE: Animals exposed in chamber from 120 to 135 minutes.

++) indicates animal died.

Table 10

Suggested Testing Procedures for Thermodegradation Products of Polymeric Materials



1. RECORD MORTALITIES AT DIFFERENT TIME PERIODS
At 10, 20, 30, 40, 50, 60 and 120 minutes then each day up to one week
2. DETERMINE CO-Hb OF BLOOD AFTER REMOVING FROM CHAMBER
3. ESTIMATE BY CALCULATION THE FOLLOWING:
 - a. LD-Weight 50
 - b. L (Ct) 50
 - c. Mean Survival Time
4. GROSS AND HISTOPATHOLOGIC EXAMINATION OF LUNG TISSUE AND SELECTED
ORGANS AND TISSUE.

LEVEL II OF TESTING

- A. TESTS TO DISCERN BEHAVIOR CHANGES IN RATS
- B. IN VITRO, TESTS-USE OF TISSUE CULTURE

LEVEL III OF TESTING

PREDICTION OF TOXICITY PROFILE OF DEGRADATION AND
COMBUSTION PRODUCTS BY CHEMICAL ANALYSIS OF
COMPONENTS AND CONCENTRATIONS OF
COMPONENTS IN GASES

Table 11

General Guide to Subacute Toxicity Studies

A. Species of Animals	A minimum of two species of animals should be used (generally a rodent and a dog).
B. Number of Animals	A minimum of 12 male and 12 female rodents for each group and a minimum of 2 male and 2 female dogs. Control group of animals must also be included in the studies.
C. Dose Levels	Generally three dose levels, the lowest dose level should have no apparent toxic effect; the second level should have some toxic effect while the third (or highest dose) should have significant toxic effects.
D. Frequency of Administration	Generally each day but may be spaced at different time intervals depending upon compound and other factors.
E. Route of Administration	Will depend upon the intended use of agent or toxicity information desired.
F. Duration of Study	Up to three months.
G. Evaluation of Health	
1. Should include the following:	
Physical examination of all animals on a weekly basis	
a. General appearance of animals daily	
b. Weight gain/loss over period of study	
c. Mortalities over period of study	
d. Blood chemistry urinalysis, hematologic examinations, organ function tests on all or selected animals at several time periods during the study.	
e. All animals sacrificed at end of study and autopsies performed. Gross histopathologic examination on selected tissues and organs.	
H. Other Tests-Depending upon the intended use of the compound or desired information.	
G. Proper Evaluation of Data Utilizing Statistical Analysis when Appropriate.	

Table 12

Relative Percutaneous Toxicity of Two Organophosphorous Compounds Tested in Eight Animal Species

Species	Compound A	Compound B	B/A
Rabbits	1.0	5.0	5.0
Pig	10.0	80.0	8.0
Dog	1.9	10.8	5.7
Monkey	4.4	13.0	3.0
Goat	3.0	4.0	1.3
Cat	0.9	2.4	2.7
Mouse	8.0	9.2	1.5
Rat	17.0	20.0	1.2

NOTE: All values are expressed as the ratio of the LD₅₀ of that compound to the rabbit LD₅₀ of compound A.

From: McCreesh, A.H. "Percutaneous Toxicity." Toxicol.Appl.Pharmacol. 7.20 (1965).

2. Statistische Betrachtung über die Brandursachen bzw. Todesfälle bei Bränden

2.1. Eine statistische Erfassung der in England 1962 und 1963 durch Brandeinwirkung erfolgten Sterbefälle (Fire Research Station, Boreham Wood, England)

Über 50 % der 290 Toten, die 1962/63 durch Feuereinwirkung starben, sind nach einer statistischen Erfassung von J.E. Dunn (s.Lit.81) auf offenes Feuer, brennende Ölöfen, rauchendes Material sowie elektrische Raumerhitzer zurückzuführen. Unter den Brandopfern befanden sich 36 Kinder unter 5 Jahren. Die Tabellen 1 bis 7 geben die Feuerursachen sowie Alter und Geschlecht der Betroffenen wieder.

Table 3.
Age and sex of casualties - 1962

Age group	Sex		Total
	Male	Female	
Under 5 years	24	12	36
5-14 years	11	7	18
15-39 years	27	21	48
40-65 years	35†	34	69†
Over 65 years	40	79	119
Total	137†	153	290†

Table 4.
Casualties where sources of ignition were oil stoves, smoking materials or unknown - 1962

Age group	Oil stoves and smoking materials	Unknown
Under 5 years	14	9
5-14 years	9	3
15-39 years	16	18
40-65 years	23	20
Over 65 years	23	24
Total	85	74

Source of ignition	Research reports	Routine fire reports*
Electric space heaters	17 (24)	31 (24)
Fires in grates	47 (48)	49 (48)
Oil stoves	30 (27)	24 (27)
Smoking materials	39 (34)	30 (35)
Other	56 (58)	60 (58)
Unknown	61 (60)	59 (60)
Total	250	253

* Here the figures are those in a one-in-two sample of reports of all fires attended by fire brigades⁽¹⁾.

Table 1.

Fatalities in dwellings (houses and flats) classified according to room of origin and where they were found, regardless of whether they were still alive on discovery - 1962

Room	Frequencies		Percentages	
	Room of origin	Where casualties were found	Room of origin	Where casualties were found
Living-room	86	63	34.4	25.2
Kitchen	30	20	12.0	8.0
Dining-room	3	3	1.2	1.2
Bedroom	82	110	32.8	44.0
Stairs, hall	14	11	5.6	4.4
Garden or outside	2	16	0.8	6.4
Outbuildings	5	3	2.0	1.2
Other rooms	11	11	4.4	4.4
Unknown or not stated	17	13	6.8	5.2
Total	250	250	100.0	100.0

Table 2.
Casualty rates according to age group - 1962

Age group	No. of casualties	Population (millions) (June 1961)	Rate per million	
			1960 ⁽¹⁾	1962*
Under 5 years	36	4.28	16.0	19.3
5-14 years	18	8.05	6.0	5.1
15-39 years	48	17.32		6.4
40-65 years	69	16.91		9.4
Over 65 years	119	6.21	27.0	44.1
Total	290	52.77	10.0	12.6

* Rates per million for 1962 were based on frequencies in the Research Reports corrected by the factor 667/290, to give an estimate of the total number of deaths reported to fire brigades.

Details of the age of casualties in relation to the source of ignition of the fires in which they died are given in Table 18 (p. 19). Table 8 shows the casualties at particular ages in relation to the numbers at risk. It should be noted that this report is concerned with fatalities in incidents attended by fire brigades; the rates quoted are therefore smaller than those calculated on the basis of figures compiled by the Registrars General (which include all deaths from burns) and are of a different pattern.

Table 5.
Fatalities alone, classified according to age group - 1962

Fatality alone	Age group					Total	Percentage
	Under 5 years*	5-14 years	15-39 years	40-65 years	Over 65 years		
Alone in building	13	2	8	23	63	109	37.6
Alone in room in which fire originated	13	4	10	20	19	66	22.8
Not alone in room	10	12	23	14	12	71	24.5
Not stated, unknown, or not applicable	—	—	7	12	25	44	15.2
Total	36	18	48	69	119	290	100.0
Proportion of casualties alone either in building or room	0.72	0.33	0.38	0.62	0.69	0.60	

* When a group of children, none of whom is over 5, are together they are regarded as being alone.

Table 6.
Sources of ignition of fires causing fatalities in dwellings - 1962

Table 7.

Source of ignition in relation to age of fatal casualty - 1963

Source of ignition	Under 6 years	6-65 years	Over 65 years	Un-known age	Total
Matches, except children with . . .	1	5	8	—	14
Matches, children with . . .	14	2	1	—	17
Mechanical heat and sparks . . .	—	11	—	—	11
Naked light (no further information given) .	1	4	14	—	19
Rubbish burning . . .	1	5	4	—	10
Smoking materials . . .	5	60	40	—	105
Taper, lighted paper, sticks . . .	8	2	5	—	15
Space heating: electric . . .	7	17	67	—	91
gas . . .	2	6	17	—	25
oil . . .	25	17	19	—	61
fire in grate . . .	14	36	66	—	116
slow combustion stove . . .	10	2	3	—	15
unspecified fuel . . .	3	10	13	—	26
Wire and cable . . .	1	11	5	—	17
Electric blankets and bedwarmers . . .	—	6	11	—	17
Gas cooking appliances . . .	1	10	11	—	22
Miscellaneous . . .	5	33	12	2	52
Unknown . . .	33	83	65	4	185
Total . . .	131	320	361	6	818

2.2. Statistische Betrachtung über Feuerunfälle in Wohnhäusern und Wohnungen

P.C. Bowes (s.Lit.82) versucht mit Hilfe einer statistischen Umfrage die Todesursache bei Bränden in den Jahren 1955-1972 (in England) zu klären. Die Statistik zeigt, daß durch Verwendung neuer organisch-chemischer Baustoffe - in den 60er Jahren wurde ein 15 %iger Anstieg bei der Verwendung neuer organisch-chemischer Baustoffe gemeldet - neben der CO-Vergiftung eine Zunahme der Todesfälle durch Smoke sowie toxische Gasentwicklung zu verzeichnen war (siehe Figuren 1 u. 2). Die Unfallursachen sind aus Tabellen 1 und 2 ersichtlich.

Table 1

Proportion of casualties in buildings (1961-1972)

Casualty location/type	Proportion per cent
IN ALL BUILDINGS	
Fatal	88.2 ± 8.0*
Non-fatal	85.4 ± 6.8
IN DWELLINGS	
Fatal	76.1 ± 8.6
Non-fatal	60.6 ± 8.0

*Twice standard deviation of annual percentages

Table 2

Numbers of casualties in Fires 1955-1972 United Kingdom
Classification by injury

Year	1955	1956	1957	1958	1959	1960	1961	1962	1963	1964	1965	1966	1967	1968	1969	1970	1971	1972
NATURE OF INJURY																		
FATAL																		
Burns and scalds	430	380	407	339	311	334	353	480	526	364	388	365	322	333	343	358	333	459
Overcome by gas or smoke	76	112	78	95	129	135	180	150	237	268	271	376	382	477	468	425	381	502
Other and undefined	127	37	22	17	47	60	39	37	55	49	44	39	75	55	50	56	108	117
TOTAL	633	529	507	451	487	529	572	667	818	681	703	780	779	865	861	839	822	1078
NON-FATAL																		
Burns and scalds	2537	2591	2263	2195	2286	2218	2211	2379	2664	2835	2679	2632	2447	2615	2905	3010	2740	3359
Overcome by gas or smoke	145	140	133	248	191	277	249	233	367	282	422	417	473	568	624	715	710	1043
Other and undefined	1062	813	783	763	831	916	1003	1096	1192	1233	1300	1383	1730	1429	1581	1475	1567	1928
TOTAL	3744	3544	3179	3206	3308	3411	3463	3708	4223	4350	4401	4432	4650	4612	5110	5200	5017	6330
ALL INJURIES	4377	4073	3686	3657	3795	3940	4035	4375	5041	5031	5104	5212	5429	5477	5971	6039	5839	7408

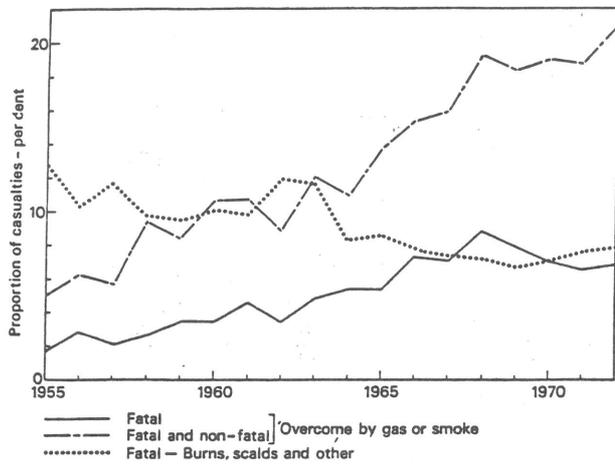


Figure 1
Casualties in fires overcome by gas or smoke per annum

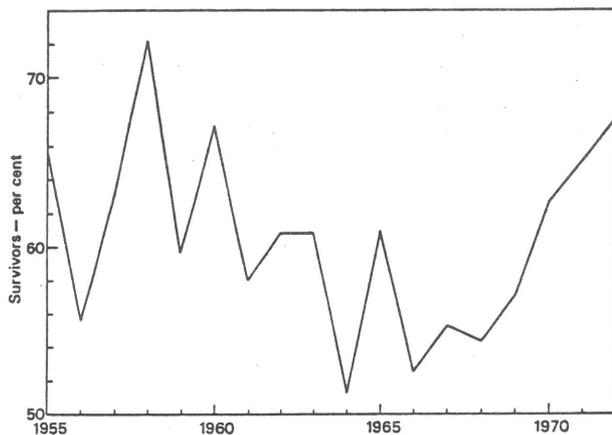


Figure 2
Survival of casualties exposed to fire gases and smoke

2.3. Eine Analyse feuerabhängiger Todesfälle und ihre Einordnungen nach physikalischen bzw. medizinischen Gesichtspunkten

W.G. Berl sowie B.H. Halpin (s.Lit.83) (John Hopkins Universität Maryland) unternahmen den Versuch, die Todesfälle bei Bränden statistisch zu erfassen (Ort des Brandgeschehens, Alter der Person sowie Geschlecht etc.).

Sie untersuchten 100 Todesfälle im Staate Maryland/USA (1972-73). Als häufigste Unfallursache stellte sich Kohlenmonoxidvergiftung heraus. Unter den Opfern befanden sich eine große Anzahl von Kindern sowie ältere Personen (Einschlafen beim Rauchen) und Männer zwischen 40 und 60 Jahren (Alkoholbeeinflussung). Es wurden statistische Informationen über die Ausbreitung des Brandes sowie seinen Einfluß auf den Menschen unter Streßbedingungen gesammelt.

Tabelle 1 gibt Auskunft über die Feuerursachen und Anzahl der Todesfälle.

Tabelle 2 enthält einen Überblick der Todesfälle, geordnet nach Alter, Rasse und Geschlecht.

Tabelle 3 zeigt die Tageszeit der Todesfälle,

Tabelle 4 die Jahreszeiten und die Art der Unfälle

Tabelle 5 gibt die physikalischen Ursachen der Todesfälle an.

Tabelle 6 gibt eine Übersicht über Brandfälle mit erhöhtem Blutalkohol wieder. Die Angaben beziehen sich auf Unfälle, die sich in Maryland, Baltimore, 4 Großstädten sowie 18 Kleinstädten ereigneten (nach Rasse, Geschlecht und Ort geordnet - siehe Tabelle 2).

Tabelle 7 gibt eine Übersicht über die COHb-Werte bei Brandopfern in Abhängigkeit von den jeweiligen Feuerursachen (Alkohol, Herzversagen etc.).

Figur 1 gibt eine generelle Übersicht über Ort, Zeit und physikalische Ursachen des Brandes sowie Alter, Rasse und Geschlecht der Brandopfer wieder. Auch wurden die medizinischen Ursachen der Todesfälle untersucht (COHb-Werte etc.).

TABLE 1
POPULATION AND FIRE FATALITY DATA IN MARYLAND (1972/1973)

	Population	Total Fire Fatalities ^a (Two-Year Period)	Annual Fatalities Per 10,000 Population	Total Autopsies Performed ^b	% Fatalities Autopsied
Maryland	3,910,000	257	3.28	100	38.9
Baltimore	906,000	72	3.95	43	59.7
4 Large Counties	2,104,000	110	2.60	38	34.6
18 Small Counties	900,000	75	4.16	19	25.3

^a As reported by the Maryland Fire Marshal

^b Carried out by the Medical Examiner's Office, State of Maryland

TABLE 2

AUTOPSIED FIRE FATALITIES (100 CASES) BY LOCATION, AGE, SEX, RACE
(1972/1973)

	Male	Female	White	Black	Male White	Female White	Male Black	Female Black	Sum
Maryland									
0-10 Yrs.	11	13	10	14	4	6	7	7	24
11-20	7	4	10	1	6	4	1	0	11
21-30	5	7	8	4	4	4	1	3	12
31-40	6	2	6	2	5	1	1	1	8
41-50	9	3	8	4	5	3	4	0	12
51-60	11	6	13	4	9	4	2	2	17
> 60	<u>8</u>	<u>8</u>	<u>12</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>7</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>16</u>
	57	43	67	33	38	29	19	14	100
Baltimore									
0-10	7	5	2	10	2	0	5	5	12
11-20	3	1	3	1	2	1	1	0	4
21-30	3	2	2	3	2	0	1	2	5
31-40	5	1	5	1	4	1	1	0	6
41-50	4	1	2	3	1	1	3	0	5
51-60	4	2	4	2	4	0	0	2	6
> 60	<u>2</u>	<u>7</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>5</u>
	28	15	21	22	16	5	12	10	43
4 Large Counties									
0-10	3	6	7	2	2	5	1	1	9
11-20	2	2	4	0	2	7	0	0	4
21-30	2	4	5	1	2	3	0	1	6
31-40	0	1	0	1	0	0	0	1	1
41-50	2	2	4	0	2	2	0	0	4
51-60	6	2	7	1	5	2	1	0	8
> 60	<u>4</u>	<u>2</u>	<u>5</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>6</u>
	19	19	32	6	16	16	3	3	38
18 Small Counties									
0-10	1	2	1	2	0	1	1	1	3
11-20	2	1	3	0	2	1	0	0	3
21-30	0	1	1	0	0	1	0	0	1
31-40	1	0	1	0	1	0	0	0	1
41-50	3	0	2	1	2	0	1	0	3
51-60	1	2	2	1	0	2	1	0	3
> 60	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>1</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>5</u>
	10	9	14	5	6	8	4	1	19

TABLE 3

OCCURRENCE OF FATAL FIRE ACCIDENTS BY TIME OF DAY
(113 Cases, Not adjusted, 1972/1973)

Time	Total	Adults	Adults Alcohol > 0%	Children (< 10 Yrs Old)	Children (< 2 Yrs Old)
Midnight-6 a.m.	48 (41%)	39 (44%)	15	9 (36%)	2
6 a.m.-Noon	21 (18.6%)	15 (17%)	8	6 (24%)	3
Noon-6 p.m.	19 (16.8%)	14 (15.9%)	6	5 (20%)	3
6 p.m.-Midnight	<u>25 (22.1%)</u>	<u>20 (22.7%)</u>	<u>8</u>	<u>5 (20%)</u>	<u>2</u>
	113	88	37	25	10

TABLE 4

OCCURRENCE OF FATAL FIRES BY TIME OF YEAR
(1972/1973 not adjusted)

	<u>Total Fatalities</u>	<u>Multiple Fatalities</u>	<u>Alcohol > 0.1% in Total Fatalities</u>
January	20	12	0
February	8	2	5
March	8	4	4
April	5	0	2
May	11	6	5
June	2	0	1
July	0	0	0
August	11	5	3
September	2	0	0
October	10	0	4
November	8	4	4
December	<u>15</u>	<u>6</u>	<u>5</u>
	100	39	36

TABLE 5

PHYSICAL CAUSES OF FATAL FIRES AS
INDICATED BY FIRE INVESTIGATORS

Smoking	50
Matches	5
Candles	2
Cooking	3
Flammable Liquids	2
Heaters	13
Electrical Malfunctions	3
Suicides	3
Suspicious Origins	9
Unknown	<u>9</u>
Total	99

TABLE 6

BLOOD ALCOHOL LEVEL (99 CASES) BY SEX, RACE AND LOCATION (1972/1973)

<u>Blood Alcohol (Percent)</u>	<u>Age</u>							Sum
	0-10	11-20	21-30	31-40	41-50	51-60	> 60	
Negative	23	7	6	3	4	6	8	57
< 0.1%	1	3	2	0	1	1	2	10
0.1-0.2	0	1	2	3	1	4	4	15
> 0.2	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>6</u>	<u>5</u>	<u>3</u>	<u>17</u>
	24	11	11	8	12	16	17	99
Negative	12	3	2	1	1	5	3	27
< 0.1	0	1	0	0	0	0	0	1
0.1-0.2	0	0	1	3	0	0	1	5
> 0.2	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>4</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>10</u>
	12	4	4	6	5	6	6	43
Negative	8	2	3	1	2	0	2	18
< 0.1	1	1	2	0	1	0	2	7
0.1-0.2	0	1	1	0	0	3	2	7
> 0.2	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>4</u>	<u>0</u>	<u>5</u>
	9	4	6	1	4	7	6	37
Negative	3	2	1	1	1	1	3	12
< 0.1	0	1	0	0	0	1	0	2
0.1-0.2	0	0	0	0	1	1	1	3
> 0.2	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>0</u>	<u>1</u>	<u>2</u>
	3	3	1	1	3	3	5	19

TABLE 7
 BLOOD CARBOXYHEMOGLOBIN LEVELS OF FIRE FATALITIES

COMB	Total	Children Under 10 Yrs	10-60 Years Age Group	Adults Above 60 Yrs	Alcohol > 0%	Heart Condition	Other Causes of Fatality
0-10%	11	2	8	1	4	3	1 spleen inju
11-20	11	2	7	2	4	3	1 bleeding
21-30	6	1	3	2	3	2	
31-40	7	2	5	0	3	1	
41-50	7	0	5	2	4	2	
51-60	12	5	7	0	3	Not Available	
61-70	16	6	5	5	7	"	
71-80	25	5	18	2	11	"	
> 80	<u>4</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>3</u>	"	
	99	24	60	15	42		

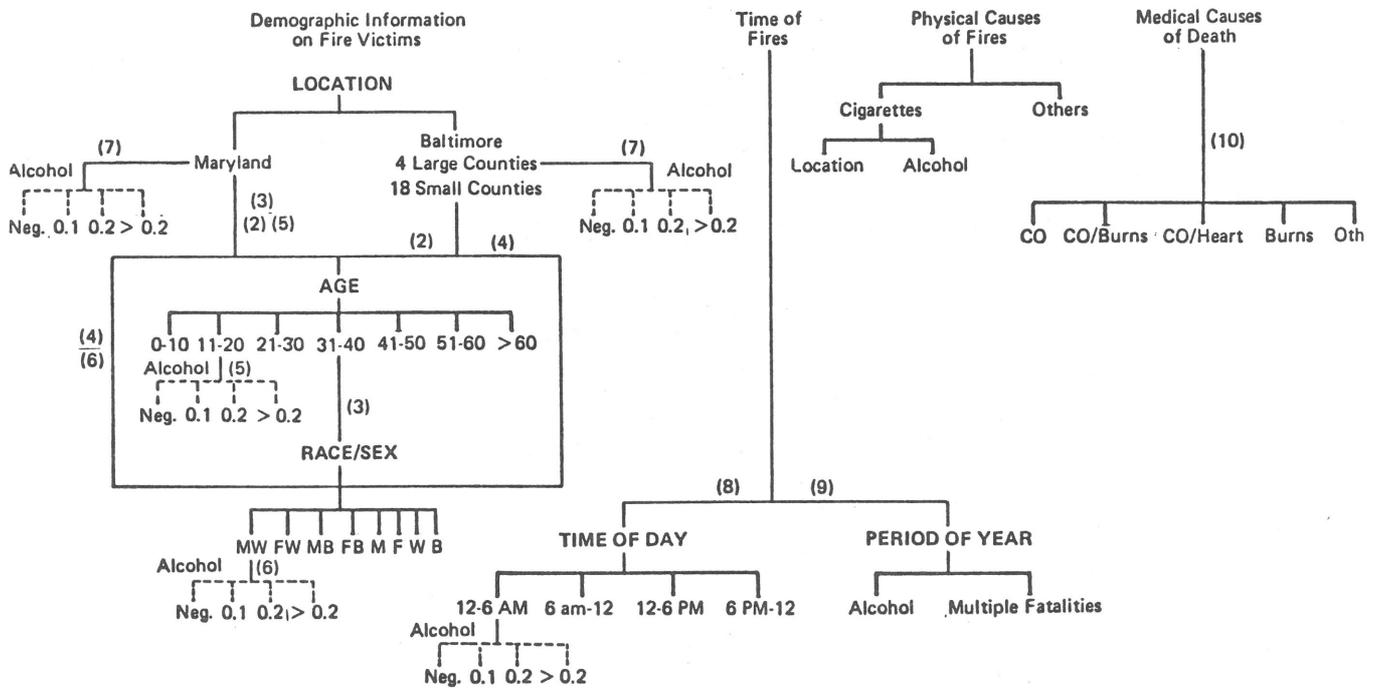


Figure 1
 Demographic Information on Fire Victims

3. Entwicklung einer Versuchsanlage, die den natürlichen Brand wiedergibt

3.1. Aufgaben eines realen Feuertests (theoretische Betrachtung ASTM/NBS-Symposium Gaithersburg 1976)

Nach H.J. Roux (s.Lit.84) sollten Feuertests folgende Bedingungen erfüllen:

- a) Messung und Beschreibung der Eigenschaften des Materials sowie seiner Zerfallsprodukte.
- b) Das Material sollte beim Erhitzen und kontrolliertem Beflammen unter Laborbedingungen bzw. aktuellen Feuerbedingungen Auskunft über akute Branderscheinungen liefern.

H.J. Roux verwendet in seiner Arbeit den Begriff PH (Potential for Harm).

In früheren Arbeiten stellte C.H. Starr (s.Lit.85) folgende These auf: Die Menschen nehmen freiwillig gewisse Annehmlichkeiten in Kauf (besserer Lebensstandard) und akzeptieren damit verbundene Nachteile (z.B. akzeptieren wir Feuergefahr durch freiwilligen technischen Fortschritt). Für C.H. Starr gilt, daß die Gefahr eine Funktion des Fortschritts ist.

H.J. Roux vergleicht die Todesfälle, die durch Feuereinwirkung hervorgerufen werden, mit der Gesamtzahl der Brände und stellt folgende Beziehung auf:

$FH = PH \times E$ (Fire Hazard = Potential of Harm x degree of Exposure)

$PH = \text{Potential Harm} = FC_1^a \times FC_2^b \times FC_n^x \times OP_1^a \times OP^x$

FC = Fire Characteristic Testmethod

OP = Other Parameter

Unter "Fire Characteristic Testmethods" versteht der Autor:

Messen und Beschreiben des Materials in Beziehung zur Hitze, Flamme unter kontrollierten Laborbedingungen (nicht unter aktuellen Feuerbedingungen).

Es tauchte die Frage auf, inwieweit besitzen Laborbedingungen eine gute Aussagekraft für reale Feuersituationen

(Glaubwürdigkeit der Aussagekraft). Kriterien, die eine "Fire Testmethod" charakterisieren, sind folgende:

- a) Möglichkeit, die Entflammbarkeit sowie Energiefreisetzung des Materials zu erfassen,
- b) Feuerwachstum, Smokeentwicklung und Überspringen der Flammen auf andere Objekte zu bestimmen,
- c) Toxizität sowie Sauerstoffabnahme zu messen.

Die Zündung in einem gut simulierten "Full Scale Fire Test" sollte durch Strahlung bzw. Leitung erfolgen.

3.2. Entwicklung der von G.W.V. Stark und P. Field (s.Lit.19) konzipierten "Large Scale Fire Test Rig"

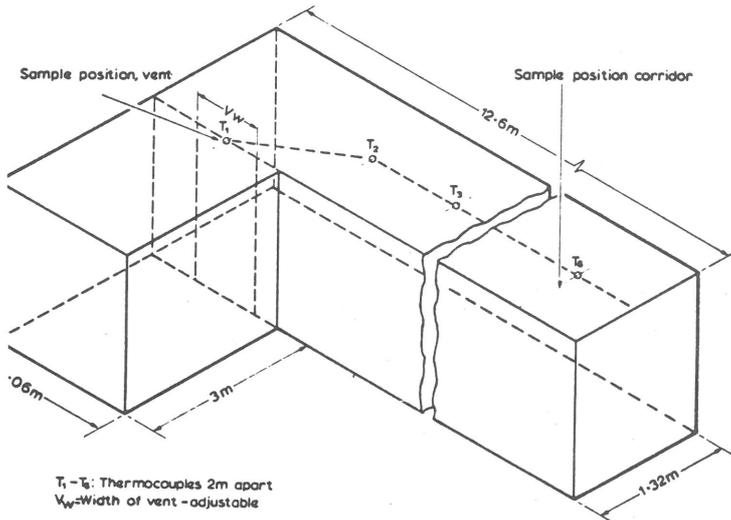
Die Konzentration des hauptsächlich toxischsten Gases diverser organisch-chemischer Baustoffe - Kohlenmonoxyd - hängt primär vom Gewicht der Krippe bzw. der Feuerlast an Holz im Verbrennungsraum ab. Einige Tests in "Large- bzw. Small Scale Compartments" stehen zueinander in guter Korrelation (s.Lit.59,86). Wenn neben Kohlenmonoxid noch andere toxische Gase freigesetzt werden, können die in "Large- bzw. Small Scale Fire Test"-Versuchen enthaltenen Ergebnisse nicht mehr miteinander verglichen werden. G.W.V. Stark (s.Lit.19) konstruierte daraufhin eine "Large Scale Test Rig". Sie besteht aus einem Zimmer mit anschließendem Korridor (Gesamtlänge 12,6 m). Die Test Rig ist von einem 3m x 3m x 2,4m Stahlrahmen umgeben (siehe Figuren 1 und 2). Eine Vermiculit-schicht verhindert die Freisetzung von Schwefelgasen, die sich eventuell aus dem Gipsisolierungsmaterial durch thermische Dissoziation bilden kann. Das Zimmer kann in diversen Richtungen ventiliert werden. Die im Labor gebaute "Large Scale Test Rig" ist unabhängig von Wind- und Wettereinflüssen.

Tabelle 1 gibt Auskunft über die von G.W.V. Stark ausgeführten Versuche. Sie zeigt recht unterschiedliche CO_{max} -Werte an verschiedenen Stellen des Korridors (bei gleicher Ventilation bzw. Brandlast).

Die CO-Werte waren gut reproduzierbar.
Kleine CO-Werte beruhen auf:

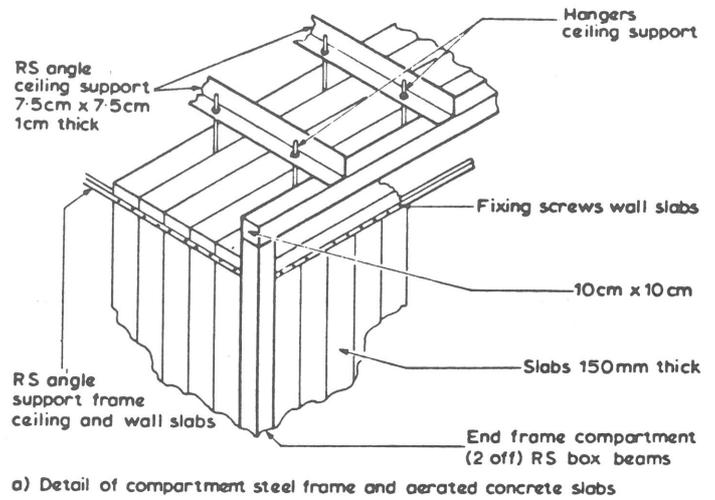
- a) Hohe Temperaturen,
- b) hohe Feuerlast (wichtigster Faktor),
- c) geringe Ventilation.

Es zeigt sich, daß das Abkühlen der Brandgase (durch kalte Luft auf 120°C) zwar eine gute Fluchttemperatur, aber für kurze Zeit eine Zunahme der Toxizität nach sich zieht.

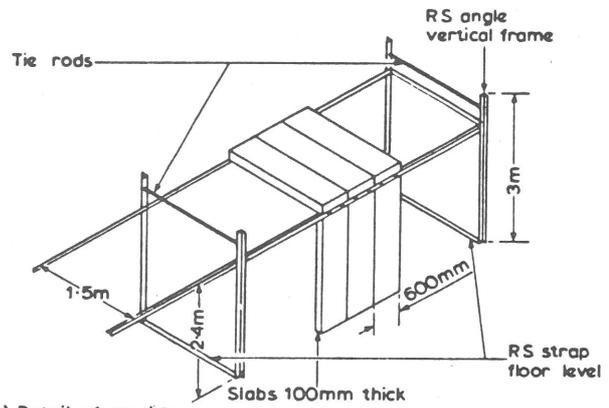


T₁-T₄: Thermocouples 2m apart
V_w=Width of vent -adjustable

Figure 1
Compartment and corridor



a) Detail of compartment steel frame and aerated concrete slabs



b) Detail of corridor
Figure 2
Large scale test rig constructional detail

Tabelle 1

Test No	1	2	3	4	5	6	7
Wood Crib	120.5	120.5	241	103.5	241	103.5	241
kg Wall				137.5		137.5	
Vent width, mm	240	700	240	240	700	700	80
Max. fire Vent	835-870 (852)	880-930 (909)	940-960 (950)	960	1030-1150 (1090)	1070	860
Gas Temp. Corr °C +	300	400-435 (418)	380-420 (400)	570	550- 635 (592)	680	190
Time of burning min.	30	20	40	40	30	30	75*
Min. O ₂ , % Vent	2.3	2.8	8.2	6.8	5.0	7.2	4.3
Max CO ₂ , % Vent	18.8	17.7	14.2	12.9	13.7	12.1	16.5
Max CO, % Vent	0.2	1.1	3.5	4.8	6.0	2.4	3.5
Total CO kg Vent	1.9	4.4	12.2	19.6	50.6	16.2	8.1
Min O ₂ , % Corr.	14.5	12.2	11.9	9.2	7.0	7.1	14.7
Max CO ₂ , % Corr.	7.0	9.1	8.2	11.4	14.1	13.1	5.8
Max CO, % Corr.	0.8	0.3	2.7	1.1	1.6	1.3	1.7
Smoke Max Opt.D.	2	2.5	4.0	2.5	3.2	4.7	1.2
P	41	77	106	217	243	274	47

- Abbreviations:
- Vent = opening from compartment to corridor
 - Corr = open end of corridor (10 m from compartment opening)
 - Max = maximum recorded value
 - Min = minimum recorded value
 - O₂ = oxygen content of fire gases
 - CO₂ = carbon dioxide content of fire gases
 - CO = carbon monoxide content of fire gases
 - Opt.D = optical density
 - P = total particulate matter, Eqn.1
 - Total CO = amount of carbon monoxide released during test
 - * = Burning continued for more than 120 min
 - + = Mean values in parenthesis

4. Toxische bzw. physikalisch-chemische Untersuchung diverser Brandgase (org.-chem. Baustoffe bzw. Holzprodukte)

4.1. Entwicklung der Toxizität bei Verbrennungsprodukten

Brände können in zwei Typen eingeteilt werden, erstens in völlige Verbrennung, zweitens in Verschwelung (Entwicklung von Smoke und Gas das die Zimmer füllt und die Flucht erschwert). Oft wird ein Mensch neben dem Brandgeschehen gerettet, während ein Mensch, der sich eine Etage höher befindet, erstickt, d.h. die Sicherheit eines Menschen hängt ab von den Fluchtmöglichkeiten und damit von der Smoke- bzw. Brandgasentwicklung. F.Saito (s.Lit.87) erörtert in seiner Arbeit Pläne für die Smoke- bzw. Brandgasunterdrückung.

Term-Chema:

	<u>Hitze</u>	Jeder Term
<u>Verbrennungsprodukte</u>	<u>Smoke</u>	beeinflusst
	<u>Gas</u>	die Fluchtmöglichkeit.

Toxizität eines Gases

Wichtig für das menschliche Leben ist der Stickstoff und der Sauerstoff. Die Luft wird benötigt für das Atemzentrum, die Lunge, das Blut sowie das gesamte Kreislaufsystem. Zwischen Pulmonalis und Blut besteht die Beziehung:



Alle Reaktionen, die dieses System stören, wirken tödlich. Alle anderen Gase können in drei Systeme eingeteilt werden:

- 1) Mutoral summation.
Alle Komponenten wirken in Form einer Addition.
- 2) Interaction.
Alle Komponenten wirken in Form einer Wechselwirkung.
- 3) Independent action.
Keine Komponente übt einen Einfluß auf den menschlichen Körper aus.

Namentlich für die Toxizität gilt auch der Einfluß von Smoke. Diese Toxizität (physiologischer Effekt) muß in Dimensionen mg/m^3 der Smokepartikel gemessen werden.

Tabelle 1 bzw. Tabelle 2 geben eine Übersicht der Symptome typischer Gase. Bemerkenswerte Unterschiede dieser Symptome treten durch folgende Erscheinungen auf:

- a) Altersunterschiede
- b) Krankheit
- c) Trunksucht.

Die Toxizität einer Gaskomponente

1) Kohlenmonoxidgas

Eine Konzentration größer als 70 % CO-Hb führt zum Tod. Die Beziehung Kohlenmonoxid-Hämoglobin hängt ab vom Respirationsvolumen (verschiedene Tiere besitzen unterschiedliche Respirationsvolumina). Den Einfluß von Kohlenmonoxid auf den menschlichen Organismus gibt die Tabelle 3 wieder.

Abbildung 1 gibt die Beziehung zwischen der metabolischen Energie der Mäuse und der erlaubten Grenzkonzentration von Kohlenmonoxid an.

Abbildung 2 gibt die Beziehung Kohlenmonoxidkonzentration mit der Zeit an, die bei Mäusen zum Tode führt.

Die von F. Saito verwendeten Mäuse waren vier Wochen alt und hatten ein Gewicht von 20 g.

2) HCl-Gas

Chlor enthaltene Kunststoffe können sowohl HCl als auch $COCl_2$ emitieren. HCl-Gas hat die Eigenschaft, das Atemzentrum zu lähmen und Ödeme in der Lunge hervorzurufen. Für HCl ist nicht nur die tödliche Konzentration wichtig, sondern auch die geringe Konzentration, der man permanent ausgesetzt ist (sie kann extrem tief liegen). Eine Beziehung zwischen der HCl-Gas-Konzentration und der Konzentration die zum Tod der Mäuse führte, zeigt die Abbildung 3.

3) Gasgemische

Nach F. Saito besteht eine Beziehung zwischen der CO-Gas-Konzentration (G_{CO}) mit der Zeit, der man ihr ausgesetzt ist.

$$D_{CO} = G_{CO} \cdot t \quad (D_{CO} \text{ bedeutet Toxicity (coefficient of CO (\% . min.))})$$

Der D_{CO} -Wert ist abhängig von den Laborbedingungen. Das Respirationsvolumen M hängt bei F. Saito von dem Sauerstoffgehalt $M \left(= \frac{21\%}{0_2\%} \cdot \dot{M}O \right)$ ab.

Der Faktor MO gibt das Respirationsvolumen unter Normalbedingungen an.

Die tödliche Konzentration der Stoffe A, B, C kann nun durch

$$\left[\frac{G_A}{D_A} + \frac{G_B}{D_B} + \frac{G_C}{D_C} \right] \dots t = 1 \quad \text{ausgedrückt werden.}$$

Abbildung 4 zeigt ein solches Gasgemisch.

Beziehung zwischen Kohlenmonoxydgas und Temperatur

Die Beziehung: $\Sigma CO \cdot t = a - b \cdot \Delta \theta$, wobei θ die Temperatur und t die Versuchszeit bedeutet, wird bei F. Saito graphisch aufgetragen (Abbildung 5). Ein kleiner Temperaturanstieg läßt den Wert $\Sigma CO \cdot t$ absinken (gilt für kleine Temperaturbereiche (60°C)). Neben CO wird unvermeidlich CO_2 erzeugt (kleinere Werte). CO_2 besitzt einen beschleunigenden Atemeffekt "CO₂-Effekt".

Toxizität der Verbrennungsprodukte

Für F. Saito gilt folgende Beziehung:

$$D = G \cdot t_1 \quad \text{bzw.} \quad 1 = \frac{G \cdot t_1}{D}$$

G = Konzentration des dargebotenen Gases (%)

t₁ = Versuchsdauer (Min.)

D = Vergiftungskoeffizient

D = 1.35-4.0 % (Min.)

Weiterhin gilt:

$$\frac{1}{V} \cdot \frac{P_{\text{CO}} \cdot W_1 \cdot t_1}{D_{\text{CO}}} \cdot 100 = 1$$

V = Volumen diffundiertes Gas mit 1 m³.

P_{CO} = Menge an CO, das vom Material entwickelt wird.

t₁ = Versuchsdauer (Min.)

(Versuchsende wird durch Bewegungsunfähigkeit der Mäuse charakterisiert)

W₁ = Gewicht des in t₁ abgebrannten Materials

D_{CO} = Vergiftungskoeffizient CO-Gas (%.min)

Die Wechselwirkung vieler Komponenten wie z.B. Smokepartikel, Hitze, Gasmenge sowie Vergiftungskoeffizienten drückt F. Saito durch folgende Beziehung aus:

$$1 = x + \left(\frac{P_{\text{CO}}}{D_{\text{CO}}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2}} + \frac{P_{\text{HCl}}}{D_{\text{HCl}}} + \dots \right)$$

$\cdot 100 \cdot \frac{W_1 \cdot t_1}{V}$, wobei der Wert:

$$x + \left(\frac{P_{\text{CO}}}{D_{\text{CO}}} + \frac{P_{\text{CO}_2}}{D_{\text{CO}_2}} + \frac{P_{\text{HCl}}}{D_{\text{HCl}}} + \dots \right)$$

$\cdot 100 \cdot t_s$

(spezifische Toxizität) bedeutet, d.h.:

$$\frac{T_s \cdot W_1 \cdot t_1}{V} = 1$$

(siehe F. Saito- Lit.87).

Die Dimension für T_s lautet: $\left[\frac{\text{m}^3}{\text{kg}} \cdot \text{Min.} \right]$

Je größer T_s desto toxischer ist ein Material. Sein Wert kann durch ein Tierexperiment erhalten werden, bei welchem eine Maus in einem Käfig (definiertes Volumen und Material) bis zur Bewegungsunfähigkeit toxischen Brandgasen ausgesetzt wird (siehe Tabelle 4).

F. Saitos Versuchsbedingungen waren:

a) Optische Messungen

Rotationsprinzip

Eine mit Mäusen gefüllte rotierende Trommel wird von einem Lichtstrahl waagrecht durchdrungen. Das Versuchsende wird durch die Bewegungsunfähigkeit der Mäuse und somit Unterbrechung des Lichtstrahles charakterisiert.

b) Mechanische Messung

Zug- bzw. Druckmessung

Der Versuchskäfig mit den Mäusen hängt beweglich an einem Draht (Schubzug). Beim Tod der Mäuse hört die Bewegung des Käfigs auf und der Versuch ist damit beendet.

Table 1.

Kind of Typical Gas and their Symptom

Kind of gases	Symptom of acute intoxication
Hydrochloric acid gas	Respiratory organ (interference of mucosa) Sticking pain of chest, occlusion of glottis Inability of respiratory
Hydrogen sulfide	Headache, oppression of chest, exhaustion
Carbonic acid gas	Larger of inspiratory depth Unconsciousness
Hydrogen cyanide	Stimulation of bronchial muco membranous Weakness of heart and difficulty of breathing Respiratory standstill of cell on central nervous System and wall of vessel
Carbon monoxide	Headache

Table 2.

Classify According to the Physiological Action

Classification	Physiological action	Example of gases
Simple suffocative gas	It is to decrease oxygen content within air and generate suffocation.	Methane, ethane, acetylene carbonic acid Gas, nitrogen oxide, hydrogen gas, nitrogen Gas, nitrogen gas
Chemical suffocative gas	It is to harm on oxygen transfer by Hb and generate to check on tissue respiratory enzyme.	Carbon monoxide, hydrogen sulfide Cyanide
Stimulative gas	Though it has general lesion effect on respiratory, it effects core local stimulation and harm eyes, trancheal mucosa and lung, etc.	Ammonia, acrolein, nitrogen dioxide Formaldehyde, chlorine gas, phosgene Subfurous acid, fluorohy drogen, ozon
On general lesion poison	Though its stimulation is weak, it is absorbed in blood to harm internal body's organ.	Arsine, phosphine Hydrogen selenide, nickel carbonate Carbon disulfide
Corrosive mineral acid exhalation	On the normal temperature, it is liquid, and its vapor generate the local damage directly at the contiguous region.	Sulphuric acid, nitric acid, hydrochloric acid Fluorohydrogenic acid

Table 3.

Saturation of Hemoglobin in Blood and Symptoms

Saturation of hemoglobin in blood (%)	Symptoms
100	Sudden death
80	Weak pulse, insufficient respiratory death
70	Coma accompanied by intermittent spasm
60	Stupor, increase of respiration and pulse, spasm
50	A severe headache, dizziness, vomit
40	Strong headache, dizziness, ataxia, indistinct eyesight consciousness
30	A heavy head ache on temporal region
20	Tensional feeling on frontal region of head, slight head ache
10	
0	No symptoms

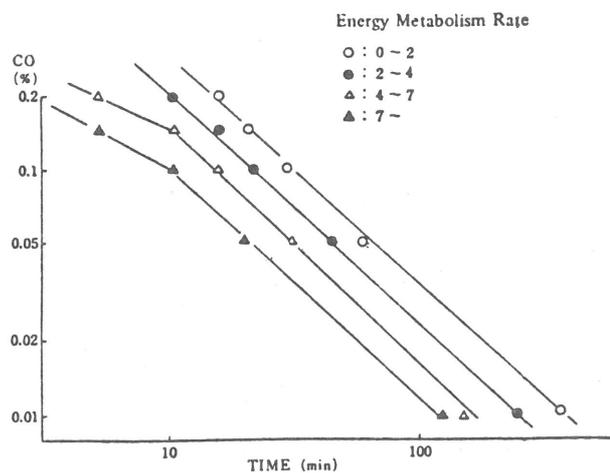


Abbildung 1

RELATION BETWEEN THE ENERGY METABOLISM AND PERMITTED LIMIT CONCENTRATION OF CO GAS

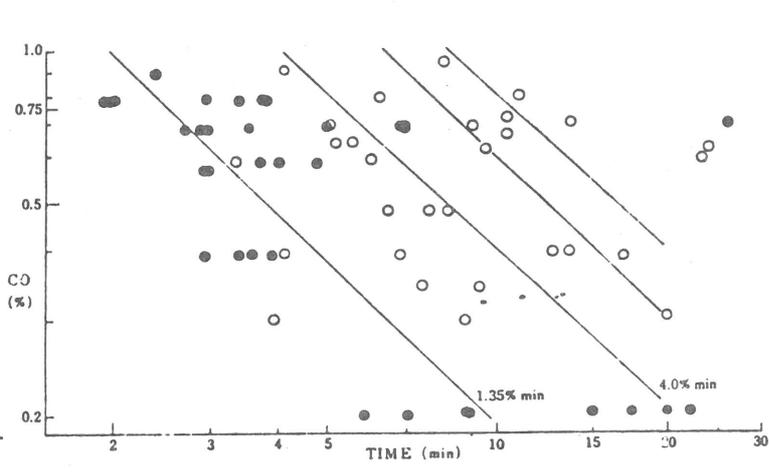


Abbildung 2

RELATION BETWEEN THE CONCENTRATION OF CO GAS AND TIME TO DEATH USING A MOUSE

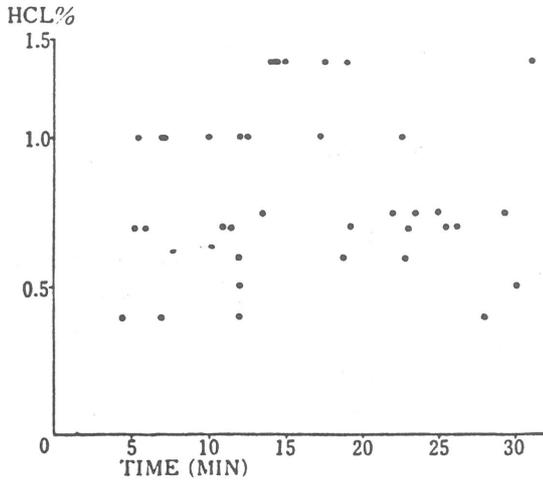


Abbildung 3

RELATION BETWEEN THE CONCENTRATION OF HCL GAS AND TIME TO DEATH USING A MOUSE

gas composition				Time to death (min)				
O ₂	CO	CO ₂	HCL	5	10	15	20	25
17.0	0.9							
17.0	0.8							
16.8	0.8							
19.6	0.7							
17.3	0.7							
17.0	0.7							
17.8	0.6							
17.5	0.6							
18.3	0.55							
18.7	0.4							
18.4	0.4							
19.1	0.2							
19.7	0.2							
20.0		0.6	1.08					
20.5		0.65	1.04					
20.3		0.6	0.72					
17.5		0.5	0.7					
19.5		0.67	0.5					
18.5		0.7	0.4					
20.0		0.7	0.2					
19.7	0.7		0.7					
19.6	0.7		0.7					
19.5	0.6		1.0					
19.5	0.6		1.0					
19.6	0.6		0.6					
19.7	0.6		0.4					
20.0	0.5		1.25					
19.8	0.5		1.25					
20.1	0.5		0.75					
20.0	0.5		0.75					
20.0	0.5		0.5					

Abbildung 4

ANTAGONISM OF MIXTURE GASES

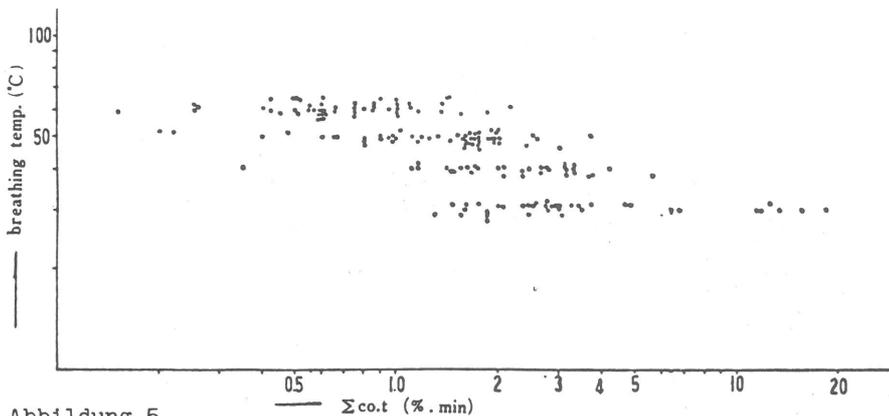


Abbildung 5

DISTRIBUTION OF $\Sigma co.t$ IN EACH TEMPERATURE

Table 4.

Comparison of T_s value in the Case of Changed the Volume of Chamber

Volume of chamber (m ³)	Material	Lethal time (ave)		Specific Toxicity T_s (ave)	
		Rotary method	Gauze method	Rotary method	Gauze method
0.6	Cotton	14'19"	16'09"	1.19	1.08
	Rayon	11'58"	18'09"	1.28	0.93
	Wool	11'00"	14'24"	1.29	0.93
	P.V.C. fibet	L	L	-	-
	Polychlal	L	L	-	-
	P.V.C.-Cotton*	15'21"	20'32"	1.26	0.68
1.0	Cotton	L	L	-	-
	Rayon	L	L	-	-
	Wool	14'25"	L	1.84	-
	P.V.C. fiber	L	L	-	-
	Polychlal	L	L	-	-
	Modacryle 1	6'08"	10'34"	8.45	4.00
	Modacryle 2	4'18"	7'19"	15.15	8.71
	Acrylonitrile	4'00"	5'39"	14.60	9.71
	Jap cedar	L	L	-	-
Jap cedar-Acryle**	8'27"	-	6.37	-	
2.0	Acrylonitrile	7'44"	10'54"	14.57	9.86
	Modacryle 1	7'06"	9'41"	11.20	6.93
	Modacryle	10'06"	15'27"	12.12	7.32

* P.V.C.: Cotton = 50:50 in weight percent

** Jap cedar: Acryle = 50:50 in weight percent

4.2. Einschätzung der relativen Toxizitäten verschiedener Materialien

Nach J.H. Petajan sowie R.C. Baldwin (s.Lit.88) ist die Ursache für die Vielfalt der Verbrennungsprodukte diverser Baustoffe zu suchen in:

- a) Unterschiedliche physikalische Konfiguration des Materials,
- b) unterschiedliche Zündtemperatur,
- c) unterschiedliche Entflammbarkeit,
- d) unterschiedliche Smokebildung (Teilchengröße).

Diese Randerscheinungen erklären die große Schwierigkeit, die relative Toxizität zu bestimmen. Es müssen Kriterien gefunden werden, die beurteilen, ob eine oder mehrere Substanzen im Brandgasgemisch toxisch sind (Synergismus bzw. Additionseffekte von Brandgasen).

Methoden der Beschreibung der Toxizität Tierversuche mit Long Evans-Ratten

Die Prüfung der Vitalfunktionen, des peripheren Nervensystems sowie der Atmung erfolgt mit Hilfe des EEG bzw. EKG. Durch eine intra-arterielle Kanüle wurden den Ratten Blutproben entnommen, um den COHb-Gehalt, O₂-Hämoglobin, pO₂, Serum-bicarbonat, pH-Wert und die CO₂-Konzentration zu bestimmen (s.Lit.89-91). Wenn der COHb-Wert beim Menschen 50 % erreicht (2500 ppm), gibt es für ihn bei einem Brand keine Fluchtmöglichkeit. Sein Zustand ist aber reversibel besserbar, wenn der COHb-Gehalt wieder auf ein erträgliches Maß sinkt. Bei einem COHb-Wert von 60-70 % ist der Mensch nur noch zu retten, wenn schnelle Hilfe eintritt (äußerste Grenze des COHb-Wertes, bei der eine Rettung noch durchzuführen ist. Ein höherer COHb-Wert führt zur Lähmung des peripheren Nervensystems - siehe Lit.92-95. -

Die Autoren unterscheiden 3 Stufen der Intoxication:

- 1) Eingeschränkte Herz- und Atemtätigkeit (das Opfer kann sich selbst retten),
- 2) Verlust des Bewußtseins (das Opfer kann nur von anderen gerettet werden),
- 3) langanhaltende Schädigungen.

Faktoren wie pulmonales Ödem, Bronchial-

reizungen sowie Atemanhalten können die Aufnahme von Kohlenmonoxid verändern und somit den COHb-Wert beeinflussen. Die Autoren unternehmen diverse Tierversuche unter folgenden Gesichtspunkten:

- A) Erforschungsdrang
Eine Ratte wird aus einer Höhe von 30 cm in den Mittelpunkt eines Kreises (Radius 25 cm) fallen gelassen. Es wird die Zeit gestoppt, die die Ratte benötigt, um den Kreis zu verlassen.
- B) Spürsinn, Riech- bzw. Tastsinn
Die Schnurrbarthaare einer Ratte werden mit einem Wollfaden berührt und die Reaktion des Tieres getestet.
- C) Augenlid bzw. Ohrreflexe
Mit einem Wollfaden wird die Reaktion des Augenlides bzw. der Ohrbewegung getestet.
- D) Schmerzempfindung
Durch Nadelstiche in den Rücken der Ratte wird das Schmerzempfinden untersucht.
- E) Gleichgewichtsreflexe
Die Ratte wird von 30 cm Höhe fallen gelassen und beobachtet, ob sie auf allen vier Pfoten gleichzeitig landet.
- F) Generelles Benehmen der Ratte
Untersuchungen der Ratte auf abnormale Bewegungen sowie ungleichmäßige Atmung.

Test A)-C) verläuft bei 50 % COHb negativ.
Test D)-F) verläuft bei 60-70 % COHb negativ. Alle Tests wurden in zwei Versuchskammern ausgeführt:

- 1) Modifizierte rotierende NBS-Smoke-Kammer für 4 Long Evans-Ratten.
- 2) 40 Liter feststehender Acrylkäfig mit allen Meßeinrichtungen für eine Ratte.

Es wurden insgesamt 17 Long Evans-Ratten mit Hilfe der feststehenden Kammer getestet. Die Resultate sind aus Tabellen 1 u. 2 ersichtlich.

Die Autoren untersuchten drei Materialien:

Das erste Material zeigt bei den Ratten eine vom Kohlenmonoxid induzierte Anoxie (Sauerstoffmangel im Gewebe), die unabhängig vom Hitzefluß ist, sie hängt

nur ab von der verbrannten Materialmenge (siehe Abbildung 1).

Das zweite Material zeigt bei den Tieren Epilepsie.

Das dritte Material zeigt ein metabolisches Syndrom (Acidifizierung des Tierblutes), welches von der Intensität der Verbrennungsprodukte abhängig ist. Die Intensität ist wiederum abhängig von der verbrannten Menge des Materials. Die Erscheinung ist die gleiche, als ob Säure direkt injiziert wird (siehe Abbildung 2).

Mit Hilfe von synthetischen Gasgemischen ist es möglich, Syndrome zu reproduzieren. Die Autoren glauben, eine spezifische Qualifikation diverser Materialien hinsichtlich ihrer Toxizität vornehmen zu können, indem sie jedes Material auf ein bestimmtes Agens untersuchen, dessen Toxizität ein spezifisches Syndrom hervorruft.

Abbildungen 3 und 4 geben die Abhängigkeit der COHb-Werte vom Material C mit dem Gewichtsverlust bzw. dem pH-Wert wieder.

TABLE 1
MATERIAL A

Animal	Time	White Blood Count	Hematocrit	Oxyhemoglobin	Carboxyhemoglobin	Hemoglobin	pH	PCO ₂	Base meq/L	HCO ₃	PO ₂	O ₂ Sat.	Kcalts/cm ²	Mass (Final) Mass (Initial)	Comments
58	0	10.0	43.0	0	0	16.4	7.43	41.7	6.1	33.9	82.0	86.5	2.5	0.57/2.1	HF
19	19.1	49.1	90.8	7.4	15.9	7.51	22.0	-2.0	17.6	105.	88.2	"	"	"	"
59	0	23.3	41.3	24.6	0	15.0	7.44	38.6	2.0	26.0	74.	95.	"	"	"
24	15.9	33.3	85.7	11.8	11.7	7.49	29.5	1.2	22.4	72.	95.	"	"	"	"
62	0	11.0	39.6	93.4	0	14.2	7.46	29.3	-1.1	20.7	74.0	95.4	"	"	"
17	15.7	41.3	87.6	7.5	15.7	7.55	18.6	-1.8	16.4	73.0	96.3	"	"	"	"
64	0	9.4	39.3	84.4	26.5	13.4	7.51	35.7	5.1	28.5	72.0	95.5	"	"	"
20	29.3	37.4	62.2	36.6	13.2	7.55	25.4	1.	22.3	70.0	95.9	"	"	"	"
63	0	17.6	35.2	98.2	0	12.3	7.47	16.9	-8.0	12.2	76.0	96.0	2.5	0.53/2.05	F -
22	15.5	28.2	83.0	14.0	11.4	7.47	26.4	-2.2	19.1	70.0	94.9	"	"	"	"
60	0	20.3	36.3	92.7	0	12.7	7.47	24.8	-3.2	17.9	81.0	96.5	"	"	"
22	8.5	33.2	47.4	40.9	11.6	7.48	28.9	-1.0	21.5	85.0	96.9	"	"	"	"
66	0	12.7	39.5	89.2	11.0	14.3	7.47	29.2	-1.5	21.1	75.0	95.7	"	"	"
27	11.2	36.1	62.6	41.5	13.3	7.49	35.2	3.5	26.3	65.	93.9	"	"	"	"
69	0	11.10	42.5	95.0	2.8	13.1	7.44	25.1	-4.8	16.9	64.3	93.9	"	"	"
22	13.3	27.5	63.0	32.	10.4	7.45	21.8	-6.5	15.0	60.8	94.0	"	"	"	"
70	0	16.5	44.0	94.9	3.9	15.4	7.48	28.4	-1	21.1	73.	95.4	"	"	"
19	13.2	28.3	71.5	30.8	12.3	7.49	21.2	-6	20.7	63.	93.5	"	"	"	"
53	0	14.3	44.9	95.6	10.	15.8	7.50	30.3	2.7	24.0	79.0	96.4	5	1.1/2.05	F at 37 sec.
25	22.8	44.2	42.6	51.6	15.2	7.33	32.1	-4.3	18.7	75.0	94.6	"	"	"	"
54	0	12.5	42.4	86.2	5.0	--	--	1.	--	--	--	--	"	"	"
21	12.0	37.5	45.3	48.	--	--	--	--	--	--	--	--	"	"	"
55	0	9.6	47.5	95.2	0	--	--	--	--	--	--	--	"	"	"
20	12.0	27.1	53.2	39.4	9.8	7.52	20.6	-3.3	16.9	67.0	95.1	"	"	"	"
56	0	8.0	45.9	88.1	-1.0	14.3	7.46	52.7	12.	37.3	59.0	90.6	"	"	"
22	9.7	37.2	64.7	37.5	13.3	7.24	34.6	-12.1	14.2	67.0	89.5	"	"	"	"
71	0	16.0	34.4	89.4	3.00	12.3	7.46	29.1	-1.4	20.6	78.2	95.4	7.5	1.65/2.04	F at 5 sec.
28	16.5	37.2	36.9	68.2	13.0	7.02	39.3	-20.4	9.7	22.1	17.0	"	"	"	"
72	0	10.8	27.5	88.8	9.4	9.6	7.36	31.6	-6.2	17.5	68.0	92.5	"	"	"
18	--	44.1	40.3	54.3	15.1	7.16	49.5	-11.9	17.0	58.0	81.0	"	"	"	"
73	0	--	43.1	90.5	.9	14.7	7.50	35.1	5.3	27.3	65.0	93.9	"	"	"
16	--	--	32.7	62.	--	--	--	--	--	--	--	--	"	"	"
74	0	18.3	38.3	96.6	0	12.6	7.53	26.8	1.9	22.4	63.0	94.1	"	"	"
20	14.4	34.4	31.3	62.5	11.4	7.09	43.6	-17.3	12.7	74.0	88.1	"	"	"	"

TABLE 2
MATERIAL B

No. of Animals	COHb	Time to move from 25 cm circle	Response to pain (pin prick)	Other responses
12 rats	5% - 6%	> 60 seconds (< 6 sec. = normal)	None	Myoclonic jerks, status epilepticus, death

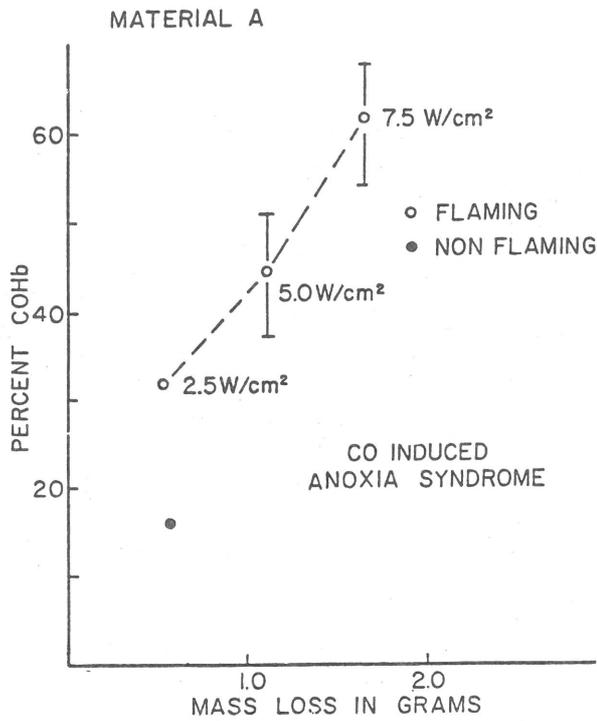


Abbildung 1
MATERIAL A

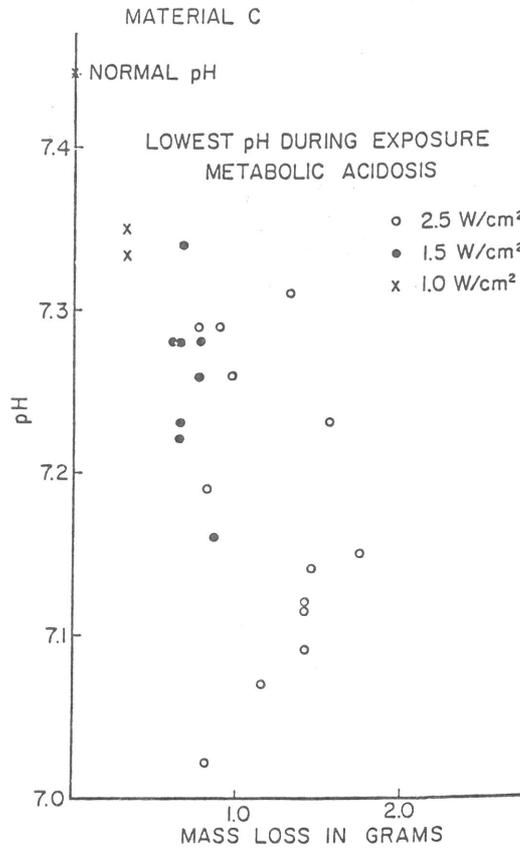


Abbildung 2
MATERIAL C

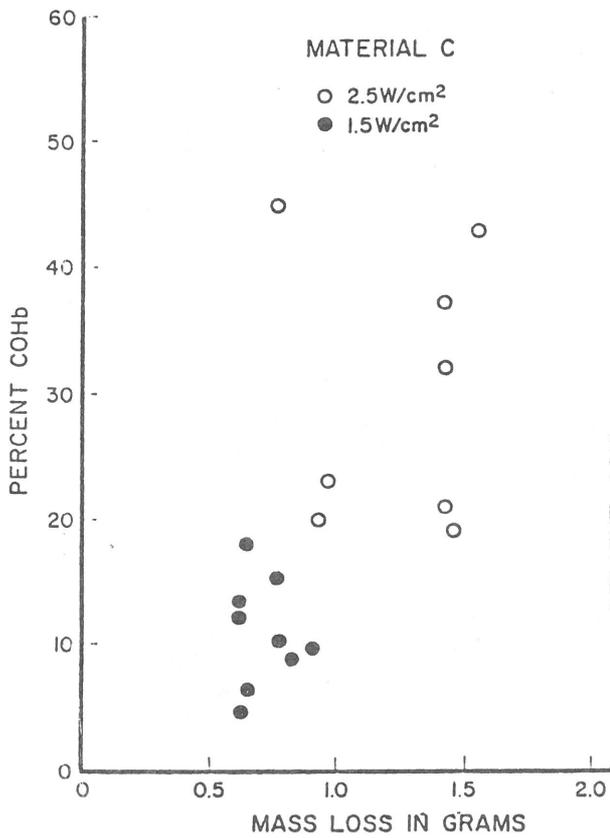


Abbildung 3
MATERIAL C

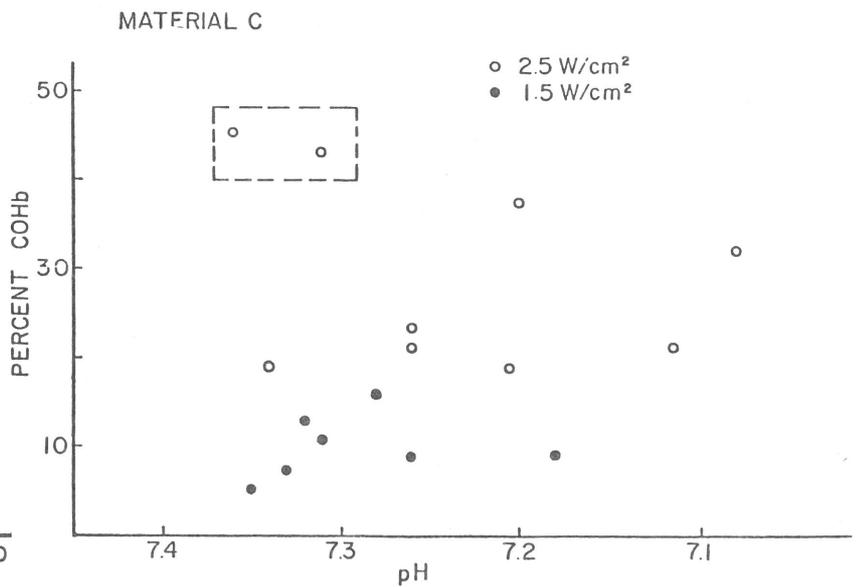


Abbildung 4
MATERIAL C

4.3. Betrachtung über die Toxizität einiger Verbrennungsprodukte

Die durch Verschmelzung bzw. Verbrennung entstehenden toxischen Gase und Dämpfe sind Schuld an einer großen Anzahl von Feuertoten; sie nehmen zu mit der Verwendung neuer Baustoffe. Y. Tsuchiya und K. Sumi (siehe Lit.20) entwickeln eine Beziehung für die Toxizität diverser Kunststoffe. Der "maximale Toxizitäts-Index" wird aus experimentellen Daten des verbrannten Materials bestimmt. Es gilt folgende Beziehung:

$$T = \frac{C_e}{C_f} \quad \text{bzw.} \quad T = \sum \frac{C_e}{C_f}$$

T = Toxizitätsindex.

C_f = Konzentration der Gase, die in 30 Min. tödlich sind.

C_e = Konzentration der Gase bzw. flüchtigen Bestandteile, wenn 1 g Substanz verbrannt wird und in ein Volumen von 1m^3 hineindiffundiert (ppm).

Der Toxizitätsindex hängt ab von den experimentell bestimmten Daten. Viele Werte, die aus früheren Arbeiten über eine Einstufung von Materialien hinsichtlich ihrer Toxizität bekannt sind, sind unzureichend, da sie nicht immer beim Maximum der Verbrennung angegeben wurden; man benötigt deshalb eine große Anzahl von Tierversuchen, um die C_f -Werte zu bestimmen. Die Versuche von K. Sumi und Y. Tsuchiya zeigen, daß man keine relative Abschätzung der Baustoffe hinsichtlich ihrer Toxizität vornehmen kann, wenn nicht beide Voraussetzungen Tierversuche und experimentell-analytische Auswertung erfüllt werden. Eine Abschätzung des C_f -Wertes kann auch aus den TLV-Daten vorgenommen werden. Nach K. Sumi und Y. Tsuchiya zeigt sich, daß die Konzentration an toxischen Gasen am Brandort proportional ihrer Freisetzung aus dem Brandmaterial während des Brandgeschehens ist. Für die Verbrennungsrate eines Materials, z.B. Holz, gilt folgende Beziehung:

$$R = k \cdot A \cdot H$$

R = Rate der Verbrennung

A = Fläche der Öffnung) Brenner

H = Höhe der Öffnung)

k = Konstante ($6 \text{ kg min}^{-1} \text{m}^{-2.5}$)

4.4 Reizgasvergiftungen

Nach H. Ehrlicher (s.Lit.96) wird die toxische Wirkung der Stoffe: NH_3 , Cl_2 , HClO_2 , SO_2OHCl , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, HCHO , CdO , NO , NO_2 , N_2O_4 , O_3 , COCl_2 und POCl_3 durch den Reiz charakterisiert, den sie örtlich an Nerven, Kapillaren und Zellen eines Gewebes zu setzen vermögen (Angriff auf Hand, Augenbindehaut sowie Schleimhäute der Atemwege). Kriterien, wie Bestimmung der MAK-Werte (Werte der zulässigen maximalen Arbeitskonzentration eines Gases, Dampfes oder Staubes bei einem 8-stündigen Arbeitstag) oder MIK-Werte (Werte der maximalen zulässigen Immissionskonzentration), versuchen, toxische Fragen zu klären. Wichtig in diesem Zusammenhang ist die Klärung der Frage, ob die Beziehung: $W = c \times t$ (d.h. die tödliche Wirkung eines Gases ist gleich dem Produkt aus seiner Konzentration mit seiner Einwirkzeit) Allgemeingültigkeit besitzt. Die schlechte Übertragbarkeit der Tierversuchsergebnisse auf den Menschen zeigt, daß die $W = c \times t$ -Formel (Haber'sche Formel) nur für einen ganz begrenzten Konzentrationsbereich gilt - Rückschlüsse auf sehr hohe bzw. sehr niedrige Konzentrationen sind nicht statthaft -. Auch bei gut wasserlöslichen Reizstoffen findet die Haber'sche Formel keine Anwendung. Bei Einwirkung starker Reizgas-Konzentrationen auf die Atemwege kann es zu einem Plasma-Austritt aus den Gefäßen kommen. Ein lebensbedrohendes Lungenödem tritt im allgemeinen nur nach Einwirkung massiver Reizgas-Konzentrationen auf - eine Ausnahme bilden CdO , $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$, O_3 , COCl_2 sowie Nitrose-Gase (bis zu 2 Tagen Latenzzeit beim CdO). Beim Eindringen saurer Reizgase in die Lungenalveolen und diffundieren durch die Alveolwand, hydrolysieren diese Gase in einem entsprechend ihrer chemischen Konstitution unterschiedlichen Ausmaß. Nur der Anteil, der nicht hydrolytisch zersetzt wird, vermag mit den Strukturelementen der

Lungen Kapillaren in Reaktion zu treten und so eine Ödem auslösende Wirkung zu entfalten.

4.5. Physiologische sowie toxische Effekte der Pyrolyseprodukte diverser Polymerer

In Zusammenarbeit mit dem College of Medicine sowie dem College of Engeneering der Universität von Utah wurden von M.N. Birky et al. (s.Lit.97) Untersuchungen über die Entwicklung thermischer Zerfallsprodukte von Cellulose, PVC, flexiblem PU sowie Douglastanne ange stellt, um Fragen der physiologischen und toxischen Einflüsse der Brandprodukte auf den menschlichen Organismus zu klären. Die Zerfallsprodukte wurden physikalisch-chemisch identifiziert und qualitativ gemessen (GC sowie MS-Spektroskopie). Weiterhin wurde die NBS-Smoke-Kammer dahingehend modifiziert, als noch zusätzlich der Gewichtsverlust der Proben gemessen wurde. Die Reaktionsgase wurden in Tierversuchen (Ratten) hinsichtlich des COHb-Gehalts untersucht und die erhaltenen Ergebnisse mit denen der "Full Scale Fire Test"-Studien von G.W.V. Stark (s.Lit.59 und 60) verglichen.

Untersuchungsmethoden

- 1) Auswahl der Materialien und deren Charakterisierung.
- 2) Entwicklung einer Smoke-Kammer.
- 3) Entwicklung der Tierversuchskammer.
- 4) Smoke-Messung.
- 5) Smoke-Analyse.
- 6) Einfluß von Feuerschutzmitteln auf die Smoke-Entwicklung.
- 7) Physiologische Effekte die durch Smoke auftreten.
- 8) Einfluß der flüchtigen Verbrennungsprodukte auf die Überlebenschance von Ratten.
- 9) Toxische Studien der Rauch-Opfer.
- 10) Visionelle Aspekte im Zusammenhang mit der Smoke-Emission.
- 11) Neuropathologische Studien.
- 12) "Large Fire Tests" (NBS-Vergleich).
- 13) Untersuchung der durch Smoke hervorgerufenen Feuerverletzungen.

Versuchsergebnisse

Die chemische Analyse von Smoke wurde mit Hilfe der GC bzw. MS-Spektroskopie durchgeführt (siehe Figur 1).

Die entstandene Kohlenmonoxidkonzentration kann Ursache für folgende physiologische Effekte sein:

- 1) Ataxia (Störung der Bewegungskoordination der Tiere).
- 2) Lost of survival response (Verlust der Überlebenszeiten).
- 3) Lost of postural tonus.
- 4) Anoxie (Sauerstoffmangel im Gewebe - die Atmung entspricht nur noch 1/2 bis 1/3 der normalen Atmung).
- 5) Tod.

Tiere, die sich in anoxischem Schock befanden, wurden in der Schwan-Zelle untersucht; sie zeigten wenig Nervenreflexe, der CO-Wert der Versuche betrug nach 60 Min. 435 ppm. Um die körperlichen Reaktionen der Ratten zu testen, wurden ihnen Elektroden angelegt (keine Reaktion beim Stadium des anoxischen Schocks). Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der erhaltenen Testergebnisse.

Die Figur 1 gibt Auskunft über die Isolierungsmethode der Brandkomponenten.

Nach L.T. Minchin (s.Lit.98) besteht eine Beziehung zwischen der Zeit des Zusammenbruchs und der eingeatmeten CO-Konzentration:

$t \text{ Collapse (min)} = \frac{4.5 \%}{CO \%}$ z.B. beträgt die Collapse-Zeit

bei 50 % CO 9 Min. Basierend auf die Kohlenmonoxidkonzentration, die M.M. Birky in seinen Versuchen erhielt, hat man weniger als 10 Mon. Zeit, den Brandort zu verlassen -hinzu kommt noch die in 5 Min. freigesetzte Smoke-Menge. Beide Daten Kohlenmonoxid-Smoke-Konzentration üben einen schwerwiegenden Einfluß auf die Überlebenschance der Tiere aus. Die Smoke-Entwicklung zeigt neben dem Sauerstoffmangel eine irritierende Wirkung auf den Menschen. Durch Adsorption von Gasteilchen besitzt er eine zusätzliche toxische Wirkung.

Table 1
Corridor Gas Sample
Analysis

Exp. #	Material	Time(sec) Position*	% CO	% CO ₂	% CH ₄	% C ₂ H ₄	% C ₂ H ₂	Est. HCN (ppm)	Flash Time (sec)
334	Acrylic Pad (A-1)	395 b	3	5	0.6	0.2	0.2	0	
		420 a	3	6	0.7	0.2	0.3	0	
335	Oak Varnish	445 a	4	14	2	1	0.2	0	444
		485 b	2	18	0.1	+	+	0	
336	Vinyl Asbestos Tile	590 a	2	18	1	0.2	0.2	0	520
		600 b	2	10	0.1	+	+	0	
		780 c	0.5	6	<0.1	0	0	0	1,020
337	Acrylic (A-1)	360 a	4	12	0.8	0.2	0.1	+	420
		450 b	3	13	0.4	0.3	0.1	+	
		465 c	3	12	0.3	0.1	0.1	1,000	
338	Acrylic (A-1)	+ a	7	18	2.0	0.7	0.5	50	
		+ b	8	19	3.0	1.0	0.6	3,000	
		+ c	8	17	2.8	0.6	0.3	2,000	
339	Blank	615 a	+	10	0	0	0	0	
		678 b	+	10	0	0	0	0	
		740 c	+	7.5	0	0	0	0	
340	Acrylic Pad (A-2)	327 a	1	10	0	0	0	0	
		360 a	3	12	1.0	0.5	0.4	1,000	
		390 b	3	14	0.4	0	0.3	1,000	
		345 c	4	15	0.3	0	0.1	500	
341	Wool Pad (W-1)	454 a	0.5	10	0	0	0	0	460
		530 a	6	15	2	0.8	0.5	400	
		551 b	4	17	0.6	0.3	0.3	300	
		568 c	3	15	0.3	0.3	0.1	200	
342	Nylon Pad	285 a	2	15	0.2	0.3	0.06	100	300
		308 a	3	16	0.3	0.7	0.05	200	
		322 b	3	18	0.4	0.2	0.1	100	
		338 c	5	16	1.4	0.6	0.5	600	
343	Wool (W-1)	237 a	2	14	0.1	0.3	0.05	+	
		297 a	2	15	0.1	0.2	0.07	0	N.D.
		307 b	3	14	0.8	0.6	0.4	0	
		327 c	4	16	0.9	0.6	0.6	300	
344	Nomex	360 a	1	12	0	0	0	0	740
		457 a	1	10	0	0	0	0	
		470 b	1	8	0	0	0	0	
		490 c	0.3	5	0	0	0	0	
345	Wool (W-1)	308 a	0.3	9	+	+	0	0	
		490 a	4	14	0.6	0.3	0.2	1,000	N.D.
		500 b	4	15	0.2	+	0.2	500	
		510 c	3	10	0.3	+	+	1,000	

* Position: a = 8 ft, b = 7 ft, c = 4 ft from floor.
 + Indicates trace amount.
 † Times are unknown.
 N.D. - No Data

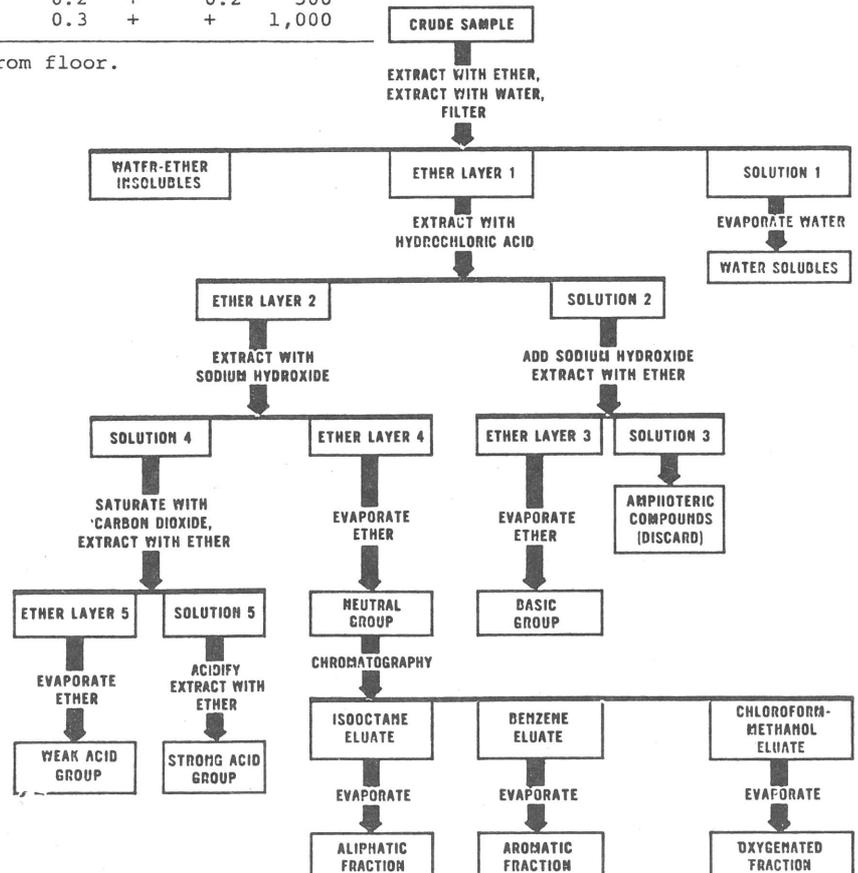


Figure 1
Schematic for separation of smoke
into compound classes

4.6. Überblick über die Wirkung von CO auf den Menschen (s.Lit.99)

Diskussion der Maximalen Immissions-Konzentration (MIK).

Am 22.5.1967 wurden folgende MIK-Werte beschlossen:

- 8 ppm CO für 24 Std. (entsprechen 1,2 % COHb)
- 16 ppm CO für 8 Std. (entsprechen 2,5 % COHb)
- 80 ppm CO für 1 Std. (entsprechen 10,5 % COHb).

In den USA gilt seit 1967:

- 30 ppm CO für 8 Std. sowie
- 120 ppm CO für 1 Std.

Durch die Autoren W. Bender et al. (s.Lit.100) und F. Fodor et al. (s.Lit.101) wurden die CO-Werte nach Untersuchungen über die Beeinflussung physiologischer Funktionen durch niedrige CO-Konzentrationen geändert. Es wurde ein neuer Grenzwert für das CO innerhalb 1 Std. festgestellt (80 ppm).

W = c x t -Beziehung

Durch Änderung der voneinander abhängigen variablen Konzentration und Zeit lassen sich viele Zwischenwerte angeben, für die die gleiche Wirkung gilt. Die Kurve, die man erhält, zeigt einen exponentiellen Verlauf. Sie folgt der dem Toxikologen geläufigen c x t -Beziehung, d.h. die Wirkung eines Atemgiftes ist direkt proportional dem Produkt von Konzentration und Zeit. Die Wirkung W kann gleichgesetzt werden mit dem Prozentgehalt an Kohlenoxidhämoglobin im Blut.

In Bild 1a ist eine solche Beziehung für die Konzentration von 40 ppm CO für die Dauer von 1 h anschaulich dargestellt, in Bild 1b ist sie in doppelt-logarithmischem Maßstab wiedergegeben. Man erkennt daraus, daß es gleichgültig ist, ob die Konzentration von 40 ppm gleichmäßig 60 Min. lang auf den Menschen einwirkt oder ob 80 ppm CO 30 Min. lang oder 2400 ppm CO 1 Min. lang; im letzteren Falle müßte in den restlichen 59 Min. nur absolut CO-freie Luft angeboten werden. In allen angegebenen Beispielen wäre die

CO-Belastung für den Menschen gleich groß.

Derartige c x t -Diagramme lassen sich auch für höhere CO-Belastungen, wie sie in Betrieben, z.B. Kokereien, Gaswerken oder bei Tunnelarbeiten oft nicht vermeidbar sind, aufstellen. Bei einstündiger Belastung mit 100 ppm CO und gleichzeitiger schwerer Arbeit kann im Blut ohne COHb-Konzentration von etwa 10 % erreicht werden; das Wirkungsprodukt, verteilt auf 60 Mon., würde einer CO-Belastung von 6000 ppm entsprechen. Auch hier könnten für die Variablen c und t verschiedene Werte eingesetzt werden, z.B. 6000 ppm für die Dauer von 1 Min., 1000 ppm CO für die Dauer von 6 Min. usw.

Kurzer Überblick über die Wirkung hoher CO-Konzentrationen

Wo hohe CO-Konzentrationen auftreten, z.B. in unbelüfteten Garagen, überlasteten Tunneln usw., können sich mitunter auch akute CO-Vergiftungen ereignen. In Bild 2 sind die kritischen Grenzbereiche für CO-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Zeit der Einwirkung wiedergegeben. Die COHb-Sättigung tritt um so rascher ein, je größer das Atemminutenvolumen ist. Den Zeitskalen sind folgende Atemminutenvolumina zugrunde gelegt: 5 l/min in Ruhe, 20 l/min bei Arbeit und 30 l/min bei schwerer Arbeit. Man kann aus dem Diagramm z.B. entnehmen, ob und wann ein mit CO verseuchter Raum nur mit CO-Filtergeräten betreten werden darf.

Wenden wir uns nun der sogenannten kritischen CO-Konzentration zu, bei der im Diffusionsgleichgewicht 50 % des Hämoglobins durch CO blockiert sind. Mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes läßt sich als kritische Konzentration 700 ppm CO in Luft berechnen. Bei 50 % COHb besteht ganz sicher Bewußtlosigkeit. Gleichzeitig bildet diese COHb-Konzentration, die untere tödliche Grenze. Das Diffusionsgleichgewicht bei 700 ppm CO ist im Ruhestand nach 7 bis 8 h erreicht, bei schwerer Arbeit bereits nach 2 h. Bei der Berechnung ist vorausgesetzt, daß die Einatemluft 21 % O₂ enthält; dies entspricht einer alveolären Konzentration von 14,6 % O₂ (Affinitätskonstante 210). Bei der Verringerung der O₂-Spannung in der Atemluft erhöht sich die Giftigkeit

des Kohlenmonoxids. Beispielsweise erniedrigt sich bei 10 % O₂ in der Einatemungsluft die kritische CO-Konzentration von 700 ppm auf 330 ppm.

Zwischen 35 und 40 % COHb, also bei einer Konzentration, die bei Einwirkung von 700 ppm CO auf einen schwer arbeitenden Menschen nach etwa 1 h erreicht werden kann, setzen schwere Vergiftungssymptome ein: heftige Kopfschmerzen in der Stirn- und Schläfengegend, Schwindel, Herzklopfen und Kurzatmigkeit, ferner Übelkeit, Brechreiz, Augenflimmern und Ohrensausen. Dazu kommen schwere psychische Veränderungen: In einer Art Rauschzustand gehen Urteilkraft und Entschlußfähigkeit verloren. Infolge manischer Erregungserscheinungen erkennt der Vergiftete nicht mehr die Gefahr, in der er schwebt. Dieses Anfangsstadium der Vergiftung geht dann bei längerer CO-Einwirkung ziemlich unversehens in das Lähmungsstadium über: Gehäufte Hyperventilationsanfälle führen zu Cheyne-Stokes'scher Atmung. Beginnende, lokale Muskelzuckungen gehen in allgemeine tetanische Krämpfe über (Zungenbiß). Unter Erbrechen und Kotabgang entwickelt sich ein komatöser Zustand, der unter Blutdruckabfall und Atemlähmung zum Tode führt.

Der Vergiftungsgrad einer CO-Intoxikation läßt sich am sichersten über eine COHb-Bestimmung beurteilen. Da COHb-Bestimmungen am Einsatzort zu aufwendig sind, werden die Blutproben meist zu spät abgenommen. Die Autoren haben daher ein Verfahren ausgearbeitet, das auf der Relation zwischen der COHb-Konzentration und dem CO-Gehalt der Ausatemungsluft beruht. Da die Konkurrenz des Kohlenmonoxids und des Sauerstoffs um das Hämoglobin dem Massenwirkungsgesetz (MWG) unterliegt, läßt sich die COHb-Konzentration aus dem CO-Gehalt der Alveolarluft sowohl berechnen als auch experimentell ermitteln. Die COHb-Berechnung erfolgt unter Zugrundelegung der Affinitätskonstante 210 (Sendroy et al., 1929) und einer alveolaren O₂-Konzentration von 14 % nach der aus dem MWG abgeleiteten Formel:

$$\% \text{ COHb} = \frac{100 \cdot K \cdot \% \text{ CO}}{\% \text{ O}_2 + K \cdot \% \text{ CO}} \cdot$$

Setzt man für % CO die ppm-Werte von 0 bis 2000 ein, so erhält man die zugehörigen

COHb-Werte (Bild 3). Man erkennt, daß die Beziehung von 0 bis 100 ppm annähernd linear verläuft, daß sie aber bei höheren CO-Konzentrationen einen exponentiellen Verlauf zeigt. Kennt man die CO-Konzentration der Alveolarluft bzw. Pendelluft, so kann man aus dem Eichdiagramm (Bild 3) direkt die COHb-Konzentration ablesen.

Die übliche Alveolarluft-Gewinnung durch Auffangen des Restes der Ausatemungsluft ist nicht brauchbar. Man benötigt für die CO-Messung größere Luftvolumina. G. Malorny (s. Lit. 99) gewann durch Rückatmung in einem Dräger-Atembeutel (Inhalt 2,3 l) sog. Pendelluft, die dann nach CO₂- und Wasserdampf-Absorption durch den Ultrarot-Gasanalysator UNCR 2 der Firma Maihak geschickt wurde. Wegen der Konstanz des Nullpunktes besitzt der UNCR 2 gegenüber dem URAS gewisse Vorteile. Auf einer geeichten Skala läßt sich die CO-Konzentration in ppm direkt ablesen.

Untersuchungen über die Wirkungen niedriger Kohlenmonoxidkonzentrationen

In Zusammenarbeit mit der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft werden seit 12 Jahren im Rahmen eines Schwerpunktprogrammes der Deutschen Forschungsgemeinschaft "Tierexperimentelle Untersuchungen über die Wirkungen niedriger Kohlenoxidkonzentrationen auf die physische Leistungsfähigkeit und psychische Verhaltensweise unter besonderer Berücksichtigung der morphologischen Veränderungen im Gehirn und anderen Geweben" durchgeführt. Zu Beginn des Forschungsvorhabens wurden drei Arbeitskreise gebildet, die in enger Fühlungnahme das jeweilige experimentelle Vorgehen aufeinander abstimmen, wie z.B. im Hinblick auf Tierauswahl, auf Dauer und Höhe der CO-Exposition, auf die möglichst an den gleichen Tiergruppen anzuwendenden Prüfungsmethoden usw.

1. Der Pharmakologisch-toxikologische Arbeitskreis (Leitung: Prof. Dr. G. Malorny) befaßt sich mit methodischen Fragen zur Prüfung der Leistungsmin- derung durch CO (Ermüdbarkeit des Skelettmuskels, Beeinträchtigung koordinierter Muskelleistungen, Nachweis von Kohlenoxid im Gewebe) und mit Fragen des psychischen Verhaltens

(bedingte und nichtbedingte Fluchtreaktionen bei Tieren, psychologische Testuntersuchungen an freiwilligen Versuchspersonen).

2. Der neurologisch-biochemische Arbeitskreis (Leitung: Prof. Dr. Bauer) bestimmte in mehreren Versuchsserien akut und subakut CO-vergifteter Ratten die Eiweißfraktionen im Serum, die Thymoltrübungsreaktion, die Cholinesterasen und die elektrophoretische Auftrennung der Gehirnproteine, weiterhin etwaige Leberveränderungen mit histologischer bzw. histochemischer Technik (zum Teil in Verbindung mit dem neuropathologischen Arbeitskreis).
3. Der neuropathologische Arbeitskreis (Leitung: Prof. Dr. Colmant) untersuchte die Hirnveränderungen nach chronisch-intermittierender CO-Einwirkung und ermittelte in mehreren Versuchsreihen die Grenzkonzentration, bei der unter Kohlenmonoxid-Beatmung noch morphologisch erkennbare Hirnveränderungen eintreten. Es wurden Untersuchungen über mögliche Schädigungen der Bluthirnschranke unter Verwendung enzym-histochemischer Methoden durchgeführt. Zur Erfassung von Beeinträchtigungen zentralnervöser Funktionen durch CO wurden umfangreiche elektroencephalographische Studien vorgenommen, desgleichen Untersuchungen über die Beeinflussung des Schlaf-Wach-Rhythmus der Ratte.

Pharmakologische Untersuchungen über die Wirkungen des Kohlenmonoxids

Die alte (klassische) Streitfrage, ob Kohlenmonoxid ausschließlich über eine Blockade des Hämoglobins erstickend wirkt, oder ob es auch spezifische Angriffspunkte im Organismus besitzt, ist dahingehend entschieden, daß auch bei niedrigen COHb-Werten - um etwa 10 % COHb - Minderungen der physischen und psychischen Leistungsfähigkeit beobachtet werden. Bei der akuten schweren CO-Vergiftung werden die spezifischen Wirkungen des Kohlenmonoxids durch die ausgebreitete Anoxie verdeckt. Als die Arbeitsgruppe "Kohlenmonoxid-Wirkung" im Jahre 1959 gegründet wurde, bestand wenig Aussicht, daß es jemals gelingen würde, eindeutige patho-physiologische CO-Effekte im Bereich

sehr niedriger CO-Konzentrationen aufzuspüren. Die Maximale Arbeitsplatz-Konzentration (MAK), die damals 100 ppm CO für den 8-Studentag betrug, erschien fast allen Gewerbehygienikern und Toxikologen als sichere Unschädlichkeitsgrenze. Es schien festzustehen, daß die Gesamtoxizität des Kohlenmonoxids im wesentlichen auf die Blockade des Hämoglobins zurückzuführen sei.

Gewebshypoxie durch Kohlenmonoxid

Die CO-Konzentration bei geringen COHb-Werten (10 %) ist nicht auf Grund der Bildung von COHb-Werten gefährlich, sondern zusätzlich treten Minderungen der physischen und psychischen Leistungsfähigkeit auf (Gewebshypoxie). Der Einfluß des Kohlenmonoxids auf den oxidativen Zellen- und Gewebestoffwechsel führt zum O₂-Mangel und damit zur Anoxie. Diese ist Ursache für die Bildung einer Hypokapnie (verminderter Kohlensäuregehalt durch arterielles Blut infolge einer Azidose). Zwischen der Hypoxie bei reinem O₂-Mangel und bei der CO-Vergiftung bestehen bemerkenswerte Unterschiede. Der Grad der Hypoxie ist zwar am Ende der Exposition in beiden Fällen etwa gleich groß, aber im Stickstoff-Luft-Gemisch kehrt der Sauerstoffpartialdruck pO₂ bereits 3 Stunden nach Beendigung des O₂-Mangelzustandes wieder zur Norm zurück, während bei der CO-Vergiftung nach 10 Stunden der Ausgangswert für pO₂ noch nicht wieder erreicht ist. Die Ursache ist darin zu sehen, daß infolge der Hypokapnie der pH-Wert des Blutes in den alkalischen Bereich verschoben und hier nicht nur das Bindungsvermögen des Hämoglobins für Sauerstoff, sondern auch für Kohlenmonoxid erhöht wird.

Nachweis von CO im Gewebe

Die Bindung von CO an Rezeptoren im Gewebe (in vivo Versuche) ist zum ersten Mal von G. Malorny (1968-1969) untersucht worden. Der Nachweis wurde mit Hilfe eines Ultrarot-Gasanalytators durchgeführt.

Bildung des CO-Diffusionsgleichgewichts Blut-Gewebsgase

Je niedriger die CO-Affinität zum Hb ist, desto höher ist der CO-Partialdruck im

Gewebe, d.h. CO kann neben Hb auch andere Hämproteine wie Myoglobin oder Fermente wie Cytochrom a_3 bzw. Cytochrom P-450 (wichtig für Stoffwechsel und Energiegewinnung) blockieren. Nach Coburn (1970) liegt der CO-Anteil, der nicht an das Blut gebunden ist, relativ hoch (10-15%). Es ist bekannt, daß das Myoglobin der wichtigste Sauerstoffspeicher für die Mitochondrien, in denen sich die Oxydationen vollziehen darstellt. Somit blockiert das CO über das Myoglobin den O_2 -Stoffwechsel. Pharmakologische Untersuchungen über den Einfluß des CO auf den Organismus der Tiere zeigen folgende Symptome:

- a) Muskuläre Ermüdbarkeit.
- b) Physische Leistungsminderung (Schwimmversuche der Tiere).

- c) Beeinflussung der freiwilligen Arbeitsleistung eines Goldhamsters (Wühltest).
- d) Prüfung der bedingten und nicht bedingten Fluchtreaktionen einer Ratte.
- e) Untersuchung der Blut- und Hirnproteine bei CO-Vergiftungen (8 Std. 450 ppm CO) ergab eine Vermehrung der d_2 -Globuline (erhöhte Stresssituation). Bei einer Einwirkung von 65 Std. (250 ppm CO) ist keine d_2 -Globulinvermehrung mehr zu finden, dafür zeigte sich aber eine Zunahme der δ -Globuline sowie eine Abnahme der Albumine.
- f) Untersuchung der Reflexfähigkeit des Rückenmuskels bei Katzen.

Aus allen Versuchen schließen die Autoren auf folgende MIK-Werte:

24 Std. = 8 ppm CO und 1 Std. = 40 ppm CO (1,4 % COHb).

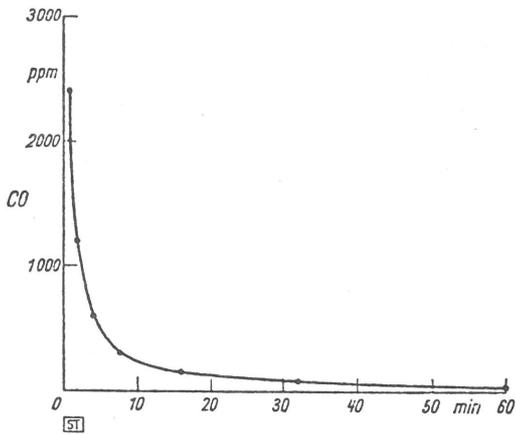


Bild 1a
Konzentration-Zeit-Beziehung
 $W = c \cdot t$ für 40 ppm CO bei einer
Expositionszeit von einer Stunde

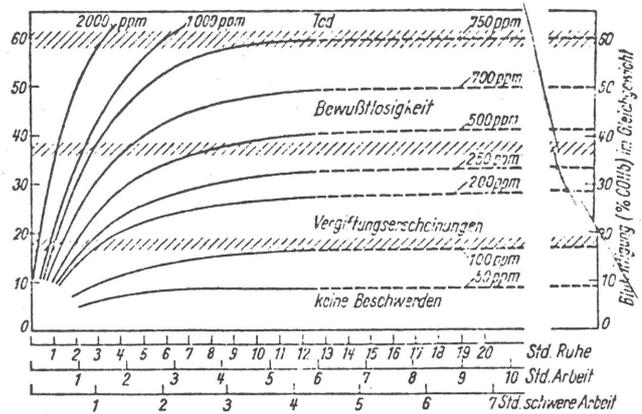


Bild 2
Darstellung der pathophysiologischen
Grenzbereiche der CO-Intoxikation
(nach Großkopf 1959)

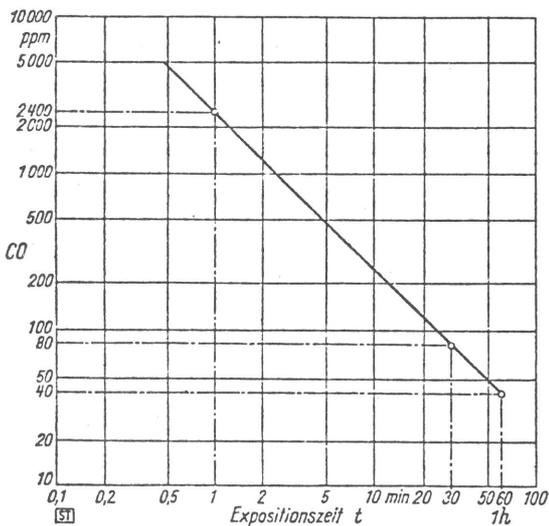


Bild 1b
Beziehung aus Bild 1a, doppelt-
logarithmisch aufgetragen

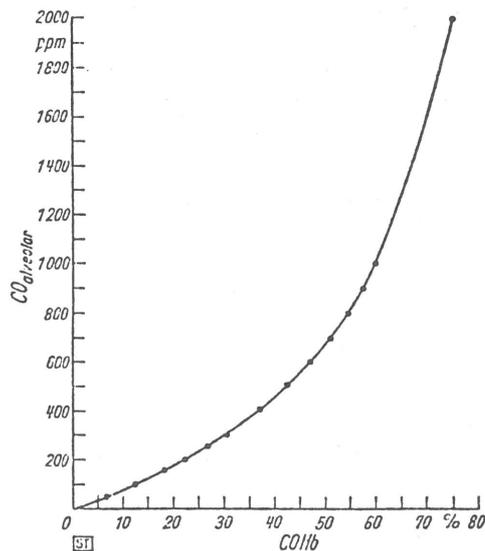


Bild 3
Beziehung zwischen % COHb und ppm CO
in der Alveolarluft

4.7. Die "acute" Inhalationstoxizität von CO bei brennendem Holz

An zwei verschiedenen Sperrholzprodukten wird von J.A.G. Edginton und R.D. Lynch (s.Lit.102) die acute Inhalationstoxizität, hervorgerufen durch Einatmen von CO, bei Ratten bzw. bei Guineaschweinen gemessen. Es ergeben sich signifikante wenn auch nur wenig unterschiedliche Versuchsergebnisse.

Die geringfügig unterschiedliche Toxizität kann durch unterschiedliche Pyrolyseprodukte bzw. unterschiedliches Atmungsvolumen-Zeit-Verhältnis hervorgerufen werden. Die Inhalationstoxizität wird durch die LC_{t50} -Werte für eine Versuchsdauer von 1/2 Stunde bei Ratten bzw. Guineaschweinen gemessen. Die Autoren vergleichen Birkenperrholz mit schwer entflammbarem Birkenperrholz Klasse C₁ (behandelt mit $(NH_4)_3PO_4$).

Alle Versuche wurden in einer 10m³ großen Test-Kammer (BSI Fire Propagation Test Box) durchgeführt. Als Testgas wurde CO verwendet. Die Probenmaße betragen 228 cm x 228 cm x 12 cm. Die CO- sowie CO₂-Konzentrationen wurden mit Hilfe von IR-Gasanalytoren, das O₂ durch paramagnetische Messung und die Smoke-Entwicklung durch Gewichtszunahme von Onto-Filtern bestimmt. Die Ofen- bzw. Kammertemperaturen wurden mit Hilfe von Thermo-Elementen gemessen. Um die Meßfehler gering zu halten, benutzte J.A.G. Edginton folgende Versuchsbedingungen:

- 1) Geringe Ventilation.
- 2) Hoher konstanter Eingangsstrom.
- 3) 60 Min. Brennphase
- 4) Kalibrierung mit Asbestmaterial gleichen Ausmaßes (durch Kennkurve gesichert).
- 5) Abkühlen der Apparatur nach jedem Test auf Zimmertemperatur (Reinigung der Thermo-Elemente nach jedem Test).

Für die Versuche verwendete J.A.G. Edginton männliche Ratten und Guineaschweine (20 Tiere jeder Art). 5 überlebende Tiere wurden am Ende des Versuches getötet und ihr COHb-Wert spektrophotometrisch untersucht. CO-Kalibrierung erfolgt durch Einleiten von CO-Gas in reines Blut und Bestimmen des COHb-Wertes.

Versuchsdurchführung

- 1) 1 Std. Pyrolyse des Sperrholzes (21 % O₂-Einleitung).
- 2) Tiere wurden 30 Min. dem Brandgas ausgesetzt.
- 3) Lüftung der Kammer und Entfernung der Tiere (Feststellung des Probenverlustes).

Es wurden 5 Gruppen von Tierexperimenten durchgeführt:

- 2 Versuchsreihen nur mit CO,
- 1 Versuchsreihe mit CO und CO₂,
- 1 Versuchsreihe mit dem brennenden Sperrholz
- 1 Versuchsreihe mit dem brennenden Sperrholz (Flammenschutzmittel-Zusatz).

Unter den Versuchsbedingungen starben nach kurzer Zeit nur die Ratten, während die Guineaschweine überlebten. Der Tod der Ratten wurde von unkontrollierten Bewegungen mit anschließender Bewußtlosigkeit begleitet. Die bewußtlosen Ratten erwachten nach 1 Stunde und reagierten nach 24 Stunden wieder normal. Die LC_{t50} -Werte werden in 5 Serien - siehe Tabelle 1 - zusammengefaßt. Die ausführlichen Testergebnisse sind aus der Tabelle 2 a)-e) ersichtlich.

Versuchsergebnisse

- 1) Die Versuche zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen reinem CO sowie CO/CO₂-Experiment.
- 2) Signifikante Versuchsunterschiede zeigen sich bei dem reinen CO-Versuch und dem CO-Experiment mit schwer entflammbarem Sperrholz sowie reinem CO-Experiment mit dem Standard-Sperrholz-Experiment.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß die Toxizität von Sperrholz-Materialien mit und ohne Imprägnierung größer ist, als die des reinen CO (ca. 13 %).

COHb-Ergebnisse

Der niedrigste COHb-Wert, der den Tod der Tiere hervorruft, beträgt 86 %, der höchste, der die Überlebenschance läßt, beträgt 69 % - bei 75 % COHb starben 50 % der Ratten. Die Versuchsergebnisse zeigen, daß neben dem CO toxische Nebenprodukte, wie Aldehyde entstehen müssen.

Tabelle 1

Experiment	L Ct ₅₀ (mg min/m ³)	95% Limits	Slope (b)	S.E. (b)
1. CO alone (Series 1)	178,900	149,800-215,600	12.4	3.9
2. CO alone (Series 2)	157,700	122,500-179,600	5.4	1.6
3. CO/CO ₂ mixture	173,000	156,600-191,000	9.4	2.2
4. Standard Plywood	145,100	128,500-158,800	11.1	3.1
5. Flame retardant treated plywood	141,500	125,700-161,400	7.4	1.9

Tabelle 2 a

INDIVIDUAL EXPOSURE RESULTS
Results using pure CO only
Series 1

Run 1.	Rat body wts	190 ± 14 grams	
	Average conc CO	0.616%	} for 30 min
	or	7.18 mgm/l	
		215,400 Ct units	
	Mortality	20/20	
Run 2.	Rat body wts	180 ± 23.5 grams	
	Average conc CO	0.488%	} for 35 min
	or	5.69 mgm/l	
		198,980 Ct units	
	Mortality	14/19	
Run 3.	Rat body wts	177.5 ± 22 grams	
	Average conc CO	0.43%	} for 35 min
	or	5.10 mgm/l	
		178,500	
	Mortality	5/20	
Run 4.	Rat body wts	173 ± 24 grams	
	Average conc CO	0.415%	} for 37 min
	or	4.83 mgm/l	
		169,050	
	Mortality	7/20	
Run 5.	Rat body wts	167.5 ± 15.5 grams	
	Average conc CO	0.375%	} for 37 min
	or	4.37 mgm/l	
		161,640 Ct units	
	Mortality	5/20	
Run 6.	Rat body wts	220 ± 26.5 grams	
	Average conc CO	0.287%	} for 37 min
	or	3.34	
		169,050 Ct units	
	Mortality	7/20	
Run 7.	Rat body wts	182.5 ± 14.5 grams	
	Average conc CO	0.175%	} for 39 min
	or.	2.04 mgm/l	
		79,510 Ct units	
	Mortality	0/20	

Tabelle 2 b
 Results using pure CO only
 Series 2

Run 1.	Rat weights	197.5 ± 8 grams	
	Average conc CO	0.70%	} for 30 min
	or	8.16 mgm/l	
		244,650 Ct units	
	Mortality	14/15	
Run 2.	Rat weights	197 ± 7 grams	
	Average conc CO	0.62%	} for 30 min
	or	7.22	
		216,690	
	Mortality	9/15	
Run 3.	Rat weights	202.5 ± 9 grams	
	Average conc CO	0.56%	} for 30 min
	or	6.52 mgm/l	
		195,720 Ct units	
	Mortality	11/15	
Run 4.	Rat weights	201.5 ± 12.5 grams	
	Average conc CO	0.46%	} for 30 min
	or	5.36 mgm/l	
		160,770 Ct units	
	Mortality	9/15	
Run 5.	Rat weights	194.5 ± 8 grams	
	Average conc CO	0.36%	} for 30 min
	or	4.19 mgm/l	
		125,820 Ct units	
	Mortality	4/15	

Tabelle 2 c
 Results using a mixture of
 CO and CO₂

Run 1.	Rat weights	206 ± 6.5 grams	
	Average conc CO	0.68%	} for 30 min
	or	7.92 mgm/l	
	Average conc CO ₂	1.2%	} for 30 min
	or	22.0 mgm/l	
	Ct w.r. to CO	237,600 Ct units	
	" " " CO ₂	660,000 Ct units	
	Mortality	14/15	
Run 2.	Rat weights	185 ± 14 grams	
	Average conc CO	0.56%	} for 30 min
	or	6.49 mgm/l	
	Average conc CO ₂	0.89%	} for 30 min
	or	16.1 mgm/l	
	Ct w.r. to CO	194,700 Ct units	
	" " " CO ₂	483,000	
	Mortality	9/15	

Tabelle 2 d

Results from standard plywood

Run 1.	Guinea pig wts	339 ± 18.5 grams
	Rat wts	213 ± 10.5 "
	Average CO conc	0.502
	or	5.85 mgm/l
		} for 30 mins
	Average smoke conc	0.76 mgm/l
	Original wt of plywood	838 grams
	" " residue	43 "
	CO Ct	175,450
	Mortality Guinea pigs	0/15
	Rats	13/15

% carboxyhaemoglobin in each of sacrificed animals

Rats	100%	all dead on withdrawal
	100%	" " "
	100%	" " "
	100%	" " "
	100%	" " "
G.Ps	52%	all survivors
	59%	" "
	49%	" "
	54%	" "
	52%	" "

Run 2.	Guinea pig wts	310.5 ± 21 grams
	Rats wts	224 ± 11 grams
	Average CO conc	455%
	or	5.30 mgm/l
		} for 30 min
	Average smoke conc	0.536 mgm/l
	Original wt of plywood	836 grams
	" " residue	32 grams
	CO Ct	159,000 Ct units
	Mortality Rats	9/15
	Guinea Pigs	0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	100%	dead on withdrawal
	92%	" " "
	100%	" " "
	100%	" " "
	21%	survivor
G.Ps	57%	survivor
	47%	"
	44%	"
	37%	"
	41%	"

Run 3.	Guinea pig wts	314.5 ± 15 grams
	Rat wts	218.5 ± 10.5 grams
	Average CO conc	0.344%
	or	4.01 mgm/l
		} for 30 min
	Original wt of plywood	855 grams
	wt of residue	41 grams
	CO Ct	120,230 Ct units

Fortsetzung von Tabelle 2 d

Mortality Rats 3/15
Guinea Pigs 0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	45%	all survivors
	52%	" "
	69%	" "
	48%	" "
	57%	" "
G.Ps	39%	" "
	37%	" "
	40%	" "
	40%	" "
	43%	" "

Tabelle 2 e

Results from flame retardant treated plywood

Run 1.

Guinea pig wts	274 ± 25.5 grams
Rat wts	197 ± 15 grams
Average CO conc	0.536%
or	6.24 mgm/l
	} for 30 min
Average smoke conc	1.17 mgm/l
Wt of wood	895 grams
" " residue	371 grams
CO Ct	187,200 Ct units
Mortality Rats	12/15
Guinea Pigs	0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	97%	all dead
	88%	" "
	88%	" "
	100%	" "
	88%	" "
G.Ps	38%	all survivors
	46%	" "
	48%	" "
	40%	" "
	54%	" "

Run 2.

Guinea pig wts	290.5 ± 17.5 grams
Rat wts	197 ± 18 grams
Average CO conc	0.42%
or	4.96 mgm/l
	} for 30 min
Average smoke conc	0.817 mgm/l
Wt of wood	912 grams
" " residue	391 grams
CO Ct	148,800 Ct units
Mortality Rats	8/15
Guinea Pigs	0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	93%	all dead
	93%	" "
	90%	" "
	45%	survivors
	44%	"
G.Ps	28%	all survivors
	39%	" "
	37%	" "
	43%	" "
	34%	" "

Run 3.	Guinea pig wts	213.5 ± 12.5 grams
	Rat wts	365 ± 32.5 grams
	Average CO conc	0.369%
	or	4.29 mgm/l
		} for 30 min
	Average smoke conc	1.0 mgm/l
	Wt of wood	925 grams
	" " residue	377 grams
	CO Ct	128,700 Ct units
	Mortality Rats	7/15
	Guinea Pigs	0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	86%	all dead
	93%	" "
	90%	" "
	48%	survived
	53%	"
G.Ps	57%	survived
	44%	"
	35%	"
	32%	"
	34%	"

Run 4.	Guinea Pig wts	373.5 ± 33.5 grams
	Rat wts	194 ± 10.5 grams
	Average smoke conc	0.27%
	or	3.15 mgm/l
		} for 30 min
	Average smoke conc	0.76 mgm/l
	Wt of wood	912 grams
	" " residue	320 grams
	CO Ct	94,500 Ct units
	Mortality Rats	1/15
	Guinea Pigs	0/15

Carboxyhaemoglobin results

% CO Hb

Rats	48%	all survivors
	57%	" "
	47%	" "
	41%	" "
	44%	" "
G.Ps	34%	all survivors
	66%	" "
	37%	" "
	35%	" "
	40%	" "

4.8. Gesundheitsgefahren bei der Herstellung, Verarbeitung und thermischen Zersetzung von Kunststoffen

H. Oettel (s.Lit.103) gibt einen historischen Überblick über die Entwicklung von Kunststoffen - siehe Bild 1. Die Frage der Gesundheitsgefährdung durch Kunststoffe und ihre Bausteine ist bereits 1956 auf der Tagung der Pharmakologischen Gesellschaft in Freiburg erörtert worden (s.Lit.104) Kunststoffe selbst sind annähernd inert, nur beim Herstellen und Verarbeiten (Appreturen, Avivagen können toxische Reaktionen hervorrufen) können durch Monomere, Lösungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren sowie Acceleratoren Schäden auftreten (siehe Tabellen 1-4 und Bild 2). Völlig auspolymerisierte Kunststoffe werden durch ihre Makromolekularstruktur weder von der Hand noch von der Schleimhaut resorbiert. Mit 10 % PS-Pulver angereichertes Futter wurde mehr als zwei Jahre lang an Ratten verfüttert, ohne daß klinisch-chemisch sowie pathologisch-histologisch nachweisbare Schädigungen auftraten. Etwas gefährlicher als Weichmacher, können verwendete Lösungsmittel sein (Benzol schädigt die Leukocyten bzw. Erythrozyten und kann in seltenen Fällen zu Leukopenie, Anämie sowie zur Leukozytose bzw. Leukämie führen). Die Toxizität des Benzols beruht auf die Gefährlichkeit seiner Abbauprodukte im Körper (siehe Bilder 3-5). Um die Gefährlichkeit von Reaktionslacken beurteilen zu können, stellte W. Brocker

(s.Lit.105) eine Beziehung für den Mindestluftwechsel am Arbeitsplatz auf:

$$L_w = \frac{M\% \cdot \text{Tox} \cdot 10000}{t \cdot K \cdot V}$$

L_w = Mindestluftwechsel/Std.
 M = Lackmenge
 t = Verarbeitungszeit in Stunden
 $\% \text{ Tox}$ = toxische verdunstbare Bestandteile in %
 K = Konstante (MAK-Wert)
 V = Raumgröße in m^3 (Raumhöhe über 3 m bleibt unberücksichtigt)

Tabellen 5 und 6 geben die akute Inhalationstoxizität der Verschmelzungsprodukte von

Natur- und Kunststoffen (Temp. 300°C) Expositionszeit 1.30 Min. für je 12 Ratten wieder. Die Tierversuche wurden von H.T.H. Hofmann und H. Meinecke in der BASF durchgeführt.

Tabelle 1
Stabilisatoren und Acceleratoren

Metallsalze	
Natrium	-carbonat, -citrat, -silikat, -phosphat, -lactat
Kalium	-citrat
Ammonium	-citrat
Calcium	-carbonat, -mono-, -di-, -triphosphat, -acetat, -äthylacetoacetat-acetat, -glycerophosphat
Magnesium	-mono-, -di-, -triphosphat, -glycerophosphat
blei	-carbonat, -sulfat, -salicylat, -silikat
Metallsalze von Fettsäuren	
Calcium	-rizinoleat, -stearat, -oleat
Magnesium	-stearat
Aluminium	-mono-stearat, -äthylcapronat
Zinn	-stearat, -dibutylaurat-maleat, -dilaurat-dibutyrat, -diacetat-dibutyrat
Zink	-stearat
Barium	-2-äthylhexylat, -rizinoleat
Strontium	-laurat
Cadmium	-naphthenat
blei	-stearat

Tabelle 2
Analyse von 17 Patienten mit positiven Testreaktionen gegen Gummiacceleratoren (Schultheiß (77))

Gummiacceleratoren	Zahl der Patienten
1. Dimethyldithiocarbaminsaures Zink	—
2. Di-o-tolylbiguanidin	—
3. Diphenylguanidin	6
4. Mercaptobenzoyldisulfid	9
5. Mercaptobenzothiazol	11
6. Mercaptobenzothiazol-Zinksalz	8
7. N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfonamid	12
8. Tetramethylthiuramdisulfid	2
9. Tetramethylthiurammonosulfid	2
A-Salbe (Kombination von 1-9)	17

Tabelle 3
Reizwirkung von Styrol-Dämpfen auf die menschliche Schleimhaut (98)

Wirkung von Styrol-Dämpfen auf den Menschen	
ppm Styrol	Wirkung
800	Sofortige Reizung der Augen und des Halses; metallischer Geschmack; Benommenheit, Schläfrigkeit, Schwäche
600	Starker Geruch; Augen- und Nasenschleimhaut-Reizung
400-200	Unerträglicher Geruch
100	Starker, aber noch erträglicher Geruch
60	Geruch wahrnehmbar; keine Schleimhautreizung
10	Geruch nicht wahrnehmbar

Tabelle 4

MAK Werte von einigen bei der Epoxyharz- bzw. Polyurethan-Lack-Herstellung benutzten Monomeren. In der Liste findet sich außerdem der im Laufe der Jahre abgewandelte MAK Wert von Teflon-Zersetzungsprodukten, für die jetzt gar kein Wert mehr angegeben wird

„Toxische Monomere“		MAK-Werte	
		cm ³ /m ³	mg/m ³
Epichlorhydrin	Cl-CH ₂ -CH-CH ₂ -O	5	18
Diglycidyläther	O = (CH ₂ -CH-CH ₂ -O) ₂	10	55
Allylglycidyläther	Allyl-OCH ₂ -CH-CH ₂ -O	10	45
n-Butylglycidyläther	Butyl-OCH ₂ -CH-CH ₂ -O	50	270
2,4-Toluylendiisocyanat	OCN-T-NCO	0,02	0,14
2,6-Toluylendiisocyanat		0,02	0,14
Teflon-Zersetzungsprodukte (als F berechnet)	(CF ₂ = CF ₂) _n	(0,005) 1960	0,05 1961

Tabelle 5

Vergleich der Toxizität von Verschwelungsprodukten zwischen 300° und 600° C aus Natur- und Kunststoffen. Die schraffierten Fächer zeigen an, daß bei der gewählten Verschwelungstemperatur die Produkte anfangen zu glimmen, wodurch besonders viel Kohlenoxyd entstand. Der Exitus der Ratten erfolgte fast ausnahmslos durch Kohlenoxydvergiftung. Organische einweißhaltige Produkte wie Schafwolle oder Filz wirken auch durch andere Verschwelungsprodukte, darunter Blausäure, tödlich (Versuche mit Hofmann und Meinecke BASF)

Inhalation der Verschwelungsprodukte von Natur- und Kunststoffen
Expositionszeit 1 x 30', je 12 Ratten

Verschwelung bei	300 °C		400 °C		500 °C		600 °C	
	CO-Hb	Exitus	CO-Hb	Exitus	CO-Hb	Exitus	CO-Hb	Exitus
Material je 5 g								
Styropor P	< 15 %	0	< 15 %	0	< 15 %	0	80 %	+ 11
Styropor F	< 15 %	0	< 15 %	0	19 %	0	81 %	+ 12
					75 %	+ 12		
Expandierter Isolierkork	17 %	0	59 %	+ 1	86 %	+ 12	87 %	+ 12
Gummi	< 15 %	0	78 %	+ 12	75 %	+ 12	72 %	+ 12
Schafwolle	< 15 %	+ 2	19 %	+ 12	27 %	+ 12	31 %	+ 12
Kiefernholz	32 %	+ 3	86 %	+ 12	85 %	+ 12	85 %	+ 12
Filz	23 %	+ 6	27 %	+ 12	28 %	+ 12	38 %	+ 12
Leder	67 %	+ 12	69 %	+ 12	63 %	+ 12	54 %	+ 12

Tabelle 6

Akute Inhalationstoxizität der Verschwelungsprodukte von Natur- und Kunststoffen für Ratten bei mengengleichem Ausgangsprodukt und einer Verschwelungstemperatur von 300 °C. Gefährlich ist vor allen Dingen das sich bildende Kohlenoxyd. Konzentrationen unter 15 % CO Hb konnten mit der angewandten Methode (Fretwurst-Meinecke) nicht bestimmt werden. Sie sind aber toxikologisch uninteressant. Lediglich bei Polyvinylchlorid sterben die Tiere nicht an einer Kohlenoxydvergiftung, sondern an stärkster Entzündung der Atemwege durch die bei der Zersetzung von PVC gebildeten Salzsäurenebel (Versuche mit Hofmann und Meinecke BASF)

Akute Inhalationstoxizität der Verschwelungsprodukte verschiedener Stoffe

Temperatur 300 °C, Expositionszeit 1 x 30 Min.
je 12 Ratten

Stoff je 5 g	CO im Rauch (Drägerrohr)	CO-Hb %	+ Exitus
Leder	4000 ppm	67	+ 12
Filz	1200	23	+ 6
Holz	1000	32	+ 3
Schafwolle	500	< 15	+ 2
Gummi	25	< 15	0
Polyäthylen	200 ppm	< 15	0
Polypropylen	200	< 15	0
Polystyrol	25	< 15	0
Styropor P	25	< 15	0
Styropor F	20	< 15	0
Polyvinylchlorid	10	< 15	+ 10

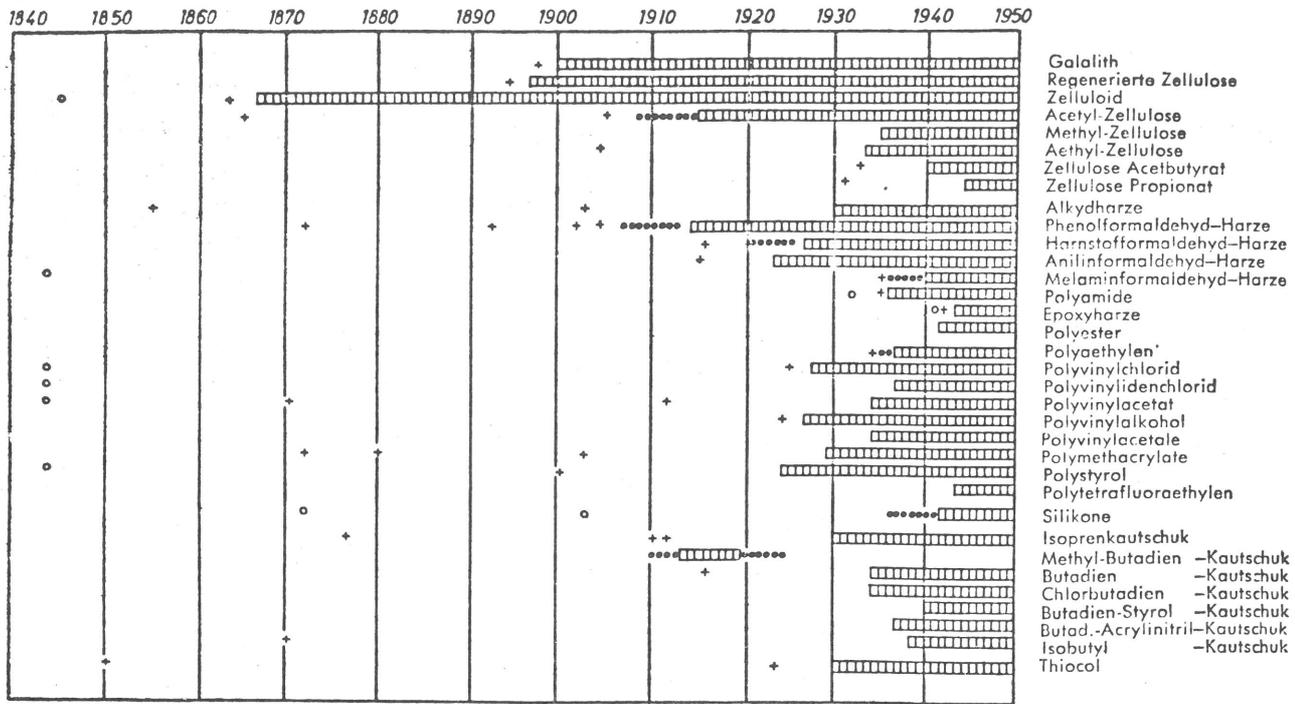


Bild 1: Entwicklungsschema der Kunststoffe [95]. ○ = Darstellung der Rohprodukte bzw. der Monomeren [96]; +=Laboratoriumsmäßige Entwicklung; = Technische Herstellung

Bild 1

»Toxische Monomere«

		MAK-Werte cm ³ /m ³ mg/m ³	
Cyanwasserstoff	HCN	10	11
Acrylnitril	CH ₂ =CH-CN	20	45
Methylacrylat	CH ₂ =CH-OCO-CH ₃	10	35
Äthylacrylat	CH ₂ =CH-OCO-C ₂ H ₅	25	100
1,3-Butadien	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	1000	2200
Chloropren	CH ₂ =CCl-CH=CH ₂	25	90
Vinylchlorid	CH ₂ =CH . Cl	500	1300
Styrol	C ₆ H ₅ -CH=CH ₂	100	420
Phenol	C ₆ H ₅ OH	5	19
Formaldehyd	HCHO	5	6

MAK-Werte einiger Bausteine von Kunststoffen. Die niedrigen MAK-Werte von Formaldehyd, Styrol und den Acrylsäureestern sind durch ihren starken Schleimhautreiz bedingt.

Bild 2

Toluol-Stoffwechsel im Organismus und Ausscheidung

Lungen 18% (Toluol)
Nieren 80% (Benzoessäure*)

*) gepaart an Aminoessigsäure als Hippursäure

Toluolausscheidung und -oxydation beim Kaninchen nach oraler Gabe von Toluol (nach Knoop und Gehrke, 1925)

Bild 4

Benzol-Stoffwechsel im Organismus und Ausscheidung

Lungen (=44,5%) 1,5% Kohlendioxyd
43 % Benzol
Nieren (=40 %) -OH Phenol*)
 -OH -OH Resorcin
 -OH -OH Hydrochinon
 -OH -OH Hydroxyhydrochinon

HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH (Muconsäure)

*) z. T. als Schwefelsäureester im Harn („Organisches Sulfat“)

Benzoelausscheidung und -oxydation beim Kaninchen nach oraler Gabe von Benzol (nach Williams, 1947)

Bild 3

Styrol-Stoffwechsel im Organismus und Ausscheidung

Lungen 2% -CH=CH₂ (Styrol)
Nieren 40% -COOH (Benzoessäure*)
Nieren 6% -C(OH)(H)-CH₂-OH (Phenylglykol)**)
Nieren 3% -C(OH)(H)-COOH (Mandelsäure)

*) gepaart an Aminoessigsäure als Hippursäure

***) gepaart an Glukuronsäure als Glukuronid

Styrolausscheidung und -oxydation beim Kaninchen nach oraler Gabe von Styrol (nach El Masri, 1959)

Bild 5

4.9. Medizinische Beurteilung von Brandgasen

1965/66 wurden im Rahmen eines Forschungsvorhabens Untersuchungen zur Entwicklung eines Prüfverfahrens für die Beurteilung der Toxizität von Brandgasen von H. Reploh und H.J. Einbrodt (s.Lit.106) durchgeführt. Diese Arbeiten führten u.a. zur Erstellung eines Normentwurfs DIN 53436 "Prüfung von Kunststoffen: Gerät für die thermische Zersetzung von Kunststoffen unter Luftzufuhr." Für die Durchführung toxikologischer Untersuchungen mit den mittels dieser Apparatur erhaltenen Schwel- bzw. Brandgasen wurde ein Verfahren erarbeitet.

Versuchsdurchführung

Es wurde mit Vergleichskörpertemperaturen von 200°C, 300°C und 350°C gearbeitet. Die Beimischung von Sekundärluft betrug 300 l/h. Die Versuchsdauer betrug jeweils 1 Stunde.

Auswertung der Tierversuche

Neben der histologischen Untersuchung der Lungen wurde bei allen Versuchstieren eine COHb-Bestimmung vorgenommen sowie das Tierverhalten während der Versuchszeit studiert. Bei einem Teil der Versuche wurde darüber hinaus ein Blutbild des peripheren Blutes angefertigt und mit den üblichen Methoden ausgewertet. H. Reploh und H.J. Einbrodt analysierten die Reaktionsgase mit Draeger-röhrchen (sehr ungenaue Meßmethode).

Versuchsmaterialien

Es wird über die thermischen Zerfallsprodukte folgender Materialien berichtet:

- 1) Dekorativer Schichtpreßstoff, schwer entflammbar.
- 2) Polystyrol.
- 3) Polyacrylnitril-Gewebe.
- 4) Polyester-Gewebe (dreilagig eingesetzt).
- 5) Wolle (Reinwoll-Gewebe, gefärbt).

Auswertung der Versuchsergebnisse

Im Rahmen des Forschungsauftrages wurden 7 Werkstoffe, darunter 4 Kunststoffe, ein Feuerschutzmittel, Fichtenholz und Wolle in der beschriebenen Weise geprüft. Die Reizwirkung und Toxizität der entstehenden Ver-

schmelungsprodukte wurden tierexperimentell mit chemischen, histologischen, funktionellen und hämatologischen Methoden untersucht.

Die chemische Methodik erfaßt vor allem die CO-, CO₂- und O₂-Konzentrationen in der Schwelkammer, daneben aber auch andere, eventuell toxisch wirkende Gase, vor allem Ammoniak und Blausäure. Gleichzeitig wurde CO-Hämoglobin bei den Versuchstieren nach der Methode von Fretwurst und Meinecke bestimmt. Die histologische Methodik beschränkte sich auf die Auswertung von Lungen-schnitten. Die funktionelle Methodik erlaubte Aussagen über die Leistungsfähigkeit des Bronchialepithels, die indirekt durch die Lungenretention chemisch reiner Staubpartikel (hier reine SiO₂-Präparate) quantitativ gemessen werden kann. Es ist anzunehmen, daß mit dieser Versuchsanordnung ein Maß der Reizwirkung von Verschmelungsprodukten auf das Bronchialsystem gegeben ist. Die hämatologische Methodik erfaßt die Differentialblutbilder sowie die Erythrozyten- und Leukozytenzahlen.

Bei den oben erwähnten Stoffen ist zusammenfassend über folgende Ergebnisse zu berichten:

1) Dekorativer Schichtpreßstoff, schwer entflammbar

Obwohl bei der Verschmelung dieses Kunststoffes CO-Konzentrationen bis zu 0,3 Vol-% entstehen und die COHb-Werte entsprechend maximal 41 % betragen, sterben die Ratten nach einstündiger Versuchsdauer nicht, was jedoch eventuelle Spätschäden nicht ausschließt. Hierzu sind Langzeitversuche notwendig.

Die histologischen Lungenbilder zeigen folgende Reizerscheinungen: Flimmerepithelschädigung, entzündliche Reaktionen sowie Reiztranssudat und Hämorrhagien. Die funktionelle Methode ergibt eine gegenüber der Lunge verminderte SiO₂-Retention in den Lymphknoten. Als Ursache kommt hierfür entweder eine Lymphwegblockade oder eine gesteigerte Abgabe an das Blut (durch Aktivierung des RES) in Frage. Mit steigender Verschmelungstemperatur nimmt dagegen die Eliminationsbehinderung nicht zu, sondern muß von einer bestimmten Reizschwelle abhängig sein.

Die hämatologische Untersuchung zeigte keine Abweichung von der Norm.

2) Fichtennormholz - DIN 4102

Bei der Holzschwelrauchexposition sterben die Tiere eindeutig an einer akuten CO-Vergiftung bei 300°C (CO-Konzentration = 1,7 Vol-%; COHb = 82,5 %).

Der histologische Lungenbefund ergibt eine hochgradige Hyperämie und ein hämorrhagisches Ödem. Die Lungen- und Lymphknotenretention ist größer bei den zusätzlich bestaubten Tieren, was darauf hindeutet, daß die Elimination nur während der Schwelrauchinhalation gesteigert ist.

Wie beim dekorativen Schichtpreßstoff sind auch hier das rote und weiße Blutbild sowie die Zellmorphologie unauffällig.

3) Feuerschutzmittel (auf Stahlblech)

Die Schwelgase werden von den Versuchstieren in Kurzzeitversuchen gut vertragen. Auch Auswirkungen anderer Schwelprodukte ließen sich nicht nachweisen (CO-Konzentration bis 0,01 Vol-%; COHb bis 7,5%).

Außer einer vermehrten Schleimbildung ist der histologische Lungenbefund unauffällig.

Bei der funktionellen Untersuchung ergibt sich eine geringfügige Erhöhung der Retentionswerte nach Schwelgasexposition gegenüber den Kontrollwerten. Hämatologische Schäden werden nicht verursacht.

Diese Ergebnisse können selbstverständlich nicht verallgemeinert werden, da sich Feuerschutzmittel in ihrer Zusammensetzung stark unterscheiden.

4) Polystyrol

Obwohl bei der Polystyrolverschmelzung nur eine geringe CO-Konzentration (bis 0,02 Vol-%) und ein COHb-Wert bis maximal 13 % auftreten, zeigen die Tiere Benommenheit und schließlich Tremor und Krämpfe, was vermutlich auf die hohe Monostyrolkonzentration (bis 400 ppm) zurückzuführen ist. Nach dem histologischen Lungenbefund treten erst bei 350°C Reiztranssudat und Hämorrhagien auf. Die Gesamttretention steigt mit zunehmender VKT von 102 % auf 154 %. Um die bei der hämatologischen Untersuchung festgestellten Leukozytenschädigungen näher bestimmen zu können, sind weitere Versuche erforderlich.

5) Polyacrylnitril-Gewebe

Da bei Temperaturen von 250°C bis 300°C nur eine CO-Konzentration von 0,02 Vol-% und entsprechend COHb-Werte von 0,1-0,9 Vol% entstehen, sterben alle Tiere bei der Schwelrauchexposition eindeutig an einer NH₃- und HCN-Vergiftung (NH₃ = bis 1000 ppm; HCN bis 320 ppm) einen zentralen Tod. Die histologischen Lungenbilder zeigen Flimmerrepiithelschädigung, vermehrte Schleimbildung sowie ein hämorrhagisches Ödem.

Die funktionelle Methode wird an Tieren aus Parallelversuchen durchgeführt, weil hier keine Tiere überleben. Es ergibt sich eine Retentionsminderung in der Lunge um 35 %, in den Lymphknoten um 16%.

Die Leukozyten- und Erythrozytenwerte liegen zwar außerhalb der Norm, können aber durch physiologische Schwankungen und Plasmaverlust bei Lungenödem erklärt werden.

Der auffällige Abfall des Verhältniswertes von neutrophilen Granulozyten zu Lymphozyten bedarf zur Erklärung weiterer Versuche.

6) Polyester-Gewebe

Bei der thermischen Zersetzung des Polyester-Gewebes tritt eine maximale CO-Konzentration von 0,13 Vol-% auf. Die Versuchstiere sterben nicht. Der Kunststoff ist nur gering toxisch.

Die histologischen Lungenbefunde ergeben eine deutliche Verdickung der Alveolarsepten mit Fibrinauflagerungen, Abschilferung der Alveolarepithelien und zum Teil massenhaften Erythrozytenaustritt. Die funktionellen und hämatologischen Untersuchungen sind noch nicht beendet worden.

7) Wolle

Der Wollschwelrauch erweist sich trotz relativ geringen, sicher subletalen COHb-Gehaltes (52,5 %) bei der VKT von 500°C als stark toxisch. Er muß also toxische Komponenten enthalten, die entweder allein oder im Zusammenwirken mit einer subletalen CO-Konzentration schädigend wirken.

Der histologische Lungenbefund ergibt teils ein hämorrhagisches Lungenödem, teils entzündliche Infiltrationen und Fibrinauflagerungen. Die Auswertung über die Funktionsmessungen des Respirationstraktes und die Untersuchungen des peripheren Blutes liegen noch nicht vor.

Zusammenfassung

Abschließend kann festgestellt werden, daß sich die Verschmelungsapparatur (nach Angaben des Deutschen Normenausschusses) und die Versuchsanordnung bestens bewährt haben.

Die biologischen Testmethoden müssen jedoch noch weiter ausgebaut werden, um die Toxizität von Schwelgasen besser beurteilen zu können.

4.10. Einfluß der Toxizität diverser Kunststoffe auf die Gesundheit des Menschen

PU-Harze werden oft in "prepolymerer" Form vor der endgültigen "Polymer-Form" bearbeitet. Ein typisches PU-Prepolymer wird durch die Kondensation von Glykol mit Diisocyanat in Abwesenheit von Wasser erhalten. Dieses "Prepolymer" enthält in kleinen Mengen TDI. Beim Hinzufügen von Wasser bzw. Katalysatoren findet eine exotherme Reaktion statt und es bildet sich unter CO₂-Entwicklung ein PU-Schaum. Bei diesem Prozeß wird eine geringe Menge an TDI-Monomeren verflüchtigt. Das TDI gilt zwar nicht als extrem toxisch, wirkt aber nach mehreren Stunden als Irritant auf das Respirationszentrum ein (Asthma, Lungenödem). Sein MAK-Wert beträgt 0,1 ppm (siehe Literatur H. Ehrlicher (96)). J.A. Zapp (s.Lit.76) schlägt einen MAK-Wert für TDI von 0,01 ppm vor. Der Autor untersucht in zahlreichen Tierversuchen PE, PVC, Polyacrylnitril-Faser (Orlon), geschäumtes PU sowie Gummi und PTFE (s. Tabellen 1-3).

J.A. Zapp teilt seine Versuche in zwei Gruppen ein:

- 1) Gut ventilierte Brandversuche (freier Luftzutritt).
- 2) Schlecht ventilierte Brandversuche (begrenzter Luftzutritt).

Versuchsergebnisse

- 1) PE:
Es schmilzt bei einer Temperatur von 250°C und verbrennt bei einem Luftüberschuß zu CO₂ und H₂O bei einem Luftunterschluß zu CO und CO₂ (Aldehyde).
- 2) Orlon:
Bei einem O₂-Überschuß zerfällt Orlon unter Bindung von CO₂ und NO_x. Bei einem O₂-Unterschluß ist die CO-Konzentration sehr gering und es entsteht wenig HCN, NH₃ und NO_x. Unter N₂-Atmosphäre liefert Orlon neben HCN, NH₃ auch CH₄.
- 3) PVC:
Beim thermischen Zerfall (größer 200°C) von PVC ergibt sich ein 43 %-iger Gewichtsverlust des Materials, ansonsten die üblichen Pyrolysegase wie: HCl, CO, CO₂, geringe Mengen an COCl₂ sowie chlorierte gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.
- 4) PTFE:
Tabelle 4 zeigt, daß das monomere TFE (LC₅₀-Wert = 40 000 ppm) geringer toxisch als das monomere PE ist. Bei 260°C ist PTFE thermisch stabil (Gewichtsverlust 0,0001% bis 0,0006% in 1 Stunde - siehe Tabelle 5). Erst bei Temperaturen von 450°C entwickeln sich hochtoxische Produkte (s.H.T.H.Hofmann-Literatur 3).

Tabelle 1

Pyrolysis of Elastomeric Foams at 200 C for 6 Hours

Foam	Sample Wt.Gm.	% Wt. Loss	Mortality
Polyurethane A	5.07	5.3	0/4
Polyurethane B	5.03	4.6	0/4
Polyurethane C	5.07	3.6	0/4
Neoprene	5.53	8.1	0/4
Rubber latex	5.03	3.5	0/4
Polyvinylchloride	4.70	43.2	2/4

Tabelle 2

Pyrolysis of Elastomeric Foams at 250 C for 6 Hours

Foam	Sample Wt.Gm.	% Wt. Loss	Mortality
Polyurethane A	6.85	40.8	1/4
Polyurethane B	6.20	20.5	1/4
Polyurethane C	6.72	26.5	0/4
Neoprene	5.67	45.4	1/4
Rubber latex	6.01	16.0	4/4

Tabelle 3

Pyrolysis of Elastomeric Foams at 560 C for 10 Minutes

Foam	Sample Wt.Gm.	% Wt. Loss	Mortality
Polyurethane A	2.00	100	0/2
Polyurethane B	2.00	97.3	0/2
Polyurethane C	2.00	100	0/2
Neoprene	2.00	75.4	0/2
Rubber latex	2.00	93.5	0/2
Polyvinylchloride	2.00	95.7	1/2

Tabelle 4

Acute Toxicity of Tetrafluoroethylene

Structure	Acute Inhalation Toxicity for Rats LC ₅₀ ppm +)
CF ₂ =CF ₂	40.000

+) Data from studies at Haskell Laboratory; 4-hour exposure.

Tabelle 5

Weight Loss and Ventilation Recommendations for Teflon Fabricated Resins Above 450 F

Temperature		Initial Weight Loss, % Hr			Air Recommendations Cu. Ft/Min/Lb Resin		
F	C	Teflon 1,5,7-TFE Resin	Teflon 6,30-TFE Resin	Teflon 100-FEP Resin	Teflon 1,5,7-TFE Resin	Teflon 6,30-TFR Resin	Teflon 100-FEP Resin
450	230	0.00005 to 0.0001	0.0001 to 0.0002	0.0004	0.12	0.50	0.86
500	260	0.0001	0.0006	0.001	0.21	1.3	2.1
550	290	0.0003	0.0015	0.01	0.66	3.5	21
600	320	0.0005	0.0045	0.02	1.2	10	42
650	340	0.0018	0.014	0.08	4.2	33	180
700	370	0.004	0.032	0.3	9	73	650
750	400	0.008	0.08		18	180	
800	425	0.15	0.15		25	325	

4.1.1. Die Entwicklung toxischer Gase bzw. Smoke bei Bränden

Für K. Sumi und Y. Tsuchiya (s.Lit.107) besitzt der bei Bränden freigesetzte Smoke toxische Eigenschaften. Beide Autoren untersuchen die physiologischen Wirkungen diverser toxischer Gase (HCN, CO, NO₂ sowie HCl) - siehe Tabellen 1-4. Die Mengen an freigesetzten toxischen Gasen während der Verbrennung hängen im wesentlichen vom Material sowie dem Verbrennungsvorgang ab (Temperatur, Druck etc.). Einige Verbrennungsprodukte können mit Hilfe der Molekularstruktur der organischen Kunststoffe bestimmt werden. K. Sumi und Y. Tsuchiya geben eine allgemeine Zusammenstellung diverser organisch-chemischer Kunststoffe hinsichtlich ihrer toxischen Verbrennungsprodukte an.

1) Polyethylen:

Beim Verbrennen unter Idealbedingungen liefert PE Wasser und CO₂. Beim unvollständigen Verbrennen dagegen CO und Rußpartikel (Smoke).

2) Polystyrol:

Beim Verbrennen von PS erhielten die Autoren Monostyrol, niedere Kohlenwasserstoffe sowie CO. Die Monostyrolkonzentration ist sehr viel kleiner

als die CO-Konzentration (beide sind gleich toxisch) - siehe Literatur 108.

3) Polyvinylchlorid:

Die Haupt-PVC-Verbrennungsprodukte sind HCl (nicht sehr toxisch, aber sehr korrodierend) sowie CO und COCl₂ (kaum meßbar). Die HCl-Konzentration ist sehr viel größer, als die CO-Konzentration. Neben diesen Verbindungen entstehen diverse ungesättigte Verbindungen (Alkene, Aromaten) sowie chlorierte Verbindungen.

4) Polymethylmethacrylat:

Beim Erhitzen von Polymethylmethacrylat entsteht monomeres Methylmethacrylat, deren Konzentration sehr viel kleiner ist, als die des mitentstehenden CO.

5) Holz, Cellulose:

Beim Verbrennen von Holz und Cellulose erhielten K. Sumi und Y. Tsuchiya Aldehyde und diverse Ketone. Die Aldehyde sind zwar sehr toxisch, aber ihre Konzentration ist weitaus geringer, als die des mitentstehenden CO.

6) Polyacrylnitril:

Polyacrylnitril liefert beim thermischen Zerfall HCN sowie CO.

7) Acrylnitrilbutadienstyrol:

ABS, PU, Nylon sowie Harnstoff-Formaldehyd-Produkte setzen beim thermischen Zerfall HCN in großen toxischen Konzentrationen frei.

Tabelle 1

Physiological Response to Various Concentrations of CO

	Parts of CO per million parts of Air
Threshold limit value. Concentration which can be inhaled for 1 hour without appreciable effect.	50
Concentration causing unpleasant symptoms after 1 hour of exposure.	400 to 500
Dangerous concentration for exposure of 1 hour.	1000 to 1200
Concentrations that are fatal in exposures of less than 1 hour.	1500 to 2000 4000 and above

Tabelle 2

Physiological Response to Various Concentrations of Hydrogen Cyanide

	Parts of HCN per million parts of Air
Threshold limit value. Slight symptoms after several hours of exposure.	10
Maximum amount that can be inhaled for 1 hour without serious disturbance.	20 to 40
Dangerous in 30 minutes to 1 hour. Rapidly fatal.	50 to 60 120 to 150 3000

Tabelle 3

Physiological Response to Various Concentrations of HCl

	Parts of HCl per million parts of Air
Threshold limit value. Maximum concentration allowable for short exposure (1/2 to 1 hour). Dangerous for even short exposure.	5 50 1000 to 2000

Tabelle 4

Physiological Response to Various Concentrations of Nitrogen Dioxide

	Parts of NO ₂ per million parts of Air
Threshold limit value. Least amount causing immediate irritation to the throat.	5
Dangerous for even short exposure. Rapidly fatal for short exposure.	62 117 to 154 240 to 775

4.12. Zur Frage der Toxizität von Kunststoff-Verschmelungsprodukten

Die Toxizität von Kunststoff-Verschmelungsprodukten bildet spezielle Gefahren durch:

- 1) Auftreten hochtoxischer Gase und Dämpfe.
- 2) Besonders starke Rauchentwicklung (Sichtbehinderung).
- 3) Bildung von Reizstoffen für Augen, Haut und Schleimhäute der Luftwege (Panik bei Flucht).

Kunststoffe können in 15 Kunststoff-hauptgruppen unterteilt werden - siehe Literatur 109. Es handelt sich um Polymerisate, Polykondensate und Polyaddukte aus den Elementen C, H, N, O, F und Cl. Um gesicherte Daten über ihre Toxizität zu erhalten, müssen geeignete, reproduzierbare Prüfmethode entwickelt werden.

In einer Verbrennungsapparatur, die von Dr. Schulz (Fa. Höchst) gebaut wurde, werden von H. Reploh (siehe Literatur 109) Kunststoffe (Norm-Fichtenholz, Polyester (glasfaser-verstärkt, selbstlöschend) und PVC-Polyolefin Polyblend) hinsichtlich der Freisetzung toxischer Zersetzungsprodukte im Tierexperiment und durch chemische Analyse geprüft - siehe Tabellen 1-3.

Während über das Brandverhalten von Kunststoffen aus technischer Sicht zahlreiche Arbeiten vorliegen (Zündtemperatur, Entflammbarkeit, Flammenausbreitung, Verformung, Auftreten brennender Tropfen, Wirken von flammwidrigen Zusätzen, Hitzeentwicklung sowie Raubbildung) ist über die Toxizität thermischer Zerfallsprodukte relativ wenig publiziert worden. So untersuchten E.H. Coleman und H. Thomas (s.Lit.110) die Freisetzung von HCl, Cl₂, COCl₂, CO und CO₂ aus chlorierten Kunststoffen (Polymethylmethacrylat, PVC, Vinyl und Vinylidenchlorid) bei Temperaturen von 300-900°C. Die HCl-Konzentration lag ebenso wie die CO-Konzentration oberhalb der Gefahrengrenze. Cl₂ bzw. COCl wurden nur in geringen Mengen gefunden. H. Harris (s.Lit.75) und J. Zapp (s.Lit.76) untersuchten in Tierversuchen Teflon bei Temperaturen über 250°C. Teflon zeigt bei diesen Temperaturen ein dem Metaldampffieber ähnliches Verhalten; es ruft bei Ratten Rhinitis, Pharyngitis, Asphyxie sowie Lungenödeme hervor.

H. MacFarland und K.J. Leong (s.Lit.62) untersuchten die toxischen PU-Zersetzungsprodukte mit Hilfe von Ratten; analoge Versuche unternahm K. Lohs (s.Lit.111) bei Polyacrylnitril-Fasern (Orlon, Dralon). Bei allen Versuchen zeigten die Tiere heftige Reizerscheinungen an Nase und Augen, sie verendeten unter dem Bilde einer akuten Asphyxie - man fand eine

Verlegung von Bronchien und Bronchiolen durch gelbe, kugelförmige Teilchen. K. Lohs (s.Lit.111) weist darauf hin, daß Polyacrylnitrilfasern (z.B. Orlon, Dralon) bei Verbrennung HCN abspalten, wodurch eine nicht zu unterschätzende Vergiftungsgefahr gegeben sei. Nach Zusammenstellungen von A.R. Aidun und R. Ford Pray (s.Lit.112) sowie K. Klinger (s.Lit.113) führt die thermische Dekomposition von Kunststoffen zum Auftreten folgender Produkte:

Polyvinylchlorid: HCl, Chlorkohlenwasserstoffe und je nach Weichmacher Phenol, Xylol, Kresol, CO und eventuell Spuren von Phosgen.

Chlorbutadien-Kautschuk: HCl, Acrylnitril.

Nitrilkautschuk: Butadien.

Polyesterharze: Monostyrol, Antimontrichlorid.

Polyamide: CO, CO₂ und NH₃.

Polyurethane: NH₃, HCN, Cyanate, Amine, Ammoniumcarbonat, CO, CO₂.

Phenolharze: Phenol, Formaldehyd, CO₂.

ABS-Mischpolymerisate: Styrol, Polyethylen, CO.

Polystyrol: Styrol, Ethylbenzol.

J.V. Grimaldi (s.Lit.114) erwähnt außerdem Acetessig, Accroleine und verschiedene Stickstoffverbindungen; P.A. Breysse (s.Lit.11) berichtet über Polyester und das Epoxyd-Harz-System. Weitere Angaben finden sich im Forschungsbericht des U.S. Dep. Interior Bureau of Mines, 1947 (s.Lit.116).

Soweit bei der thermischen Zersetzung von makromolekularen Stoffen deren Monomere auftreten, was möglich aber relativ selten der Fall ist, muß zusätzlich deren Toxikologie berücksichtigt werden. Über die Monomeren-Toxikologie gibt es eine umfangreiche Literatur - hier sei nur auf die

Arbeiten von H. Oettel (s.Lit.103-104) sowie auf die erschienene Monographie von R. Lefaux (s.Lit.117) hingewiesen. Während die vollständig durchpolymerisierten Endprodukte in der Regel inert sind, gibt es unter den monomeren Kunststoffbausteinen eine Reihe sehr toxischer Verbindungen.

Nach E. Rumberg (s.Lit.118) stehen als thermische Zersetzungsprodukte das Kohlenmonoxid und das Chlorwasserstoffgas (aus Chlorhaltigen Kunststoffen) als akut toxisch wirkende Stoffe mit etwa gleicher Bedeutung nebeneinander, während andere Giftstoffe wie Phosgen, Blausäure, Phenole, Amine u.ä. weit zurücktreten; anders sei jedoch die Wirkung von Reizstoffen zu bewerten, die bei Kunststoffbränden in verschiedenster Zusammensetzung und in weit größerem Umfang auftreten als bei einem Holzbrand vergleichbaren Umfangs. Gerade die Reizstoffe können jedoch Flucht und Rettung erschweren sowie Panik hervorrufen.

Anhand der Prüfergebnisse dreier Materialien unter verschiedenen Temperaturbedingungen wurde von H. Reploh die Brauchbarkeit und Zweckmäßigkeit der neu entwickelten Versuchsanlage getestet. Bei den Holzverbindungen steht toxikologisch - wie durch Bestimmung der COHb-Werte bei den Versuchsratten ermittelt wurde (siehe Tabellen 1-3) - das CO-Risiko, bei dem PVC-haltigen Kunststoff das HCl-Risiko, im Vordergrund. Die toxischen Verschmelzungsprodukte des Polyester-Materials mit starker Reizwirkung auf die Lungen müssen noch durch gezielte chemische Untersuchungen identifiziert werden. Die CO-Konzentration spielt bei diesem Kunststoff keine oder höchstens eine untergeordnete Rolle. Die Versuchsanlage ist für Vergleichsuntersuchungen unter Standardbedingungen geeignet.

Tabelle 1

Material: Norm-Fichtenholz

t/° C	Zuluft	ppm CO	CO-HB	Expos.	Verendete	Tiere			
Schmel-	Misch-	Expos.	%	Expos.	Expos.	nach 1	2-6	7-12	
rohr	kugel	Kammer		Ende	Tag			Tagen	
331	0	140	<15	0	0	0	0	0	0
	100	120	* <15	0	0	0	0	0	0
	200	80	<15	0	0	0	0	0	0
	300	50	<15	0	0	0	0	0	0
423	0	3000	40	1	0	1	0	0	0
	100	1500	37	0	0	0	0	0	0
	200	950	33	0	0	0	0	0	0
	300	500	16	0	0	0	0	0	0
486 ^{a)}	0	8750	77	5	—	—	—	—	—
	100	6250	56	4	0	1	—	—	—
	200	5750	50	4	0	1	—	—	—
	300	5500	37	1	0	2	1	0	0

^{a)} O₂ 20 %, CO₂ max. 2 %.

Tabelle 2

Material: Polyester, glasfaserverstärkt, mit Selbstlöschzusatz

t/°C im Schwelrohr	Zuluft-Mischkugel	ppm CO Expos. Kammer	CO-HB %	Expos. Ende	Verendete Expos. Tag	Tiere nach 1	Tiere 2-6	7-12 Tagen
331	0	230	<15	0	1	1	1	0
	100	200	<15	0	0	1	1	0
	200	180	<15					
	300	1130	<15	0	0	0	0	2
423	0	350	<15	2	3	—	—	—
	100	290	<15	2	2	1	—	—
	200	270	<15	0	4	1	—	—
	300	250	<15	0	3	2	—	—
486*)	0	1170	31	3	2	—	—	—
	100	1100	26	4	1	—	—	—
	200	1030	25,5	3	1	1	—	—
	300	830	20	2	2	1	—	—

*) O₂ 16 bis 20 %, CO₂ nicht ablesbar.

Tabelle 3

Material: Polyblend, PVC-Polyolefin

t/°C im Schwelrohr	Zuluft-Mischkugel	ppm CO Expos. Kammer	CO-HB %	Expos. Ende	Verendete Expos. Tag	Tiere nach 1	Tiere 2-6	7-12 Tagen
331	0	90	<15	0	0	0	0	0
	100	70	<15	0	0	0	0	0
	200	50	<15	0	0	0	0	0
	300	10	<15	0	0	0	0	0
423	0	90	<15	0	0	0	0	0
	100	80	<15	0	0	0	0	0
	200	80	<15	0	0	0	0	0
	300	60	<15	0	0	0	0	0
486*)	0	910	<15	0	0	0	2	0
	100	730	<15	0	0	0	1	1
	200	710	<15	0	0	0	1	0
	300	290	<15	0	0	0	0	0

*) O₂-Konzentration 11,5 %; 15 %; 16,5 %; 19 %; CO₂ nicht ablesbar.

4.13. Untersuchungen über die relative Toxizität der beim Verschwelen diverser Kunststoffe entstehenden Zerfallsprodukte

Die meisten Literaturen (s.Lit.3,17, 18,27) untersuchen die Verbrennungsvorgänge organisch-chemischer Polymerer ohne Tierversuche. Die Autoren H.T.H. Hofmann und H. Sand (s.Lit.119) befassen sich ausschließlich mit Tierversuchen. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse früherer Arbeiten von H.T.H. Hofmann et al.

Es wurden Materialien untersucht, die bei Ratten eine 100 %-ige Todesrate hervorrufen. H.T.H. Hofmann unterteilt die untersuchten Materialien unter folgenden Aspekten:

a) Chlor-enthaltene Kunststoffe

Drei Testserien, bei denen Fichte als Vergleichsmaterial diente. Tabelle 2 gibt Auskunft über das

Material sowie über die COHb-Werte bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zur Fichte.

b) Polyolefine

Tabelle 3 gibt den Zusammenhang COHb-Werte mit den Zerfallsprodukten zweier Polyethylene wieder (Vergleichsmaterial Fichte). Der CO-Wert beträgt bei beiden annähernd 100-2000 ppm, d.h. Polyethylen ist nicht toxischer als Fichte.

c) Polyurethane

Tabelle 4 gibt die erhaltenen Testergebnisse wieder. Es zeigt sich, daß bei 300-400°C Pur 1 eine geringere Toxizität aufweist, als das Vergleichsmaterial Leder bzw. Cellulose (s.Lit.3). Bei Temperaturen von 500-600°C wirken die Brandgase von Pur 1 genauso toxisch wie die des Testmaterials. Der Tod der Tiere tritt nicht durch die Kohlenmonoxidkonzentration, sondern durch die freigesetzte HCN-Konzentration ein (HCN > 150 ppm). Bei Testversuchen für Ratten ergab sich

für reine HCN ein LC₅₀-Wert von 142 ppm.
 Pur 2, das ein halogenhaltiges Feuer-
 schutzmittel enthält, ist bei 400°C
 genauso toxisch wie das Vergleichsmate-
 rial. Bei 500-600°C zeigt Pur 2 eine
 geringere Toxizität.

Zusammenfassung:

Die Tests mit PVC-Material zeigten bei
 einem Schwelfeuer eine geringe Toxizität;
 sie steigt erst bei einem vollständigen
 Brand.

Table 1

Acute Inhalation Toxicity of Thermal Degradation Products of Plastics and
 Natural Materials when Administered over 30 Minutes to Rats

Material	Temperature							
	300°C		400°C		500°C		600°C	
	CO-Hb %	Exitus	CO-Hb %	Exitus	CO-Hb %	Exitus	CO-Hb %	Exitus
Rigid expanded polystyrene	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/16	80	+11/12
Polystyrene	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	74	+12/12
Nylon 6.6	-	0/12	<10	0/12	30	+12/12	22	+12/12
Nylon 6	-	0/12	<10	0/12	53	+12/12	34	+12/12
Rigid expanded polyurethane	<10	0/12	22	0/12	63	+12/12	76	+12/12
UP resin & fiberglass	<15	0/12	23	+ 3/12	54	+15/18	63	+ 1/12
Insulating cork	17	0/12	69	+ 5/18	86	+12/12	87	+12/12
Acrylonitrile-styrene copolymer		0/12	<15	+10/12	17	+16/18	27	0/18
UP resin & fiberglass (with flame-retardant finish)	<10	0/18	28	+12/12	76	+18/18	85	+12/12
Polyethylene	<15	0/12	79	+12/12	85	+12/12	82	+12/12
Polypropylene	18	0/12	58	+12/12	84	+12/12	81	+12/12
Sheep's wool	<15	+ 2/12	19	+12/12	27	+12/12	31	+12/12
Pinewood	32	+ 3/12	86	+12/12	85	+12/12	85	+12/12
PVC	25	+10/12	45	+11/12	70	+12/12	76	+12/12
Leather	67	+12/12	69	+12/12	63	+17/18	54	+11/12
Celluloid	59	+12/12	72	+12/12	73	+12/12	75	+12/12

Further Investigations into the Relative Toxicity of Decomposition Products

*Degradation to DIN 53436; weight of specimens: 5 g; air stream 100 l/h; dilution 1:1.

Table 2

Acute Inhalation Toxicity of Products Given off by Smouldering Plastics when Administered to Rats (as Compared with Pinewood)

Material	Smouldering at							
	300°C		400°C		500°C		600°C	
	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.
Test series 1 (1 to 2)								
Polyvinyl chloride	25	10/12	45	11/12	70	12/12	76	12/12
UP resin with flame-retardant treatment	<10	0/18	28	12/12	76	18/18	85	12/12
Pinewood	32	3/12	86	12/12	85	12/12	85	12/12
Test series 2 (1 to 5)								
Polyvinyl chloride	<10	2/12	<10	4/12	25	3/12	40	8/12
UP resin with flame-retardant treatment	<10	0/12	<10	12/12	59	12/12	76	12/12
Pinewood	<10	0/12	55	1/12	61	8/12	20	0/12
Test series 3 (1 to 10)								
Polyvinyl chloride	<10	0/12	<10	0/12	16	0/12	26	0/12
UP resin with flame-retardant treatment	<10	0/12	<10	8/12	22	12/12	58	12/12
Pinewood	<10	0/12	28	0/12	30	0/12	22	0/12

*(Exposure time 1 X 30 minutes.) For material/air ratio, see Table 2.

Table 3

Acute Inhalation Toxicity of Thermal Degradation Products of Polyethylene, as Compared with Pinewood

Material	CO-Hb	Mortality	CO ₂ ² (% Vol.)	CO ¹ (% Vol.)
LD polyethylene	27	0/12	2	<0,1
HD polyethylene	33	0/12	2	<0,1
Pinewood	51	0/12	1,5	0,2

¹Weight of specimens: 10 g; exposure 1 X 30 minutes; air stream 450 l/h; dilution 1:1; smouldering temperature 600°C.

²Average concentration.

Table 4

Acute Inhalation Toxicity of Thermal Degradation Products of Polyurethane Foams as Administered to Rats

Material	Smouldering Temperature							
	300°C		400°C		500°C		600°C	
	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.	CO-Hb	Mortal.
PUR 1	<10	0/12	<10	0/12	29	12/12	43	12/12
PUR 2	<10	12/12	<10	12/12	23	2/12	39	0/12
Leather	<10	0/12	17	12/12	50	12/12	33	12/12
Felt	33	7/12	34	12/12	55	12/12	53	12/12

*Exposure 1 X 30 minutes; specimen size: 30 X 1.5 X 1 cm; air stream: 100 l/h; dilution 1:1.

4.14. Toxische Verbrennungsprodukte von Holz und Polystyrol

Toxische Gase sowie Smoke-Produkte sind Hauptursachen bei tödlich verlaufenden Verbrennungsvorgängen (i.a. hohe CO-Konzentration). Proben in Kugelform aus Fichtensägemehl sowie unbehandeltem PS wurden von K. Sumi und Y. Tsuchiya (s.Lit. 108) bei 800°C in einem 5-Liter-Behälter gefüllt mit Luft verbrannt. Die aus 1 g Probengewicht erhaltenen Gasprodukte wurden gekühlt und in einem evakuierten Gefäß gesammelt. Die CO- bzw. CO₂-Konzentration wurde quantitativ durch GC bestimmt. Die experimentell erhaltenen Ergebnisse werden in Tabellen 1A, 1B sowie 2A und 2B zusammengefaßt. Um die relative Toxizität der Baustoffe feststellen zu können, stellten K. Sumi und Y. Tsuchiya folgende Beziehung auf:

$$t_r = \frac{C_e}{C_f} \quad \text{bzw.} \quad T = \frac{C_e}{C_f}$$

Table 2A

Toxicity due to Combustion Products of White Pine

Sample Weight (mg)	Toxicity Index		
	CO	CO ₂	SUM
800	0.048	0.005	0.05
799	0.051	0.005	0.06
1007	0.071	0.005	0.08
999	0.072	0.005	0.08
1194	0.090	0.003	0.09
1197	0.089	0.003	0.09
1606	0.082	0.003	0.08
1600	0.086	0.003	0.09

Table 1A

Combustion Products of White Pine

Sample Weight (mg)	Carbon Monoxide (g/g)	Carbon Dioxide (g/g)	Residue (g/g)
800	0.24	0.86	0.13
799	0.25	0.84	0.13
1007	0.35	0.90	0.13
999	0.36	0.92	0.14
1194	0.45	0.55	0.13
1197	0.44	0.57	0.14
1606	0.41	0.54	0.14
1600	0.43	0.53	0.14

Table 1B

Combustion Products of Polystyrene

Sample Weight (mg)	Carbon Monoxide (g/g)	Carbon Dioxide (g/g)	Residue (g/g)
298	0.36	2.36	0
296	0.27	2.94	0
350	0.44	1.94	0.01
351	0.45	1.93	0.01
400	0.46	1.54	0.01
406	0.41	1.49	0.01
498	0.39	1.21	0.01
497	0.40	1.16	0.01
599	0.35	1.09	0.02
604	0.32	1.03	0.02

Table 2B

Toxicity due to Combustion Products of Polystyrene

Sample Weight (mg)	Toxicity Index		
	CO	CO ₂	SUM
298	0.072	0.014	0.09
296	0.055	0.017	0.07
350	0.088	0.012	0.10
351	0.090	0.012	0.10
400	0.092	0.009	0.10
406	0.081	0.009	0.09
498	0.077	0.007	0.08
497	0.079	0.007	0.09
599	0.069	0.007	0.08
604	0.065	0.006	0.07

t_r = relative Toxizität eines gasartigen oder dampförmigen Verbrennungsproduktes

C_e = Konzentration an toxischem Produkt, wenn 1 g Material verbrannt wird und seine Verbrennungsprodukte in einem Volumen von 1 m^3 aufgefangen werden

C_f = die tödliche Konzentration von toxischen Gasen innerhalb von 30 Min.

Der Toxizitätsindex eines Materials ergibt sich aus der Summe der Einzeltoxizitäten.

4.15. Zur relativen Toxizität von Kunststoffverschmelzungsprodukten am Beispiel von Hartschaumstoffen wie Polystyrol

H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Lit.3) untersuchten in ihrer Arbeit die Verschmelzungsprodukte von Schaumstoffen aus blähfähigem PS hinsichtlich ihrer Toxizität. Es wurden zahlreiche Tierversuche ausgeführt. Die Versuche sind mit einem von W. Kett und F. Pöschl (BASF) angefertigten Ofen durchgeführt worden. Der Ofen entsprach in seiner Temperaturstatistik den im Normentwurf DIN 53436 gestellten Anforderungen. Die Versuche hatten zum Ergebnis, daß die akute Inhalationstoxizität dieser Schwelprodukte, deren resorptivtoxische Komponente, das CO darstellt, eindeutig geringer ist, als die von Holz, konventionellen Baustoffen und anderen Naturprodukten. Diese Befunde sind auch auf den Menschen übertragbar.

Vorversuche

Es wurden Vorversuche unternommen zur Ermittlung der CO-Sättigung des Rattenblutes (siehe Bild 1). Die Sättigungskurven beim Menschen können nicht ohne weiteres auf die Ratten übertragen werden, da diese Tiere im Verhältnis zu ihrem Körpergewicht pro Zeiteinheit ein größeres Atemvolumen besitzen und die Sättigung des Blutes mit CO daher rascher erfolgt. Die Exposition des CO im Blut wurde nach einer Methode von F. Fretwurst und K.H. Meinecke (s.Lit. 120) bestimmt. Aus Bild 1 geht hervor,

daß für Ratten COHb-Konzentrationen ab etwa 70 % innerhalb von 30 Min. tödlich sind. Tabelle 1 gibt eine Beurteilung der Giftigkeit von Brandgasen auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung gemäß den "Brandschutztechnischen Richtlinien" der Vereinigung Kantonalen Feuerversicherungsanstalten (Bern 1962) wieder.

Versuche mit gewichtsgleichen Materialien

Einen Überblick über die getesteten PS-Materialien gibt Tabelle 2 an.

Styropor P entwickelte bei 300-500°C nur wenig Kohlenoxid (etwa 20 ppm). Die COHb-Konzentration der Ratten lag in allen Fällen unter 15 % und die Tiere überlebten die Versuche praktisch symptomlos - siehe Tabelle 3. Erst bei 600°C fing Styropor P an zu brennen und die Schweldämpfe enthielten hohe, für Ratten tödliche Kohlenoxid-Konzentrationen (etwa 5000-10 000 ppm). Styropor F 200 verhielt sich bei 300 und 400°C wie Styropor P, brannte also nicht, entwickelte wenig Kohlenoxid und die Verschmelzungsprodukte wurden von den Ratten überlebt. Bei 500°C brannte das Produkt nur in einem Teil der Versuche, wobei die Flamme vorübergehend wieder verlösch. Wenn Styropor F 200 nicht brannte, so entstand relativ wenig Kohlenoxyd und die Tiere überlebten; brannte es, so starben die Ratten an einer Kohlenoxidvergiftung, ebenso wie bei 600°C.

Styropor F 210, KR 2180, KR 2180/1, KR 2180/2 und F 220 verhielten sich alle gleich. Auch sie bildeten bei 300 und 400°C nur wenig Kohlenoxid (maximal 100 ppm), und die Schweldämpfe wurden von allen Tieren praktisch symptomlos vertragen. Bei 500 und 600°C brannten die Produkte und die dabei entstehenden Dämpfe waren für die Tiere allein durch ihren Kohlenoxidgehalt (2.000-11.000 ppm) tödlich.

Expandierter Isolierkork bildete bereits bei 300°C Kohlenoxidemengen, die bei den Ratten zu - wenn auch geringen - so doch meßbaren COHb-Konzentrationen führten. Das Produkt brannte oder glimmte bereits bei 400°C und entwickelte hierbei Kohlenoxidemengen, die für einen Teil der Tiere tödlich waren. Die bei 500 und 600°C entstehenden Schwelprodukte waren auf Grund ihres CO-Gehaltes für alle Ratten tödlich.

Gummi verhielt sich ähnlich wie Kork. Ab 400°C brannte es und die Schwelprodukte bewirkten tödliche Kohlenoxidvergiftungen.

Schafwolle brannte bzw. glimmte wiederum erst ab 500°C, aber bereits die bei 300°C und insbesondere bei 400°C entstehenden Verschmelzungsprodukte führten bei Ratten zu tödlichen Vergiftungen, ohne daß aber Kohlenoxid hieran ursächlich beteiligt wäre. Selbst die bei 500 und 600°C freiwerdenden Schweldämpfe von Schafwolle wirkten bei den Ratten nicht durch ihren Kohlenoxidgehalt tödlich. Hier müssen also noch andere toxische Komponenten beteiligt sein.

Kiefernholz brannte bereits ab 400°C und führte dadurch bei dieser und höheren Temperaturen wiederum zu tödlichen Kohlenoxidvergiftungen. Aber auch bereits bei 300°C kam es vereinzelt zu Todesfällen, ohne daß die COHb-Konzentration der Tiere als Ursache hierfür ausreichen würde.

Filz brannte bemerkenswerterweise selbst bei 600°C nicht, doch führten schon seine bei 300°C entstehenden Schwelprodukte zu Todesfällen, in noch stärkerem Maße jedoch die bei 400 bis 600°C freiwerdenden Dämpfe. In keinem Fall reichte aber die COHb-Konzentration im Blut der Ratten aus, deren Tod damit erklären zu können. Auch hier müssen also andere toxische Schwelprodukte für die tödliche Wirkung der Dämpfe verantwortlich sein.

Leder glimmte bzw. brannte bereits ab 300°C und entwickelte dabei hohe Kohlenoxidsmengen, die zweifellos für einen Teil der Tiere tödlich waren, durchaus aber nicht bei allen Tieren letale COHb-Konzentrationen bewirkten. Besonders bei 600°C wurden auffallend niedrige COHb-Werte ermittelt, so daß offenbar auch die Schweldämpfe von Leder neben dem Kohlenoxid noch andere Komponenten enthalten, die am Tod beteiligt sind.

Es wurde versucht, die geprüften Materialien bzw. deren Schweldämpfe nach zunehmendem Gefährlichkeitsgrad zu ordnen - siehe Tabelle 3. Dabei ist eindeutig festzustellen, daß die Toxizität der Verschmelzungsprodukte von Styropor am geringsten ist. Sie sind für Ratten nur dann tödlich, wenn die Produkte brennen und wirken dann allein durch

ihren Kohlenoxidgehalt, was an der COHb-Konzentration der verendeten Tiere einwandfrei erkennbar ist.

Die Vergleichsprodukte entflamten zum Teil schon bei geringeren Temperaturen und wirkten dabei teils ebenfalls durch den Kohlenoxidgehalt ihrer Schweldämpfe, teils aber auch durch andere toxische Komponenten tödlich. Den geringsten Kohlenoxidgehalt hatten die Dämpfe von Filz, obgleich sie bereits bei einer Temperatur von 300°C tödlich wirken können, und am toxischsten waren die Verschmelzungsprodukte von Leder.

Faßt man diejenigen Produkte zusammen, deren Verschmelzungsprodukte nicht oder nicht ausschließlich durch ihren Gehalt an Kohlenoxid tödlich wirkten, so sind dies in erster Linie die stickstoffhaltigen Naturprodukte Wolle, Filz und Leder: Es wurde versucht, in den Schweldämpfen dieser Produkte neben Kohlenoxid mit dem Drägerröhrchen noch andere toxische Komponenten nachzuweisen und es wurden dabei neben Ammoniak vor allem Blausäure-Konzentrationen gefunden, die entweder für sich alleine oder in Kombination mit Kohlenoxid ausreichten, um die Tiere innerhalb von 30 Min. zu töten. Die Todesfälle durch die bei 300°C aus Holz entstehenden Schwelprodukte sind sehr wahrscheinlich durch deren Gehalt an Reizstoffen wie Formaldehyd usw. verursacht.

Versuche mit dimensionsgleichen Materialien

Da Isolierstoffe normalerweise in ähnlichen Volumenverhältnissen eingesetzt werden, wurde eine zweite Versuchsserie mit dimensionsgleichen Prüfkörperchen durchgeführt. Als Vergleichsprodukte neben Holz wurden andere konventionelle Baustoffe verwendet. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 dargestellt, in der die Produkte bzw. die daraus entstehenden Schweldämpfe wiederum nach zunehmender Gefährlichkeit angeordnet wurden.

Bei der Prüfung dimensionsgleicher Körper entflamten alle Styropor-Sorten erst bei 600°C. Dabei entstanden wiederum größere Mengen Kohlenoxid, die aber wegen der geringen Masse der Styropor-Körper nicht ausreichten, um bei den Versuchstieren tödliche COHb-Konzentrationen zu erzeugen. Folglich überlebten alle Tiere selbst die bei 600°C gebildeten Verschmelzungsprodukte aus Styropor.

Expandierter Isolierkork, Kiefernholz,

Fichtenholz und Sperrholz brannten schon bei 400°C und entwickelten dabei tödliche Kohlenoxidkonzentrationen.

Am gefährlichsten erwiesen sich bei diesen Versuchen Spanholz-, Damm- und Preßspanplatten. Diese Produkte brannten bereits bei 300°C, und die dabei entstehenden Kohlenoxidmengen waren für Ratten absolut tödlich.

Die relativ geringe Toxizität der Schwelprodukte von Hartschaumstoffen aus Polystyrol tritt also bei den Versuchen mit volumengleichen Proben noch viel deutlicher zutage als bei der Prüfung gewichtsgleicher Teile.

Ergänzende Vergleichsversuche mit den Prototypen der Kantonalen Richtlinien der Schweiz

Um die Problematik der toxikologischen Beurteilung von Brand- und Schwelgasen allein an Hand deren chemischer Analyse klar herauszustellen, sind die vier "Prototypen" der Kantonalen Richtlinien der Schweiz toxikologisch geprüft und in Tabelle 5 zusammengestellt worden. Ab 400°C sind Celluloid, PVC, Tannenholz und Polyethylen hinsichtlich ihrer Verschmelzungsprodukte gleich toxisch und lassen keine Unterschiede erkennen. Bei 300°C sind lediglich die Polyethylen-Dämpfe weniger toxisch, während die aus den drei anderen Produkten entwickelten Dämpfe wiederum die gleiche Toxizität bzw. Gefährlichkeit aufweisen. Nur unterhalb von 300°C erfüllt Celluloid die an den "Gefährlichkeitsgrad 1" gebundene Bedingung der höchsten Toxizität, während die drei anderen "Prototypen" ungiftig sind.

Die Toxizität der Verschmelzungsprodukte dieser "Prototypen" ist also temperaturabhängig und kann nicht schematisiert werden. Wenn man schon bei "Giftigkeitsgraden" bleiben will, so kann man im toxikologischen Versuch innerhalb dieser "Prototypen" nur zwei solcher Grade festlegen, nämlich "giftig" und "ungiftig", aber auch dies nur unter Berücksichtigung der jeweiligen Temperaturzonen. Die Klassifizierung der Kantonalen Richtlinien weicht also vom Ergebnis der exakten toxikologischen Prüfung im Tierversuch deutlich ab - siehe Tabelle 6.

Die Dämpfe von Styropor P sind noch weniger toxisch, als die von Polyethylen mit dem geringsten "Giftigkeitsgrad 4" gemäß den Kantonalen Richtlinien. Seine Zuordnung zum "Giftigkeitsgrad 2" und somit zum "Prototyp" PVC = giftiger als Holz, ist also unzulässig.

Tabelle 1

Beurteilung der Giftigkeit von Brandgasen auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung gemäß den "Brandschutztechnischen Richtlinien" der Vereinigung Kantonalen Feuerversicherungsanstalten (Bern 1962)

Bei Verbrennung neben den immer entstehenden Kohlenoxiden auftretende Gase und Dämpfe	Klassifizierung (»Giftigkeitsgrad«)	Prototyp
Blausäure, nitrose Gase, Phosgen usw. (»Gifte«)	1	Celluloid
Starke Säuren, Formaldehyd usw. (starke »Reizer«)	2	Polyvinylchlorid, hart
Schwache Säuren oder Basen usw. (schwache »Reizer«)	3	Lufttrockenes Tannenholz
Übrige (ohne Gift- oder Reizwirkung)	4	Polyäthylen, nicht gefüllt

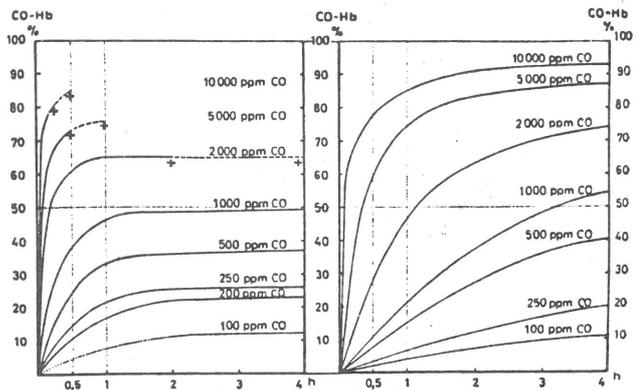


Bild 1 a) Ratte b) Mensch
a) CO-Hb-Sättigung bei der Ratte (Versuche Gewerbehygienisch-Pharmakologisches Institut der BASF)
b) CO-Hb-Sättigung beim Menschen (nach von Oettingen⁹)

Tabelle 2

Geprüfte Materialien

I. Hartschaumstoffe aus STYROPOR P	II. Vergleichsprodukte
Hartschaumstoff aus STYROPOR P Raumgewicht 16,7 g/l	Expandierter Isolierkork mit Bitumen = Originalprobe aus dem Kühlhaus
Hartschaumstoff aus STYROPOR F 200 Raumgewicht etwa 20 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102 = Originalprobe aus dem Kühlhaus	Preßspanplatte
Hartschaumstoff aus STYROPOR F 210 Raumgewicht 25,7 und 16 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102	Sperrholz
Hartschaumstoff aus STYROPOR KR 2180 Raumgewicht 27,7 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102	Spanholzplatte
Hartschaumstoff aus STYROPOR KR 2180/1 Raumgewicht etwa 19,5 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102	Dämmplatte DIN 68750
Hartschaumstoff aus STYROPOR KR 2180/2 Raumgewicht etwa 19 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102	Normal-Fichtenholz
Hartschaumstoff aus STYROPOR F 220 (früher STYROPOR KR 2180/3) Raumgewicht etwa 20 g/l schwer entflammbar nach DIN 4102	Kiefernholz
	Leder
	Schürzengummi
	Schafwolle
	Filz

Tabelle 3

Akute Inhalationstoxizität der Verschwe-
lungsprodukte von Natur- und Kunststoffen
für Ratten.

Versuche mit gewichtsgleichen Teilen
(je 5 g).
(Expositionszeit 1 mal 30 Minuten)

Die CO-Hb-Werte sind Mittelwerte. Die
Spalten "Exitus" geben das Verhältnis
der gestorbenen Ratten zur Gesamtzahl der
eingesetzten Tiere an. Im getonten Bereich
glühten oder brannten die Produkte. Der
Gefahrenbereich ist stark umrandet. Siehe
auch Text.

Verschmelung bei	300° C		400° C		500° C		600° C	
Material	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus
STYROPOR P	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/18	80	+11/12
STYROPOR F 200	<15	0/12	<15	0/12	19 75	0/12 +12/12	81	+12/12
STYROPOR F 210	<15	0/12	<15	0/12	72	+13/18	81	+12/12
STYROPOR KR 2180	<15	0/12	<15	0/12	85	+12/12	74	+12/12
STYROPOR KR 2180/1	<15	0/12	<15	0/12	79	+12/12	78	+12/12
STYROPOR KR 2180/2	<15	0/12	<15	0/12	74	+12/12	78	+12/12
STYROPOR F 220	<15	0/12	<15	0/12	82	+12/12	78	+12/12
Expand. Kork	17	0/12	69	+ 5/18	86	+12/12	87	+12/12
Gummi	<15	0/12	78	+12/12	75	+12/12	72	+12/12
Schafwolle	<15	+ 2/12	19	+12/12	27	+12/12	31	+12/12
Kiefer	32	+ 3/12	86	+12/12	85	+12/12	85	+12/12
Filz	23	+ 6/12	27	+12/12	28	+12/12	38	+12/12
Leder	67	+12/12	69	+12/12	63	+17/18	54	+11/12

Tabelle 4

Akute Inhalationstoxizität der Verschwe-
lungsprodukte von Natur-, gebräuchlichen
Bau- und Kunststoffen für Ratten.

Versuche mit dimensionsgleichen Teilen
(300 x 15 x 10 mm).
(Expositionszeit 1 mal 30 Minuten)

Die CO-Hb-Werte sind Mittelwerte. Die
Spalten "Exitus" geben das Verhältnis
der gestorbenen Ratten zur Gesamtzahl der
eingesetzten Tiere an. Im getonten Bereich
glühten oder brannten die Produkte. Der
Gefahrenbereich ist stark umrandet.

Verschmelung bei	300° C		400° C		500° C		600° C	
Material	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus	CO-Hb ‰	Exitus
STYROPOR P	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	29	0/12
STYROPOR F 200	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	26	0/12
STYROPOR F 210	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	26	0/12
STYROPOR KR 2180	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	40	0/12
STYROPOR KR 2180/1	<15	0/12	<15	0/12	20	0/12	41	0/12
STYROPOR KR 2180/2	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	33	0/12
STYROPOR F 220	<15	0/12	<15	0/12	<15	0/12	34	0/12
Expand. Isolierkork	<15	0/12	88	+12/12	86	+12/12	83	+12/12
Kiefernholz	<15	0/12	88	+12/12	87	+12/12	89	+12/12
Fichtenholz	<15	0/6	88	+ 6/6	88	+ 6/6	92	+ 6/6
Sperrholz	25	0/6	90	+ 6/6	85	+ 6/6	87	+ 6/6
Spanholzplatte	87	+ 6/6	87	+ 6/6	86	+ 6/6	82	+ 6/6
Dämmplatte	86	+ 6/6	92	+ 6/6	81	+ 6/6	84	+ 6/6
Preßspanplatte	83	+ 6/6	83	+ 6/6	87	+ 6/6	90	+ 6/6

Tabelle 5

Akute Inhalationstoxizität der Verschmelungs-
produkte der "Prototypen" (gemäß der brand-
schutztechnischen Richtlinien der Schweiz) für
Ratten. Versuche mit gewichtsgleichen Teilen

(je 5 g)
(Expositionszeit 1 mal 30 Minuten)
Im getonten Bereich glimmten oder brannten die
Produkte. Der Gefahrenbereich ist stark umrandet.

Temperatur	200° C		300° C		400° C		500° C		600° C	
	CO-Hb ‰	Exitus								
1. Celluloid	60	+12/12	59	+12/12	72	+12/12	73	+12/12	75	+12/12
2. PVC	<15	0/12	25	+10/12	45	+11/12	70	+12/12	76	+12/12
3. Tannenholz	<15	0/12	64	+13/18	85	+12/12	87	+12/12	86	+12/12
4. Polyäthylen	<15	0/12	<15	0/12	79	+12/12	85	+12/12	82	+12/12

Tabelle 6

Vergleich der scheinbaren Toxizität von Ver-
schmelungs- bzw. Verbrennungsprodukten nach
chemischen Analysen mit ihrer wirklichen
Toxizität nach Tierversuchen. Versuche mit
gewichtsgleichen Teilen.

(Expositionszeit 1 mal 30 Minuten)
Im getonten Bereich glimmten oder brannten
die Produkte. Der Gefahrenbereich ist stark
umrandet.

»Prototyp«	»Gittigkeitsgrad« nach chemischen Analysen	Toxikologische »Klassifizierung« nach Tierversuchen				
		200° C	300° C	400° C	500° C	600° C
Celluloid	1	+	+	+	+	+
PVC	2	∅	+	+	+	+
Tannenholz	3	∅	+	+	+	+
Polyäthylen	4	∅	∅	+	+	+
Vergleich:						
STYROPOR P	2??	∅	∅	∅	∅	+
1 = höchster »Gittigkeitsgrad«		+ = toxisch (gefährlich): Todesfälle, schwere Symptome				
4 = geringster »Gittigkeitsgrad«		∅ = untoxisch (ungefährlich): keine Todesfälle, keine Symptome				

4.16. Betrachtungen über die akute Toxizität von HF, HCl, NO₂ und HCN mit und ohne CO

E.A. Higgins (s.Lit.121) untersucht die akute Toxizität von HF, HCl, NO₂ und HCN mit bzw. ohne CO, die beim Verschmelzen (Verbrennen) diverser Kunststoffe, die im Flugzeugbau verwendet werden (Flugzeugkabinenmaterial), freigesetzt wird. Die Aerospace Industries Association (AIA) untersuchte eine Anzahl von Todesfällen, die bei Flugzeugabstürzen durch entstandenen Brand auftraten. Es zeigte sich z.B., daß von 1955-1964 bei zwölf untersuchten Flugzeugunfällen Überlebende (596 Passagiere sowie 68 Besatzungsmitglieder) später Opfer des ausbrechenden Feuers wurden. Es wäre somit gut, so E.A. Higgins, im Flugzeugbau nur noch

schwer entflammbares Material zu verwenden. E.A. Higgins unternahm folgende Tierversuche:

10 Ratten (Wistra) sowie 15 Mäuse (ICR) werden in einer Gruppe dem Testmaterial ausgesetzt, um die LC₅₀-Raten zu bestimmen. Das Gewicht der Ratten betrug 250-275 g, das der Mäuse 30-35 g. Die Versuche wurden in einer Rochester-Kammer mit einer Inhalationszeit von 5 Min. durchgeführt. Anschließend wurden die Tiere 7 Tage lang untersucht. Bei einer anderen Versuchsserie wurden die Tiere einer CO-Konzentration, die einen COHb-Wert von 25 % hervorruft, ausgesetzt - siehe Figur 1. Als Ergebnis erhielt E.A. Higgins bei einer Inhalationszeit von 5 Min. eine CO-Konzentration von 2100 ppm (25 % COHb) bei Ratten und bei Mäusen eine CO-Konzentration von 1500 ppm (25 % COHb). Die Tabellen 1-8 geben die Analyseergebnisse für HF, HCl, NO₂ sowie HCN wieder. Die Figuren 1-9

geben die entsprechenden LC₅₀-Werte (tödliche Konzentration für 50 % der Tiere) für Ratten bzw. Mäuse bei den jeweils vorgegebenen Gasmengen wieder. Die LC₅₀-Werte für jede Serie, allein oder in Kombination mit CO, werden nach einer Methode von J.T. Litchfiöld und Jr. Wilcoxon (s.Lit.122) berechnet. Die Versuche zeigen, daß die Toxizität der 4 Materialien in folgender

Reihe abnimmt: HCN > NO₂ > HF > HCl. Nichts destoweniger ist die Konzentration an toxischen Gasen immer vom Gewicht des zu verschwelenden Materials abhängig. Bei den Versuchen von E.A. Higgins zeigte es sich, daß der CO-Zusatz die Toxizität nicht signifikant heraufsetzt. So zeigten einige LC₅₀-Werte mit CO-Zusatz einen geringeren Wert als ohne CO-Zusatz.

TABLE 1.

Seven-day Mortality Response of Rats Exposed 5 min to HF Gas Singly and in Combination with CO (25 % Carboxyhemoglobin)

HF concentration (ppm)	Deaths (%)	
	HF	HF + CO
11,550		0
12,440	10	
12,890		0
15,990		10
17,615	30	
17,750		40
18,580	80	
20,730	70	
21,125		100
22,355		90
22,740		100
23,540		100
25,690	100	
LC ₅₀	18,200 ppm	18,209 ppm
95% confidence limits	15,985 to 20,743 ppm	13,693 to 24,202 ppm

TABLE 2.

Seven-day Mortality Response of Mice Exposed 5 min to HF Gas Singly and in Combination with CO (25 % Carboxyhemoglobin)

HF concentration (ppm)	Deaths (%)	
	HF	HF + CO
2,430	0	
4,480		7
4,500	33	
6,220		33
7,410		60
7,615	67	
8,140	53	
8,760		93
10,190		100
11,010	100	
LC ₅₀	6,247 ppm	6,670 ppm
95% confidence limits	4,789 to 8,149 ppm	5,690 to 7,807 ppm

TABLE 3.

Seven-day Mortality Response of Rats Exposed 5 min to HCl Vapors Singly and in Combination with CO (25 % Carboxyhemoglobin)

HCl concentration (ppm)	Deaths (%)	
	HCl	HCl + CO
30,000	0	
32,000	10	
33,900		10
39,250	60	
42,400		80
45,200	70	
49,500		100
56,043		90
57,200	90	
59,200		100
LC ₅₀	40,989 ppm	39,010 ppm
95% confidence limits	34,803 to 48,272 ppm	35,049 to 43,419 ppm

TABLE 4.

Seven-day Mortality Response of Mice Exposed 5 min to HCl Vapors Singly and in Combination with CO (25 % Carboxyhemoglobin)

HCl concentration (ppm)	Deaths (%)	
	HCl	HCl + CO
3,200	7	
4,920		10
5,000	7	
6,145	13	
6,410	0	
7,525	40	
8,065	13	
9,276	33	
12,805		70
13,655	40	
21,010		80
26,485	87	
27,386		90
30,000	87	
LC ₅₀	13,745 ppm	10,663 ppm
95% confidence limits	10,333 to 18,283 ppm	6,921 to 16,428 ppm

TABLE 5.

Seven-day Mortality Response
of Rats Exposed 5 min to NO₂
Singly and in Combination with
CO (25 % Carboxyhemoglobin)

<i>NO₂ concentration</i> (ppm)	<i>Deaths (%)</i>	
	<i>NO₂</i>	<i>NO₂ + CO</i>
260	10	
270		0
550	40	
580		0
590	30	
750		20
840	30	
850	30	
1,000		40
1,200	50	
1,250	90	
1,380	100	
1,660		80
LC₅₀	831 ppm	1,140 ppm
95% confidence limits	568 to 1,240 ppm	720 to 1,707 ppm

TABLE 6.

Seven-day Mortality Response
of Mice Exposed 5 min to NO₂
Singly and in Combination
with CO
(25 % Carboxyhemoglobin)

<i>NO₂ concentration</i> (ppm)	<i>Deaths (%)</i>	
	<i>NO₂</i>	<i>NO₂ + CO</i>
260	7	
550	27	
580		0
590	0	
840	7	
850	0	
950		7
1,200	40	
1,250	13	
1,380	47	
1,500		53
1,990	20	
2,280		74
2,560	67	
2,950	74	
2,980	100	
3,280		93
LC₅₀	1,880 ppm	1,644 ppm
95% confidence limits	1,354 to 2,626 ppm	1,203 to 2,247 ppm

TABLE 7.

Seven-day Mortality Response
of Rats Exposed 5 min to
HCN Singly and in Combination
with CO
(25 % Carboxyhemoglobin)

<i>HCN concentration</i> (ppm)	<i>Deaths (%)</i>	
	<i>HCN</i>	<i>HCN + CO</i>
280		0
283	0	
334		10
357	10	
363	20	
497	20	
504		70
557		70
583	80	
690	100	
LC₅₀	503 ppm	467 ppm
95% confidence limits	403 to 626 ppm	395 to 553 ppm

TABLE 8.

Seven-day Mortality Response
of Mice Exposed 5 min to
HCN Singly and in Combination
with CO
(25 % Carboxyhemoglobin)

<i>HCN concentration</i> (ppm)	<i>Deaths (%)</i>	
	<i>HCN</i>	<i>HCN + CO</i>
188		0
200	0	
283	27	
288		61
300		40
319		87
357	80	
360		87
368	67	
414	80	
427	100	
LC₅₀	323 ppm	289 ppm
95% confidence limits	276 to 377 ppm	245 to 340 ppm

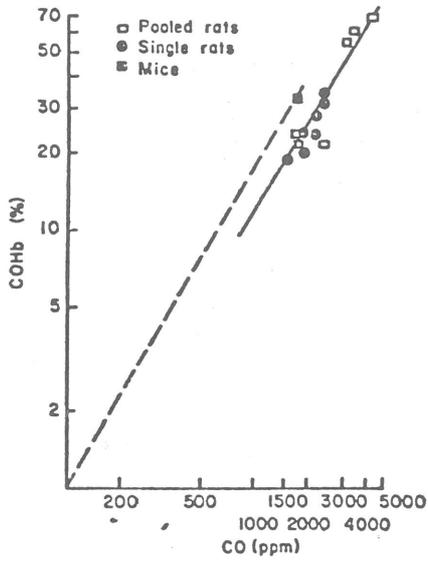


Figure 1.
Carboxyhemoglobin formation in rodents exposed to CO for 5 min.

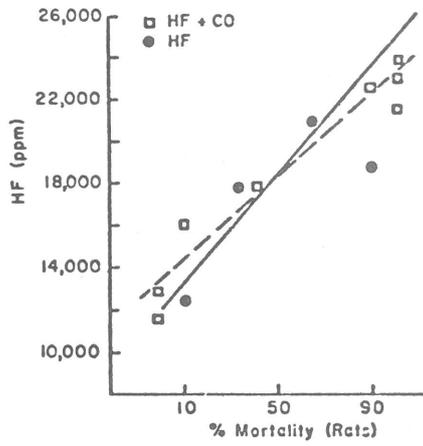


Figure 2.
Five-minute LC_{50} for rats exposed to HF singly and in combination with CO.

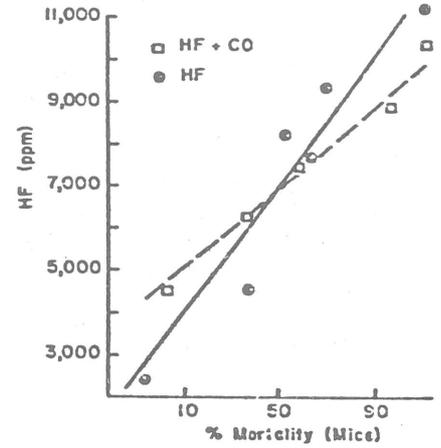


Figure 3.
Five-minute LC_{50} for mice exposed to HF singly and in combination with CO.

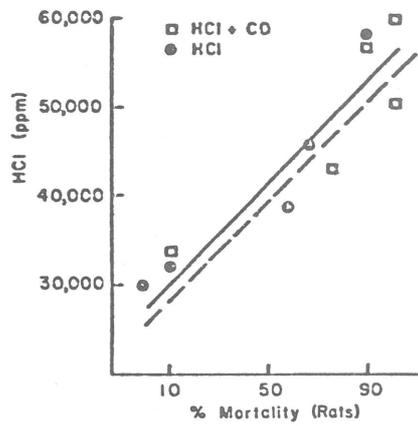


Figure 4.
Five-minute LC_{50} for rats exposed to HCl singly and in combination with CO.

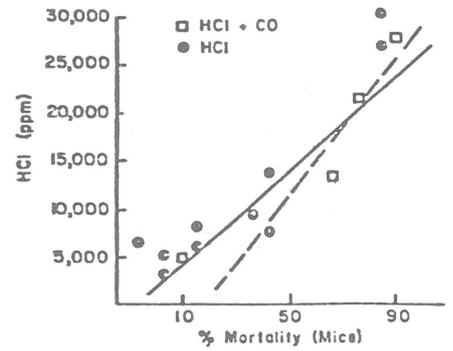


Figure 5.
Five-minute LC_{50} for mice exposed to HCl singly and in combination with CO.

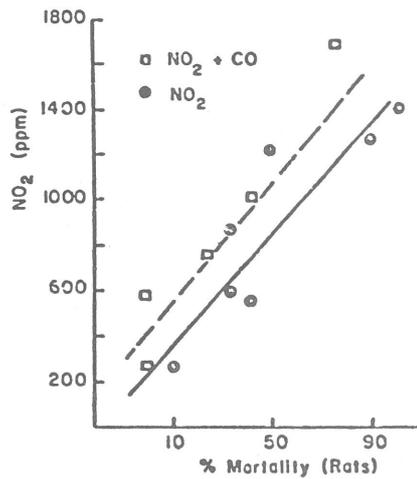


Figure 6.
Five-minute LC_{50} for rats exposed to NO_2 singly and in combination with CO.

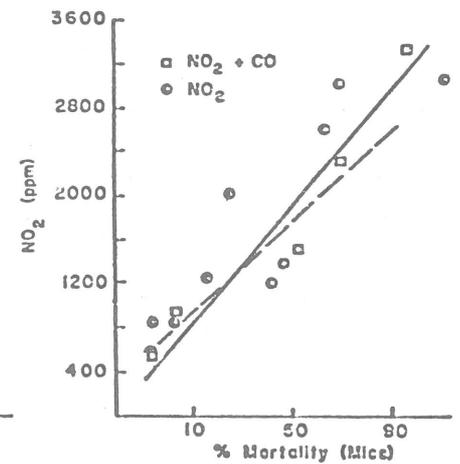


Figure 7.
Five-minute LC_{50} for mice exposed to NO_2 singly and in combination with CO.

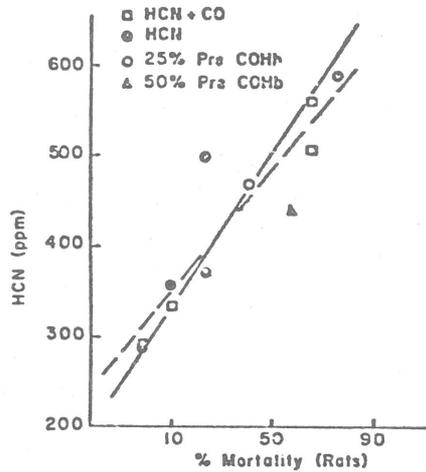


Figure 8.
Five-minute LC_{50} for rats exposed to HCN singly and in combination with CO.

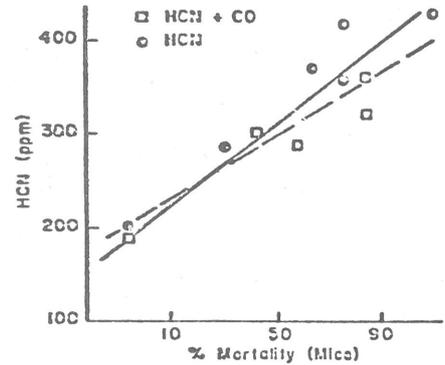


Figure 9.
Five-minute LC_{50} for mice exposed to HCN singly and in combination with CO.

5. Untersuchung der Brandgase heteroatomfreier Kunststoffe

5.1. Entwicklung einer Testmethode für die analytische Bestimmung toxischer Produkte beim thermischen Zerfall von Phenoplasten

Die Autoren D.P. Crowley und M.P. Brash (s.Lit.123) versuchen, verbesserte Pyrolysebedingungen für Phenoplasten zu finden. Die Pyrolysebedingungen sollten über die Toxizität der Produkte realistische Daten liefern und dem natürlichen Brandverhalten besser angepaßt sein. Hohe Oberflächentemperaturgradienten und große innere Temperaturgradienten können nicht unter Laborbedingungen in einem Ofen bzw. einer Pyrolysekammer simuliert werden (Oberflächentemperaturgradienten haben einen großen Einfluß auf den Zerfall der Probe bzw. die chemische Zusammensetzung der Zerfallsprodukte). Es wird daher eine von der Fa. Avco entwickelte Apparatur getestet (Avco Model 25 Fire Simulation Facility - siehe Figur 1). Die Apparatur besteht aus einem automatisch kontrollierbaren und elektrisch beheizbaren Muffelofen, der den gewünschten strahlenförmigen Hitze fluß sowie die Verbrennungstemperatur liefert. Von den Autoren werden Phenolschäume bzw. Freon 113 auf toxische Verbrennungsprodukte mit Hilfe von IR, GC, MS sowie Kalorimetrie untersucht. Die Verbrennungsgase liefern folgende toxischen Produkte:

CO, COF_2 , $COCl_2$, Phenol sowie Benzol.

Daneben entstehen CO_2 , H_2O , CH_4 , C_2H_2 sowie C_2H_4 als nichttoxische Produkte (siehe Tabelle 1).

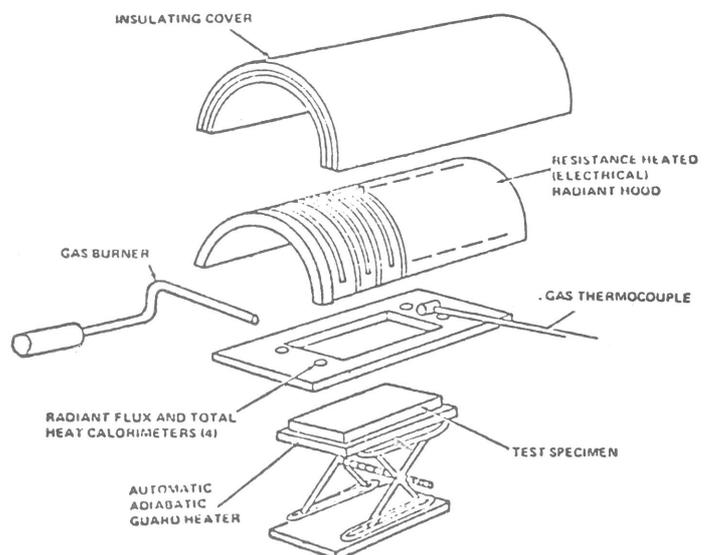
Es ergab sich ein Gewichtsverlust der Proben von 36 % sowie ein Verlust der Probendicke von 11 %. Das Gewicht der Probe wird definiert als:

$$\frac{\Delta W_1}{\Delta W_F} = \frac{\text{Gewicht des jeweiligen Verbrennungsproduktes}}{\text{totales Gewicht aller freigesetzten Verbrennungsstoffe}}$$

Bei gleichen Versuchsbedingungen sollte der

$$\frac{\Delta W_1}{\Delta W_F} \text{ konstant}$$

sein und nur von der Oberfläche sowie der Verbrennungszeit des Schaumes abhängen (siehe Figur 2).



Figur 1
Exploded view of Avco Model 25 Fire Simulation Facility

Tabelle 1
Toxic Product Summary

Gases evolved	Weight percent of combusted foam	Concentration in gas collected, ppm by volume
Toxic species found		
Carbon monoxide	0.27	53
Hydrogen chloride	0.073	3.3
Hydrogen cyanide	0.033	2
Hydrogen fluoride*	0.037	1.7
Phenols**	0.21	4.5
Toxic species sought but not found		
Phosgene		<0.25
Carbonyl difluoride		<0.25
Formaldehyde		<2
Benzene		<25
Silicon tetrafluoride		<2

*Calculated from hydrogen chloride content.

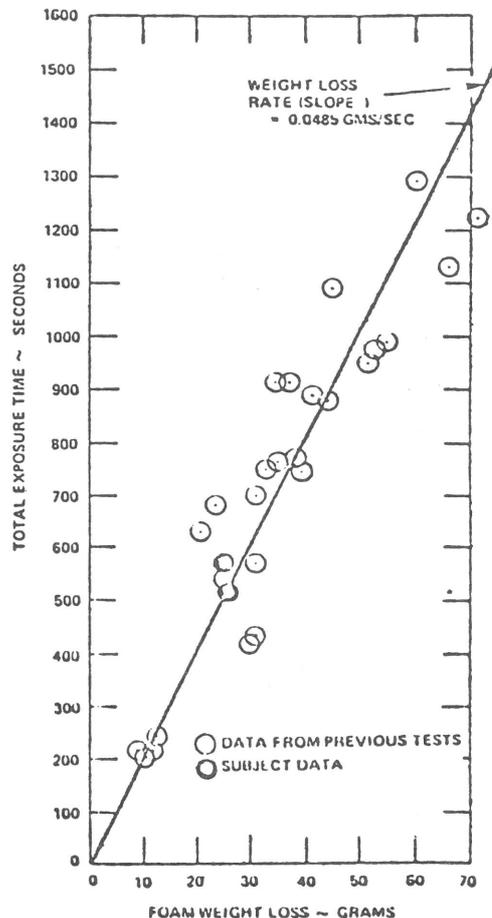
**Excluding parasubstituted alkyl and aryl phenols.

5.2. Thermische Zerfallsprodukte von Phenol-Formaldehyd-Platten (Entwicklung von Phenolen, Kresolen und Xylolen - Teil I)

Die Phenolprodukte, die beim thermischen Zerfall von beschichteten Phenoplasten entstehen, werden von W.D. Wooley (s.Lit.51) durch GC und MS-Spektroskopie zwischen 300 und 550°C untersucht. Die Versuche wurden unter Stickstoff bzw. in Luft durchgeführt. Als Hauptpyrolyseprodukte konnten W.D. Wooley Phenol, o- bzw. p-Kresol, 2.4- bzw. 2.6- Xylol sowie 2.4.6-Trimethylphenol nachweisen. Die maximalen Phenolausbeuten wurden bei 460°C (unter N₂) gefunden. Die Phenolkonzentrationen werden durch die Anwesenheit von Luft vergrößert. W.D. Woolley zeigt, daß beim Verbrennen von Phenoplasten unter gewissen Bedingungen gefährliche Mengen an Phenol freigesetzt werden. Die Ergebnisse von 3 Feuerversuchen mit Phenoplasten zeigen, daß die Kresol- bzw. Phenolkonzentrationen geringer sind als erwartet (die Phenolkonzentrationen sind nicht toxischer als die CO-Konzentration).

Verwendung der Phenoplasten

Phenolformaldehydharze werden häufig in der Bauindustrie in Form von Schichtmaterialien benutzt (s.Lit. 124, 125). Beim Erhitzen von Phenoplasten zerfallen sie unter Bildung toxischer Produkte (neben CO entstehen Formaldehyd und zahlreiche phenolische Bestandteile (s.Lit. 125, 126, 127). Der Einfluß von Formaldehyd, Xylol und Phenol auf den menschlichen Organismus ist weitgehend uner-



Figur 2

forscht. Das Entstehen von HCHO, CO bzw. CO₂ beim thermischen Zerfall von Phenolformaldehydharzen wird in Teil II untersucht.

W.D. Woolley untersucht 5 Phenolformaldehydharze. Sie geben alle beim thermischen Zerfall ein ähnliches massenspektroskopisches Bild. S.L. Madorsky (s.Lit.12) war einer der ersten, der die Zerfallsprodukte von Phenolformaldehydharzen bestimmte. Schon 1960 veröffentlichte G.K. Heron (s.Lit.127) einen Bericht über den thermischen Zerfall von Phenoplasten. Er wies mit Hilfe der GC Phenol, o- bzw. p-Kresol, 2.4- bzw. 2.6-Xylol sowie 2.4.6-Trimethylphenol und Mesitylen nach. Weitere Arbeiten über die thermischen Zerfallsprodukte von Phenolformaldehydharzen führten G.P. Shulman und H.W. Lochte (s.Lit.126) durch. Sie fanden bei Versuchstemperaturen von 200-800°C (1V) mit Hilfe der MS-Spektroskopie CO, CO₂, CH₄, Benzol, Toluol, Phenol, Kresol, Xylol und HCHO. Toxische Mengen an HCHO wurden bei Temperaturen von 250-400°C nachgewiesen (das HCHO-Maximum lag bei 325°C). Die maximalen Phenol-, Kresol- und Xylol-Konzentrationen konnte G.P. Shulman bei Versuchstemperaturen von 460°C nachweisen.

Versuchsergebnisse

W.D.Woolley untersuchte in seinen Tests 5 Phenolformaldehydharz-beschichtete Platten (Testapparatur - siehe Figur 1). Sämtliche 5 Harze (A-E) zeigen bei 500°C unter N₂ ein analoges MS-Spektrum - siehe Figuren 2-7, Tabelle 1 und Anhang 1. Die MS-Spektroskopie-Ergebnisse gehen konform mit den Ergebnissen von G.P. Shulman. Figur 8 zeigt in einer Graphik die Freisetzung von Phenol, o- bzw. p-Kresol und 2.4- und 2.6- Xylol (30 Min. Versuchszeit) als Funktion der Zeit. Figur 9 gibt die in mg freigesetzte Menge an Phenol, Kresol und Xylol in Luft an. Figur 10 zeigt in einer Graphik die Gesamtmenge an phenolischem Material, das unter Luft bzw. Stickstoff freigesetzt wird.

Toxische Untersuchungen

W.D.Woolley versucht mit Hilfe des von K. Sumi und Y. Tsuchiya konzipierten Toxizitätsfaktors T eine Einstufung der Phenolformaldehydharze hinsichtlich ihrer toxischen Verbrennungsprodukte vorzunehmen. Phenole zeigen im allgemeinen eine gute Hautabsorption - der MAK-Wert beträgt 5 ppm und die Geruchsgrenze 0,13 ppm (s.Lit.128).

Die tödlich wirkende Phenol- bzw. Kresol-Konzentration ist unbekannt. 1967 führte D.J. Rashbash (s.Lit.26) eine empirische Beziehung für toxische Materialien ein. Er bezeichnete die gefährliche Konzentration während einer kurzen Expositionszeit als den DSEC-Wert (dangerous in short exposures). Der DSEC-Wert entspricht bei ihm annähernd 2 mal dem MAK-Wert. Besser wäre es, anstelle des Faktors 20 den Faktor 200 einzuführen (die mit ihm erhaltenen toxischen Werte entsprechen eher den in der Literatur angegebenen Werten). Über die toxische Wirkung von Xylolen ist ebenfalls wenig bekannt. Nach N.J. Sax (s.Lit.129) beträgt der MAK-Wert von Xylol 200 ppm und ist annähernd so groß wie beim 3.5- Xylol. Der MAK-Wert des Kresols beträgt 5 ppm (normalerweise nimmt die Toxizität der Phenole mit steigendem Substitutionsgrad ab! Die toxischen Daten der Versuche von W.D.Woolley sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Aus ihr geht hervor, daß unter den schlimmsten Pyrolysebedingungen die Toxizität von Phenolen beim thermischen Zerfall von Phenoplasten von gleicher Größenordnung ist wie die Toxizität von HCl beim thermischen Zerfall von PVC.

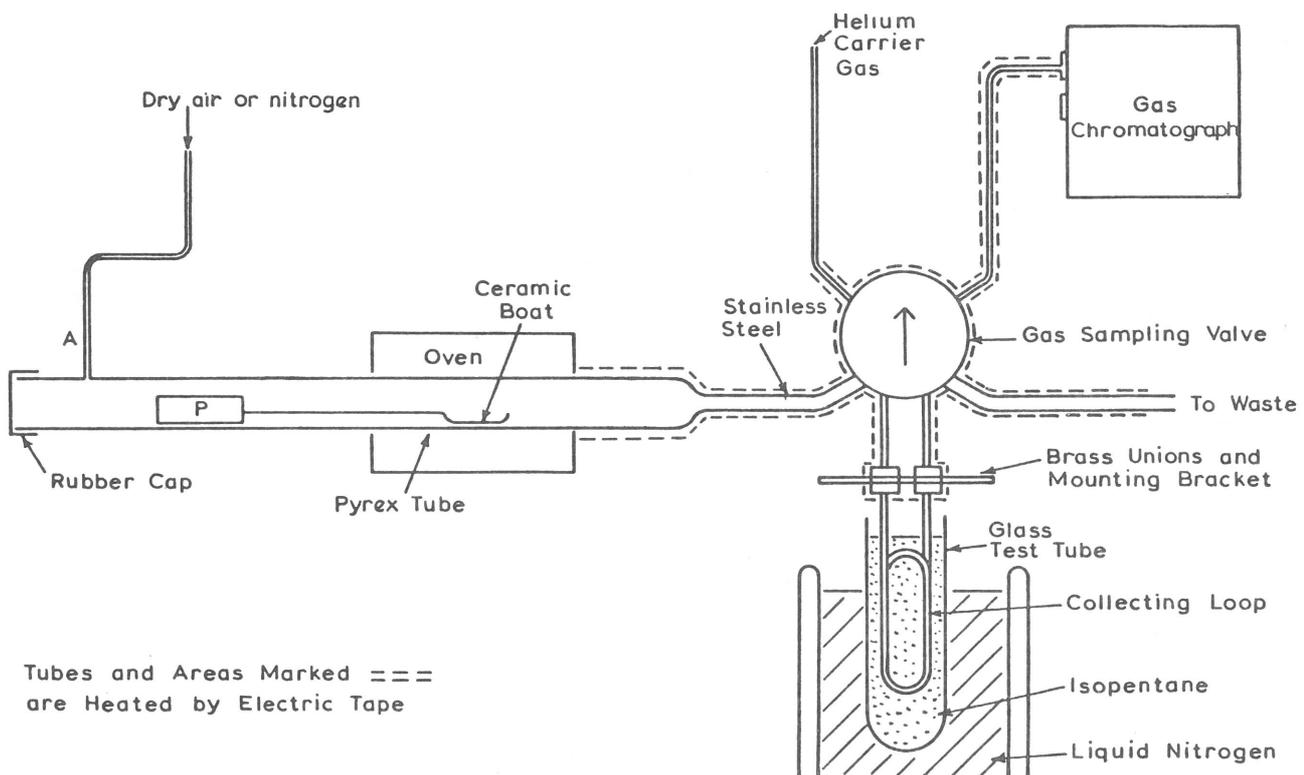


FIG. 1.
THE DECOMPOSITION SYSTEM

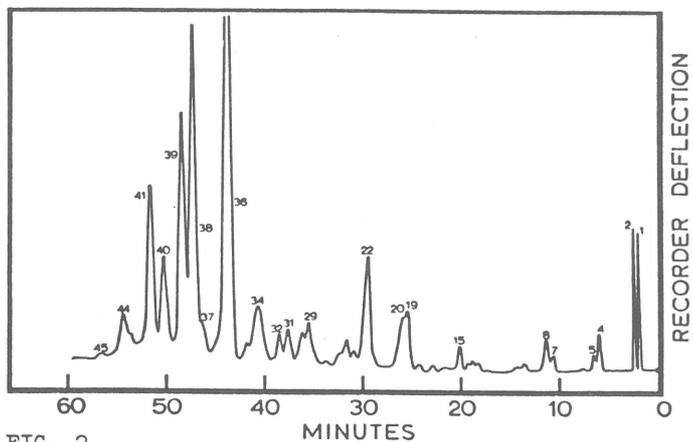


FIG. 2.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE A
AT 500°C IN NITROGEN

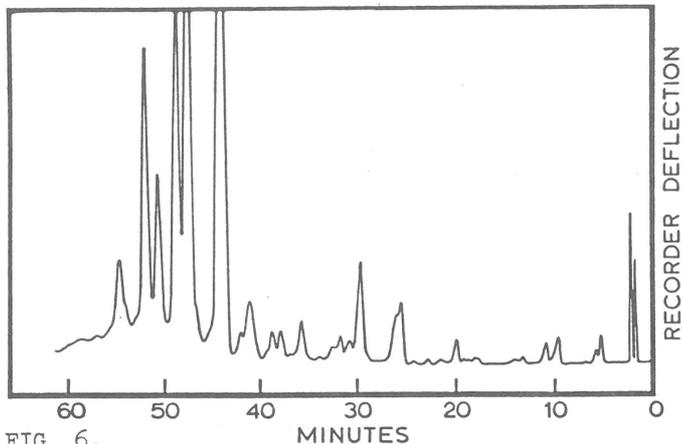


FIG. 6.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE E
AT 500°C IN NITROGEN

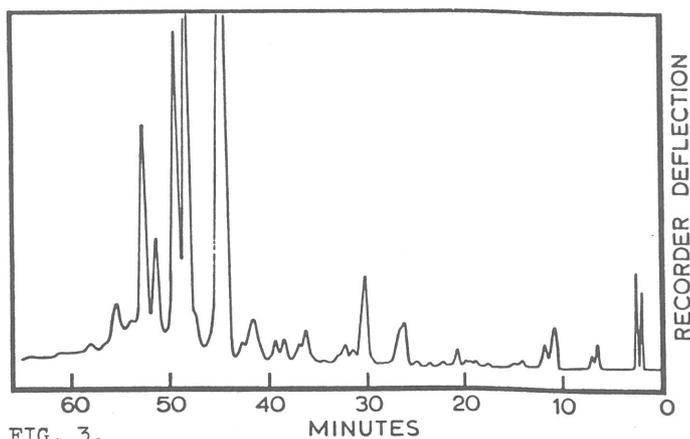


FIG. 3.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE B
AT 500°C IN NITROGEN

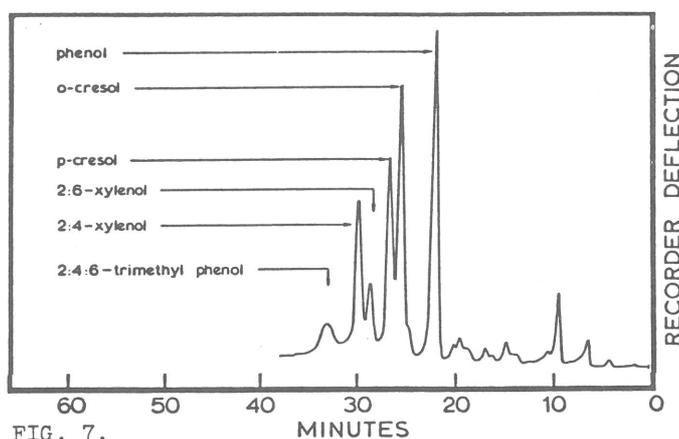


FIG. 7.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE A
WITH FINAL IDENTIFICATIONS OF PHENOLIC
COMPONENTS

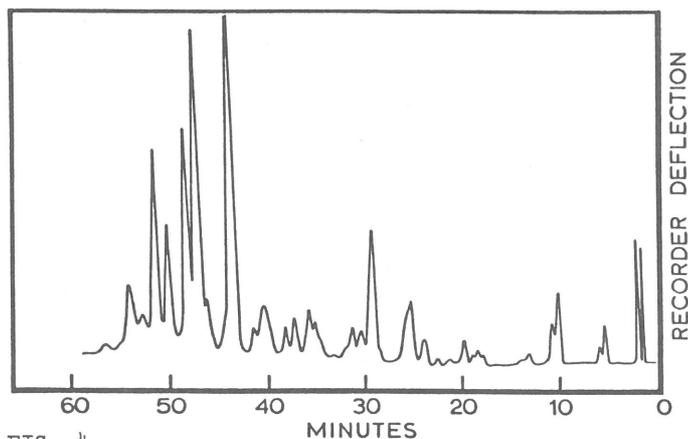


FIG. 4.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE C
AT 500°C IN NITROGEN

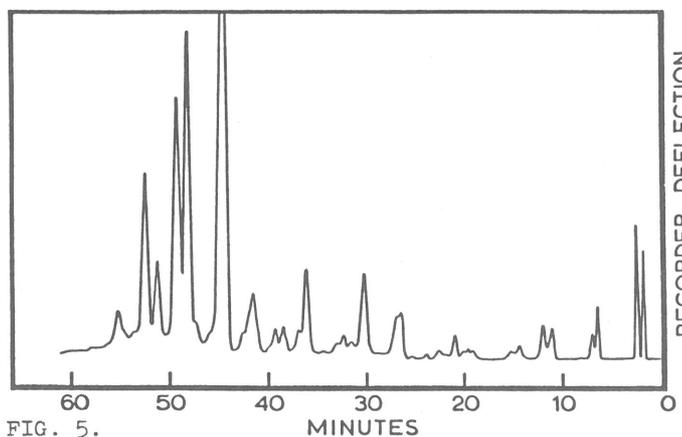


FIG. 5.
THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF LAMINATE D
AT 500°C IN NITROGEN

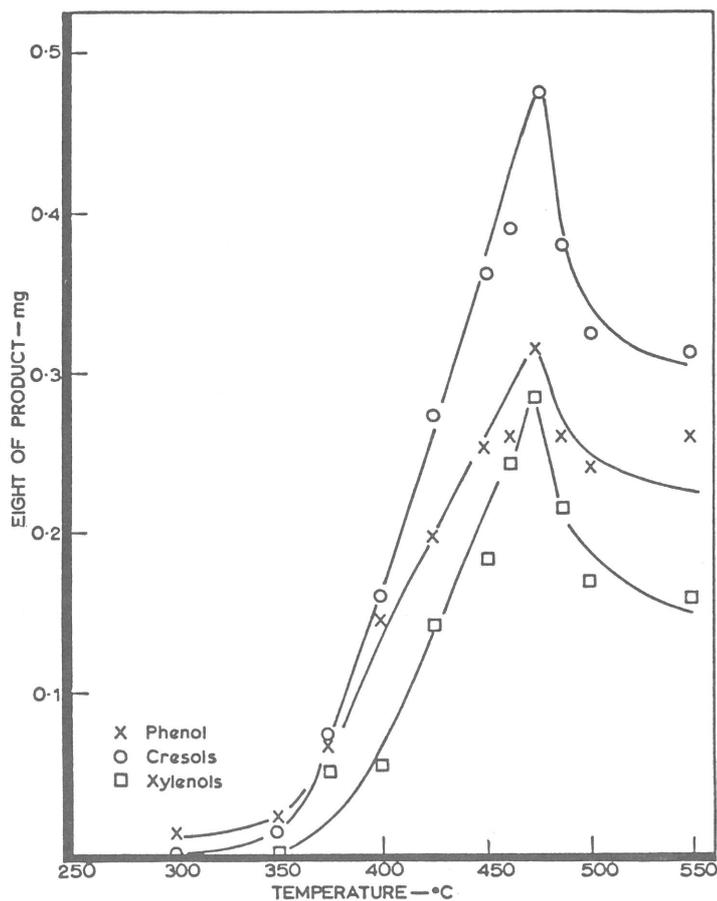


FIG. 8.
THE PRODUCTION OF PHENOL, CRESOLS AND
XYLENOLS FROM LAMINATE A IN NITROGEN

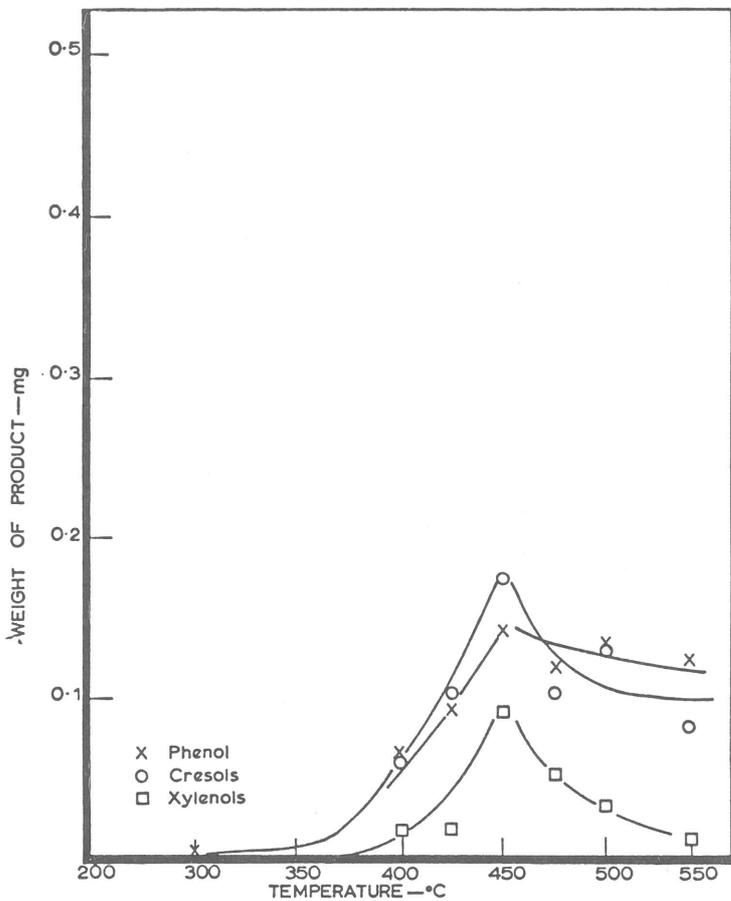


FIG. 9.
THE PRODUCTION OF PHENOL, CRESOLS AND
XYLENOLS FROM LAMINATE A IN AIR

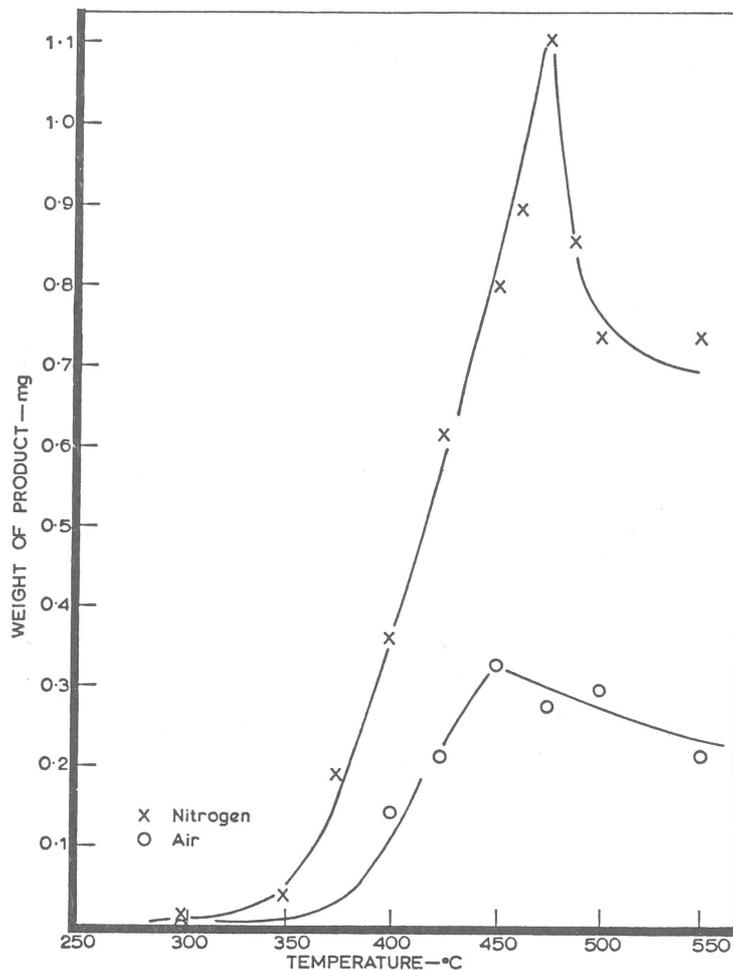


FIG. 10.
THE PRODUCTION OF TOTAL PHENOLIC MATERIAL
FROM LAMINATE A IN NITROGEN AND AIR

Table 1
Retention and mass
spectrometric data of
phenolic compounds

Peak No.	Retention data (by direct seeding)	Mass spectrometry
36	phenol	phenol
38	o-cresol	cresol*
39	m- or p-cresol	cresol*
40	2:6-xyleneol	xyleneol* ethyl phenol*
41	2:4-xyleneol	xyleneol* ethyl phenol*
44	2:4:6-trimethyl phenol	trimethyl phenol* methyl ethyl phenol* propyl phenol*

*elucidation of isomeric configuration not possible by
mass spectrometry under these conditions

Table 2
Maximum toxicity factors of the phenolic products from laminate A

Product	Yield per 15 mg of resin (mg)	Yield per gram of resin (mg)	C_E^* (p.p.m.)	C_F (p.p.m.)	Maximum toxicity factor (T)
phenol	0.315	21.0	5.46	100-1000	5.47×10^{-2} to 5.47×10^{-3}
total cresols	0.475	31.6	7.30	100-1000	7.30×10^{-2} to 7.30×10^{-3}
total xylenols	0.29	19.3	3.86	500-5000	7.72×10^{-3} to 7.72×10^{-4}

*At 760 mm Hg and 25°C phenol $1 \text{ mg/m}^3 = 0.26 \text{ p.p.m.}$ cresol $1 \text{ mg/m}^3 = 0.23 \text{ p.p.m.}$
xyleneol $1 \text{ mg/m}^3 = 0.20 \text{ p.p.m.}$

Peak 36. Recorded on fast leak. Range 25

m/e	Intensity	Identification
94	1000	 (phenol)
66	310	
39	250	
65	220	Mol wt 94
40	140	
55	120	

Peak 38. Recorded on fast leak. Range 25

m/e	Intensity	Identification
108	1000	 (cresol)
107	780	
79	390	
77	340	Mol wt 108
90	292	
94*	218	

Peak 39. Recorded on fast leak. Range 10

m/e	Intensity	Identification
108	1000	 (cresol)
107	970	
77	420	Mol wt 108
79	400	
94*	290	
90	240	

Peak 40. Recorded on fast leak. Range 10

m/e	Intensity	Identification
107	1000	 (xylenol)
122	590	
108	540	
77	360	 (ethyl phenol)
79	280	
91	250	Mol wt 122

Peak 41. Recorded on fast leak. Range 10

m/e	Intensity	Identification
107	1000	 (xylenol)
108	560	
122	560	
77	330	 (ethyl phenol)
121	280	Mol wt 122
79	260	

Peak 44. Recorded on fast leak. Range 2.5

m/e	Intensity	Identification
107	1000	 (trimethyl phenol)
136	830	
121	710	
91	590	 (methyl ethyl phenol)
77	470	
135	240	 (propyl phenol)
		Mol wt 136

*Impurity from peak 36 (phenol)

5.3. Thermische Zerfallsprodukte von Phenol-Formaldehyd-Platten (Entwicklung von CO, CO₂ und HCHO - Teil II)

Während sich der erste Teil der Arbeit von W.D.Woolley (s.Lit.51) mit dem thermischen bzw. thermisch-oxidativen Zerfall von Phenol-Formaldehydharzen und der Entwicklung von Phenol, Kresol und Xylol als Zerfallsprodukte befaßt, untersucht der Autor im zweiten Teil seiner Arbeit (s.Lit.51) die thermischen Zerfallsprodukte HCHO, CO und CO₂. Er untersucht die Entwicklung dieser toxischen Gase an zwei Phenol-Formaldehyd-Harzplatten (A und B).

Experimentelle Daten

W.D.Woolley verwendet bei seinen Pyrolyseversuchen 1 g Melaminharz (Material A) und 1 g Formaldehyd-Harz (Material B). Die Versuchsanordnung ist aus Teil I der Arbeit ersichtlich (siehe Abbildung 1 Teil I). Alle Pyrolysen wurden unter Luft- bzw. Stickstoff-Gasstrom (100 ml/min) bei Temperaturen von 300-950°C durchgeführt.

Versuchsergebnisse

Es ist bekannt, daß das HCHO nicht durch thermische Depolymerisation des Harzes erhalten wird, sondern daß es sich aus den Ätherbrücken bildet unter Bildung von Methylengruppen. Beim thermischen Zerfall von Phenol-Formaldehyd-Harzen kann das HCHO aus dem Material direkt oder durch Oxidation aus der festen Phase entstehen. W.D.Woolley erhielt unter beiden Versuchsbedingungen (thermischer Zerfall - bei B thermisch-oxidativer Zerfall -) gut meßbare HCHO-Werte bei Pyrolysetemperaturen von 300-500°C (siehe Tabelle 1). Bei Pyrolysetemperaturen von 250-300°C konnte W.D.Woolley hingegen kein HCHO nachweisen - die Erfassungsgrenze des GC-Gerätes lag bei 0,15 mg HCHO bei 1 g Harz. Versuche bei Pyrolysetemperaturen über 500°C konnten von W.D.Woolley nicht durchgeführt werden. Wie erwartet, waren die Ausbeuten an HCHO relativ gering (größere HCHO-Konzentration in Luft als unter Stickstoff). Unter Stickstoffatmosphäre waren die HCHO-Konzentrationen beider Harze A und B annähernd gleich.

Die höchste HCHO-Konzentration unter Stickstoff fand W.D.Woolley bei Temperaturen von 500°C (0,85 mg/g Harz). In Luft setzte das Harz A mehr HCHO frei als das Harz B. Die maximalen Konzentrationen an HCHO unter Luft (500°C) ergaben 1,63 mg HCHO bei Harz A und 1,41 mg HCHO

bei Harz B. Es ist möglich, daß die HCHO-Konzentrationen bei Pyrolysetemperaturen größer als 500°C noch weiter ansteigen. Figur 1 gibt die Ausbeuten an HCHO unter N₂ bzw. Luft bei Temperaturen von annähernd 450°C an. Die gefundenen HCHO-Werte entsprechen 90 % der theoretisch berechneten Werte.

Beim thermischen Zerfall von Harz A unter inerten Bedingungen beträgt die maximale CO-Konzentration bei Pyrolysetemperaturen von 550°C 11,4 mg/150 mg Harz, das entspricht einem Wert von 76,0 mg/l g Harz. Unter Luftbedingungen beträgt die maximale CO-Konzentration bei Temperaturen von 450°C 36,0 mg/150 mg Harz, das entspricht einem Wert von 240 mg/l g Harz (siehe Tabelle 3). Bei Pyrolysetemperaturen von weniger als 450°C ist die CO-Konzentration sehr viel kleiner als die CO₂-Konzentration (bei Temperaturen größer als 400°C sind beide Konzentrationen gleich).

Unter Stickstoffatmosphäre wies W.D.Woolley gleiche Konzentrationen an CO₂ und CO nach. Unter Luftbedingungen wird ein CO₂-Maxwert von 223 mg/150 mg Harz bzw. 1490 mg/l g Harz erhalten. Figur 2 gibt die Ausbeuten an CO und CO₂ des Harzes A und B in Abhängigkeit von der Pyrolysetemperatur an. Im allgemeinen sind die CO- bzw. CO₂-Konzentrationen beim inerten Zerfall bei solchen Phenoplasten größer, die in o- bzw. p-Stellung Methylenbrücken besitzen.

Toxische Interpretation der Versuchsergebnisse

Wie in Teil I versucht W.D.Woolley eine Einstufung der Phenol-Formaldehyd-Harze hinsichtlich ihrer Toxizität mit Hilfe des von K. Sumi und Y. Tsuchiya (s.Lit.130) entwickelten Toxizitätsfaktors $T = C_e/C_f$ vorzunehmen. HCHO ist bekannt als ein sehr toxisches Gas; sein MAK-Wert beträgt 5 ppm. Bei Konzentrationen von 10-20 ppm greift es die Schleimhäute an (Brennen in Hals und Nase - s.Lit.131, 132). Sein LC_{t50}-Wert beträgt 815 ppm. Bei Konzentrationen von 50-100 ppm treten nach 5-10 Min. schwere Atembeschwerden auf - s.Lit.132. W.D.Woolley benutzt für die Berechnung der HCHO-Konzentrationen einen C_f-Wert von 750 ppm (s.D.J. Rashbash (Lit.26)) und für die CO-Konzentration einen C_f-Wert von 5000 ppm. Die toxischen Faktoren für die HCHO- und CO-Entwicklung beim thermischen Zerfall von Phenol-Formaldehyd-Harzen sind aus Tabelle 2 ersichtlich. Die Toxizitätsfaktoren von HCHO, CO und Phenol haben beim Kunststoff A folgende Werte:

<u>HCHO:</u>	a) Luft:	$1,77 \cdot 10^{-3}$
	b) Stickstoff:	$9,24 \cdot 10^{-4}$

CO: a) Luft: $4,18 \cdot 10^{-2}$
 b) Stickstoff: $1,24 \cdot 10^{-2}$
 Phenol: a) - $1,35 \cdot 10^{-1}$ bis (siehe Teil I)
 b) Stickstoff: $1,35 \cdot 10^{-2}$
 Interessant ist ein Vergleich mit den Werten anderer Kunststoffe, z.B. UPVC (s.Lit.56, 57).
 HCl: $2,26 \cdot 10^{-1}$
 COCl₂: annähernd $3,26 \cdot 10^{-3}$

Es zeigt sich, daß die Formaldehyde unter Stickstoff bzw. Luft eine geringe Toxizität im Verhältnis zum Phenol aufweisen (evtl. synergetische Effekte werden vernachlässigt). Der toxische Faktor des Phenols bestimmt somit die Gefährlichkeit der Phenol-Formaldehyd-Harze (auch die CO-Toxizität ist geringer als die des Phenols).

Tabelle 1

The production of formaldehyde from samples (1 g) of laminates A and B in air and nitrogen between 200 and 500°C

Tabelle 2

Maximum toxicity factors of formaldehyde Carbon monoxide and total phenols from Laminate A

Temp (°C)	Time (mins)	Yield of Formaldehyde(mg)			
		Nitrogen		Air	
		A	B	A	B
200	10	*	-	-	-
	20	-	-	-	-
	30	-	-	-	-
	40	-	-	-	-
300	10	-	-	-	-
	20	-	-	-	-
	30	-	-	-	-
	40	-	-	0.17	-
400	10	0.44	-	0.51	0.54
	20	0.60	0.65	0.56	0.68
	30	0.68	0.64	0.72	0.74
	40	0.68	0.65	0.76	0.85
450	10	0.63	0.43	1.26	0.67
	20	0.71	0.57	ND	0.84
	30	0.64	0.70	1.54	0.96
	40	0.72	ND	1.42	0.95
500	5	0.48	0.71	1.34	1.08
	15	0.84	0.75	1.62	1.41
	25	0.85	0.76	1.63	1.20
	40	0.83	0.82	1.60	1.30

* Not integrated i.e. < 0.15 mg
 N.D. Not determined due to an analysis fault.

Product	Atmosphere	Yield per gram (mg)	C _E * (p.p.m)	C _F (p.p.m)	Toxicity factor (T)
Formaldehyde	Nitrogen	0.85	0.69	750	9.24×10^{-4}
	Air	1.63	1.33	750	1.77×10^{-3}
Carbon Monoxide	Nitrogen	76.0	62.0	5000	1.24×10^{-2}
	Air	240	209	5000	4.18×10^{-2}
Total Phenols	Nitrogen only	See Part (1) of Report			1.35×10^{-1} to 1.35×10^{-2}

* At 760 mm. Hg¹⁶ and 25°C

Formaldehyde $1 \text{ mg/m}^3 = 0.815 \text{ p.p.m}$
 Carbon monoxide $1 \text{ mg/m}^3 = 0.873 \text{ p.p.m.}$

Tabelle 3

Yields of carbon monoxide and carbon dioxide from the decomposition of Laminate A (150 mg) in nitrogen and air

Decomposition Temperature (°C)	Carbon Monoxide (mg)		Carbon Dioxide (mg)	
	Nitrogen	Air	Nitrogen	Air
250	0.8	0.9	0	1.8
300	1.6	4.9	5.5	15.4
350	8.2	13.1	14.6	35.9
400	9.0	34.4	9.2	135.8
450	9.8	36.0	11.0	176.8
500	9.8	26.2	9.7	169.1
550	11.4	27.8	11.5	222.9

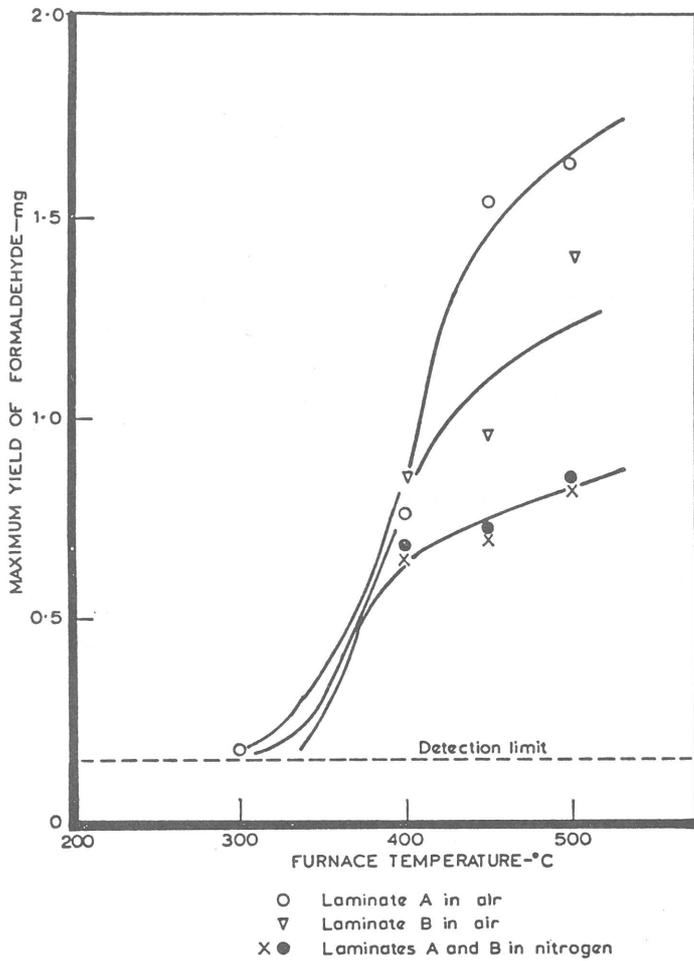


FIG. 1
THE PRODUCTION OF FORMALDEHYDE FROM LAMINATES A AND B (1 g samples) BETWEEN 200 AND 500°C

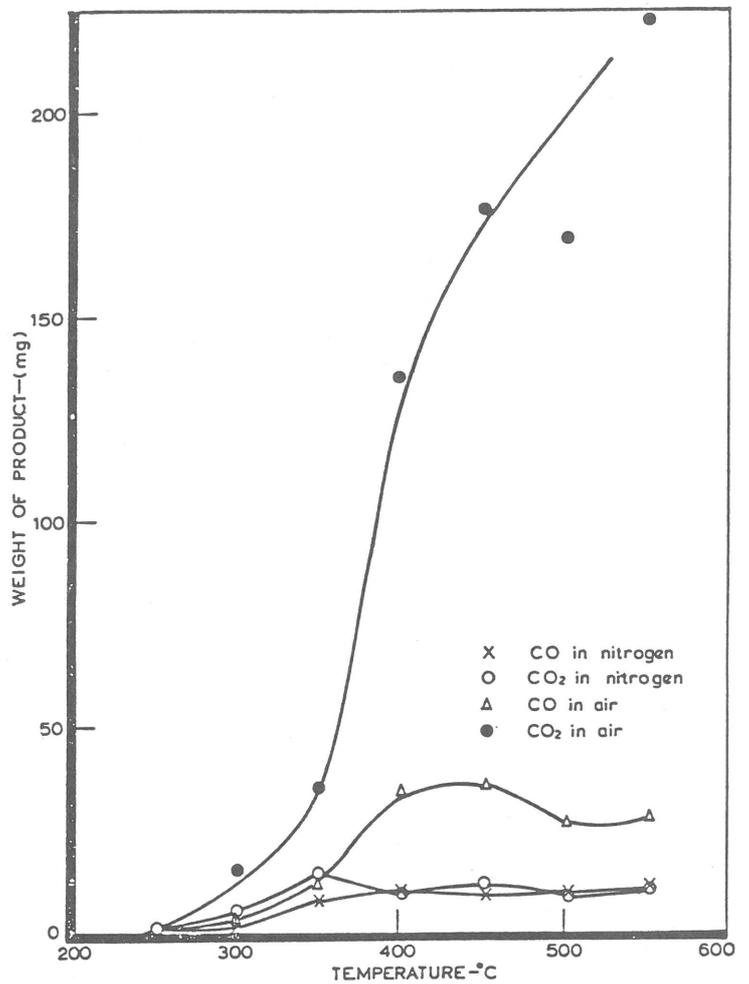


FIG. 2
YIELDS OF CO AND CO₂ FROM LAMINATE A (150 mg)

6. Toxische Beurteilung der Verschmelzungs- bzw. Verbrennungsprodukte div. org.-chem. Baustoffe

6.1. Die Entwicklung von Smoke sowie toxischen Gasen aus brennenden Kunststoffmaterialien

Der Kunststoffverbrauch steigt in England seit mehreren Jahren pro Jahr um ca. 11 % (siehe Tabelle 1). G.W.V. Stark (s.Lit.133) (Industrial und Toxic Hazards Section, Fire Research Station, England) unternahm mehrere "Small Scale Fire Tests" (Baumaterialien, Möbel, Einrichtungsgegenstände etc.), um die Entstehung toxischer Brandgase zu untersuchen. Diese Tests befaßten sich mit der Frage der Entflammbarkeit bei Polymerbränden. Die Art der Verbrennung hängt von der Oberfläche des Brandmaterials ab (Polymer-schaum bzw. elastisches sowie starres Material mit oder ohne Feuerschutzmittel) - siehe Tabelle 2. Hierbei ist von Interesse, daß die Zündtemperatur von Kunststoffen höher liegt als die von Holzmaterialien.

Toxische Gase und Smoke-Entwicklung

Die Beantwortung nachstehender Fragen kann viel zum Verständnis über die Entwicklung von Smoke bzw. toxischen Brandgasen beitragen.

- a) Sind Pyrolyseprodukte Polymerer gefährlich?
- b) Welchen Einfluß hat die Temperatur auf die Pyrolyse?
- c) Wie verhält sich der Brand bzw. wie verhalten sich die Verbrennungsprodukte bei Variation der Ventilation?
- d) Welchen Einfluß hat ein Feuerschutzmittel auf die Pyrolyse bzw. Toxizität der Pyrolyseprodukte?

G.W.V. Stark untersuchte in seiner Arbeit unter Zuhilfenahme von GC- bzw. MS-Spektroskopie folgende Materialien:

- 1) PVC
- 2) Flexible bzw. rigide Polyether- bzw. Polyester-Schäume
- 3) Cellulosematerial (Vergleichssubstanz) mit bzw. ohne Feuerschutzmittel
- 4) Phenol-Formaldehyd-Plasten.

Wie frühere Arbeiten zeigten (s.Lit.59, 60) spaltet PVC beim Erhitzen über 250°C schnell HCl ab (es wurde kein COCl₂ gefunden).

Es zeigte sich, daß die Pyrolyse von PVC unter Luft bei einer niedrigeren Temperatur als unter

N₂-Atmosphäre stattfindet. Die maximale HCl-Konzentration entsteht nach 3,5 Std. (6 %), die von CO (11 %) nach 20 Min. Branddauer. Figur 1 gibt den Einfluß der Temperatur auf die Dehydrochlorierung von PVC in Luft bzw. unter N₂-Atmosphäre wieder. Tabelle 3 zeigt die toxischen Faktoren beim Verbrennen von PVC.

Die bei der Pyrolyse von Phenoplasten entstehenden toxischen Gase bzw. ihre Abhängigkeit von der Temperatur gibt Figur 2 wieder. Die maximale Konzentration an Kohlenmonoxyd bzw. Phenolen aus Phenoplasten erhielt G.W.V. Stark bei Temperaturen zwischen 400 und 500°C. Bei höheren Temperaturen nimmt die Konzentration an CO bzw. Phenolen wieder ab. Unter Luft ist die Konzentration an CO größer als unter Stickstoffatmosphäre. Die toxischen Maximalwerte der bei der Pyrolyse von Phenoplasten erhältlichen Brandgase sind aus Tabelle 4 ersichtlich.

Bei 200-300°C zerfällt PU in zwei Produkte:

- a) Polyol.
- b) Gelber Bestandteil (polymeres TDI).

Siehe Tabelle 5.

Bei höheren Temperaturen geht der gelbe Bestandteil zu Nitrilen bzw. HCl über. Die HCN-Konzentration steigt mit zunehmender Konzentration (1000°C). 2/3 des gelben N-haltigen Produktes geht zu HCN über.

Tabelle 6 zeigt eine Zusammenstellung der organischen Zerfallsprodukte mit Feuerschutzmittel-behandelter bzw. -unbehandelter Cellulose unter Stickstoffatmosphäre.

Ein Vergleich Pyrolyse - "Full Scale Fire Test" zeigt, daß bei letzterem weniger Aldehyde und Ketone entstehen.

Zusammenfassend läßt die Arbeit von G.W.V. Stark nachfolgende Rückschlüsse zu:

Die Risiken des Feuers bei expandierten Polymeren sind größer als bei gewöhnlichen Holzbauteilen. Ihre Brandtemperaturen liegen höher als die der Holzmaterialien (bei entsprechender Menge an Holz). Der Holzabbrand verläuft im allgemeinen endotherm, der der Polymeren exotherm. Die gewünschte Zündtemperatur liegt bei Polymeren höher als bei Holzprodukten. Die Smoke-Entwicklung ist bei Plasten größer als bei Holzprodukten.

TABLE I

PRODUCTION (1970) AND PRICES (1971)
OF SOME PLASTICS

Material	Production (1000 tonnes)	Price (p/kg)
<i>Thermoplastic</i>		
Polyolefines	440	14-22
Polyvinyl chloride	307	12.5-16
Polystyrenes	177	14-20
Acrylonitrile butadiene styrene	28.5	34
Polyvinyl acetate (55 per cent emulsion)	40.7	13-15
Cellulosics	11.2	30-70
Acrylics	16.8	39+
<i>Thermosetting</i>		
Aminos	142	22-38
Alkyds	64	—
Phenolics	77	20
Epoxides	13.7	59-63
Polyesters	43.7	30
Polyurethane (flexible foam)	40.7	30
Polyurethane (rigid foam)	7.1	33
<i>Traditional</i>		
Steel (sheet)		7
Aluminium (ingot)		26
Zinc alloy		18
Softwood		5

TABLE II

PROPERTIES RELATED TO FIRE OF SOME
PLASTICS

Material	Ignition temp. * °C	Rate of burning † mm/s	Limiting oxygen ‡ index	Heat of combustion MJ/kg
<i>Thermoplastic</i>				
Polyethylene	350	3.2-12.9	0.175	46
Polypropylene	570	7.5-17.2	0.196	44
Polyvinyl chloride	454	Self-ext.	0.45-0.49	19
Polystyrene	488-496	5.4-26.9	0.181	40
Acrylonitrile butadiene styrene	450	10.8-21.5	—	35
Cellulose nitrate	141	Rapid	v. low	17
Cellulose acetate	475	5.4-21.5	—	—
Polymethyl methacrylate	450-462	6.4-17.2	0.173	26
<i>Thermosetting</i>				
Melamine	623-645	Self-ext.	—	—
Phenol formaldehyde	571-580	slow	—	26
Epoxide	—	—	0.198	—
Polyesters	483-488	—	—	—
Polyurethane (flexible foam)	—	Rapid	—	28
Polyurethane (rigid foam)	416	Rapid	—	28
<i>Traditional</i>				
Softwood	260	Slow	—	18.5
Paraffins (High mol. wt)	205	—	0.16	46

* Ignition temperatures measured by Setchkin method A.S.T.M. D.1929.⁽³²⁾

† Burning rate measured by ASTM D.635 method or D.1692 method.

‡ Limiting index measured by method of Fenimore and Martin.⁽³³⁾

TABLE III

TOXICITY FACTORS OF THE MAIN PRODUCTS FROM A COMMERCIAL SAMPLE OF PVC

	Yield/15 mg (mg)	Yield/gramme (mg)	C _e (ppm)	T.L.V. ‡ (ppm)	C _r (ppm)	T Toxicity factor
Hydrogen chloride	7.6	505	338	5	1500	2.25 × 10 ⁻¹
Benzene	0.060	4.0	1.25	25	20 000	5.0 × 10 ⁻⁵
Toluene	0.012	0.80	0.213	200	10 000	2.1 × 10 ⁻⁵
Xylene	0.011	0.73	0.195	200	10 000	1.9 × 10 ⁻⁵
Naphthalene	0.0035	0.23	0.044	10	200	2.2 × 10 ⁻⁴
Phosgene†	0.01	0.66	0.163	0.1	50	3.26 × 10 ⁻³
Vinyl chloride	0.003	0.20	0.0782	500	120 000	6.5 × 10 ⁻⁷

TABLE IV

MAXIMUM TOXICITY FACTORS OF PRODUCTS FROM A PHENOLIC LAMINATE

Product	Yield/gramme of laminant (mg)	C _e (ppm)	C _r (ppm)	Toxicity factor T
Phenol	21.0	5.46	100-1000	5.47 × 10 ⁻² to 5.47 × 10 ⁻³
Cresols	31.6	7.30	100-1000	7.3 × 10 ⁻² to 7.3 × 10 ⁻³
Xylenols	19.3	3.86	500-5000	7.72 × 10 ⁻³ to 7.72 × 10 ⁻⁴
Formaldehyde	1.63	1.33	750	1.77 × 10 ⁻³
Carbon monoxide	240	209	5000	4.18 × 10 ⁻²

C_e = Concentration of experimental product in ppm produced from 1 g of pvc in 1 m³.C_r = Concentration of material in ppm fatal in a short time.* Toxicity factor, T = C_e/C_r.

† Detection level.

‡ T.L.V. = threshold limit value.

TABLE V

NITROGEN RECOVERIES FROM THE THERMAL DECOMPOSITION OF POLYETHER YELLOW SMOKE (2.4 MG) AND FOAM (10 MG) BETWEEN 800 AND 1000°C

Material	Nitrogen in material (per cent)	Nitrogen recovery from yellow smoke (per cent)			Nitrogen recovery from foam (per cent)		
		800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
Hydrogen cyanide	51.8	2.9	17.9	69.0	7.0	30.7	66.0
Acetonitrile	34.2	2.2	2.7	1.6	3.8	5.2	2.5
Acrylonitrile	26.4	0.8	1.4	0.3	—	—	—
Pyridine	17.7	0.2	0.9	0.05	—	—	—
Benzonitrile	13.6	1.2	3.4	1.4	2.5	7.6	1.4
TOTAL	—	7.3	26.3	72.4	13.3*	43.5*	69.9*

Note: Nitrogen content of 2.4 mg of polyether yellow smoke or 10 mg of polyether foam is 410/μg.

* Sub-totals for hydrogen cyanide, acetonitrile and benzonitrile only.

TABLE VI

ORGANIC DECOMPOSITION PRODUCTS OF UNTREATED AND FLAME RETARDANT CELLULOSE IN AN ATMOSPHERE OF NITROGEN

Component	Mol wt	Untreated cellulose* 500°C	Flame retardant cellulose* 300°C
Ethylene	28	Present	Absent
Ethane	30	"	"
Propane	42	"	"
Formaldehyde	30	"	"
Propyne or Propadiene	40	"	"
Acetaldehyde	44	"	"
Butane	56	"	"
Furan	68	"	"
Acrolein	56	"	"
Acetone	58	"	"
Cyclopentene	68	"	"
Allyl alcohol	58	"	"
(Not identified)	70	"	"
Acetic acid	60	"	"
Crotonaldehyde	70	"	"
Methyl ethyl ketone	72	Absent	Present
Furfural	96	Present	"
Methyl furfural	110	"	"
(Not identified)	117	Absent	"

Note: Substances listed as absent may be present in non-significant amounts.

* Yields of similar products are at similar rates at 500°C in nitrogen for untreated cellulose to those at 300°C with flame retardant cellulose.

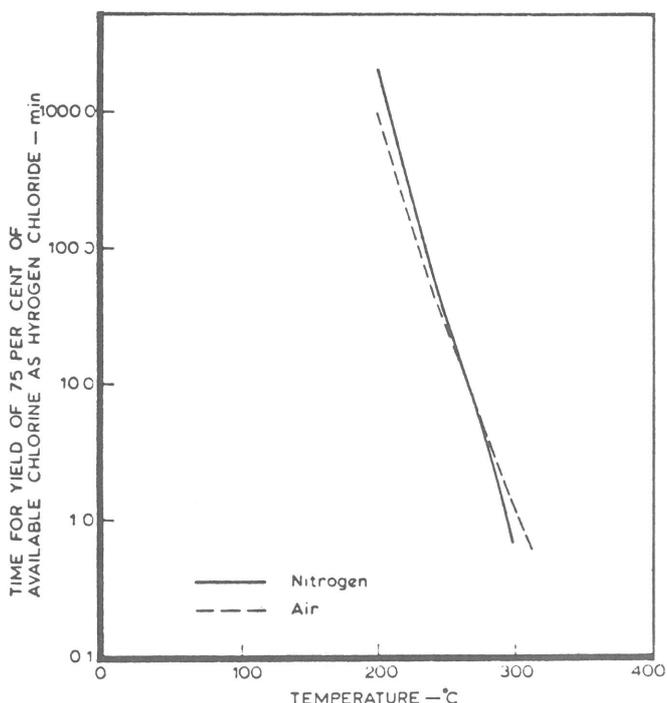


FIG. 1 Effect of temperature on dehydrochlorination of pvc in nitrogen and in air

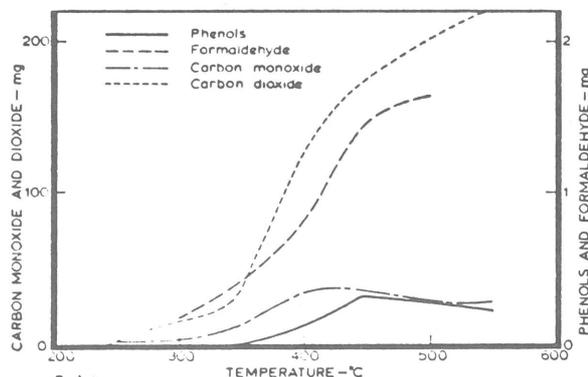
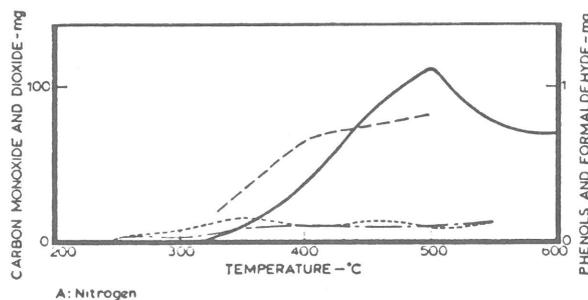


FIG. 2 Pyrolysis products from phenolic laminate (150 mg) effect of temperature on yields

6.2. Untersuchung der toxischen Verbrennungsprodukte von PVC, PS, Phenol-Formaldehyd und PU

W.D.Woolley und M. Raftery (s.Lit.134) unternahmen 1976 qualitative und quantitative Untersuchungen ("Full Scale Fire Tests") von thermischen Zerfallsprodukten verschiedener Plastikbaustoffe hinsichtlich ihrer Toxizität. Die Autoren benutzten zur Einteilung der Baustoffe nach ihrer Toxizität eine von K. Sumi und S. Tsuchiya aufgestellte Beziehung ($T = \frac{C_e}{C_f}$).

Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden in einer von G.W.V.Stark (s.Lit.19) entwickelten "Full Scale Fire Test RIG" durchgeführt.

1) PVC:

Beim Verschwelen von PVC konnten die Autoren neben CO, HCl und geringen Mengen an Vinylchlorid (monomer) noch 74 andere Zerfallsprodukte analysieren (s.Lit.13,18, 56,133). Diese 74 Produkte tragen nicht wesentlich zur Toxizität des PVC-Brandes bei. Beim Verbrennen großer Mengen an PVC erhöht sich nicht die CO-, wohl aber die HCl-Konzentration, die somit als Irritant zur erhöhten Toxizität beiträgt. Die lebensgefährlichen Konzentrationen an HCl bzw. CO betragen nach W.D.Woolley 3000 und 1500 ppm (s.Lit.132, 135). Die Autoren konnten kein COCl₂ nachweisen.

2) PU:

PU zerfällt bei hohen Temperaturen zu CO, HCN und NO_x (NO bzw. NO₂), bei tiefen Temperaturen bilden sich Isocyanate. Die in kurzer Zeit freigesetzten HCN- und Co-Konzentrationen sind lebensgefährlich. Die freigesetzte TDI-Menge ruft chronische Atembeschwerden hervor (sein MAK-Wert beträgt 0,02 ppm).

3) Phenol-Formaldehyd:

Phenol-Formaldehyd zerfällt zu CO, Phenol, Kresol und wenig HCHO (s.Lit.51). Diese Produkte bilden keine erhöhte toxische Gefahr, da sie bei hohen Brandtemperaturen zerfallen.

4) PS:

PS bildet beim thermischen Zerfall CO, Monostyrol sowie diverse gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Nachdem die chemischen Bestandteile mit Hilfe von GC und IR analysiert wurden, unternahmen W.D. Woolley und M. Raftery Tierversuche mit Ratten und Guineaschweinen. Die Versuche wurden in 2 Abteilungen durchgeführt (Versuchsdauer 30 Min.):

- 1) mit reinem CO,
- 2) reines CO und Prüfmaterial.

Anschließend wurden die LD₅₀-Werte der Tiere bestimmt.

Allgemeine Prüfgrundsätze zur Bestimmung der Toxizität verschiedener Baustoffe

- 1) Der Test sollte eine reale Brandsituation widerspiegeln ("Full Scale Fire Test").
- 2) Wenn die toxischen Gase chemisch-physikalisch bestimmt worden sind, sollte das Material in kleinen oder mittleren Probenkonzentrationen mit Standards verglichen werden.
- 3) Anschließende Tests mit Tierversuchen müssen sehr sorgfältig ausgeführt und die charakteristischen Kenngrößen, wie COHb, LD₅₀-Werte etc., bestimmt werden.

In Europa werden viele Tierversuche in einem "flow System" untersucht (siehe H. Oettel und H.T.H. Hofmann (Lit.136)).

In den USA wird zusätzlich zur Inhalationstoxizität noch die Körperfunktion der Tiere getestet.

6.3. Analyse von PS-, PU- sowie PVC-Verbrennungsprodukten

Die Verbrennung von Polymeren setzt toxische Gasprodukte frei, die eine Gefahrenquelle für den Menschen bildet. O. Höyland (s.Lit.137) untersuchte im Institut für Testing Material der Universität von Trondheim (Norwegen); die Verbrennungsprodukte von PS, PU und PVC im Vergleich zu den Verbrennungsprodukten von Holz. Beim PS entstanden Kohlenmonoxid bzw. diverse Kohlenwasserstoffe (s.Lit.139). Das PU setzte CO, HCN, NO_x, NH₃ sowie ebenfalls Kohlenwasserstoffe frei. Das PVC zerfiel unter Bildung von HCl, CO sowie geringen Mengen oxidierter bzw. chlorierter Kohlenstoffverbindungen. Im Gegensatz zu Untersuchungen von W.D. Woolley (s.Lit.56-58) bzw. G.W.V.Stark (s.Lit.59,60), die kein COCl₂ feststellen konnten, berichtet O. Höyland von geringen

Mengen freigesetztem COCl_2 . Die Meßergebnisse von ihm wurden ausschließlich mit Hilfe von physikalisch-chemischen Meßmethoden erhalten (Flammen-Ionisations sowie GC). Der COCl_2 -Gehalt sowie die NO_x -Gase wurden mit Hilfe von Draeger-Röhrchen bestimmt (ungenauere Meßmethode - siehe Ergebnisse von W.D. Woolley und G.W.V. Stark).

Die Versuchsergebnisse von O. Höyland sind in

Tabelle 1 zusammengefaßt. Mit fortschreitender Versuchsdauer nimmt die CO-Konzentration ab - so beträgt sie z.B. nach 1 Stunde nur noch 200 ppm (siehe Tabellen 2 und 3). Die HCN-Gaskonzentration bleibt über 48 Stunden konstant. Merkwürdigerweise stellte O. Höyland bei den Holzversuchen geringe Mengen an HCN fest! (Eventuell geht NO/NO_x unter Reduktion zu HCN über???)

TABLE I

	CO ppm	HCN ppm	HCl ppm	COCl_2 ppm	$\text{NO}-\text{NO}_2$ ppm	Hydro carbons ppm
Polystyrene, (foams)	12000	0	0	0	0	traces
Polyurethane, "	15000	600	160	ab. 1	80	"
PVC + spruce	8000	0	3000	ab. 1	0	2000
Pinewood	15000	20	0	0	20	traces
Spruce-fir	13000	10	0	0	20	"

TABLE II

	CO ppm	HCN ppm	HCl ppm	COCl_2 ppm	$\text{NO}-\text{NO}_2$ ppm	Hydro carbons ppm
Polystyrene, (foams)	2000	0	0	0	0	traces
Polyurethane, "	1600	200	70	1	150	"
PVC + spruce	2000	0	1200	ab. 1	0	"
Pinewood	2000	0	0	0	20	"
Spruce-fir	1800	0	0	0	10	"

TABLE III

Time, h	0	1/4	1/2	3/4	1	1½	2	3	4	5
CO, ppm	13000	11500	10500	9000	7500	5500	4000	3500	3100	2800

6.4. Toxizität beim thermischen Zerfall von Kunststoffen, die beim Flugzeugbau verwendet werden

F.F. Treon (s.Lit.202) untersucht in Tierversuchen die Toxizität diverser Brandgase, die beim Verbrennen einiger Materialien (organisch beschichtete Metalle beim Flugzeugbau) freigesetzt werden. Die amerikanische Luftfahrtindustrie führt einige Tierversuche über die thermischen Zerfallsprodukte mehrerer beim Flugzeugbau verwendeten Beschichtungsmaterialien durch (Aero Medical Laboratory der Monsanto-Chemical Company). Die Beschichtungsmaterialien sind:

- a) di-Ethylhexylsebacat
- b) tri-Kresylphosphat.

Die Toxizität beider Substanzen ist zweimal so groß wie die von Alkanen.

Beim Erhitzen von 0,9 g Teflon oder Kel-F über 400°C zeigt es sich, daß 7 von 19 bzw. von 20 Tieren (Guinea-Schweine, Hunde etc.) an den toxischen Produkten starben. Die Autoren weisen darauf hin, daß beim Verbrennen größerer Mengen an Teflon oder Kel-F eine weitaus höhere Mortalität der Ratten bzw. Guinea-Schweine resultiert.

7. Untersuchung der Brandgase heteroatomhaltiger Kunststoffe

7.1. Kunststoffe, die Fluor als Heteroatom enthalten

7.2. Kunststoffe, die Stickstoff als Heteroatom enthalten

7.3. Kunststoffe, die Chlor als Heteroatom enthalten

7.1.1. Gefahren beim Umgang mit Tetrafluorethylen und seinem Polymer, dem Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen ist ein moderner Plastikwerkstoff, den man durch Polymerisation von Tetrafluorethylen gewinnt. L. Heinrich und H. Fischer (s.Lit.140) berichten über die Gefahren beim Umgang mit Polytetrafluorethylen und Tetrafluorethylen. Die Gefahren des letzteren haben ihre Ursachen in der leichten Polymerisierbarkeit und der Brennbarkeit. Aus beiden Stoffen entstehen bei höheren Temperaturen sehr giftige Zersetzungsprodukte.

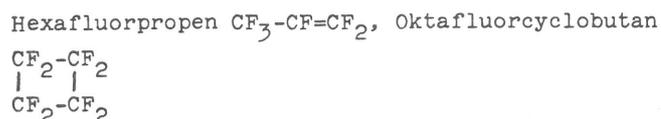
Zündfähigkeit

Im Institut für Bergbau und Sicherheit wurde die Zündfähigkeit des Tetrafluorethylens untersucht. Die nach TGL 14275 vorgenommenen Versuche führten zu folgendem Ergebnis: Ein Gemisch von Tetrafluorethylen mit Difluorchlormethan, im Gewichtsverhältnis von 1 : 1 und Sauerstoff explodiert und brennt nicht. Tetrafluorethylen allein hat eine Zündtemperatur von 225°C. Die Explosionsgrenzen von C₂F₄ im Gemisch mit Luft sind: Untere Grenze 9 Vol.-% und obere Grenze 59 Vol.-% (Zündgruppe G3 nach TGL 200-0621). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu einer Veröffentlichung von H. Pless (s.Lit.141), nach der Tetrafluorethylen unbrennbar sein soll. Die dort verzeichnete Unbrennbarkeit gilt jedoch für inhibiertes Tetrafluorethylen. Die Zündung des Tetrafluorethylens beruht nicht - wie bei den meisten Stoffen - ausschließlich auf einer Oxidation. Die Verbrennung des Tetrafluorethylens liefert nur zu 12 % COF₂ (siehe H.C. Duus). Die Hauptreaktion ist die Umwandlung zu CF₄ und C. Eine Oxidation des Tetrafluorethylens mit Sauerstoff in Gegenwart von UV-Strahlung liefert als Reaktionsprodukte Hexafluorocyclopropan (c-C₃F₆), Fluor-

phosgen (COF₂), Tetrafluorethylenoxid (C₂F₄O) und Polyfluormethylenoxid (CF₂O)_m - siehe Literatur 142.

Giftigkeit der Pyrolyse und Verbrennungsprodukte des Tetrafluorethylens

Leitet man Tetrafluorethylen unter Ausschluß von Sauerstoff durch ein auf 450°C erhitztes Rohr, erhält man folgende Reaktionsprodukte:



und Perfluorisobuten (CF₃)₂C=CF₂.

Diese Verbindungen sind nicht zündfähig. Das Perfluorisobuten ist jedoch hochtoxisch. Die tödliche Konzentration beträgt bei Ratten bei einer 6-stündigen Einwirkungsdauer 0,5 ppm - J.W. Clayton (s.Lit.69,143). Es ist zehnmal giftiger als Phosgen. Das bei der Verbrennung von Tetrafluorethylen auftretende Fluorphosgen ist ebenfalls giftig. Die Giftigkeit ist geringer, als die des Chlorphosgens. Bei 1-stündiger Einwirkung beträgt der LC₅₀-Wert 360 ppm für COF₂.

Gefahren beim Umgang mit Polytetrafluorethylen

Polytetrafluorethylen ist chemisch sehr stabil und physiologisch unbedenklich. Man mußte über 90 Tage lang Ratten 25 % PTFE dem Futter beimischen, um eine minimale Reaktion hervorzurufen - siehe J.W. Clayton. Ganz anders ist die Wirkung der Pyrolyseprodukte auf den Menschen. Ab 400°C muß mit dem Auftreten von Pyrolyseprodukten gerechnet werden. Diese rufen beim Menschen eine Erscheinung hervor, die dem "Metallrauchfieber" sehr ähnlich ist. Die Symptome sind Schüttelfrost und Fieber sowie eine Zunahme der weißen Blutkörperchen. Bei Bränden in Räumen, in denen größere Mengen PTFE vorhanden sind, ist weiterhin mit dem Auftreten von COF₂ und Perfluorisobuten zu rechnen. Im Temperaturbereich 500-600°C tritt in Gegenwart von Luft überwiegend COF₂ als Verbrennungsprodukt auf. Oberhalb 650°C sind die Hauptprodukte CF₄ und CO₂.

7.1.2. Flash-Pyrolyse von Polytetrafluorethylen

M. Paabo und J. J. Comeford (s.Lit.144) führten eine Untersuchung über die Flash-Pyrolyse von PTFE durch. PTFE wird mit Hilfe eines Molekulargaslaser (CO₂-Gaslaser: 10,6 μm Strahlung) gespalten und deren Bruchstücke mit Hilfe der GC unter-

sucht. Die Autoren erhielten 9 unterschiedliche Spaltprodukte mit niedrigen Molekulargewichten (4 oder weniger C-Atome). Im Vakuum findet eine Depolymerisation von PTFE zu C_2F_4 statt. In N_2 - oder He-Atmosphäre erfolgt ein Kettenbruch unter Bildung von CF_4 , C_3F_6 und C_2F_6 . Bei einem leichten Unterdruck zerfällt PTFE zu monomerem TFE. M. Paabo führte eine qualitative Identifizierung der Pyrolyseprodukte mit Vergleichsgasen durch - siehe Tabelle 1.

Versuchsergebnisse

Bei der Flash-Pyrolyse von PTFE bilden sich:

a) Im Vakuum:

90 % monomeres C_2F_4 (siehe auch S.L.

Madorsky (Lit.145)).

1 % dimeres cyclo- C_4F_8

7 % C_3F_6

0 % C_2F_6 bzw. CF_4

b) Unter N_2 -Atmosphäre:

30 % C_2F_6 bzw. CF_4

7 % C_3F_6

35 % C_2F_4

Weiterhin bildet sich: Cyclo- C_4F_8

Trans- $C_4F_8^{-2}$

Cis- $C_4F_8^{-2}$

Iso- C_4F_8

Table 1

Laser Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene¹

Atmosphäre	Laser Exposure Time(sec)	Visual Observation	CF_4	C_2F_6	C_2F_4	C_2F_2	C_3F_6	cyclo- C_4F_8	trans- $C_4F_8^{-2}$	cis- $C_4F_8^{-2}$	iso- C_4F_8
vacuum	25	white deposit	-	-	92.0	-	7.2	0.8	not measured		
	45	white deposit	-	-	91.5	-	7.4	1.1	-	-	-
helium	25	black smoke, extensive incandescence	3.7	29.8	42.0	0.9	19.9	3.7	not measured		
	30	black smoke, extensive incandescence	2.1	25.0	42.4	0.8	21.0	3.7	0.4	0.5	4.1
nitrogen	30	black smoke, extensive incandescence	4.6	30.3	35.5	0.9	20.3	4.2	trace	trace	4.2
	45	black smoke, extensive incandescence	2.6	27.6	34.3	0.9	24.3	3.5	0.6	0.6	5.6

¹Results are expressed in mole percent

7.2.1. Verbrennungsprodukte diverser polymerer Materialien, die in ihrer chemischen Struktur Stickstoff enthalten

Die Autoren K. Sumi und Y. Tsuchiya (s.Lit.138) verbrannten bei 800°C 5 Stickstoff-haltige Materialien. Quantitativ wurde der Gehalt an HCN, CO sowie CO_2 mit Hilfe der GC bestimmt. Die Ergebnisse zeigten, daß das freigesetzte HCN bei einem Stickstoff-haltigen Baustoff die toxischste Verbindung ist. Die freigesetzte HCN-Konzentration ist innerhalb von 30 Min. tödlich; sie beträgt 135 ppm (s.Lit.146). Die in weniger als 1 Std. freigesetzte tödliche CO-Konzentration beträgt 4000 ppm (s.Lit.147), d.h. die HCN ist ca. 30 mal toxischer als das CO.

1933 analysierte J.C. Olsen (s.Lit.148)

die Verbrennungsprodukte von Wolle und Seide. Er erhielt folgende Analysenwerte:

0,5	-	5 % CO	für Wolle
1,26	-	2,52 % HCN	" "
1,25	-	3,7 % NH_3	" "
0,02	-	0,4 % H_2S	" "
0,05	-	1,25 % SO_2	" "
3,00	-	4,4 % CO	für Seide
2,20	-	6,80 % HCN	" "
3,06	-	3,58 % NH_3	" "

1963 gab R.E. Dufour (s.Lit.80) einen Literaturüberblick über die Verbrennungsprodukte dieser Materialien und zitierte hierbei Arbeiten von A.R. Hobbs (s.Lit.149) sowie W.H. MacDermott und F.E. Critchfield (s.Lit.150). A.R. Hobbs erhielt folgende Ergebnisse:

1 g Wolle	=	0,446 g CO bzw. 0,007 g HCN
1 g Seide	=	0,634 g CO bzw. 0,036 g HCN und 0,053 g NH_3

1 g Nylon = 0,300 g CO bzw. 0,0076 g HCN und
0,032 g NH₃.

Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Arbeiten von J.C. Olsen. W.H. MacDermott und F.E. Critchfield erwähnten zwar die HCN-Konzentration, die beim Verbrennen von Wolle, Nylon sowie Seide entsteht, nicht aber die Konzentration an Kohlenmonoxid. C. Nagao (s.Lit.151) untersuchte die beim Verbrennen von Wolle, Seide und Acrylonitril freigesetzte HCN, bestimmte aber ebenfalls nicht das entstandene CO. Somit sind letztere Ergebnisse unvollständig und wurden von K. Sumi und Y. Tsuchiya geklärt. Es sollten Aussagen über die Entwicklung von CO, HCN sowie CO₂ bei 5 Materialien gemacht werden. Die Versuchsmaterialien waren folgende:

- a) Acrylglas
- b) Nylon-6-
- c) Wolle
- d) Harnsäure-Formaldehyd-Schaum
- e) Urethanschaum (rigide)

Die von den Autoren beim 2- bis 3-minütigen Erhitzen der Proben erhaltenen Verbrennungsprodukte sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Das Gewicht der Proben und damit das Gew./Luft-Verhältnis wurde variiert. Es konnte kein NO₂ gefunden werden.

Um eine relative Einstufung der verschiedenen Materialien hinsichtlich ihrer Toxizität vornehmen zu können, stellten K. Sumi und Y. Tsuchiya (s.Lit.108) folgende Beziehung auf: $T = \frac{C_e}{C_f}$

T = Toxizitätsindex.

C_e = Experimentell zu bestimmende Konzentration eines toxischen Gases, ausgedrückt als das Volumen seines Produktes, wenn 1 g des Materials verbrannt wird und das entstehende Gas in ein Volumen von 1 m³ diffundiert.

C_f = Konzentration des gleichen Produktes, das innerhalb von 30 Min. auf den Menschen tödlich wirkt.

Der Toxizitätsindex T eines Materials, das mehrere toxische Bestandteile beim Verbrennen freisetzt, erhält man durch Aufsummieren aller Konzentrationen der beteiligten Gase ($T = \sum \frac{C_e}{C_f}$)

Diese Beziehung vernachlässigt aber den Synergismus der toxischen Zerfallsprodukte.

K. Kishitani (s.Lit.152) führte Tierversuche durch, bei denen Mäuse diversen Verbrennungsprodukten von Polymeren ausgesetzt wurden. Die anschließenden COHb-Untersuchungen ergaben, daß neben CO andere Produkte Schuld am Tod der Tiere

waren, d.h. es handelte sich um kombinierte additive- bzw. synergistische Effekte der Brandgase.

Die Tabelle 2 gibt die tödlichen Konzentrationen der Verbrennungsprodukte wieder.

Die Tabelle 3 gibt Auskunft über die verschiedenen Toxizitätsindexe der untersuchten Materialien.

Die Tabelle 4 gibt die maximalen Toxizitätsindexe wieder (gefunden wurde die maximale toxische Gasentwicklung durch Variation der Probengewichte bei Pyrolysetemperaturen von 800°C).

Table 1
Combustion Products

Material	Sample Weight (mg)	Weight of product per weight of sample (g/g)			
		HCN	CO	CO ₂	Residue
Acrylic fiber	400	0.095	0.170	1.46	0.19
	800	0.128	0.168	0.57	0.19
	1200	0.130	0.148	0.44	0.19
	1600	0.142	0.089	0.28	0.19
	2000	0.193	0.109	0.17	0.15
	2400	0.170	0.076	0.23	0.15
Nylon	400	0.070	0.38	1.42	0
	800	0.055	0.28	0.75	0
	1200	0.022	0.28	0.44	0
	1600	0.027	0.150	0.34	0
	2000	0.020	0.095	0.29	0
	2400	0.022	0.123	0.27	0
Wool	400	0.054	0.175	1.26	0.15
	800	0.037	0.22	0.85	0.14
	1200	0.022	0.19	0.54	0.16
	1600	0.027	0.114	0.30	0.17
	2000	0.026	0.131	0.33	0.16
	2400	0.018	0.117	0.25	0.15
Urea-formaldehyde foam	400	0.015	0.041	1.35	0.10
	800	0.025	0.034	0.70	0.12
	1200	0.023	0.032	0.500	0.15
	1600	0.023	0.060	0.46	0.14
	2000	0.042	0.068	0.40	0.18
	2400	0.033	0.077	0.34	0.17
Rigid urethane foam	400	0.008	0.21	1.40	0.12
	800	0.008	0.23	0.70	0.13
	1200	0.008	0.157	0.47	0.12
	1600	0.008	0.142	0.43	0.12
	2000	0.008	0.197	0.32	0.12
	2400	0.008	0.092	0.28	0.10

Table 2
Dangerous Concentrations of Combustion Products

Combustion product	Dangerous concentration for a 30-minute exposure (ppm)	Reference
HCN	135	1
CO	4000	2
CO ₂	70,000 - 100,000	1

Table 3
Toxicity Index of Combustion Products

Material	Sample Weight (mg)	Toxicity index due to:			
		HCN	CO	CO ₂	Total
Acrylic fiber	400	0.53	0.03	0.01	0.62
	800	0.79	0.03	<0.01	0.82
	1200	0.82	0.03	<0.01	0.85
	1600	0.88	0.02	<0.01	0.90
	2000	1.19	0.02	<0.01	1.21
	2400	1.05	0.02	<0.01	1.07
Nylon	400	0.43	0.03	0.01	0.52
	800	0.34	0.06	<0.01	0.40
	1200	0.14	0.04	<0.01	0.18
	1600	0.18	0.03	<0.01	0.21
	2000	0.12	0.02	<0.01	0.14
	2400	0.14	0.02	<0.01	0.16
Wool	400	0.33	0.04	0.01	0.33
	800	0.23	0.04	<0.01	0.27
	1200	0.14	0.04	<0.01	0.1
	1600	0.16	0.02	<0.01	0.19
	2000	0.16	0.03	<0.01	0.19
	2400	0.11	0.02	<0.01	0.13
Urea-formaldehyde foam	400	0.10	0.01	0.01	0.12
	800	0.15	0.01	<0.01	0.16
	1200	0.14	0.01	<0.01	0.15
	1600	0.15	0.01	<0.01	0.16
	2000	0.26	0.01	<0.01	0.27
	2400	0.21	0.02	<0.01	0.23
Rigid urethane foam	400	0.05	0.04	0.01	0.10
	800	0.05	0.03	<0.01	0.10
	1200	0.05	0.03	<0.01	0.03
	1600	0.05	0.03	<0.01	0.03
	2000	0.05	0.02	<0.01	0.07
	2400	0.05	0.02	<0.01	0.07

Table 4
Maximum Toxicity Index

Material	Toxicity index due to:			
	HCN	CO	CO ₂	Total
Acrylic fiber	1.19	0.02	<0.01	1.21
Nylon	0.43	0.08	0.01	0.52
Wool	0.33	0.04	0.01	0.38
Urea-formaldehyde foam	0.26	0.01	<0.01	0.27
Rigid urethane foam	0.05	0.05	<0.01	0.10
White Pine	—	0.09	0.003	0.09
Polystyrene	—	0.09	0.01	0.10

7.2.2. Toxische Gefahren beim thermischen Zerfall von stickstoffhaltigen Kunststoffen

H.N. MacFarland und K.J. Leong (s.Lit.62) untersuchten in Tierversuchen folgende Materialien:

- 1) Polyurethan,
- 2) Polyurethan beschichtetes Nylon.

PU-Schäume finden vielfach in der Textilbranche Verwendung (Uniformen). Verwoben mit Textilfasern zeigt PU eine gute Wasserundurchlässigkeit sowie gute Wärmeisolierung. Die Versuchsbedingungen von H.N. MacFarland und K.J. Leong waren folgende:

Ratten werden 60 Minuten lang den thermischen Zerfallsprodukten von PU bzw. PU-beschichtetem Nylon ausgesetzt. Die Pyrolyseprodukte beider Materialien besitzen ähnliche Toxizitäten (der LC_{t50}-Wert beträgt für beide Materialien 2 x 10⁶mg/min.). Histologische Lungenuntersuchungen der Ratten zeigten beim PU-Schaum, daß eine akute Asphyxia des oberen Respirationstraktes die Ursache für ihren Tod war. Beim Nylon-Produkt ergab sich als Todesursache der Tiere ein pulmonales Ödem (das Lungengewebe wurde bei beiden Versuchen nicht angegriffen).

7.2.3. Untersuchung der thermischen Zerfallsprodukte von rigidem PU-Schaum (unter Laborbedingungen)

W.D. Woolley und P.J. Fardell (s.Lit.153) untersuchten die Pyrolyseprodukte von 4 verschiedenen PU-Schäumen bei Temperaturen von 200-1000°C. Die Identifizierung der thermischen Zerfallsprodukte erfolgte mit Hilfe der Elementaranalyse, Gaschromatographie und Ultramicroanalyse.

Versuchsmaterialien:

PU-Schaum A: Polyester, der Diphenylmethandiisocyanat (MDI) enthält und mit Trichlorethylphosphat (TCEP) behandelt wurde.

PU-Schaum B: Normaler Polyetherschaum, der MDI enthält.

PU-Schaum C: Polyether-Polyolverbindung, die MDI enthält.

PU-Schaum D: Analog wie Schaum C, aber zusätzlich mit Trichlorethylphosphat behandelt.

Versuchsergebnisse

Die PU-Schäume bilden bei einer Pyrolysetemperatur von annähernd 600°C flüchtige Bestandteile (Polyole), die bei ca. 800°C zu gelbem Smoke (TDI) und bei über 800°C zu N-haltigen niedermolekularen Bestandteilen (HCN, CH₃CN, Acrylnitril, Pyridin sowie Benzonitril) zerfallen. Als Hauptbestandteil der N-Verbindungen wurde HCN bestimmt (bei einer Pyrolysetemperatur von 700-1000°C). Bei 1000°C beträgt die Ausbeute an HCN zwischen 3,8-7,3 % des PU-Schaums, d.h. 28-42 % der theoretischen Menge an Stickstoff. Die Produktion an gelbem Smoke (bei 300°C) wird von wenig freiem TDI begleitet. Nach W.D. Woolley sollte das HCN-Risiko relativ gering

sein im Vergleich zur CO-Gefahr. Bemerkenswert ist, zeigen wenig oder gar keinen Zerfall zu stickstoffreichen Spezies (Bildung von MDI).
 daß bei dem Autor eine weitaus größere HCN-Konzentration im Labortest als bei den Full Scale Fire Tests (siehe G.W.V. Stark) erhalten wurde. Mit Hilfe der Ultramicroanalyse unterscheidet W.D. Woolley flexible von rigiden PU-Schäumen - flexible PU-Schäume werden schnell und vollständig unter Stickstoffverlust bei annähernd 300°C (15 Min. Zerfallszeit) unter Bildung von TDI zersetzt. Rigide PU-Schäume dagegen

zeigen wenig oder gar keinen Zerfall zu stickstoffreichen Spezies (Bildung von MDI).

Tabellen 1 und 2 geben eine Aufstellung der Hauptzerfallsprodukte der PU-Schäume zwischen 700°C und 1000°C an.

Tabelle 3 gibt die N-Bestandteile (%) der Pyrolyse bei 1000°C an.

Tabelle 4 zeigt die HCN-Konzentration des PU-Schaums A bei 900°C (Figuren 1-4 geben die Zerfallsdaten der übrigen PU-Schäume an).

Table 1

Yields of the main products during the thermal decomposition of Foams A and B between 700 and 1000°C

Product	Yields of products (μ g)							
	Foam A (10 mg)				Foam B (10 mg)			
	700°C	800°C	900°C	1000°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Hydrogen cyanide (g)	5.14	85.9	315	509	50.0	63.5	471	732
Acetonitrile (j)	12.3	27.8	33.1	17.8	*	12.1	48.4	33.4
Acrylonitrile (k)	7.9	32.5	26.8	2.8	*	4.3	25.3	5.3
Benzene (n)	64.3	162	478	418	24.0	47.5	405	438
Pyridine (r)	1.4	3.5	11.0	0.3	3.8	4.0	14.6	1.5
Toluene (s)	101	100	41.8	3.7	27.9	298	33.5	4.1
Benzonitrile (x)	52.5	114	90.7	45.2	39.3	54.3	126	61.4
Naphthalene (E)	19.7	51.9	151	80.1	27.6	*	78.2	104

Table 2

Yields of the main products during the thermal decomposition of Foams C and D between 700 and 1000°C

Product	Yields of products (μ g)							
	Foam C (10 mg)				Foam D (10 mg)			
	700°C	800°C	900°C	1000°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
Hydrogen cyanide (g)	15.1	65.1	186	381	15.2	31.2	76.2	508
Acetonitrile (j)	13.9	37.8	36.3	21.4	*	12.8	29.6	18.5
Acrylonitrile (k)	11.5	44.6	30.2	2.6	*	14.3	36.2	1.3
Benzene (n)	35.4	156	313	339	39.6	70.6	194	378
Pyridine (r)	1.9	3.8	6.9	0.2	2.2	0.9	3.5	0.2
Toluene (s)	28.4	47.2	34.0	4.6	31.0	28.1	29.4	4.7
Benzonitrile (x)	70.9	105	149	21.0	7.2	19.1	93.4	26.1
Naphthalene (E)	8.0	52.9	141	50.3	12.7	55.3	57.2	64.9

*not recorded

Table 3

Nitrogen recoveries during the thermal degradation of Foams A. B. C and D at 1000°C

Product	Nitrogen recovery (per cent of theoretical)			
	Foam A (7.02% N)	Foam B (9.41% N)	Foam C (7.08% N)	Foam D (6.14% N)
Hydrogen cyanide (g)	37.6	40.3	27.8	42.8
Acetonitrile (j)	0.9	1.2	1.0	1.0
Acrylonitrile (k)	0.1	0.1	0.1	0.1
Pyridine (r)	*	*	*	*
Benzonitrile (x)	0.9	0.9	0.4	0.6
TOTAL	39.5	42.5	29.3	44.5

*very small; less than 0.03 per cent and not included.

Table 4

Yields of hydrogen cyanide from the thermal decomposition of polyester Foam A, residues, smoke and pure MDI at 900°C

Run	Initial weight (mg)	Temperature (°C)	Final weight ϕ (mg)	Nitrogen content * (per cent)	Yield of hydrogen cyanide (mg)
R300	10.0	300	7.6	90	0.31
R400	10.0	400	3.8	52	0.17
R500	10.0	500	2.6	29	0.076
R600	10.0	600	2.3	25	0.067
Foam	10.0	-	10.0	100	0.32
Smoke	10.0	600 *	10.0	136	0.39
MDI	10.0	-	10.0	160	0.52

* Prepared at 600°C

ϕ Based on smooth curve data of Fig. 1

* Based on 100 per cent equivalent to nitrogen content of foam (7.02 per cent); values for residues recorded from smooth curve data of Fig. 1; experimental nitrogen content of smoke 9.59 per cent; MDI based on theoretical nitrogen content of 11.2 per cent.

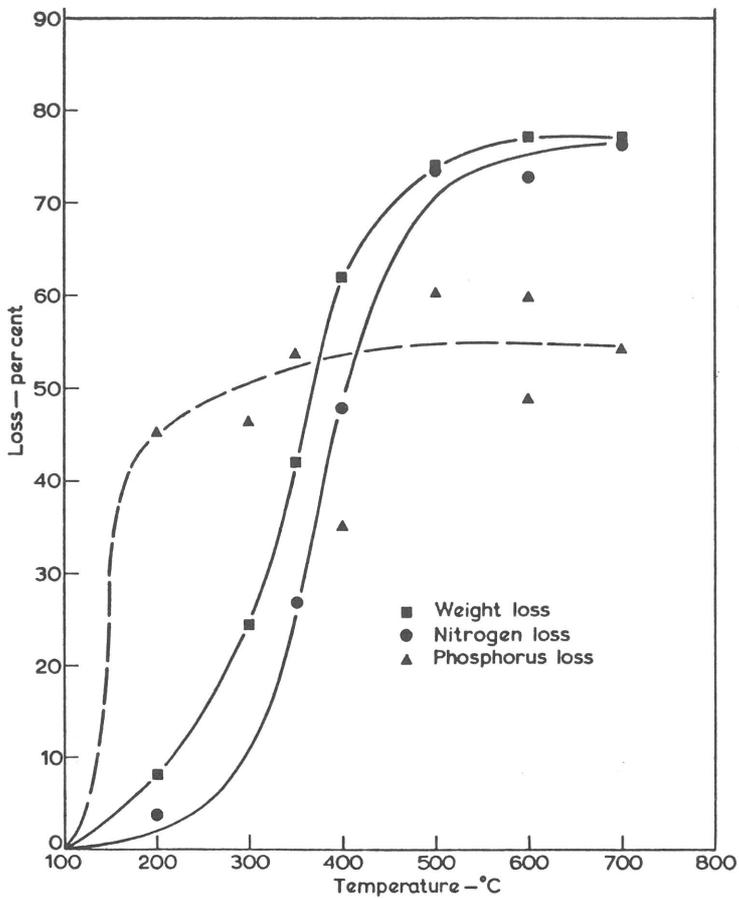


Figure 1
Decomposition data for foam A

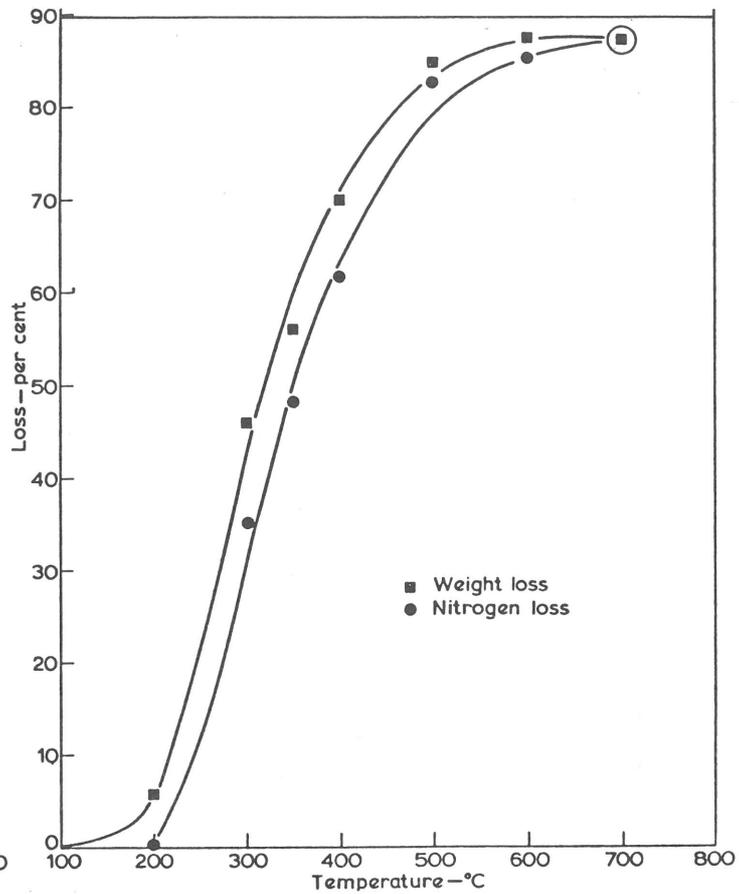


Figure 2
Decomposition data for foam B

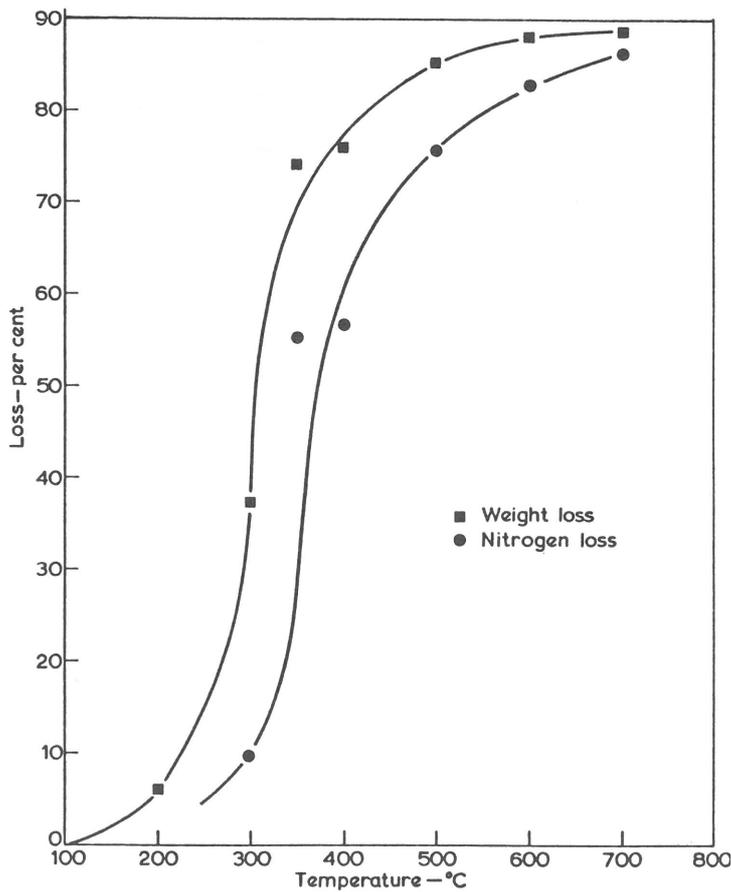


Figure 3
Decomposition data for foam C

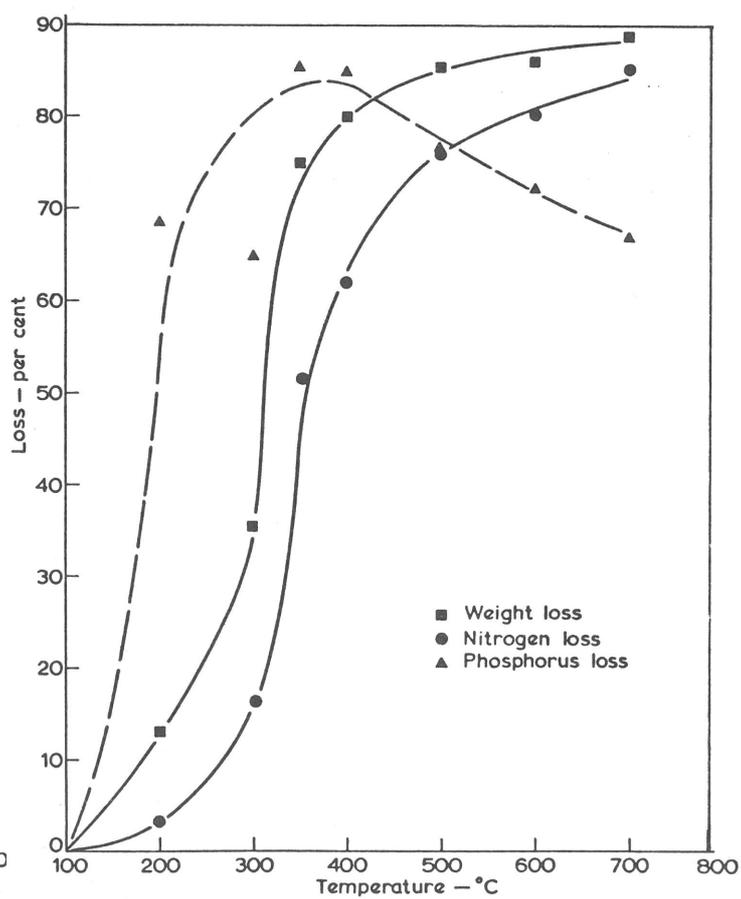


Figure 4
Decomposition data for foam D

7.2.4. Untersuchung der N-haltigen Reaktionsprodukte beim thermischen Zerfall von flexiblem PU-Schaum

Der thermische Zerfall eines flexiblen Polyether- (Polyester)-Schaumes unter N₂-Atmosphäre wird von W.D. Woolley (s.Lit.13) mit Hilfe von GC, MS und Ultramicroanalyse untersucht. Es zeigt sich, daß der thermische Zerfall beider Materialien identisch ist. Bei tiefen Pyrolysetemperaturen (200-300°C) erfolgt ein schneller und vollständiger Zerfall unter Bildung von TDI (gelber Smoke), der von einer Polyolentwicklung begleitet wird. Der Smoke wurde als gelber Festkörper isoliert (stabil bis zu einer Temperatur von 750°C). Bei über 800°C zerfällt der gelbe Smoke zu niedermolekularen N-Bestandteilen (HCN, Acetonitril, Acrylnitril, Pyridin und Benzonitril). Bei 1000°C erhält man annähernd 70 % des zur Verfügung stehenden N-Materials als HCN.

Die Testkammer von W.D. Woolley ist aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich. Der entstandene gelbe Polymer-Smoke (feine gelbe Nadeln) wird abgeschieden, verfestigt und anschließend analysiert (siehe Tabelle 3). Die Analysenwerte werden mit Hilfe der GC bzw. MS interpretiert.

Testmaterialien

Die von W.D. Woolley verwendeten Polyester- bzw. Polyether-Schäume entstanden durch Kondensation von Adipinsäure mit Diethylenglycol bzw. Glycerin und Propylenoxid (Ethylenoxid) - siehe Tabelle 1.

TABLE 1

Elemental compositions of polyurethane foams and parent polyols and the calculated compositions of the foams

Name	Polyurethane (%)			Polyol (%)			Foam composition ^b (%)	
	C	H	N	C	H	N	TDI	Polyol
Polyester	59.2	6.9	4.3	54.0	7.4	0	26.7	73.3
Polyether	61.3	9.0	4.1	60.3	10.1	0	25.4	74.6

^aOxygen by difference from 100%.
^bBy weight.

TABLE 2

Smoke collection and volatility tests.
(a) Smoke collection (300°C)

	Polyester	Polyether
Initial weight of foam (mg)	100	100
Weight-loss (15 min) (mg)	38.2	33.1
Weight-gain of plug A (mg)	27.6	26.8

(b) Volatility tests (100 to 300 °C).

Temperature (°C)	Total weight-loss of plug A (15 min) (mg)	
	Polyester	Polyether
100	2.3	2.8
200	7.9	8.3
300	25.4	22.0

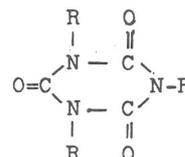
Die bei einer Zerfallstemperatur von 300°C gesammelte Smokemenge ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Ein Vergleich zwischen dem Probengewicht und ihrem Stickstoffverlust (Pyrolysetemperatur 200-300°C) gibt Figur 3 wieder.

Der Autor beschreibt sehr ausführlich die gaschromatographischen Messungen bei extremen Temperaturverhältnissen (siehe Figuren 4-8).

Einen vollständigen Überblick über den Reaktionsmechanismus des thermischen Zerfalls beider PU-Schäume gibt Tabelle 4 wieder.

W.D. Woolley erhielt bei seinen Versuchen kein freies TDI, d.h. der gelbe Smoke besteht aus keinem einheitlichen Stoff, sondern erhält eine Vielzahl chemischer Spezies. Der gelbe Smoke ist unlöslich in Aceton, Benzol, Pentan, Chloroform, Alkohol und Wasser und enthält 17 % Stickstoff. Bei der weiteren Pyrolyse (800-1000°C) zeigt das GC bei beiden Proben einen identischen Reaktionsverlauf - siehe A. Cornu (s.Lit.161). Die Versuchsergebnisse sind aus Tabellen 5, 6 und 7 ersichtlich. J.H. Saunders (s.Lit.162) untersucht ausführlich den gelben Smoke. Aus der Überlegung, daß der thermische Zerfall von Isocyanaten sich meistens unter Bildung von Isocyanuraten bzw. Carbodiimiden vollzieht, folgert er, daß der gelbe Smoke vielleicht polymeres TDI (entweder linearpolymerisiert als: R-N=C=N-R oder cyclisch trimerisiert als



enthält.

TABLE 3

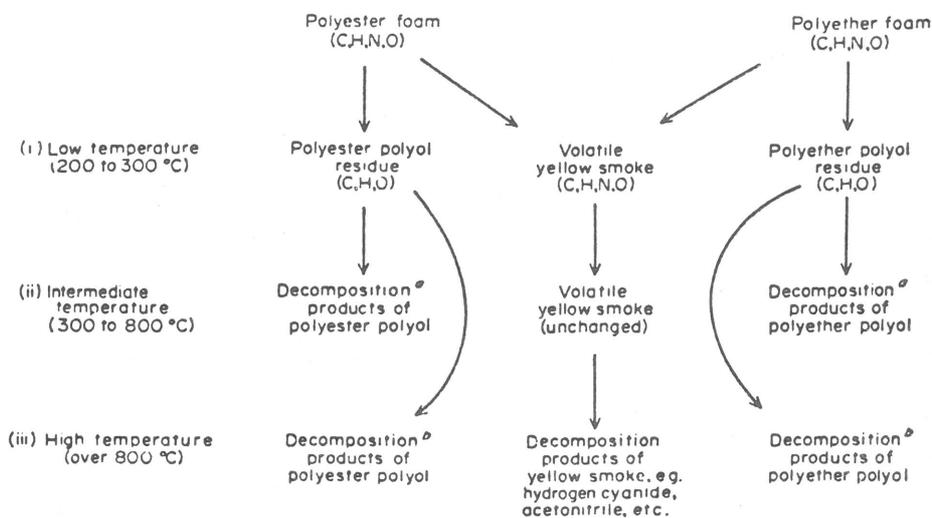
Elemental composition of the yellow smokes from the polyester and polyether foams

Yellow product	Sample	Elemental composition %		
		C	H	N
Polyester	1	64.2	6.0	17.5
	2	64.3	5.9	17.5
Polyether	1	64.3	5.7	17.1
	2	64.2	5.7	17.0

^aOxygen by difference from 100%.

TABLE 4

Product formation routes during the thermal decomposition of polyurethane foams between 200 and 1000°C



^aComplex mixture of products (probably hydrocarbons and oxygenated species).

^bProbably hydrocarbons (see text).

TABLE 5

The yields of the main products from the decomposition of the polyester and polyether yellow smokes (2.5 and 2.4 mg respectively) and certain equivalent products from the foams (10 mg) between 800 and 1000°C

Product	Peak nomenclature	Yield of product (µg)											
		Polyester smoke (2.5 mg)			Polyester foam (10 mg)			Polyether smoke (2.4 mg)			Polyether foam (10 mg)		
		800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
C ² hydrocarbons	c, d	53.2	81.1	19.3	— ^b	—	—	36.8	38.5	26.5	—	—	—
Hydrogen cyanide	g	26.9	162	549	39.8	286	619	23.0	142	546	55.1	243	522
Acetonitrile	j	21.4	34.8	15.6	42.3	78.8	28.4	26.8	32.0	18.7	45.0	62.7	30.5
Acrylonitrile	k	11.0	23.6	3.9	—	—	—	12.7	21.7	4.6	—	—	—
Benzene	n	5.8	71.8	98.8	—	—	—	6.3	37.9	101	—	—	—
Pyridine	r	6.4	34.7	2.4	—	—	—	5.6	19.7	1.2	—	—	—
Toluene	s	4.1	5.6	0.2	—	—	—	4.9	6.5	0.4	—	—	—
Benzonitrile	x	28.6	125	42.0	84.7	212	51.4	36.1	102	41.6	74.8	230	41.8

^a2.5 and 2.4 mg of the polyester and polyether yellow smokes respectively have approximately the same nitrogen contents as the foams (10 mg).

^bNot determined due to interference from polyol.

TABLE 6

Nitrogen recoveries during the decomposition of the polyester and polyether yellow smokes and foams between 800 and 1000°C from the data of Table 5

Product	Nitrogen in product %	Nitrogen recoveries (% of the theoretical)											
		Polyester smoke			Polyester foam			Polyether smoke			Polyether foam		
		800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
Hydrogen cyanide	51.8	3.2	19.5	66.1	4.8	34.3	74.6	2.9	17.9	69.0	7.0	30.7	66.0
Acetonitrile	34.2	1.7	2.8	1.2	3.4	6.3	2.3	2.2	2.7	1.6	3.8	5.2	2.5
Acrylonitrile	26.4	0.7	1.4	0.2	—	—	—	0.8	1.4	0.3	—	—	—
Pyridine	17.7	0.3	1.4	0.1	—	—	—	0.2	0.9	0.05	—	—	—
Benzonitrile	13.6	0.9	4.0	1.3	2.7	6.7	1.6	1.2	3.4	1.4	2.5	7.6	1.4
Total	—	6.8	29.1	68.9	10.9 ^a	47.3 ^a	78.5 ^a	7.3	26.3	72.4	13.3 ^a	43.5 ^a	69.9 ^a

^aSub-totals for hydrogen cyanide, acetonitrile and benzonitrile only.

TABLE 7

Analyses of the decomposition products of the polyester and polyether yellow smokes at 850°C by mass spectrometry and direct seeding experiments

Peak nomenclature	Polyester yellow smoke		Polyether yellow smoke	
	Mass spectrometric interpretation	Direct seeding confirmation	Mass spectrometric interpretation	Direct seeding confirmation
a	Nitrogen ^a	—	—	—
b	Carbon dioxide	—	—	—
c	Ethylene	Ethylene	Ethylene	Ethylene
d	Ethane	Ethane	Ethane	Ethane
e	Water	—	—	—
f	Propane	—	—	—
g	Hydrogen cyanide	Hydrogen cyanide	Hydrogen cyanide	Hydrogen cyanide
h	Not identified	—	—	—
i	Butyne or butadiene	—	—	—
j	Acetonitrile	Acetonitrile	Acetonitrile	Acetonitrile
k	Acrylonitrile	Acrylonitrile	Acrylonitrile	Acrylonitrile
l	Propionitrile	—	—	—
m	Methyl acrylonitrile or vinyl acetonitrile	—	—	—
n	Benzene	Benzene	Benzene	Benzene
o	Methyl acrylonitrile or vinyl acetonitrile	—	—	—
p	Not identified	—	—	—
q	Pyrrrole	—	—	—
r	Pyridine	Pyridine	Pyridine	Pyridine
s	Toluene	Toluene	Toluene	Toluene
t	Methyl pyridine	—	—	—
u	Methyl pyridine	—	—	—
v	Cyclooctatetrene or styrene	—	—	—
w	Vinyl pyridine	—	—	—
x	Benzonitrile or benzamide	Benzonitrile	Benzonitrile or benzamide	Benzonitrile
y	Not identified	—	—	—
z	Indene	—	—	—
A	Methyl cyanobenzene ^b	—	—	—
B	Methyl cyanobenzene ^b	—	—	—
C	Not identified	—	—	—
D	Not identified	—	—	—
E	Naphthalene	—	—	—
F	Quinoline or isoquinoline	—	—	—
G	Not identified	—	—	—

^aFurnace carrier gas.

^bOther possibilities, phenyl acetonitrile or indole.

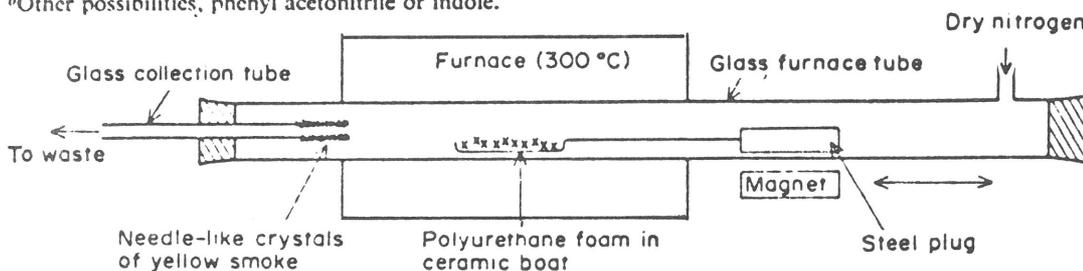


Figure 1

Apparatus for smoke collection (a) and smoke velocity tests (b)

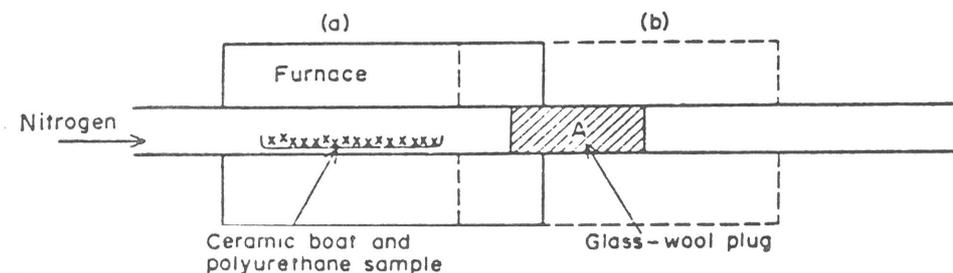


Figure 2

Furnace system for collecting yellow smokes from polyurethane foams

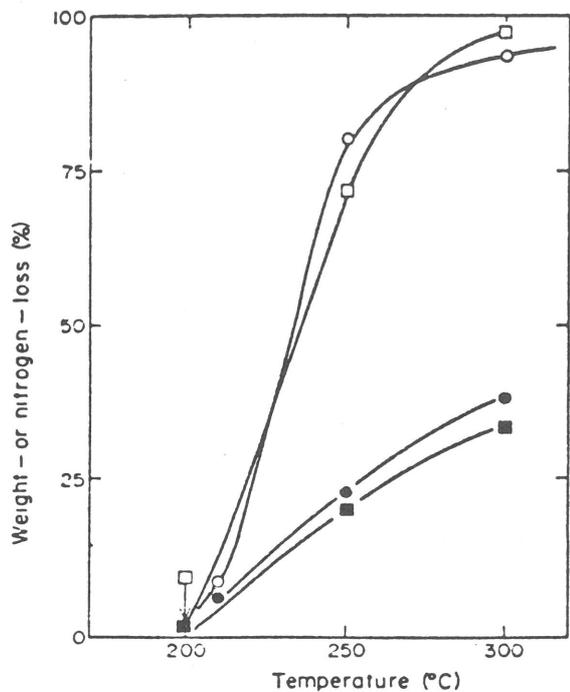


Figure 3
Comparisons between the weight- and nitrogen-losses during the thermal decomposition of polyurethane foams between 200 and 300°C.
O—O, Nitrogen-loss polyester; ●—●, weight-loss polyester; □—□, nitrogen-loss polyether; ■—■, weight-loss polyether.

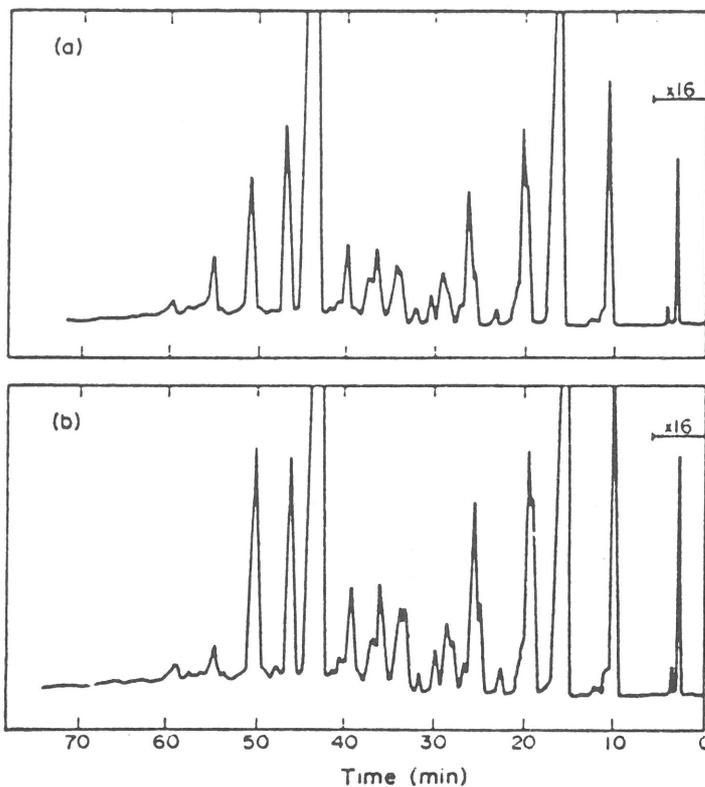


Figure 4
Chromatograms (flame ionisation detection) of the decomposition products of the polyester foam and polyol at 600°C (a) Foam (10 mg); (b) polyol (7.3 mg).

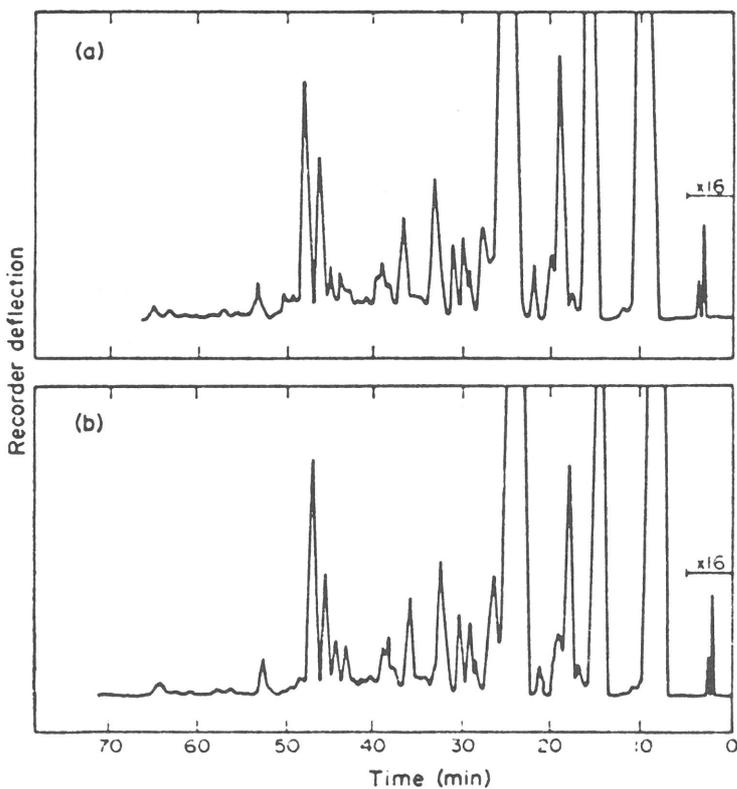


Figure 5
Chromatograms (flame ionisation detection) of the decomposition products of the polyether foam and polyol at 600°C. (a) Foam (10 mg); (b) polyol (7.5 mg).

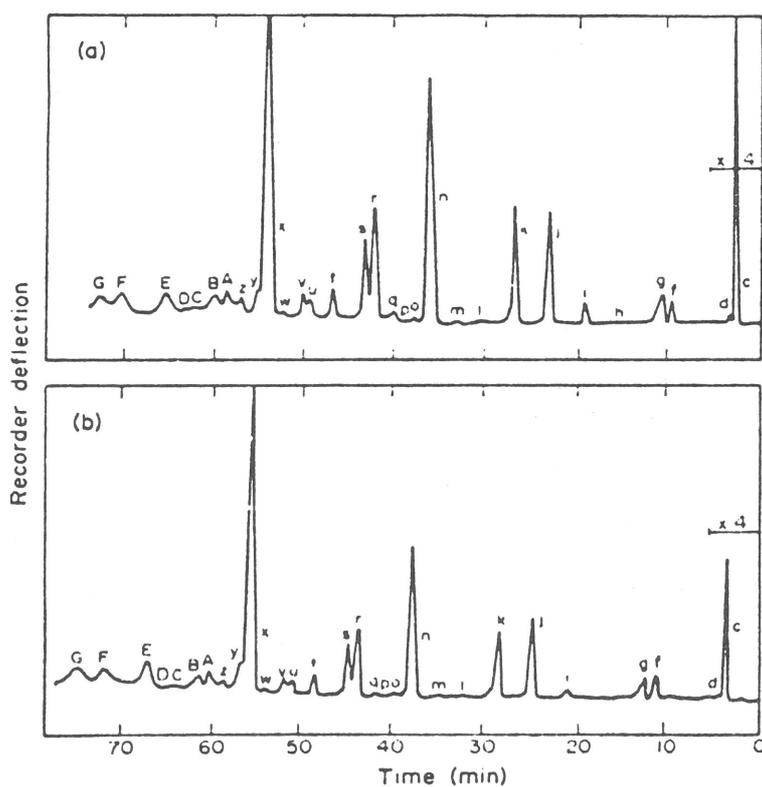


Figure 6
Chromatograms (flame ionisation detection) of the decomposition products of the polyester and polyether yellow smokes at 850°C. (a) Polyester smoke (2.5 mg); (b) polyether smoke (2.4 mg).

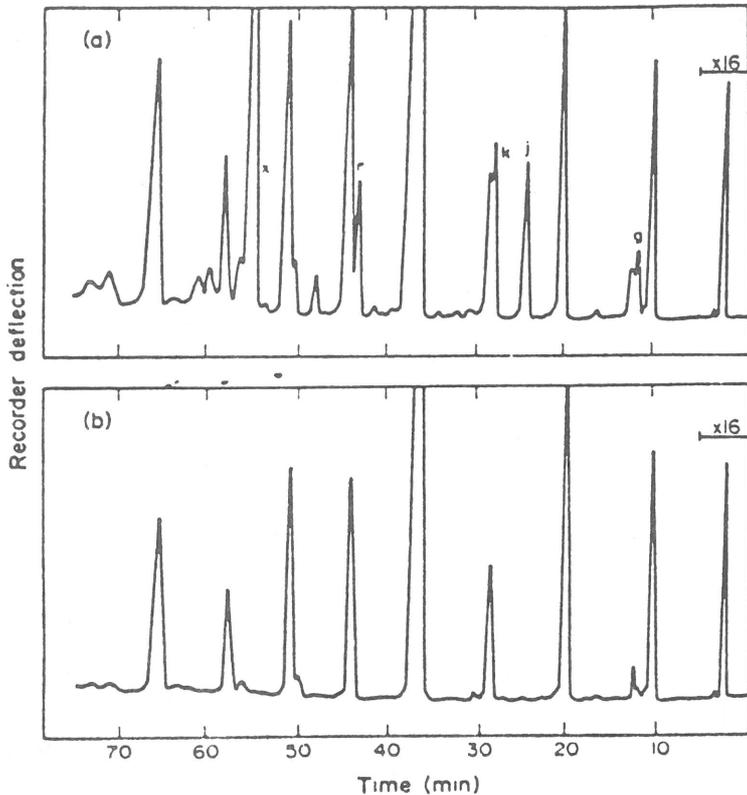


Figure 7

Chromatograms (flame ionisation detection) of the decomposition products of the poly-ester foam and polyol at 850°C. (a) foam (10 mg); (b) polyol (7.3 mg).

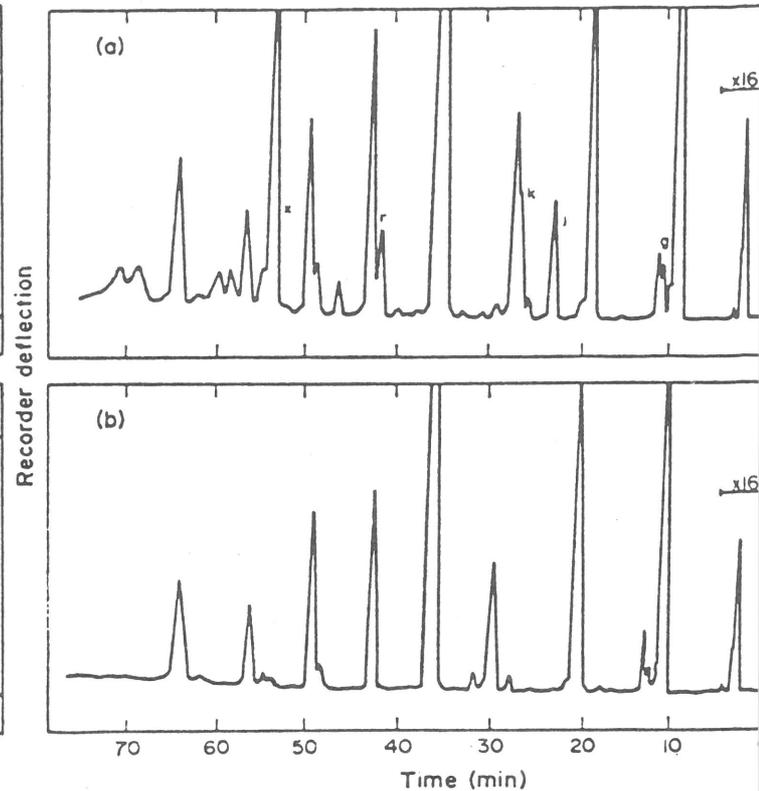


Figure 8

Chromatograms (flame ionisation detection) of the decomposition products of the poly-ether foam and polyol at 850°C. (a) Foam (10 mg); (b) polyol (7.5 mg).

7.2.5. Untersuchung über die CO- bzw. CO₂-Entwicklung beim thermischen bzw. thermisch-oxidativen Zerfall von flexiblen PU-Schäumen

W.D. Woolley (s.Lit.154) erhält bei der Pyrolyse von flexiblen Polyester- bzw. Polyether-Schäumen (Versuchstemperaturen 200-1000°C) - auch unter oxidativen Bedingungen - Polyole bzw. gelben Polymer-smoke (TDI).

Versuchsergebnisse

Bei Temperaturen von über 500°C bildet sich CO als wichtigstes Zerfallsprodukt - bei 1000°C setzten 1 g Polyester-Polyether-Schaum annähernd 260-404 mg CO frei.

Pyrolysetemperaturen von 1000°C setzten bei 1 g Polyester-Schaum 145 mg CO₂ und bei 1 g Polyether-Schaum 42 mg CO₂ frei (inerte Reaktionsbedingungen).

Bei 1000°C erfolgt die O₂-Abspaltung quantitativ unter Bildung von Kohlenstoffoxiden.

Unter oxidativen Bedingungen beträgt die maximale Co-Konzentration bei einer Temperatur von

600°C für Polyester 295 mg/g CO und für Polyether 440 mg/g CO. Das CO₂-Maximum liegt für beide Schäume auch unter oxidativen Bedingungen bei 1000°C (960 mg/g CO₂ für den Polyether).

W.D. Woolley zeigt in seinen Versuchen, daß bei 600-700°C eine Oxidationszone besteht - sie nimmt bei 800-1000°C ab. Frühere Arbeiten (s.Lit.13, 155), ermittelten das HCN-Maximum bei 700°C - es nimmt bei Pyrolysetemperaturen von 800°C ab und steigt bei 1000°C wieder an (bei 600-800°C besteht eine oxidative Zone (HCN-Minimum)).

Figuren 1 und 2 geben die Co- bzw. CO₂-Entwicklung beim inerten thermischen Zerfall von Polyester (Polyether) und Polyol wieder.

Figuren 3a und 3b zeigen die CO- bzw. CO₂-Entwicklung beim thermischen bzw. thermisch-oxidativen Zerfall von gelbem Smoke.

Figuren 4 und 5 geben die CO- bzw. CO₂-Entwicklung beim thermisch-oxidativen Zerfall von Polyester- (Polyether)-Schäumen und Polyol wieder.

Figur 6 gibt die CO-Entwicklung beim thermisch-oxidativen Zerfall des Polyether-Schaums mit dem Polyol wieder.

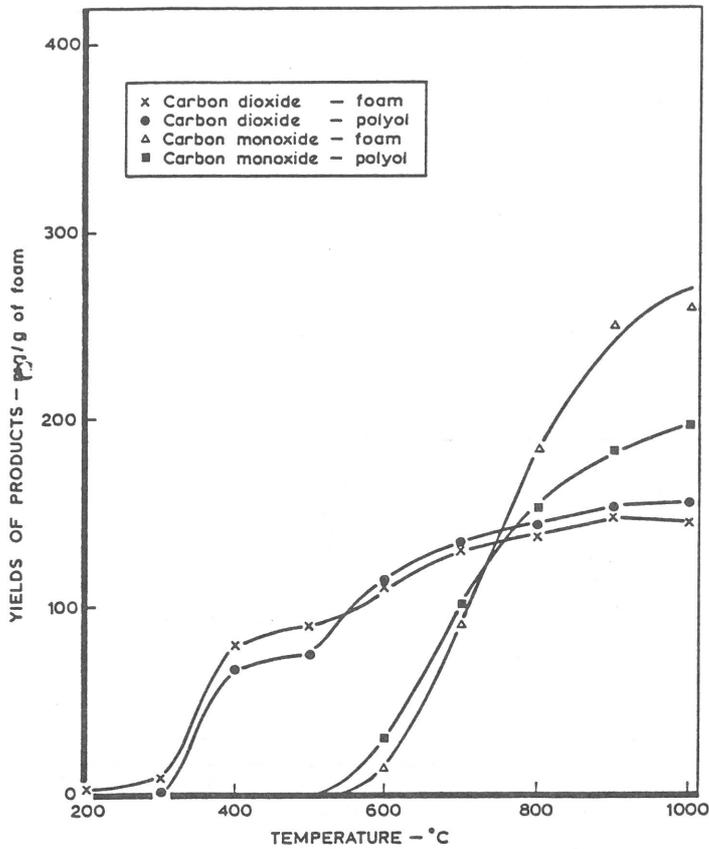


FIG. 1
THE PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE AND CARBON MONOXIDE FROM THE THERMAL (INERT) DECOMPOSITION OF POLYESTER FOAM AND POLYOL

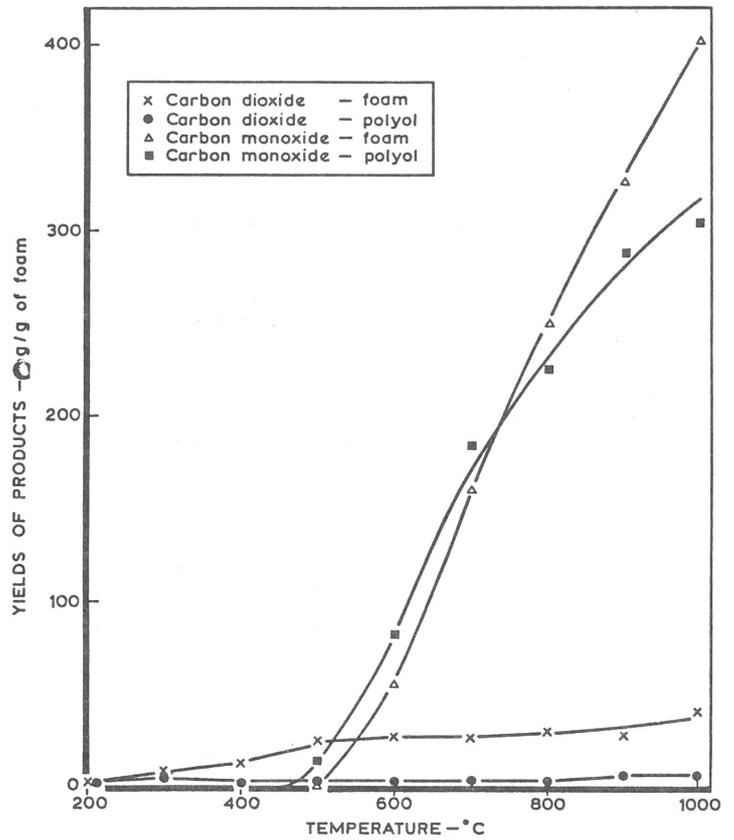


FIG. 2
THE PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE AND CARBON MONOXIDE FROM THE THERMAL (INERT) DECOMPOSITION OF POLYETHER FOAM AND POLYOL

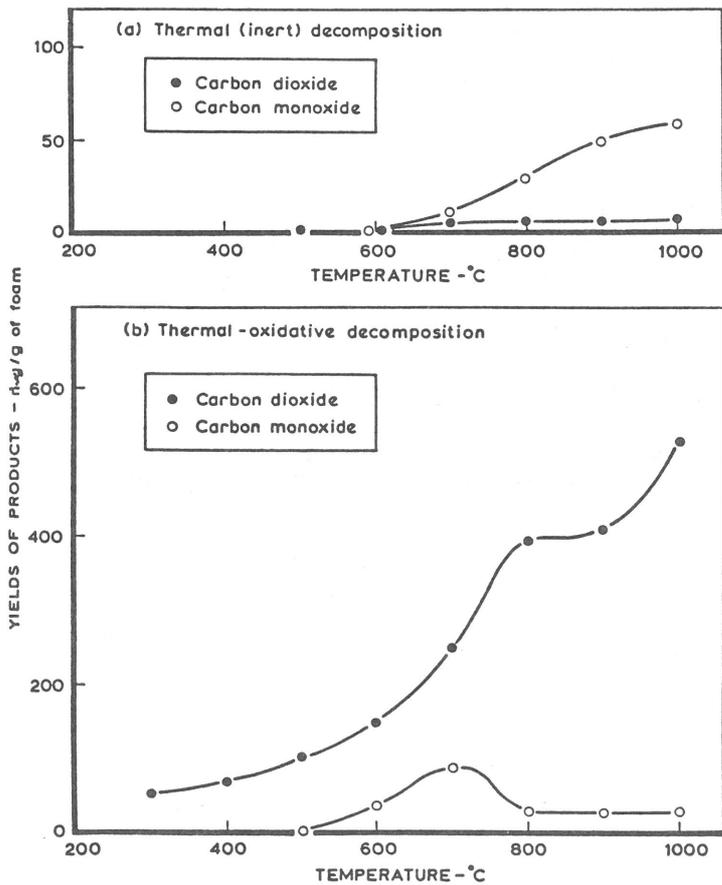


FIG. 3 (a) and (b)
THE PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE AND CARBON MONOXIDE FROM THE THERMAL AND THERMAL-OXIDATIVE DECOMPOSITION OF YELLOW SMOKE

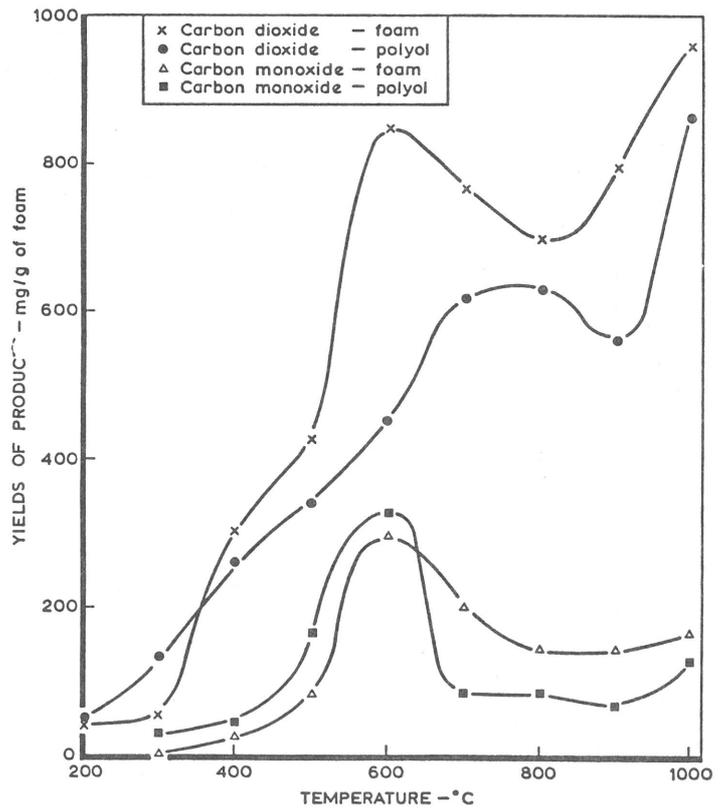


FIG. 4
THE PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE AND CARBON MONOXIDE FROM THE THERMAL-OXIDATIVE DECOMPOSITION OF POLYESTER FOAM AND POLYOL

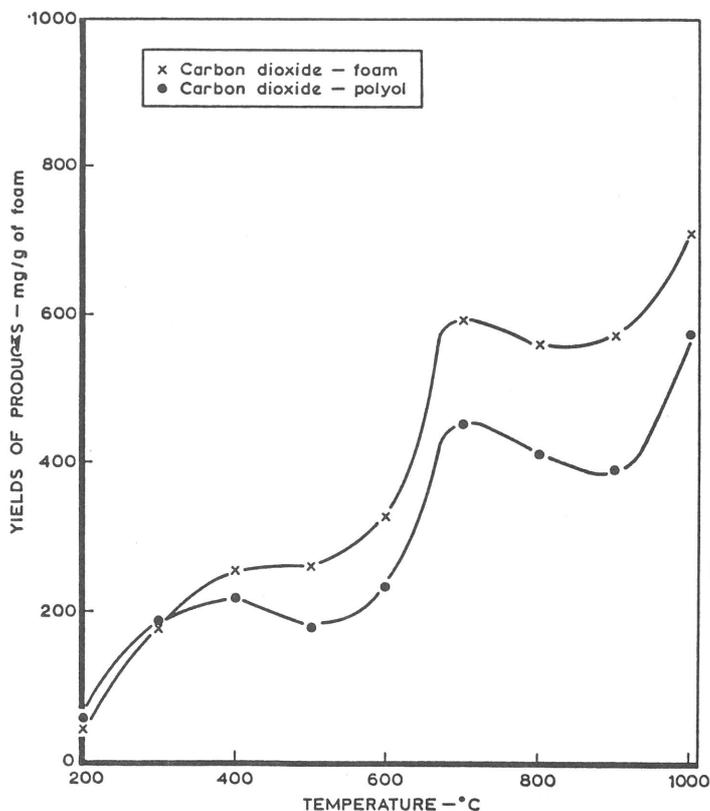


FIG. 5

THE PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE FROM THE THERMAL-OXIDATIVE DECOMPOSITION OF POLYETHER FOAM AND POLYOL

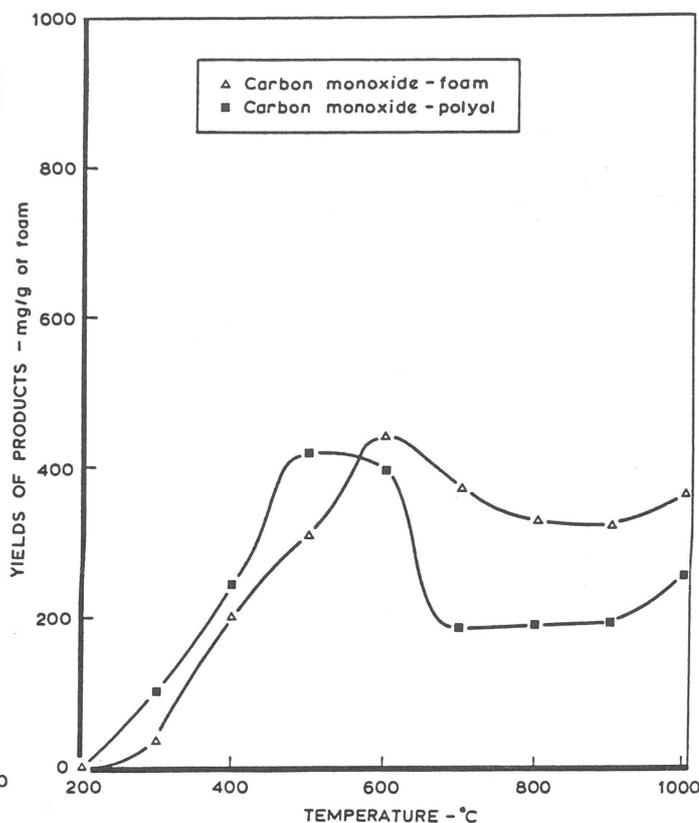


FIG. 6

THE PRODUCTION OF CARBON MONOXIDE FROM THE THERMAL-OXIDATIVE DECOMPOSITION OF POLYETHER FOAM AND POLYOL

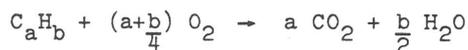
7.2.6. Studien über die Verbrennungsprodukte von Nitrilen bzw. Cyaniden in einer Kohlenwasserstoffdiffusionsflamme

W.D. Woolley und P.J. Fardell (s.Lit.156) unternehmen Versuche, die Verbrennungsprodukte von Cyaniden und Nitrilen (Acetonitril) in einer variablen Kohlenwasserstoffdiffusionsflamme (bis zum n-Hexan) mit Hilfe von GC, Gasanalyse und MS-Spektroskopie zu analysieren. Die Autoren verbrennen in einem Porzellanschiffchen unter Argon bzw. Sauerstoffatmosphäre HCN bzw. Acetonitril und analysieren deren Verbrennungsprodukte. Diese Verbrennungsprodukte sollten mit den Pyrolyseprodukten der PU-Kunststoffe qualitativ sowie quantitativ verglichen werden. Beide Substanzen (HCN und Acetonitril) verbrennen zu N_2 bzw. NO_x (abhängig von der Cyanid-Konzentration). Das N_2/NO_x -Verhältnis variiert von 0,4 % bis 3,0 % der eingesetzten Cyanidmenge und hängt ab von der Flammentemperatur.

Untersuchung der Kohlenwasserstoff-Flamme

Die theoretisch in % ausgedrückte Konzen-

tration an CO_2 kann durch folgende Gleichung errechnet werden:



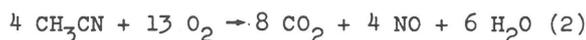
Wenn die O_2 -Konzentration 21 % und die O_2 -Ausströmgeschwindigkeit des Gases 170 ml/min beträgt, folgt für die Kohlenwasserstoffausströmgeschwindigkeit F ml/min folgende in % ausgedrückte CO_2 -Konzentration:

$$\text{Theoretisch } CO_2 (\%) = \frac{F.a.(100)}{170-(9,5 + F(a+b)) + F.a.}$$

Nach W.D. Woolley und P.J. Fardell hat diese Beziehung einen Geltungsbereich von 6 % des Gesamtarbeitsvorganges.

Cyanid-Flamme

Die beim Verbrennen von CH_3CN erhaltenen Konzentrationen an CO_2 , N_2 sowie NO_x können durch folgende Gleichungen bestimmt werden:

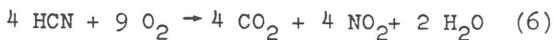
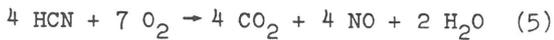
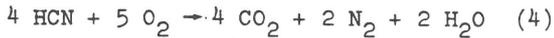


Für Acetonitril wird mit einer Ausströmgeschwindigkeit von F ml/min (flüssig) und einem nunmehr

veränderten Sauerstoffbedarf ΔR folgende Beziehungen erhalten:

$\Delta R = 1/4 F$ (für Gleichungen 1 und 2) sowie
 $\Delta R = 3/4 F$ (für Gleichung 3), wobei ΔR der Sauerstoffverbrauch des CH_3CN und F die Injektionsrate für CH_3CN bedeutet.

Für die HCN-Verbrennung gelten folgende Gleichungen:



Mit ΔR gelten analog dem Acetonitril für die HCN folgende Beziehungen:

$\Delta R = 1/4 F$ (für Gleichung 4 und 5) sowie
 $\Delta R = 3/4 F$ (für Gleichung 6), wobei F die Injektionsrate für HCN ist.

Die Ausbeuten an CO_2 (in % des Brenner-Gasstromes für variable Reaktionsraten von Cyaniden sind aus Figur 1 ersichtlich.

Die Ausbeuten an N_2 bzw. NO_x werden in den Figuren 2 und 3 wiedergegeben (die Versuchsdaten einer kalten Brenner-Flamme sind aus Figuren 4, 5 und 6 ersichtlich).

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

In einem gegebenen Flammensystem kann man bei N-haltigen Kunststoffen aus kinetischen Daten das Verhältnis N_2/NO_x abschätzen (s.Literatur A.D. Tuteja (157)). Viele N-haltige Verbrennungssysteme liefern aber Stickstoffbrände, deren Konzentrationen wesentlich höher liegen, als die der berechneten Werte (s.Lit.158).

Die N_2 - bzw. NO_x -Konzentrationen sind weitgehend unabhängig vom Typ des Cyanids, sie hängen nur von der Konzentration der Ausgangsmaterialien ab.

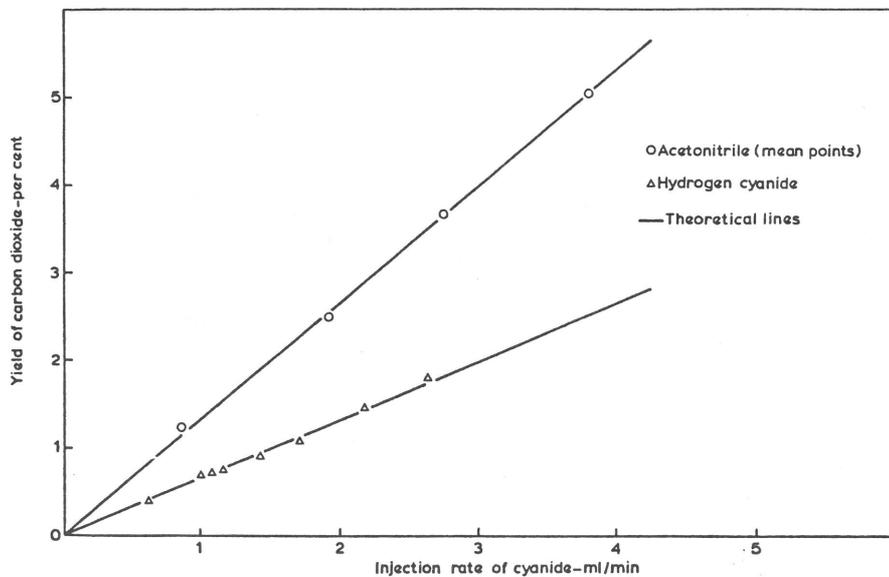


Figure 1
 Yields of carbon dioxide during cyanide combustion

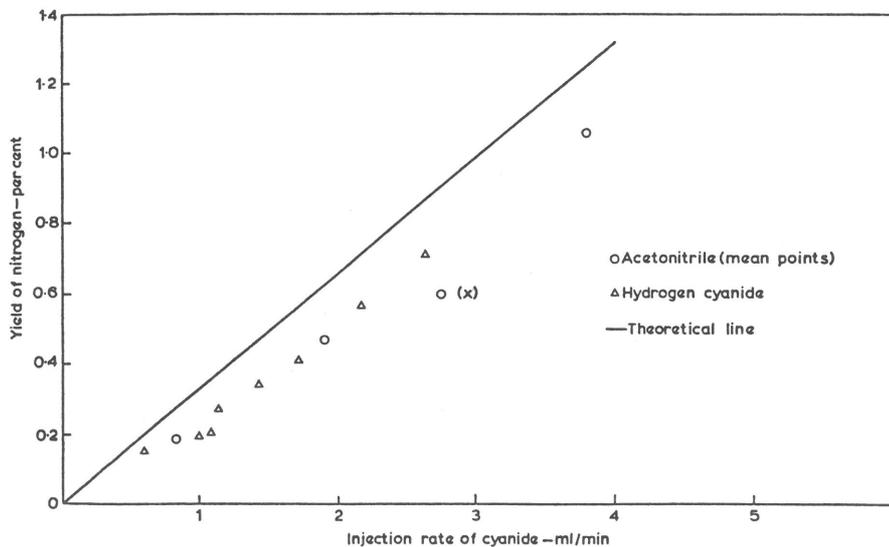


Figure 2
 Yields of nitrogen during cyanide combustion

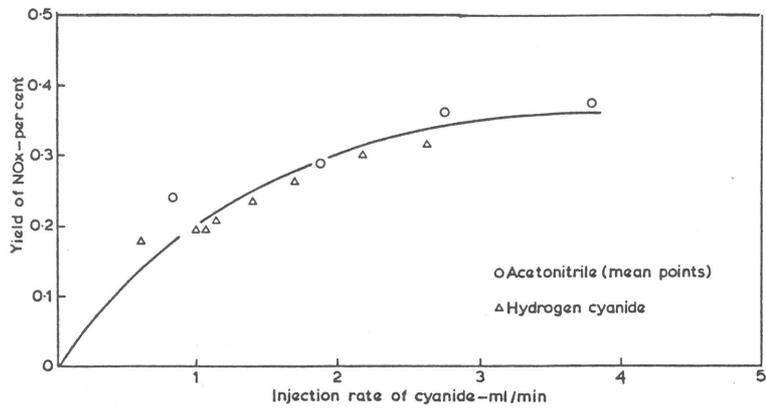


Figure 3
Yields of oxides of nitrogen during cyanide combustion

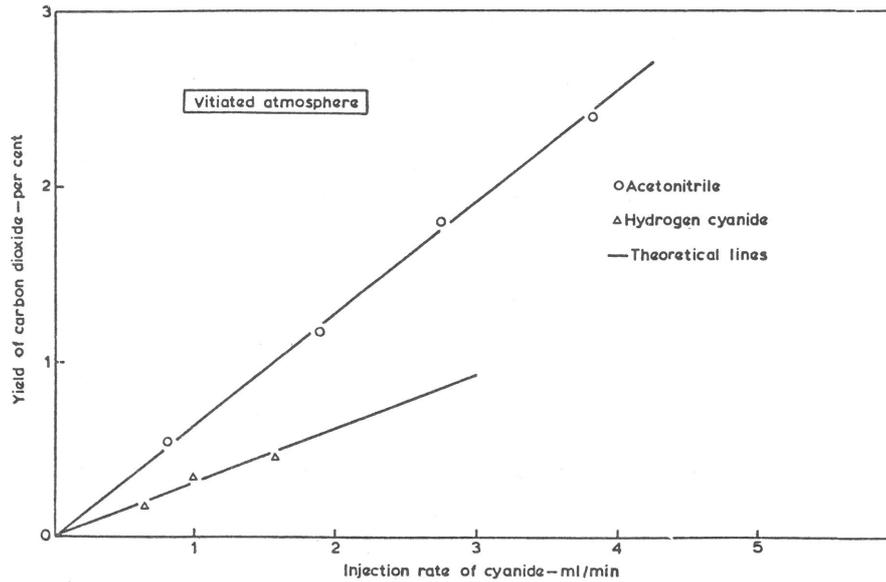


Figure 4
Yields of carbon dioxide during cyanide combustion in vitiated atmosphere

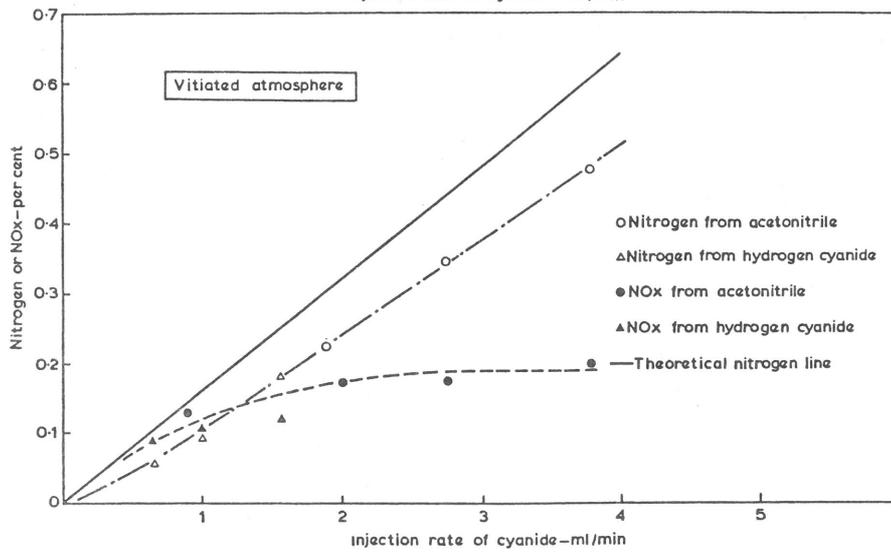


Figure 5
Yields of nitrogen and oxides of nitrogen during cyanide combustion in vitiated atmosphere

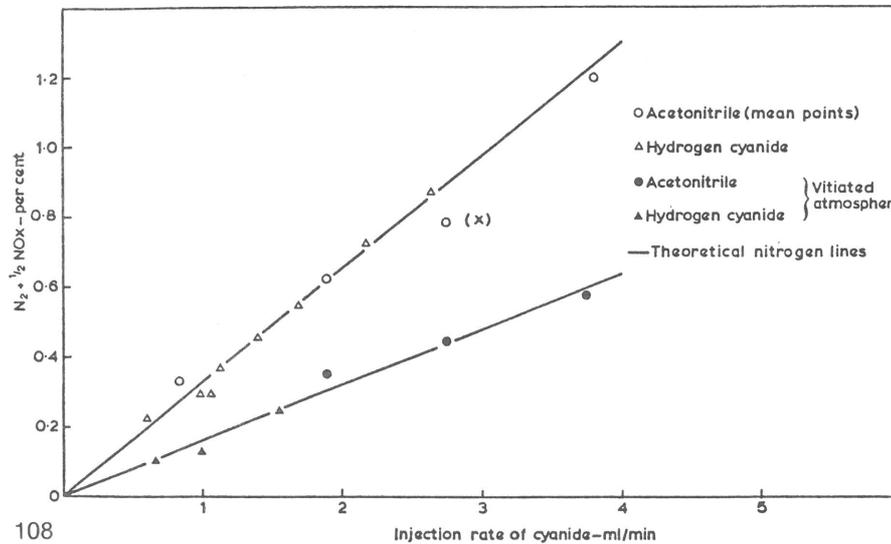


Figure 6
Comparisons between (N₂ + 1/2 NOx) and the theoretical yields of nitrogen for cyanide combustion

7.2.7. Die thermische Blausäureabspaltung aus Polyacrylnitril-Fasern als mögliche Vergiftungsquelle

Auf Anregung einschlägiger Betriebe wurde von K. Lohs (s.Lit.111) die thermische Spaltung von Polyacrylnitril-Fasern im Temperaturbereich von 200-300°C im Hinblick auf die hierbei gebildete Blausäure untersucht (nach R.C. Houtz (s.Lit.159)) sollte kein HCN bzw. kein Nitril entstehen!). Es zeigte sich, daß sowohl in Luft als auch unter N₂-Atmosphäre, unabhängig von der Erhitzungsdauer, 1,3 % bis 1,4 % Blausäure, bezogen auf die Einwaage, in den gasförmigen und 0,1 % Blausäure in den flüssigen Pyrolyseprodukten zu finden waren. Diese Blausäuremengen können ggfs. bei unsachgemäßer Hitzebehandlung von PAN-Geweben im Haushalt oder bei Bränden in Vorratslagern und Produktionsstätten Vergiftungsgefahren zur Folge haben. Über die Pyrolyse von PAN ist in der Literatur vielfach berichtet worden (siehe S.L. Madorsky (Lit. 145,160), wobei aber stets der Mechanismus der Abbauprozesse im Mittelpunkt des Interesses stand. Die toxikologische Problematik wurde selten beachtet. 1 kg PAN-Faser liefert bis zu 15 g HCN, d.h. in einem Wohnraum von 30 m³ wird schon durch 100-200 g verschwelendes PAN-Gewebe der fünf- bis zehnfache MAK-Wert erreicht.

7.3.1 Verbrennungsprodukte chlorierter Kunststoffe

E.H. Coleman und C.H. Thomas (s.Lit.110) untersuchen eine Reihe chlorierter Kunststoffe hinsichtlich ihrer Verbrennungsprodukte. Die Hauptzerfallsprodukte sind: HCl, CO, CO₂ sowie in geringer Konzentration, COCl₂. Die Autoren arbeiteten unter folgenden Versuchsbedingungen: Chloriertes Methacrylat-Harz wird in einem 5,5 l Kolben, versehen mit Thermoelementen sowie Manometer, in einem Porzellanschiffchen pyrolysiert (Pyrolysetemperatur: 300-1000°C). Das Probengewicht beträgt 0,25-2,0 g. Die Analyse wird mit einem Bone & Wheeler Gasanalysator durchgeführt.

Versuchsergebnisse

Bei 300°C und einer Versuchsdauer von 15 Min. werden 30 % des theoretischen Chlorgehalts als HCl-Gas freigesetzt. Die COCl₂-

Konzentration ist sehr gering. Der CO₂-Gehalt nimmt bis zu einer Temperatur von 750⁶ C zu. Die Variation des Materialgewichtes beeinflusst das CO₂/CO-Verhältnis (bei 550°C ist das CO₂/CO-Verhältnis unabhängig vom Materialgewicht).

7.3.2 Untersuchung der thermischen Zerfallsprodukte von Polyvinylchlorid

W.D. Woolley (s.Lit.18) findet beim thermischen Zerfall von PVC mit Hilfe der Gaschromatographie bzw. MS-Spektroskopie sowie Ultramicroanalyse 75 organisch-chemische Bestandteile. Es zeigt sich deutlich an Hand der Spektren, daß die meisten Produkte während der Dehydrochlorierung entstanden sind. In Gegenwart von Sauerstoff konnte W.D. Woolley keine oxidierten Produkte bemerken. COCl₂ konnte von ihm trotz verfeinerter Meßmethoden nicht nachgewiesen werden.

Versuche, um etwaige COCl₂-Konzentrationen festzustellen

Durch Einspritzen von COCl₂ in den Gaschromatographen zeigte es sich, daß bei 400°C weder in der heißen Ofenphase noch im Chromatographen ein Peak erhalten wurde (der Zerfall des COCl₂ erfolgte schneller als die Anzeige). Erst beim Erniedrigen der Gastemperatur von 130° auf 100°C konnte eine geringe COCl₂-Konzentration gemessen werden. Tabelle 1 gibt Auskunft über diese COCl₂-Konzentrationen. Unter den Pyrolysebedingungen erhielt W.D. Woolley keinen COCl₂-Nachweis.

Seit vielen Jahren war es bekannt, daß die thermische Zersetzung von PVC CO, CO₂, HCl, Aromaten und Aliphaten liefert - s. Literatur 12 -.

1964 analysierte K. Thinius mit Hilfe der Gaschromatographie gesättigte bzw. ungesättigte Kohlenwasserstoffe (bis zu C₈-Verbindungen), Benzol, Toluol sowie kleinere Mengen an chlorierten Kohlenwasserstoffen. Durch Papierchromatographie konnte auch Formaldehyd und Acetaldehyd nachgewiesen werden (kein COCl₂). 1968 identifizierte D. Noffz (s.Lit.163) Aromaten als Hauptpyrolyse-Produkte. Im gleichen Jahr identifizierten Y. Tsuchiya und K. Sumi (s.Lit.164) C₁- bzw. C₂-Kohlenwasserstoffe, Benzol und Toluol unter Luft

bzw. Stickstoffatmosphäre. Sie zeigten, daß der Dehydrochlorierungsmechanismus nicht oxidativ ist. Im Gegensatz zu den Arbeiten von K. Thinius wurden von K. Sumi und Y. Tsuchiya keine oxidierten Spezies gefunden.

Noch früher zeigte E.A. Boettner -s.Lit.54- mit Hilfe der Gaschromatographie 50 organisch-chemische Zerfallsprodukte (Aromaten sowie Methyl-Vinyl-Chloride). Auch er konnte keine oxidierten Produkte nachweisen.

Die Pyrolyseversuche von W.D. Woolley sollten u.a. die Funktion des Sauerstoffs klären.

Versuchsergebnisse

W.D. Woolley konnte auch unter variablen Pyrolysebedingungen weder CO noch Cl₂ noch oxidierte Produkte analysieren. Die von ihm erhaltenen Benzolkonzentrationen (siehe Tabellen 2 und 3) lagen ziemlich hoch. Bei Versuchstemperaturen von 300-600°C entwickelte sich die Hauptmenge an HCl - siehe Tabelle 4. Bei Temperaturen von 300°C liegt die HCl-Konzentration unter Luftbedingungen höher, als die unter Stickstoff durchgeführten Versuche. Bei 400°C ist die HCl-Entwicklung unter beiden Voraussetzungen annähernd gleich. W.D. Woolley konnte bei 450°C mit Hilfe der Gaschromatographie folgende Bestandteile identifizieren: Benzol, Toluol, p-Xylol, m-Xylol, o-Xylol, Vinylchlorid und Naphtalin - siehe Tabelle 5.

Tabelle 6 gibt die nach K. Sumi gefundenen Toxizitätsindizes wieder. Die Aliphaten wurden nicht berücksichtigt, da sie eine zu geringe Toxizität aufweisen. Die C_P-Werte wurden dem Hygienic Guide (s.Lit.132) entnommen.

TABLE I

Detection limits of phosgene from the rigid PVC sheet and the PVC polymer between 250 and 500°C (15 mg samples)

Decomposition temp., °C	Decomposition region	Time, min	Collecting temp., °C	Phosgene detection limit	
				Rigid PVC sheet, µg	PVC polymer, µg
250	P	0-30*	-130	10	5
300	P + S	0-30	-130 and -160	5	2
350	P + S	0-30†	-130 and -160	2	2
400	P	0-4.5	-130	1.5	3
	S	4.5-30	-160	1.5	5
450	P	0-4.0	-130	3	10
	S	4.0-30	-160	10	10
500	P + S	0-10**	-130	10	30

P = Primary; S = Secondary

*Incomplete primary region; †primary region 0 to 5 min at 350°C;

**completely oxidised after 10 min.

TABLE II

Aromatic production from a rigid PVC sheet (15 mg) in nitrogen and air during the primary and secondary decomposition regions

Material	Temperature, °C	Primary region		Secondary region	
		Nitrogen, µg	Air, µg	Nitrogen, µg	Air, µg
Benzene	300	55	57*	—†	0.1*
	400	55	54	—	3.5
	450	52	54	0.1	2.7
	500	53	55	0.6	0.4
Toluene	300	1.0	1.2	0.1	0.1
	400	1.9	2.6	4.3	0.7
	450	8.5	9.9	2.6	0.8
	500	10.0*	11.0	1.2*	0.1
Total xylenes	300	—	—	—	—
	400	0.8	1.1	3.6	0.1
	450	7.1	6.6	3.4	0.5
	500	9.7*	7.0	1.0*	0.2
Naphthalene	300	1.0	1.5	—	0.2
	400	1.4	2.6	1.0	0.7
	450	2.3	4.6*	0.7	0.5*
	500	2.9	3.6	0.4	0.1

*Data used for toxicity factors; †too small to measure ($\ll 0.1 \mu\text{g}$).

TABLE III

Aromatic production from a PVC polymer (15 mg) between 400 and 500°C

Material	Temperature, °C	Primary region		Secondary region	
		Nitrogen, µg	Air, µg	Nitrogen, µg	Air, µg
Benzene	400	340	350**	—*	3.0**
	450	340	320	0.1	1.0
	500	320	300	†	†
Toluene	400	7.0	8.0	8.0	5.0
	450	35.0	20.0	5.0	0.2
	500	40.0**	15.0	†	†
Total xylenes	400	2.0	3.0	5.0	0.5
	450	16.0	25.0**	4.0	—
	500	12.0	5.0	†	†
Naphthalene	400	3.0	16.0	1.5	2.0
	450	10.0	20.0	1.0	0.5
	500	25.0**	25.0	†	†

*Too small to measure ($\ll 0.1 \mu\text{g}$); **data used for toxicity factors; †not recorded.

TABLE IV

Dehydrochlorination data for PVC at 300 to 600°C

Temperature, °C	Atmosphere	Time for complete dehydrochlorination, min	Final level of dehydrochlorination, %
300	Nitrogen	9.0	93.0
	Air	9.0	97.0
400	Nitrogen	4.5	97.0
	Air	4.5	96.0
450	Nitrogen	4.0	96.2
	Air	4.0	93.0
500	Nitrogen	3.5	95.0
	Air	3.5	91.0
600	Nitrogen	2.0	95.8
	Air	2.0	93.3

TABLE V

Production of vinyl chloride and total C₄ hydrocarbons from the decomposition of a rigid PVC sheet (15 mg)

Material	Temperature, °C	Primary region		Secondary region	
		Nitrogen, µg	Air, µg	Nitrogen, µg	Air, µg
Vinyl chloride	300	—†	—	—	—
	400	—	0.2	—	—
	450	—	1.3	—	—
	500	0.1	3.0*	—	—
Total C ₄ hydrocarbons	300	—	—	Not recorded	
	400	0.2	0.1		
	450	7.0	10.6		
	500	14.1	15.2		

*Data used for toxicity factors; †too small to measure ($\ll 0.1 \mu\text{g}$).

7.3.3. Untersuchung der thermischen Verbrennungsprodukte chlorierter Kunststoffe (Polymethylmethacrylate, Vinyl- bzw. Vinylidenchlorid und PVC stabilisiert sowie PVC unstabilisiert)

E.H. Coleman und C.H. Thomas (s.Lit.110) führten eine Untersuchung über den thermischen Zerfall von chlorierten Kunststoffprodukten durch. Die Hauptzerfallsprodukte sind HCl, CO, CO₂ sowie kleine Konzentrationen an COCl₂. Einige Kunststoffe enthalten große Mengen an Chlor, und es erscheint möglich, daß die freigesetzten Konzentrationen an HCl, Cl₂ sowie COCl₂ gefährlicher sind, als die CO-Konzentrationen. E. H. Coleman und C.H. Thomas untersuchten folgende Materialien:

- Chloriertes Polymethylmethacrylat (45 % C, 27 % Cl₂)
- PVC, unstabilisiert (57 % Cl₂)
- Vinyl- und Vinylidenchlorid-Copolymer, unstabilisiert (61 % Cl₂)
- PVC, stabilisiert mit Dioctylphthalat-plasticizer (33 % Cl₂)
- PVC, stabilisiert mit Tricresylphosphat-plasticizer (31 % Cl₂)
- PVC (Frankreich)

Die Pyrolysetemperaturen waren 300-950°C (siehe Tabellen 1 und 2).

Beim französischen PVC sollte untersucht werden, ob Acetylen beim thermischen Zerfall entsteht. Figur 2 gibt die Versuchsergebnisse von E.H. Coleman wieder.

TABLE VI

Toxicity factors for the decomposition products of PVC

Product	Cr, ppm	Toxicity factor, t	
		Rigid PVC sheet	PVC polymer
Hydrogen chloride	1,500	2.25×10^{-1}	2.6×10^{-1}
Benzene	20,000	5.95×10^{-6}	3.7×10^{-6}
Toluene	10,000	2.0×10^{-6}	7.1×10^{-6}
Total xylenes	10,000	1.6×10^{-6}	3.8×10^{-6}
Naphthalene	200	3.25×10^{-4}	1.6×10^{-3}
Vinyl chloride	120,000	6.5×10^{-7}	*
Phosgene†	50	3.3×10^{-3}	9.9×10^{-3}

*Not recorded; †detection limit only.

Analytische Untersuchungen

Mit Hilfe der Kalorimetrie wurde freies Chlor bestimmt. Durch Titration bestimmten die Autoren die HCl- bzw. COCl₂-Konzentrationen. Die Pyrolyseapparaturs ist aus Figur 1 ersichtlich.

Versuchsergebnisse

Chloriertes Polymethylmethacrylat

Nach 15 Min. Pyrolysezeit erfolgte bei relativ tiefen Temperaturen (300°C) die HCl-Abspaltung (30 % der theoretischen Ausbeute). Der CO₂-Gehalt der Gase steigt langsam bei Pyrolysetemperaturen bis 750°C an. Der Einfluß verschiedener Proben unter Luft bei Pyrolysetemperaturen von 550°-950°C wird in Tabelle 1 erörtert. Bei 550°C ist die Variation des Probengewichtes ohne Einfluß auf die CO- bzw. CO₂-Konzentration. Bei Pyrolysetemperaturen von 950°C steigt die CO- bzw. CO₂-Konzentration, wenn die Probengewichte 1 g überschreiten. Geringe Mengen an COCl₂ wurden von E.H. Coleman und C.H. Thomas bei Pyrolysetemperaturen von 350-550°C festgestellt.

PVC

Als Hauptpyrolyseprodukte der Polyvinylchloride (Probengewicht 0,25 g und Pyrolysetemperaturen von 300, 600 und 900°C) konnten CO, CO₂ und HCl analysiert werden. Die HCl-Konzentration ist annähernd proportional der Chlorkonzentration der eingesetzten Proben. Die Stabilisatoren sowie Plasticizer haben keinen Einfluß auf die freigesetzte HCl-Konzentration, nur die CO- bzw. CO₂-Konzentrationen werden davon beeinflusst (wenig CO₂-Entwicklung im Verhältnis aus den Plasticizern Tricresylphosphat bzw. Dioctylphthalat).

Bei den französischen PVC-Proben konnte im Gegensatz zu Literaturberichten kein Acetylen nachgewiesen werden.

Table I
The influence of sample air ratio on products of decomposition of chlorinated methacrylate resin

	Wt. of sample, g.	Composition of gaseous decomposition products (per cent. by volume)				
		HCl	CO	CO ₂	Hydrocarbons	O ₂
Heated to 550°	0.50	0.6	2.2	2.6	0.4	18.0
	1.01	1.0	3.9	4.4	0.9	16.2
	1.61	1.4	4.0	4.5	1.1	16.1
	2.00	2.0	5.5	6.5	1.6	12.9
Heated to 950°	*0.24	0.7	0.7	3.1	Nil	17.9
	*0.51	1.5	1.4	6.0	Nil	15.1
	*1.02	2.2	2.0	8.4	Nil	10.7
	†1.01	2.7	1.5	8.6	Nil	10.0
	1.55	3.0	4.5	9.1	1.3	9.4
	2.05	4.0	5.5	11.5	1.5	6.3

* Samples burned with a non-luminous flame
† Samples burned with a luminous flame

Table II
Concentrations of toxic gases evolved from chlorinated plastics decomposed in air by heat

Sample	Wt. of sample, g.	Temp., °C	Concentrations of gases, p.p.m.				
			HCl	Cl ₂	COCl ₂	CO	CO ₂
Chlorinated polymethyl methacrylate (45% carbon, 27% chlorine)	0.55	350	6,000	Nil	3	n.d.	n.d.
	0.50	550	6,000	Nil	5	22,000	26,000
	0.50	950	15,000	Nil	n.d.	14,000	60,000
Polyvinyl chloride, unstabilized (57% chlorine)	0.25	300	13,000	Nil	Nil	5,000	6,000
	0.25	600	15,000	Nil	<1	7,000	15,000
	0.25	900	15,000	Nil	3	5,000	29,000
Vinyl and vinylidene chloride copolymer, unstabilized (61% chlorine)	0.25	300	14,000	Nil	Nil	2,000	4,000
	0.25	600	18,000	Nil	5	11,000	21,000
	0.25	900	17,000	Nil	10	5,000	29,000
Polyvinyl chloride, stabilized, 'dioctyl' phthalate plasticizer (33% chlorine)	0.25	300	5,000	Nil	Nil	7,000	8,000
	0.25	600	7,000	Nil	Nil	7,000	24,000
	0.25	900	8,000	<1	<1	10,000	30,000
Polyvinyl chloride, stabilized, tricresyl phosphate plasticizer (31% chlorine)	0.25	300	6,000	Nil	Nil	6,000	6,000
	0.25	600	7,000	Nil	Nil	6,000	15,000
	0.25	900	8,000	<1	<1	9,000	21,000
Polyvinyl chloride fabric (French)	0.50	550	29,000	n.d.	n.d.	4,000	20,000

Maximum permissible concentrations, p.p.m.

Safe for prolonged exposure	10	0.35-1.0	1.0	100	5,000
Safe for 1/4-1 h.	50-100	4	—	400-500	
Dangerous for short exposures (usually quoted as 1/4-1 h.)	1,000-2,000	40-60	25.0	1,500-2,000	

n.d. = not determined

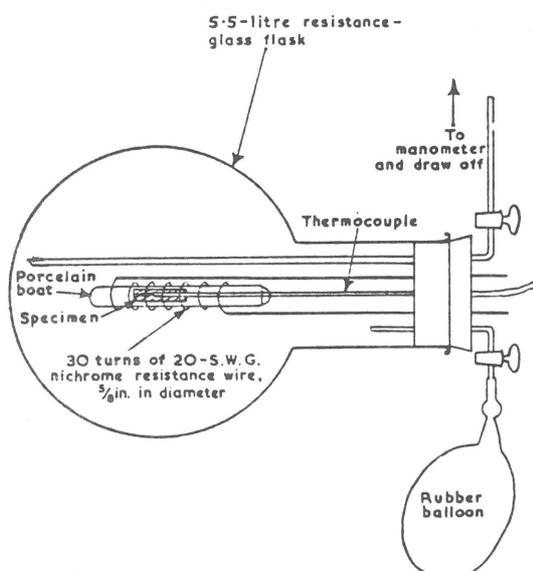


Figure 1
Combustion chamber

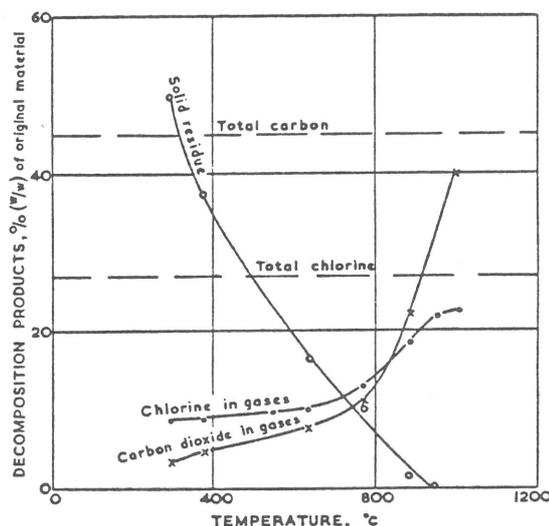


Figure 2
Decomposition products from chlorinated methacrylate plastic

7.3.4. Chloridschäden durch PVC-Brände

C. Reiter (s.Lit.165) unterteilt die entstehenden Brandschäden lt. Statistik der Bayerischen Versicherungskammer (1964) in folgende Gruppen:

- 1) Eine geringe Zahl von Schadensfällen tritt bei der Polystyrolgruppe (5,8 %) und Polyamidgruppe (5,0 %) auf. Die Brände verlaufen jedoch mit einer hohen Abbrandgeschwindigkeit (Gefahr von Großbränden).
- 2) Bei PVC-Bränden tritt eine große Anzahl von Schäden auf (56 %) bei auffallend kleiner Schadenshöhe (der hohe Chlorgehalt des PVC wirkt selbstlöschend und schwer entflammbar, größere Schäden treten nur durch HCl-Korrosion auf).

Der Autor C. Reiter (s.Lit.165) stellt in Versuchen fest, daß aus 1 kg PVC mit einem Salzsäureanteil von 59 % beim thermischen Zersetzen rund 2 kg Salzsäure (30 %) entsteht (heute liegt der HCl-Anteil beim PVC bei 83 % - somit werden beim Verbrennen von 1 kg PVC 5 kg HCl (30 %) freigesetzt).

7.3.5. Die Entwicklung toxischer Gase sowie Smoke durch thermische Zersetzung von PVC (Holz und PVC in einer FSR Full-Scale Test Rig

G.W.V. Stark und P. Field (s.Lit.166) untersuchten die sich beim Verbrennen einer Wandbekleidung bzw. eines Fußbodenbelags aus PVC gemeinsam mit Holz entwickelten Brandgase hinsichtlich ihrer Toxizität bzw. Smoke-Entwicklung. Die PVC-Wandverkleidung trug nicht wesentlich zur Erhöhung der Feuergastemperatur bei, vergrößert aber die Gesamtmenge an Smoke. Der Hauptrisikofaktor für den Menschen ist das aus dem PVC gebildete HCl-Gas, das zusätzlich zum Kohlenmonoxid auf den menschlichen Organismus einwirkt. Für Cellulose (Holz, Papier, Baumwolle) bildet dagegen immer die freigesetzte Kohlenmonoxidkonzentration den toxischen Teil der Brandgase. Umfangreiche Laborpyrolysen sowie "Small Scale Fire Tests" wurden von D.J. Rashbash (s.Lit.86), G.W.V. Stark (s.Lit.59) sowie W.D. Woolley (s.Lit.18) in der Fire Research Station (England) durchgeführt. Tests in Freiluft führte G.W.V. Stark (s.Lit.167) durch. Nach G.W.V. Stark sollten bei einem "Full Scale Fire Test" keine quantitativen Voraussagen entstehender Brandprodukte möglich sein. Der Autor verglich den "Full Scale Fire Test" mit der Laborpyrolyse und stellte fest, daß bei einem offenen "Full

Scale Fire Test" ein größerer Temperaturverlust im Vergleich zum "Small Scale Fire Test" auftritt und zusätzlich beim offenen Versuch der Einfluß des Windes unkontrollierbar ist. Er konzipierte daher im Modelllaboratorium der Fire Research Station eine "Large-Scale Test Rig" - siehe Figur 1a) - (s.Lit.19).

Es handelt sich hierbei um ein großes scheunenähnliches Gebäude, bestehend aus einem Flur und einem Korridor (unabhängig von Wind und Wetter). Der Autor verglich bei seinen Versuchen:

- a) Reines Holz mit
- b) Holz und Baustoff (PVC).

Die entstehenden Brandgase wurden mit den Ergebnissen von W.D. Woolley verglichen (s.Lit.18). G.W.V. Stark benutzte die von K. Kawagoe (s.Lit.168) ermittelte Beziehung:

$$\dot{M} = \emptyset AH^{1/2},$$

\dot{M} = Meßgeräte des Luftzutritts oder des Feuergasaustritts

A = Fläche der offenen Ventilation

H = Höhe der Lüfterklappenstellung

\emptyset = Entladungskoeffizient (konstant bei 300-450°C)

die eine Relation zwischen dem Luftzutritt und dem Feuergasaustritt beschreibt. Die Messung erfolgte mit einem Anemometer.

Versuchsergebnisse

Die Extremwerte der aus dem Holz bzw. PVC-Brandversuch freigesetzten Gas CO_{max} , HCl_{max} und CO_{2max} sind aus Tabelle 2 ersichtlich.

Die Figuren 1-8 geben die Abhängigkeit der Toxizität mit der Brandzeit (Minuten) einer variablen Holzkrippe mit der PVC- bzw. Holz-Brandlast an.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß ein Teil des HCl-Gases zwischen der Zimmeröffnung und dem offenen Ende des Korridors verloren geht. G.W.V. Stark stellte bei seinen Versuchen fest, daß beim thermischen Zerfall von PVC sehr viel HCl neben wenig Kohlenmonoxid freigesetzt wird. Eine Ausnahme bildet der Versuch 2, bei dem die Kohlenmonoxidkonzentration sehr hoch gegenüber dem Versuch 1 (reines Holz) ist. Die Ursache liegt in der guten Ventilation. Die Kohlenmonoxidkonzentration Tabelle 2 Reihe 5 und 6 ist schwer zu interpretieren. Die Variation des Krippengewichtes (vergl. Tabelle 2 Reihe 7 bzw. 8 in Gegenwart von PVC sowie die Varia-

tion der Ventilation zeigen eine große gegenseitige Beeinflussung. Das unterschiedliche Krippengewicht läßt die Kohlenmonoxidwerte um 1 % schwanken. Die unterschiedliche Ventilation dagegen um ca. 5 % - siehe Tabelle 3. Der von D.J. Rashbash und G.W.V. Stark (s.Lit.86) in früheren Arbeiten gefundene Parameter:

$$\frac{AH}{W}^{1/2} \quad (\text{erhalten aus "Small Scale Fire Test's"})$$

gibt Auskunft über die entstehende Kohlenmonoxidmenge - siehe Figur 9.

Für "Large Scale Fire Tests", bei denen die Feuerlast klein oder die Lüftung groß ist, gilt diese Beziehung nicht mehr!

Eine weitere Serie "Small Scale Fire Tests" zeigte, daß die HCl-Gasentwicklung bei einem Gemisch PVC/Holz von der Feuergastemperatur abhängt - siehe Figuren 10-13. Die HCl-Gasentwicklung ist nahezu unabhängig von der Ventilation - siehe Literatur 59 -. Das Maximum der HCl-Gasentwicklung liegt bei 350°C - siehe

Literatur 56, 58 -. Ein Vergleich mit der Pyrolyse von PVC zeigt, daß bei ihr die Abspaltung schneller als beim "Large Scale Fire Test" erfolgt. Die Versuchsergebnisse zeigen weiterhin, daß die Kohlenmonoxidkonzentration innerhalb von 30 Min. 0,3 % (3000 ppm), die von HCl 0,15 % (1500 ppm) beträgt. Die Brandraumtemperatur erreicht innerhalb weniger Minuten 300°C. Die Smoke-Entwicklung, ob mit oder ohne PVC, fand kurz nach der Zündung statt.

Die Tabellen 4 bzw. 5 geben Auskunft über die maximalen CO- bzw. HCl-Werte. Weiterhin zeigte es sich, daß das PVC, ob als Wandbekleidung oder als Fußbodenbelag (gleiche Masse, aber andere Verteilung), bei der Pyrolyse die gleiche Menge an HCl, hingegen beim "Large Scale Fire Test" (verschiedenes Abbrandverhalten) unterschiedliche Mengen an HCl freisetzte. Die Gesamtkohlenmonoxidkonzentration betrug 50 000 ppm bei einem gut ventilierten Feuer. Es zeigte sich ebenfalls, daß die Anwesenheit von Wellpappe zusätzlich zum PVC keine signifikante Steigerung des Kohlenmonoxids mit sich brachte.

TABLE 1
SUMMARISED RESULTS OF FIRE TESTS

Test No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Wood kg	Crib Wall	120.5 0	120.5 0	120.5 0	120.5 2.0	120.5 2.3	120.5 0	120.5 0	241 0	103.5 137.5	241 0	241 0	103.5 137.5	241 0	241 0
PVC kg	Wall Corridor	0 0	95 0	0 0	0.91 0	2.63 0	95 0	0 115	0 0	0 0	95 0	0 0	0 0	95 0	0 115
Vent width, mm		240	240	700	700	700	700	700	240	240	240	700	700	700	700
Max. fire gas temp. °C	Vent Corridor	870 300	950 300	925 420	930 430	880 410	975 430	970 500	960 380	960 570	1010 340	1100 635	1070 680	1020 550	1090 650
Time of burning, min*		30	40	20	15	15	20	20	40	45	50	30	25	30	30
Oxygen min. per cent	Vent	2.3	4.8	2.8	1.3	7.5	1.4	8.8	8.2	6.8	14.0	5.0	7.2	4.5	2.2
CO ₂ max. per cent	"	18.8	14.6	17.7	18.8	13.9	16.4	12.8	14.2	12.9	6.4	13.7	12.1	14.5	13.8
CO max. per cent	"	0.2	4.6	1.1	2.5	0.2	2.0	0.5	3.5	4.8	>1.8	6.0	2.4	1.9	7.2
HCl max. per cent	"	0	5.6	0	0.003	0.068	3.1	0.34	0	0	3.8	0	0	4.0	1.9
Oxygen min. per cent	Corridor	14.5	13.8	12.2	11.0	17.4	11.8	12.0	11.9	9.2	F	7.0	7.1	12.8	6.1
CO ₂ max. per cent	"	7.0	6.0	9.1	10.6	5.3	7.7	8.4	8.2	11.4	F	14.1	13.1	7.3	13.0
CO max. per cent	"	0.8	2.3	0.3	1.7	ND	0.35	ND	2.7	1.1	F	1.6	1.3	1.8	2.1
HCl max. per cent	"	0	>0.08	0	0.003	0.026	0.6	4.65	0	0	0.25	0	0	1.0	12.9
Optical density	Max.	2 41.3	2.9 196.6	3 77.4	3.4 63.6	3.3 71.5	2 120	5.6 105.6	4.0 106.1	2.5 217.4	>2 >200	3.2 242.8	4.7 273.6	2.6 244.8	4.0 308.8
CO kg	Vent	1.9	21.6	4.4	8.2	0.75	11.8	1.6	12.2	19.6	9.7	50.6	16.2	34.7	67.0
HCl kg	"	0	71	0	0.03	0.87	67	5.1	0	0	32	0	0	40.2	43.8
HCl yield per cent	"	0	151	0	6	58	142	21.7+	0	0	67.3	0	0	84.6	84.6+

Notes: * = Time of burning with luminous flames

F = Fault in sampling system. Loss of sample

ND = Not detectable. Limit of detection for carbon monoxide = 0.01 per cent (100 ppm)

+ = Estimated value, allowing for incomplete combustion of PVC

TABLE 2
SIGNIFICANT COMPARISONS FROM
EXTREME VALUES, TABLE 1

Measurement	Test factors compared	Other factors	z
Max. Temp. vent	P_0 v P_{95}	$L_{241} + V_{700}$	0.689
Max. CO ₂ vent	V_{240} v V_{700}	$P_{95} + L_{241}$	0.898
	P_0 v P_{95}	$L_{241} + V_{240}$	0.563
Max. CO vent	V_{240} v V_{700}	$P_0 + L_{241}$	0.726
"	P_0 v P_{95}	$L_{120.5} + V_{240}$	1.066
"	"	$L_{241} + V_{700}$	0.936
"	$L_{120.5}$ v L_{241}	$P_{95} + V_{240}$	0.971
"	"	$P_0 + V_{700}$	0.842
Min. O vent (Test 7 excl)	P_0 v P_{95}	$L_{120.5} + V_{240}$	0.702
Max. CO ₂ Corr.	P_0 v P_{95}	$L_{241} + V_{700}$	0.589
Max. CO Corr.	V_{240} v V_{700}	$L_{120.5} + P_{95}$	0.581
	P_0 v P_{95}	$L_{120.5} + V_{240}$	0.578
Min. O Corr.	P_0 v P_{95}	$L_{241} + V_{700}$	0.731
	$L_{120.5}$ v L_{241}	$P_{95} + V_{700}$	0.597

NOTE: The groups examined for statistical analysis in this table are compared against isolated pairs of the other two factors. The analysis therefore differs from an analysis of variance, in which the effect of changes in one factor are analysed for all combinations of the other factor. The necessarily small numbers of tests thus result in the adoption of a higher significance level than is usually accepted.

TABLE 3
SIGNIFICANT
COMPARISONS
FROM INTEGRATED
VALUES, TABLE 1

		Factors	Sum of squares	Degrees of Freedom	Variance Ratio	Significance %
Total CO	Vent	Wood load	569.5	1	3765	1
		PVC load	9.5	1	62	-
		Vent size	393.4	1	2601	5
		WP	258.8	1	1711	5
		WV	624.8	1	4130	1
		PV	82.6	1	546	5
		Residual	0.15	1		
		Total smoke	Corridor	Wood load	16056.3	1
PVC load	10789.8			1	199	5
Vent size	2485.1			1	46	-
WP	1300.5			1	24	-
WV	6160.5			1	114	-
PV	5132.6			1	97	-
Residual	54.1			1		
Time of burning	-	Wood load	200	1	10	10
		Vent size	450	1	22.5	1
		Residual	100	5		

Abbreviations

CO = carbon monoxide V = vent size
W = wood load WP = interaction between the two factors
P = PVC load

Test Nos 1, 2, 3, 6, 8, 10, 11 and 13 used to construct Table

Tabelle 4

MAXIMUM CONCENTRATION OF CARBON MONOXIDE FIRE GASES DILUTED WITH AIR TO BEARABLE TEMPERATURES (120°C)

Test No.	Fire load, kg		Vent width mm	Compartment vent		Corridor	
	Wood	PVC		Air, parts	CO, ppm	Air, parts	CO, ppm
1	120.5	0	240	7.5	235	1.8	2860
2	120.5	95	240	8.3	4950	1.8	8210
3	120.5	0	700	8.1	1210	3.0	750
4	122.5	0.9	700	8.1	2750	2.9	4150
5	122.8	2.6	700	7.6	232	2.9	ND
6	120.5	95	700	8.6	2080	3.1	850
7	120.5	115	700	8.5	526	3.8	ND
8	241	0	240	8.4	2130	2.6	7500
9	241	0	240	8.4	3720	4.5	2000
10	241	95	240	9.0	1800	2.2	F
11	241	0	700	9.8	5560	5.2	2600
12	241	0	700	9.5	2290	5.6	1970
13	241	95	700	9.2	2350	4.3	566
14	241	115	700	9.7	6730	5.3	3330

Notes: ND = Not detectable, limit of detection 0.01 per cent, 100 ppm
 F = Fault in sampling system. Loss of sample

Tabelle 5

MAXIMUM CONCENTRATION OF HYDROGEN CHLORIDE FIRE GASES DILUTED WITH AIR TO BEARABLE TEMPERATURES (120°C)

Test No.	Fire load, kg		Vent width mm	Compartment vent		Corridor	
	Wood	PVC		Air, parts	HCl, ppm	Air, parts	HCl, ppm
2	120.5	95	240	8.3	6020	1.8	290
4	122.5	0.91	700	8.1	3	3.1	8
5	122.8	2.3	700	7.6	79	2.9	67
6	120.5	95	700	8.6	3230	3.1	1460
7	120.5	115	700	8.5	360	3.8	9690
10	241	95	240	9.0	3800	2.2	780
13	241	95	700	9.2	3920	4.3	1890
14	241	115	700	9.7	1800	5.3	20500

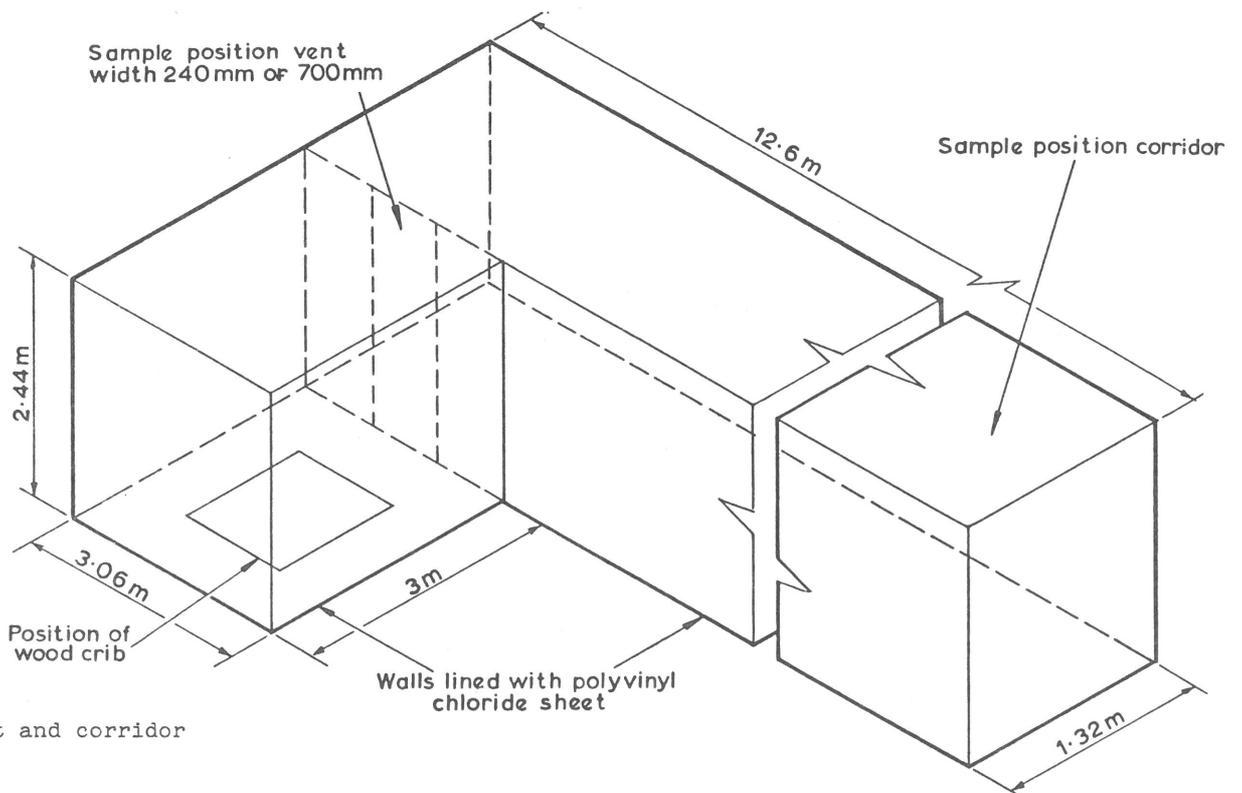


Figure 1a
 Compartment and corridor

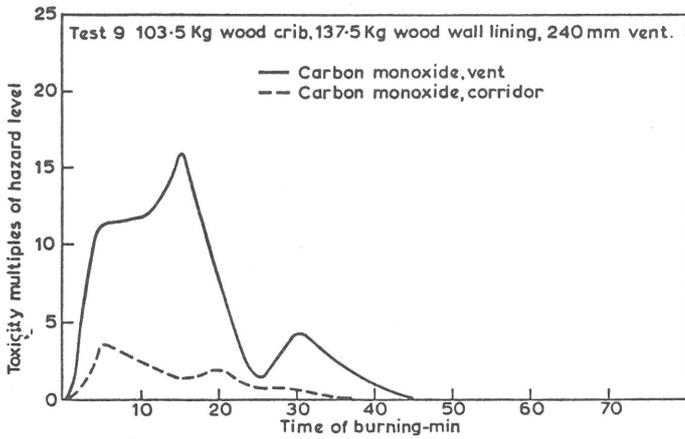


Figure 1
Toxicity levels of fire gases

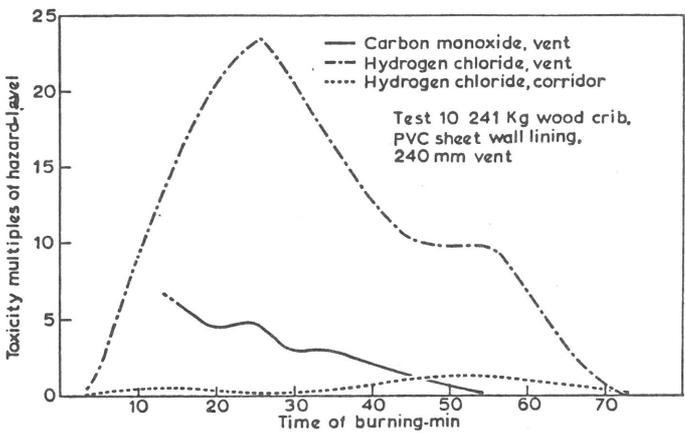


Figure 2
Toxicity levels of fire gases

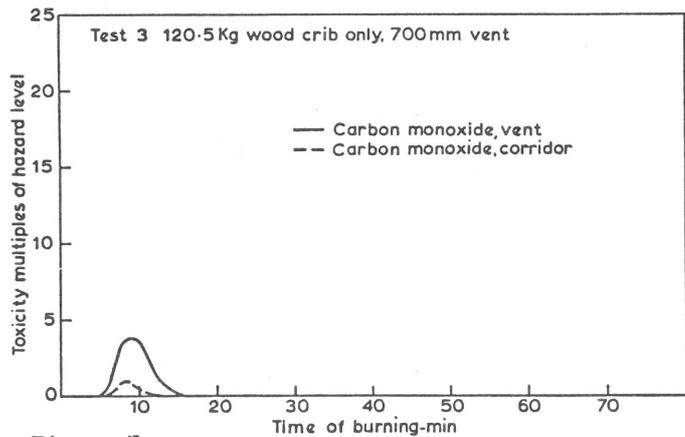


Figure 3
Toxicity levels of fire gases

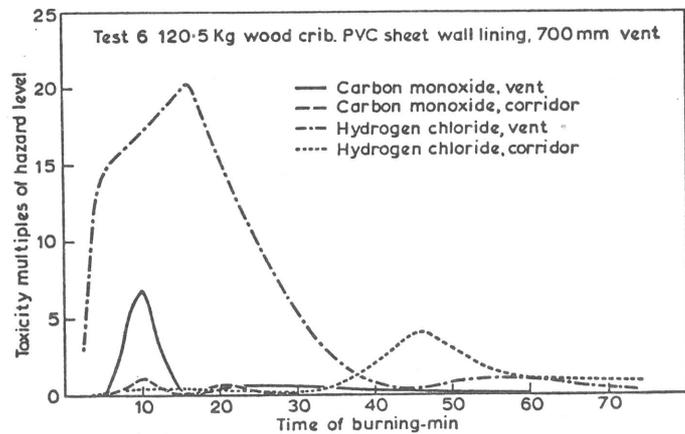


Figure 4
Toxicity levels of fire gases

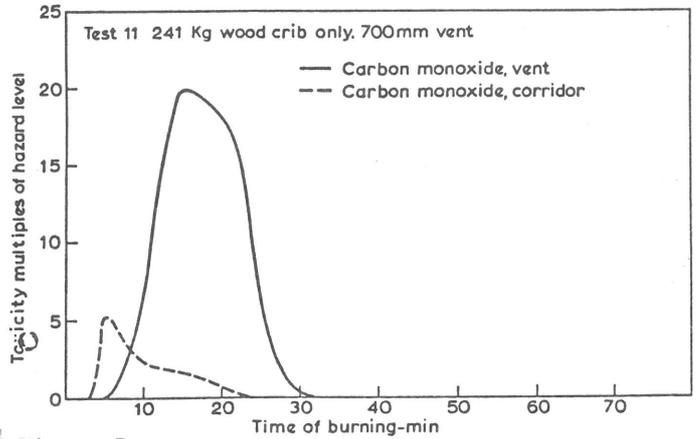


Figure 5
Toxicity levels of fire gases

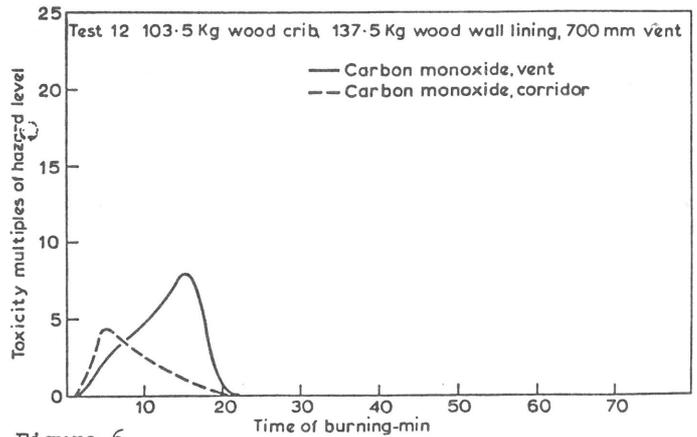


Figure 6
Toxicity levels of fire gases

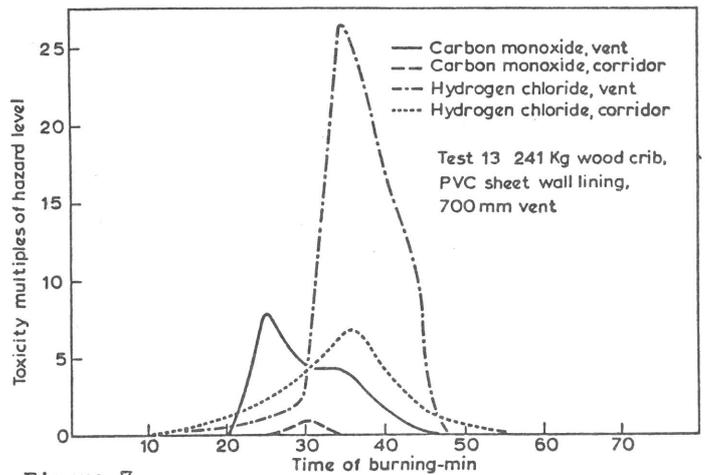


Figure 7
Toxicity levels of fire gases

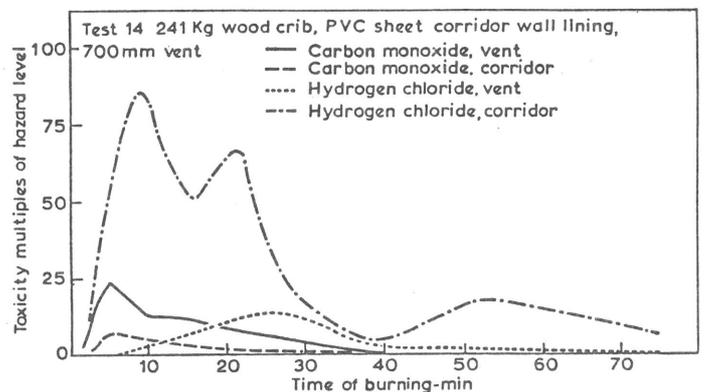


Figure 8
Toxicity levels of fire gases

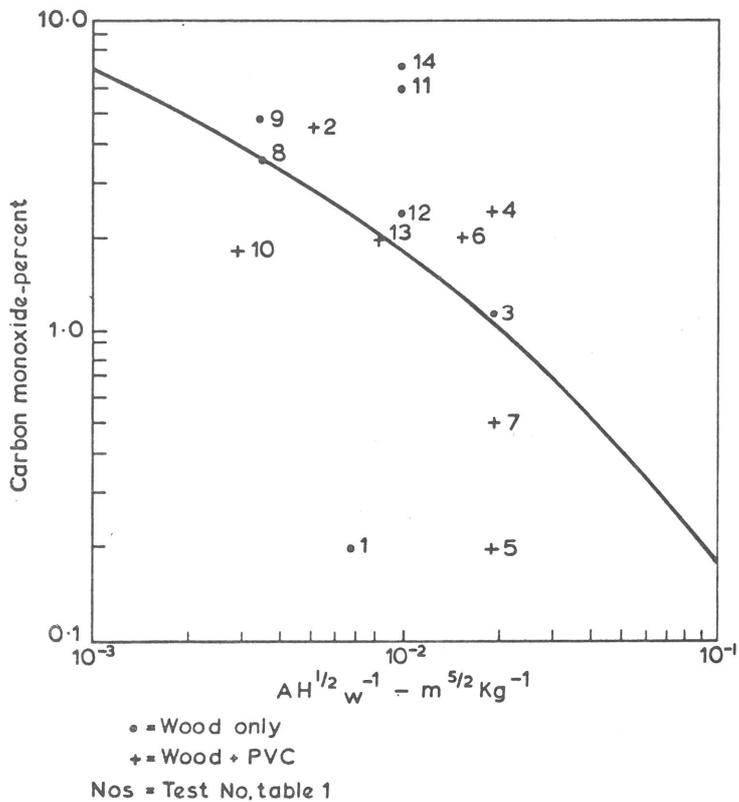


Figure 9
Effect of fireload and ventilation on maximum concentration of carbon monoxide

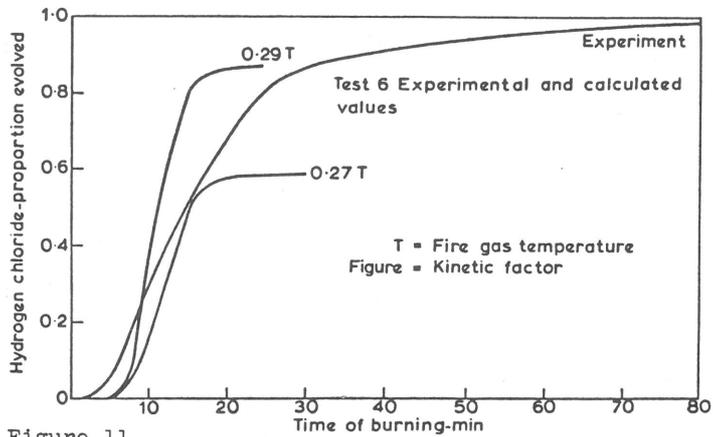


Figure 11
Cumulated release of hydrogen chloride from PVC

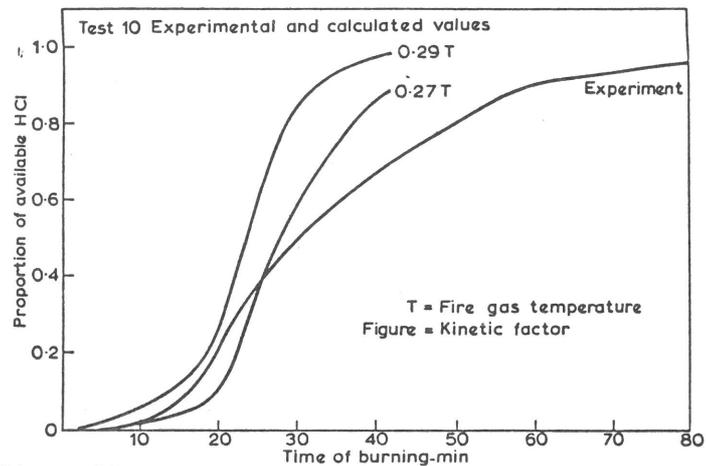


Figure 12
Cumulated release of hydrogen chloride from PVC

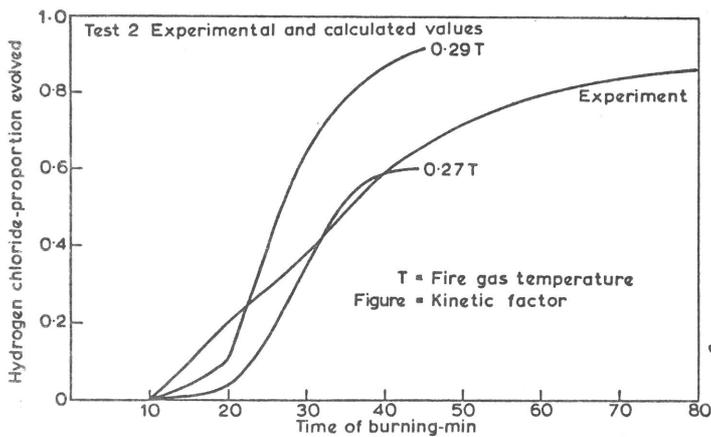


Figure 10
Cumulated release of hydrogen chloride from PVC

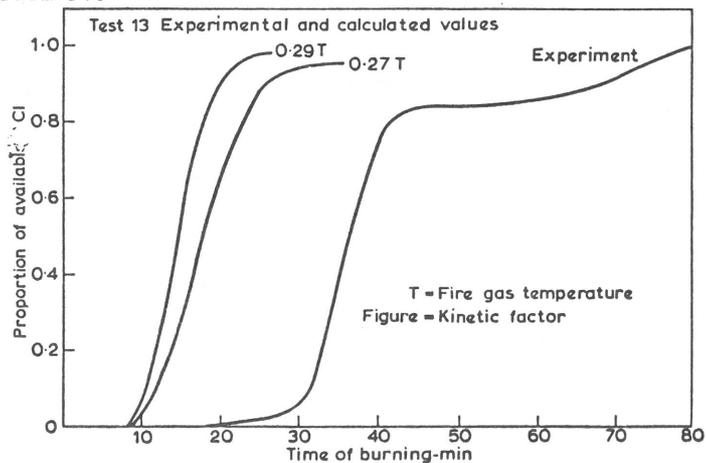


Figure 13
Cumulated release of hydrogen chloride from PVC

7.3.6. Analyse flüchtiger Verbrennungsprodukte von Polyvinyl-Kunststoffen

E.A. Boettner (s.Lit.169) untersuchte 4 verschiedene Vinylkunststoffe hinsichtlich ihrer Verbrennungsprodukte.

- 1) Polymer A: Poly-(vinylchlorid)-homopolymer MW 109000
- 2) Polymer B: Poly-(vinylchlorid)-homopolymer MW 111000

- 3) Polymer C: Poly-(vinylchlorid)-homopolymer MW 250000
- 4) Copolymer D: Vinylchlorid und Vinylacetat MW 55000

Die Vinylprodukte werden als Fußbodenbeläge bzw. Drahtisolierung benutzt.

Durch Differentialthermoanalyse (DTA) sowie thermische Gravimetrie (TGA) werden die verschiedenen Stufen der HCl-Abspaltung

untersucht. E.A. Boettner bestimmt annähernd 50 Verbrennungsprodukte (Kombination IR-GC-MS-Spektroskopie). Mit Hilfe der quantitativen Analyse werden weiterhin 22 Verbrennungsprodukte bestimmt.

Die Pyrolyseprodukte verschiedener Kunststoffe wurden schon früher von den Autoren S.L. Madorsky (s.Lit.12), D.W. Levi (s.Lit.170) sowie D.A. Teetsel (s.Lit.171) untersucht. Die meisten

TABLE I
Identification of Chromatogram Peaks

Peak no.	Identification
Air	
1	methane
2	Ethylene
3	Ethane
4	Propylene
5	Propane (methyl chloride)
6	Vinyl chloride
7	1-Butene (isobutane-butadiene)
8	Butane
9	<i>trans</i> -2-Butene
10	<i>cis</i> -2-Butene
11	3-Methyl-1-butene
12	Isopentane (1,4-pentadiene)
13	1-Pentene
14	Pentane
15	<i>trans</i> -2-Pentene
16	<i>cis</i> -2-Pentene
17	2-Methyl-2-butene
18	<i>cis</i> or <i>trans</i> -1,3-Pentadiene
19	<i>cis</i> or <i>trans</i> -2-Penten-4-yne
20	Cyclopentene
21	Cyclopentane
22	2-Methylpentane
23	1-Hexene (3-methylpentane)
24	Hexane
25	2-Hexene
26	Methylcyclopentane
27	1-Methylcyclopentene
28	Benzene
29	Cyclohexane
30	1-Heptene
31	1,4-Dimethylcyclopentene*
32	Heptane
33	
34	3-Ethylcyclopentene
35	Methylcyclohexane
36	Ethylcyclopentane
37	1,2-Dimethylcyclopentene*
38	1- or 4-Ethylcyclopentene
39	1-Methylcyclohexene
40	Toluene
41	
42	
43	Octane
44	
45	
46	
47	
48	Ethylbenzene
49	<i>p</i> -Xylene
50	<i>m</i> -Xylene
51	<i>o</i> -Xylene

* Tentative.

Versuche wurden nur unter Inertgasatmosphäre durchgeführt.

1963 untersuchten die Autoren E.A. Boettner und B. Weiss (s.Lit.54) an Hand von Tierversuchen die thermischen Zerfallsprodukte verschiedener Kunststoffe. Die Kombination von analytischen Daten der Tierversuche können erheblich zur Klärung akuter Toxizitäten beitragen. Auch können

TABLE II
Volatile Combustion Products of Polymer B and Copolymer D

Compound	Combustion products, mg/g	
	Polymer B	Copolymer D
HCl	583.	500.
Acetic acid	—	96.
CO ₂	729.	923.
CO	442.	292.
Methane	4.6	4.4
Ethylene	0.58	0.60
Ethane	2.2	2.3
Propylene	0.47	0.56
Propane	0.84	0.88
Vinyl chloride	0.60	0.72
1-Butene	0.18	0.22
Butane	0.28	0.29
Isopentane	0.02	0.02
1-Pentene	0.06	0.09
Pentane	0.16	0.21
Cyclopentene	0.05	0.05
Cyclopentane	0.05	0.06
1-Hexene	0.05	0.08
Hexane	0.12	0.17
Methylcyclopentane	0.04	0.05
Benzene	36.	28.
Toluene	1.3	0.96

TABLE III
Variation of the combustion Products of Polymer A with Oxygen

Compound	Combustion products, mg/g		
	Air, 30 cc/min	Air, 60 cc/min	Air, 25 cc/min + oxygen, 21 cc/min
CO ₂	861.	619.	814.
CO	357.	429.	401.
Methane	6.7	4.7	3.8
Ethylene	0.76	0.53	0.28
Ethane	2.6	2.1	1.7
Propylene	0.80	0.53	0.28
Propane	1.3	1.0	0.66
Vinyl chloride	0.51	0.59	0.66
1-Butene	0.25	0.18	0.06
Butane	0.53	0.31	0.15
Isopentane	0.02	0.02	0.01
1-Pentene	0.10	0.08	0.04
Pentane	0.26	0.20	0.11
Cyclopentene	0.07	0.05	0.03
Cyclopentane	0.08	0.07	0.03
1-Hexene	0.07	0.06	0.03
Hexane	0.16	0.14	0.09
Methylcyclopentane	0.06	0.05	0.03
Benzene	35.	31.	32.
Toluene	1.5	1.1	0.68

TABLE IV

Variation of Combustion Products of Polymer A with Temperature

eventuelle synergetische Effekte der Brandgase geklärt werden.

Tabelle 1 zeigt eine Zusammenstellung der mit Hilfe von IR-Spektren identifizierten Substanzen.

Tabelle 2 gibt eine Übersicht über die flüchtigen Bestandteile der Pyrolyseprodukte (Polymer B und Copolymer D).

Tabelle 3 zeigt die mit der Sauerstoffvariation erhaltenen Bestandteile (Polymer A).

Tabelle 4 faßt die unter Variation der Pyrolysetemperaturen erhaltenen thermischen Spaltprodukte des Polymeren A zusammen.

Tabelle 5 zeigt die Variation der Verbrennungsprodukte des Polymer A mit dem Hitzefluß.

Tabelle 6 vergleicht die Verbrennungsprodukte der Kunststoffe mit den Verbrennungsprodukten der Polymeren.

Compound	Combustion products, mg/g				
	25-280°C	280-350°C	350-430°C	430-510°C	510-580°C
CO ₂	—	9.7	181.	244.	237.
CO	—	20.	46.	151.	181.
Methane	—	0.20	1.3	1.8	0.31
Ethylene	0.04	0.33	0.39	—	—
Ethane	—	0.12	0.94	0.41	—
Propylene	0.06	0.11	0.31	—	—
Propane	—	0.08	0.44	0.11	—
Vinyl chloride	0.04	0.25	0.17	0.02	—
1-Butene	0.02	0.04	0.08	—	—
Butane	—	0.03	0.20	0.02	—
Isopentane	—	—	0.005	0.001	—
1-Pentene	—	0.01	0.03	—	—
Pentane	—	0.01	0.08	0.01	—
Cyclopentene	—	0.02	0.01	—	—
Cyclopentane	—	0.01	0.02	—	—
1-Hexene	—	0.01	0.02	—	—
Hexane	—	0.01	0.05	0.01	—
Methylcyclopentane	—	—	0.02	—	—
Benzene	24.	6.6	0.35	0.16	—
Toluene	0.12	0.18	0.55	0.03	0.01

TABLE V

Variation of Combustion Products of Polymer A with Heating Rate

Compound	Combustion products, mg/g	
	3°C/min	50°C/min
CO ₂	619.	397.
CO	429.	269.
Methane	4.7	8.7
Ethylene	0.53	2.3
Ethane	2.1	3.5
Propylene	0.53	1.5
Propane	1.0	1.3
Vinyl chloride	0.59	0.64
1-Butene	0.18	0.67
Butane	0.31	0.69
Isopentane	0.02	0.02
1-Pentene	0.08	0.18
Pentane	0.20	0.29
Cyclopentene	0.05	0.19
Cyclopentane	0.07	0.11
1-Hexene	0.06	0.13
Hexane	0.14	0.20
Methylcyclopentane	0.05	0.08
Benzene	31.	43.
Toluene	1.1	3.5

TABLE VI

Comparison of Combustion Products of the Plastics with the Combustion Products of their Polymers

Compound	Combustion products, mg/g					
	Polymer B	Plastic G	Polymer C	Plastic E	Co-polymer D	Plastic F
HCl	583.	273.	584.	333.	500.	73.
Acetic acid	—	—	—	—	96.	20.
CO ₂	729.	616.	730.	1182.	923.	456.
CO	442.	67.	403.	90.	292.	31.
Methane	4.6	6.6	5.8	6.8	4.4	0.30
Ethylene	0.58	2.3	0.33	2.0	0.60	0.13
Ethane	2.2	3.0	2.5	2.9	2.3	0.13
Propylene	0.47	2.0	0.56	1.4	0.56	0.11
Propane	0.84	1.7	1.1	1.4	0.88	0.10
Vinyl chloride	0.60	3.3	0.52	2.6	0.72	0.30
1-Butene	0.18	1.1	0.28	0.58	0.22	0.06
Butane	0.28	1.1	0.39	0.74	0.29	0.05
Isopentane	0.02	0.15	0.02	0.04	0.02	0.01
1-Pentene	0.06	0.35	0.11	0.15	0.09	0.01
Pentane	0.16	0.58	0.27	0.38	0.21	0.02
Cyclopentene	0.05	0.14	0.58	0.07	0.05	0.004
Cyclopentane	0.05	0.16	0.07	0.09	0.06	0.003
1-Hexene	0.05	0.24	0.09	0.18	0.08	0.01
Hexane	0.12	0.49	0.25	0.35	0.17	0.01
Methylcyclopentane	0.14	0.14	0.07	0.09	0.05	—
Benzene	36.	10.	29.	11.	28.	0.86
Toluene	1.3	0.94	1.1	1.0	0.96	0.04
Residue*	—	159.	—	61.	—	709.

* Residue is what remained in combustion boat. It does not include products which condensed at the end of the combustion tube.

7.3.7. Untersuchungen über die Dehydrochlorierung von PVC unter Stickstoff bzw. Luft

Anfang 1959 fanden R.R. Stromberg, S. Straus und B.G. Achhammer (s.Lit.172), daß der thermische Zerfall von PVC zu HCl (Versuchstemperatur 235-260°C iv) einem Geschwindigkeitsgesetz 1,5-ter Ordnung gehorcht.

1960 fanden G. Talamini und G. Pezzin (s.Lit.173), daß die Dehydrochlorierung von PVC bei 200-300°C umgekehrt proportional seinem Molekulargewicht ist. Sie erhielten für die Aktivierungsenergie E_A folgende Beträge:

Unter Stickstoff 24 Kcal/mol
Unter Luft 33 Kcal/mol

W.D. Woolley (s.Lit.58,174) erhitzt bei Temperaturen von 200-300°C Proben aus gewöhnlichem PVC in einem Luftgemisch bzw. unter Stickstoff. Die Versuchsapparatur ist aus Figur 1 ersichtlich. Die entstehenden HCl-Gase wurden als Funktion der Zeit - siehe Figuren 2 und 3 gemessen. Die Dehydrochlorierung gehorcht bei beiden Versuchsbedingungen (Luft bzw. Stickstoff) einem Geschwindigkeitsgesetz der 1,5-ten Ordnung. Die integrierte Form des Geschwindigkeitsgesetzes lautet:

$$(100-P)^{-1/2} = 0,1 + 1/2 kT \quad (\text{siehe Figuren 4-6})$$

P = freigesetzte HCl-Menge
 k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 T = Zerfallszeit

Diese Beziehung ist beim thermischen Zerfall des PVC bei 200-300°C erfüllt (unter Stickstoff 80 % und unter Luft 70°C).

Eine Anwendung der Arrhenius'schen Gleichung

$k = A \cdot e^{-E_A/RT}$
 k = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
 A = sterischer Faktor (in der Molekulartheorie Stoßfaktor)
 E_A = Aktivierungsenergie
 R = Gaskonstante
 T = absolute Temperatur

ergibt für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k und die Aktivierungsenergie E_A für die

Dehydrochlorierung unter Luft bzw. Stickstoff:

a) Unter Stickstoff: $10g_{10}k = 15,27 - 9,13 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T}\right)$

$$E_A = 174 \text{ KJ/mol}$$

b) Unter Luft: $10g_{10}k = 12,93 - 7,86 \cdot 10^3 \left(\frac{1}{T}\right)$

$$E_A = 151 \text{ KJ/mol}$$

Die von W.D. Woolley erhaltenen Versuchsdaten (Tabellen 1 und 2) werden in die Arrhenius'sche Gleichung eingesetzt (siehe Tabellen 3 und 4) und graphisch aufgetragen (Figur 6).

Die Kinetikdaten wurden benutzt, um die Zerfallszeit des PVC bei isothermen Temperaturen zu berechnen (Versuchstemperaturen 200-300°C). Bei 200°C erhält W.D. Woolley bei einer Reaktionszeit von 882 Min. (unter Stickstoff) und 403 Min. (unter Luft) 50 % des theoretischen Dehydrochlorierungsproduktes. Bei 300°C erhält er diese 50 % schon nach 0,38 Min. (unter Stickstoff) und 0,51 Min. (unter Luft) - siehe Tabellen 5 und 6. Bei einem nicht linearen Temperaturverlauf (siehe Tabelle 7) - natürliche Feuer - kann man die Zeit der Dehydrochlorierung von PVC durch Aufsummieren der isothermen Temperaturintervalle bestimmen. Figur 7 gibt die berechnete und die aus experimentellen Daten ermittelte Zeit der Dehydrochlorierung wieder. Die experimentelle Zeit liegt um 1,5 bis 2 Min. hinter der der berechneten. Die von W.D. Woolley erhaltenen E_A -Werte sind etwas größer, als die in der Literatur (s.Lit.172-173) angegebenen; sie hängen von dem verwendeten PVC-Stabilisator ab.

Table 1

Rate Constants for Dehydrochlorination in Nitrogen

Furnace Temperature (°C)	Final Sample Temperature (°C)	Slope of 3/2 order plot (k^1) (per cent ^{-1/2} . min ⁻¹ .)	Rate Constant $k = 2k^1$ (per cent ^{-1/2} . min ⁻¹)
275	267	1.05×10^{-2}	2.10×10^{-2}
264	256	5.37×10^{-3}	1.07×10^{-2}
250	243	2.03×10^{-3}	4.06×10^{-3}
238	232	7.63×10^{-4}	1.53×10^{-3}
230	224	4.60×10^{-4}	9.20×10^{-4}
225	219	2.20×10^{-4}	4.40×10^{-4}

Table 2

Rate Constants for Dehydrochlorination in Air

Furnace Temperature (°C)	Final Sample Temperature (°C)	Slope of 3/2 order plot (k^1) (per cent ^{-1/2} . min ⁻¹ .)	Rate Constant $k = 2k^1$ (per cent ^{-1/2} . min ⁻¹ .)
280	272	1.62×10^{-2}	3.24×10^{-2}
265	257	6.29×10^{-3}	1.26×10^{-2}
250	243	2.64×10^{-3}	5.28×10^{-3}
240	232	1.34×10^{-3}	2.68×10^{-3}
230	224	4.88×10^{-4}	9.76×10^{-4}
218	212	2.33×10^{-4}	4.66×10^{-4}

Table 3
Values of $\log_{10}k$ and $1/T$ for
Dehydrochlorination in Nitrogen

Sample Temperature (°C)	$1/T$ (°A) ⁻¹ x 10 ⁻³	$\log_{10} k$
267	1.851	-1.678
256	1.890	-1.971
243	1.937	-2.392
232	1.980	-2.815
224	2.012	-3.036
219	2.032	-3.357

Table 4
Values of $\log_{10}k$ and $1/T$ for
Dehydrochlorination in Air

Sample Temperature (°C)	$1/T$ (°A) ⁻¹ x 10 ⁻³	$\log_{10} k$
272	1.834	-1.490
257	1.886	-1.899
243	1.937	-2.277
232	1.980	-2.572
224	2.012	-3.011
212	2.061	-3.332

Table 5
Calculated time for 10 to 70 % of theoretical dehydrochlorination in nitrogen between 200 and 300°C

TEMPERATURE °C	EXTENT OF DEHYDROCHLORINATION						
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
200	min 115.2	min 251.4	min 415.8	min 619.8	min 882.3	min 1237.8	min 1758.8
210	45.9	100.2	165.7	247.0	351.5	493.2	700.8
220	19.0	41.4	68.5	102.1	145.4	204.0	289.8
230	8.1	17.7	29.4	43.8	62.3	87.4	124.2
240	3.6	7.9	13.0	19.4	27.6	38.7	55.0
250	1.6	3.6	5.9	8.8	12.6	17.7	25.1
260	0.77	1.69	2.79	4.16	5.93	8.31	11.81
270	0.37	0.82	1.35	2.01	2.87	4.02	5.71
280	0.19	0.41	0.67	1.00	1.42	2.00	2.84
290	0.09	0.21	0.34	0.51	0.72	1.02	1.44
300	0.05	0.11	0.18	0.27	0.38	0.53	0.75

Table 6
Calculated time for 10 to 70 % of theoretical dehydrochlorination in air between 200 and 300°C

TEMPERATURE °C	EXTENT OF DEHYDROCHLORINATION						
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%
200	min 52.7	min 114.9	min 190.1	min 283.3	min 403.3	min 565.8	min 804.0
210	23.8	52.0	86.1	128.3	182.6	256.2	364.1
220	11.2	24.3	40.3	60.0	85.4	119.8	170.3
230	5.4	11.7	19.4	28.9	41.2	57.8	82.1
240	2.7	5.8	9.6	14.3	20.4	28.6	40.7
250	1.4	3.0	4.9	7.3	10.4	14.6	20.7
260	0.71	1.55	2.56	3.82	5.43	7.62	10.8
270	0.38	0.83	1.37	2.04	2.91	4.08	5.79
280	0.21	0.45	0.75	1.12	1.59	2.23	3.17
290	0.12	0.25	0.42	0.62	0.89	1.25	1.77
300	0.07	0.14	0.24	0.36	0.51	0.71	1.01

Table 7
Interval nomenclature for non-isothermal dehydrochlorination of PVC

Interval number (i)	1	2	3	...	n
Time	t_0	t_1	t_2	t_3	t_n
Time interval*	Δt_1	Δt_2	Δt_3	...	Δt_n
Temperature	T_0	T_1	T_2	T_3	T_n
Mean temperature†	$T(m_1)$	$T(m_2)$	$T(m_3)$...	$T(m_n)$
Mean rate constant‡	$k(m_1)$	$k(m_2)$	$k(m_3)$...	$k(m_n)$
Per cent dehydrochlorination	P_0	P_1	P_2	P_3	P_n

* $\Delta t_i = (t_i - t_{i-1})$
† Arithmetic mean temperature eg $(T_0 + T_1)/2$
‡ Rate constant at mean temperature

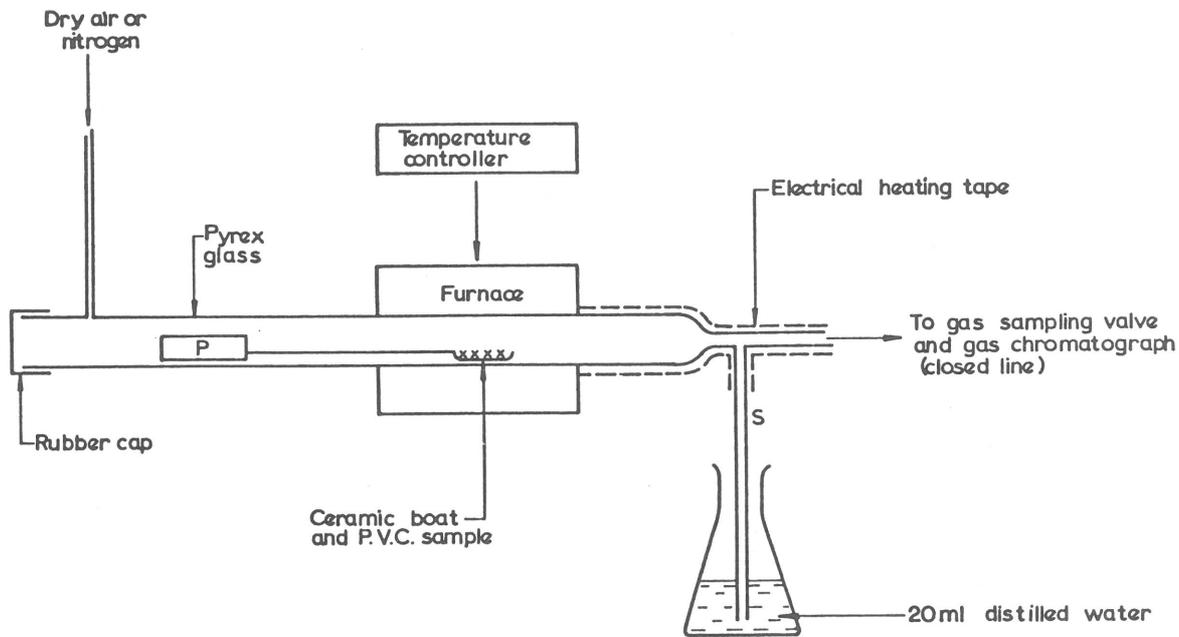


FIG. 1
THE DECOMPOSITION SYSTEM

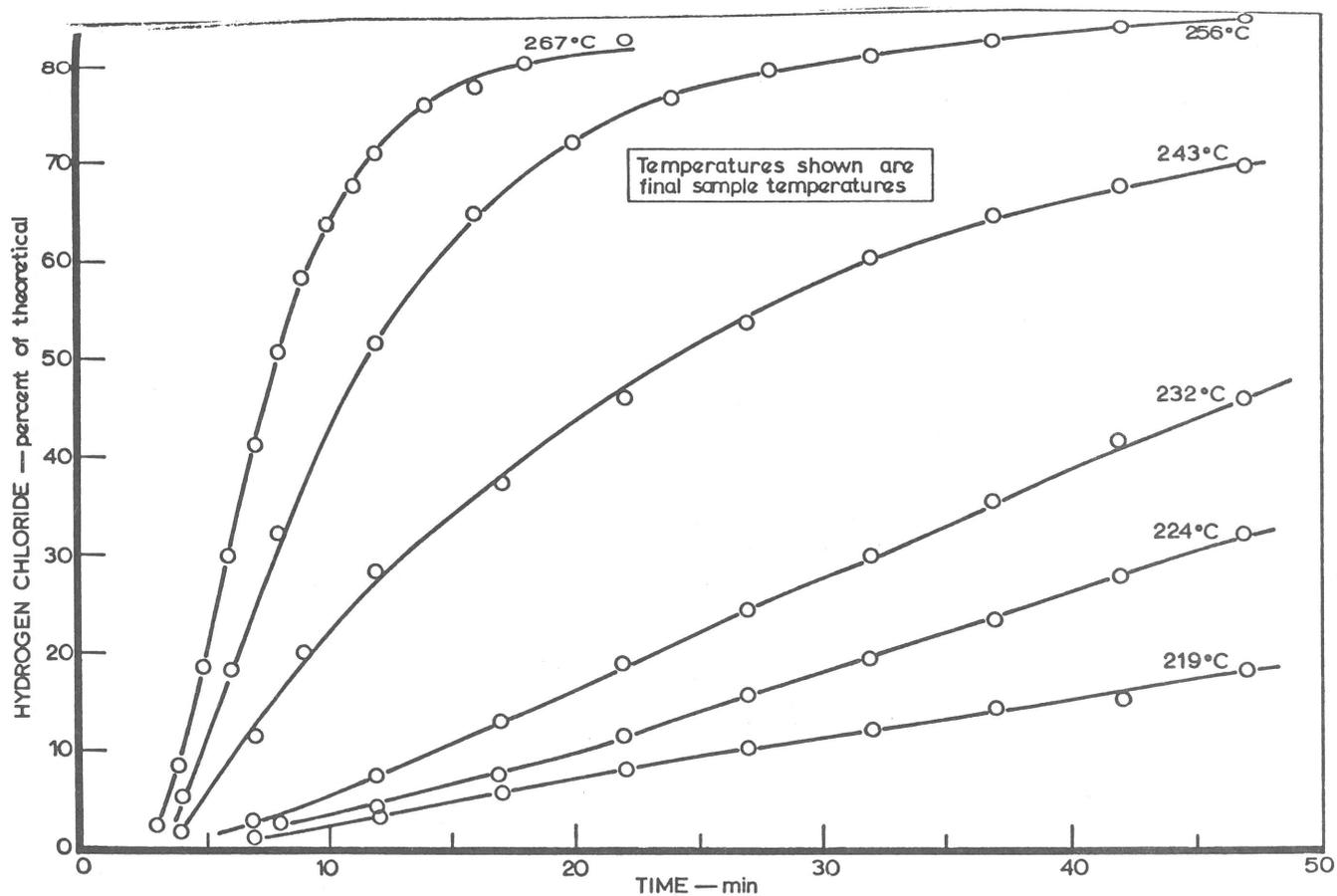


FIG. 2
DEHYDROCHLORINATION IN NITROGEN

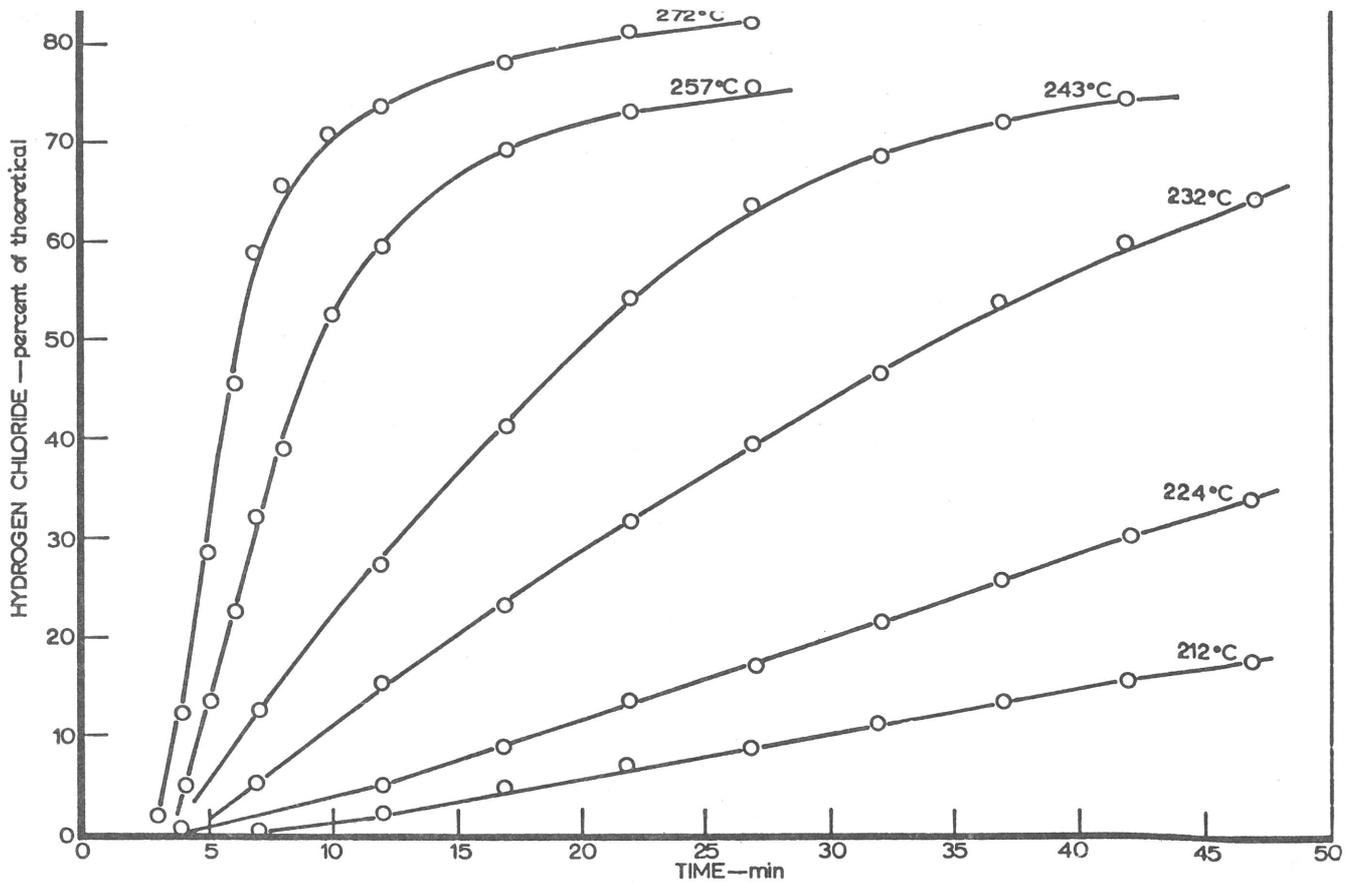


FIG. 3
DEHYDROCHLORINATION IN AIR

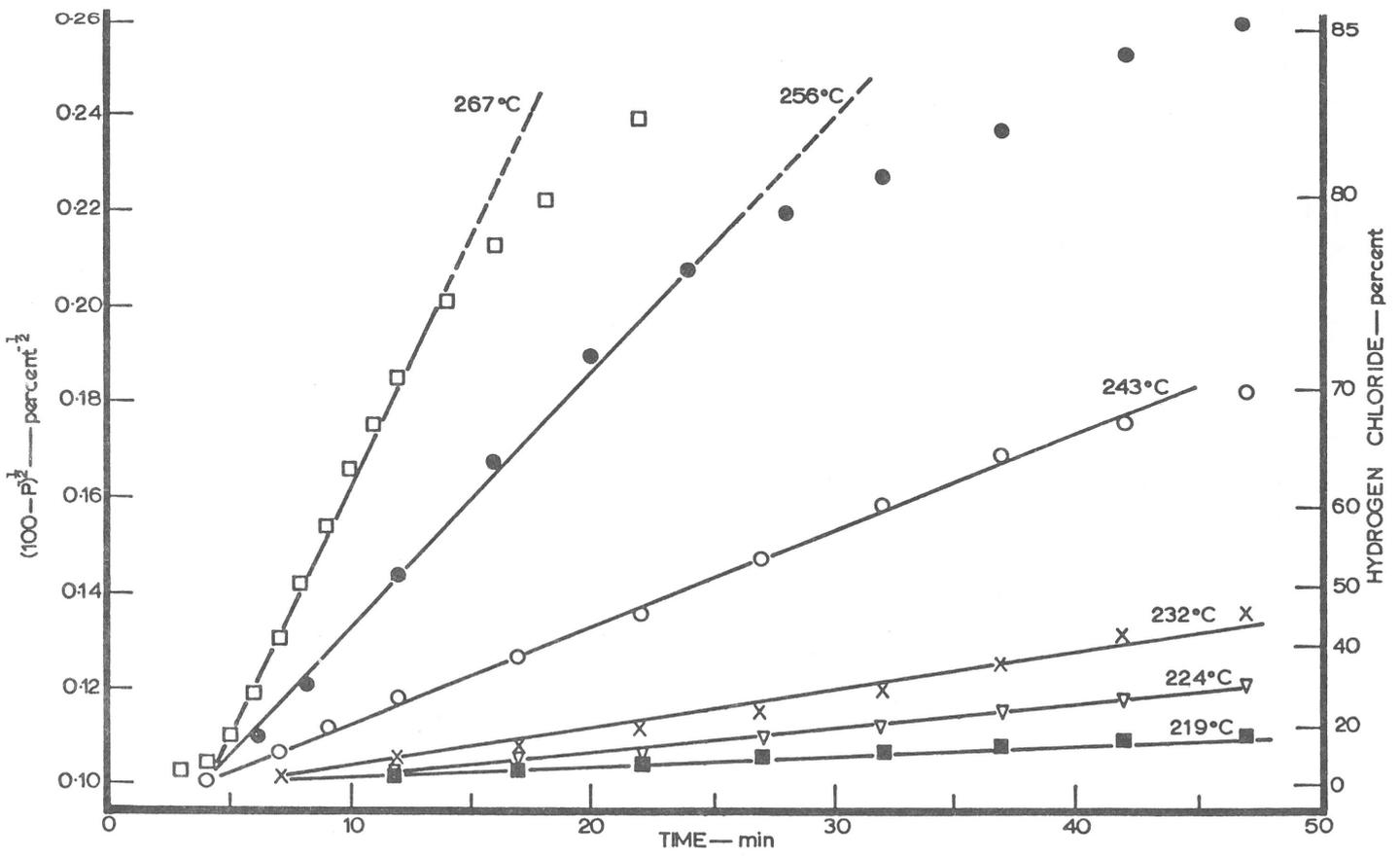


FIG. 4
RELATIONSHIP BETWEEN $(100-P)^{1/2}$ AND TIME
FOR DEHYDROCHLORINATION IN NITROGEN

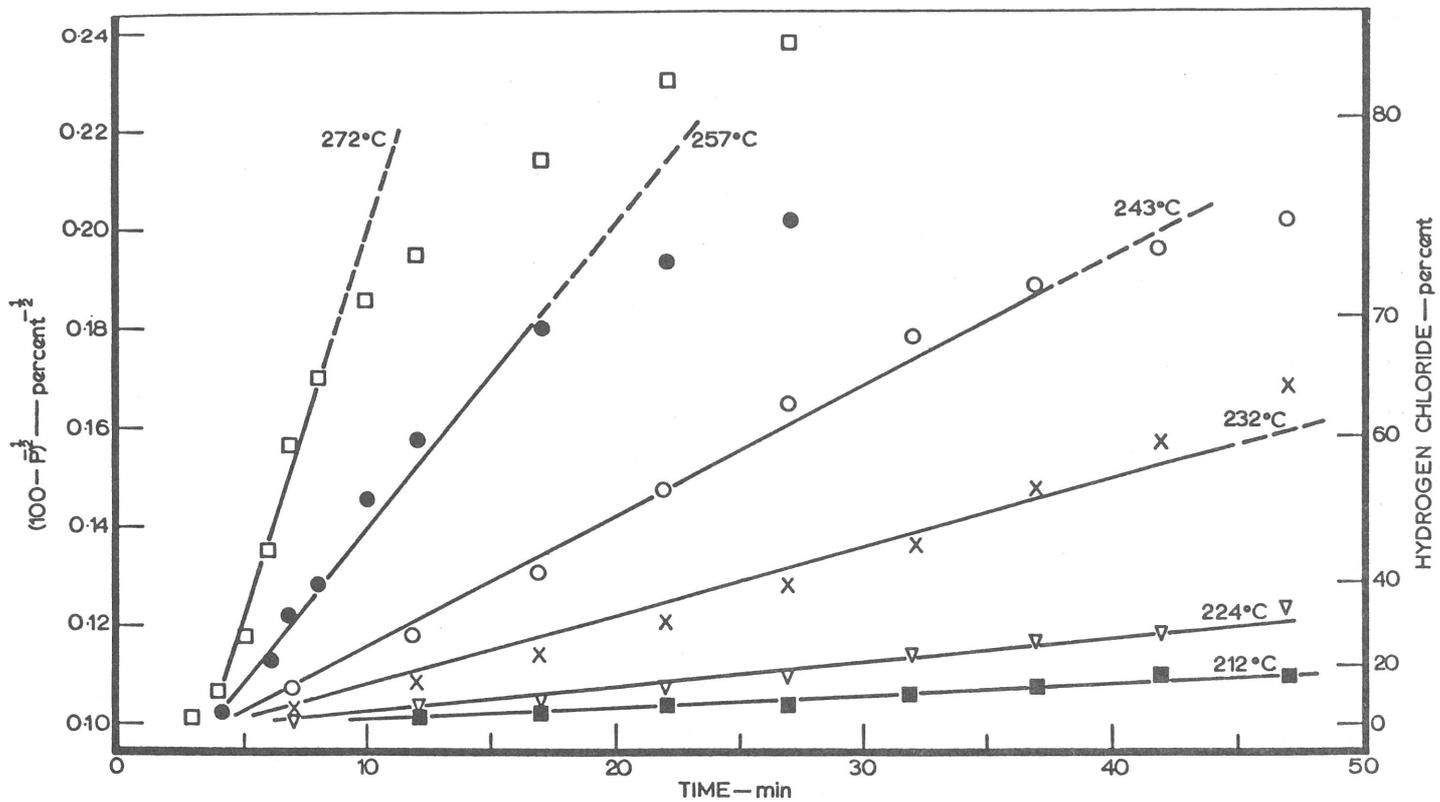


FIG. 5
RELATIONSHIP BETWEEN $(100 - P)$ AND TIME
FOR DEHYDROCHLORINATION IN AIR

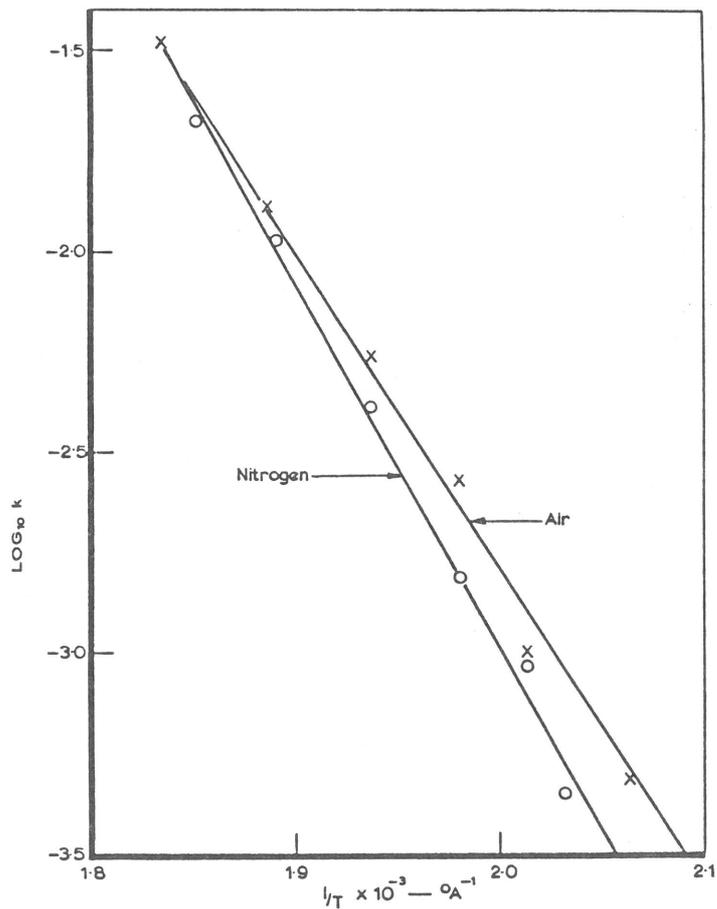


FIG. 6
ARRHENIUS PLOTS FOR DEHYDROCHLORINATION
IN NITROGEN AND AIR

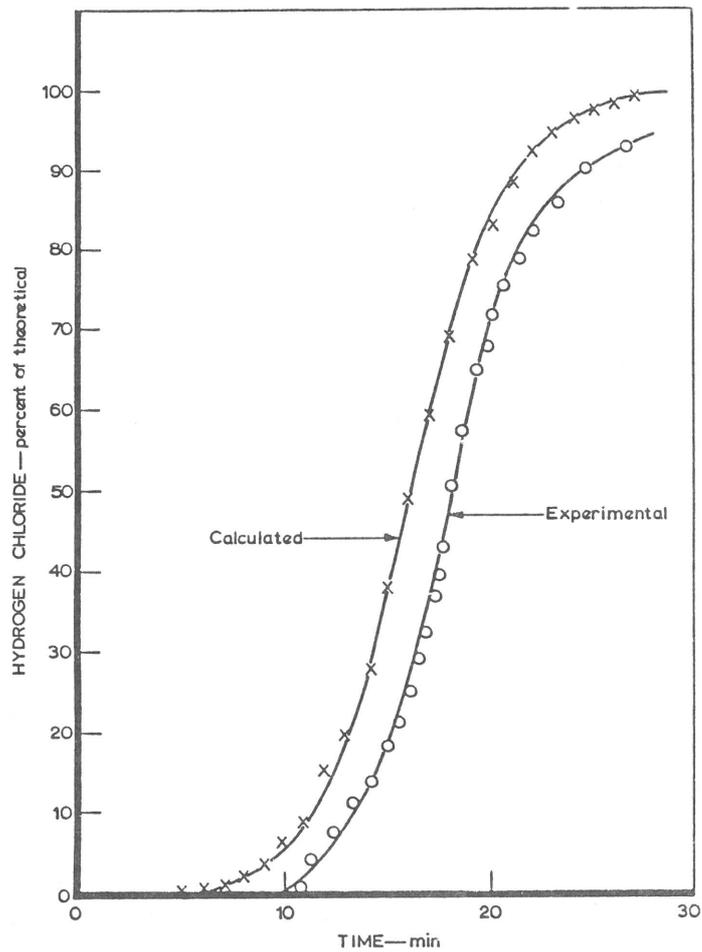


FIG. 7
CALCULATED AND EXPERIMENTAL DEHYDRO-
CHLORINATION

7.3.8. Entwicklung von aromatischen Kohlenwasserstoffen bei der PVC-Pyrolyse

Von den Autoren T. Iida, M. Nakanishi und K. Goto (s.Lit.175) wurden die pyrolytischen Zerfallsprodukte von PVC und PVC gemischt mit 10 % (50 %) TiO_2 , SnO_2 , ZnO sowie Al_2O_3 durch GC analysiert. Die Autoren erhalten: Benzol, Toluol, Ethylbenzol, o-Xylol, Pyrol, Naphtalin sowie vielfältige Chlorbenzole. Bei einer Pyrolysetemperatur von 200°C erhielten sie keine thermischen Spaltprodukte. Bei einem PVC- TiO_2 -Gemisch erhält man im Gegensatz zum ZnO-SnO_2 -PVC-System eine Abspaltung von Aromaten und später eine von Aliphaten. Aromaten mit CH_3 -Endgruppen werden leichter beim ZnO- bzw. SnO_2 -PVC-Gemisch freigesetzt. Die Autoren schlagen einen Eliminierungs-Cyclisierungs-Mechanismus für die Bildung von Ethylbenzol, o-Xylol und Chlorbenzol vor. F. Tsuchiya und K. Sumi (s.Lit.130) gelang die Isolation von kleinen Mengen an Cl_2 sowie H_2 bei der PVC-Pyrolyse unter Inertgas-Atmosphäre.

M. Ohta (s.Lit.176) schlug vor, daß Kohlenwasserstoffmoleküle in Kettenstruktur HCl unter Ausbildung von Doppelbindungen abspalten. M. M. O'Mara (s.Lit.16), E.A. Boettner (s.Lit.169), W. Benz (s.Lit.177) sowie S.A. Liebmann (s.Lit.178) erhielten bei der Pyrolyse von PVC ebenfalls eine große Anzahl von Aromaten bzw. Aliphaten. Die pyrolytischen Zerfallsprodukte wurden bei T. Iida mit Hilfe eines Doppelflammen-Ionisations-Detektors gemessen.

Beim PVC selbst wurde von ihm keine intermolekulare Eliminierung und Cyclisierung festgestellt (IR-Spektroskopie). S. Ohtani (s.Lit.179) teilte die aromatischen Pyrolyseprodukte in folgende 3 Gruppen ein:

- 1) Doppelbindungen: Benzol, Styrol, Naphtalin.
- 2) Mit CH_3 -Endgruppen: Toluol, Ethylbenzol, Xylol.
- 3) Arylchloride: Mono-, Di-, Trichlorbenzol, Chlorstyrol, Chlortoluol, Chlornaphtalin (siehe H. Ito und S. Tsuge - Lit.180-183).

Es zeigte sich, daß der Zusatz von Ziegler-Katalysatoren ein extremes Aufbrechen der Kohlenstoffkettenstruktur von PVC bewirkt.

7.3.9. Inhalationstoxizität von PVC-Pyrolyseprodukten

Die Autoren P.C. Bowes, J.A.G. Edginton sowie R.D. Lynch (s.Lit.184) fertigten eine

Studie über toxische Effekte von HCl als Hauptbestandteil der PVC-Pyrolyse in Gegenwart von Kohlenmonoxid durch Verbrennen von Holzmaterial an. In Gegenwart eines Gasgemisches CO bzw. HCl wurden bei Tierversuchen die Todesfälle von Ratten bzw. Guinea-Schweinen (30 Min. Versuchsdauer) hauptsächlich durch CO-Vergiftung hervorgerufen. Es zeigte sich, daß die Todesrate durch den HCl-Anteil wesentlich anstieg. Dieser Einfluß tritt hauptsächlich bei sehr hoher HCl-Gaskonzentration auf.

Die Veröffentlichungen von W.D. Woolley (s.Lit.18) und J.A.G. Edginton (s.Lit.102) zeigen ebenfalls, daß das HCl-Gas das toxischste Produkt beim thermischen Zerfall von PVC ist. Messungen der HCl-Gaskonzentrationen führte G.W.V. Stark (s.Lit.166) durch (HCl-Gaskonzentration 10^3 bis 10^4 ppm bzw. CO-Gaskonzentration $1,5 \times 10^3$ bis $1,5 \times 10^4$ mg/m^3). Weitere Daten für HCl- und CO-Gaskonzentrationen lieferte Y. Henderson (s.Lit.185). Zahlreiche Studien wurden unternommen, um die Toxizität von PVC-Verbrennungsprodukten und ihren Einfluß auf Tiere zu testen, aber keine dieser gefundenen Gaskonzentrationen wurde in Relation zu den "Large Scale Fire Tests" von G.W.V. Stark (s.Lit.166) gesetzt.

Versuchsbedingungen

Ratten und Guinea-Schweine wurden in Gruppen von 15 Tieren in einer Testkammer (10 m^3) bei einer Versuchsdauer von 30 Min. den Pyrolyseprodukten ausgesetzt. Bei jeweils 5 Tieren wurde eine COHb-Untersuchung vorgenommen, während bei den restlichen 10 Tieren die Todesraten bestimmt wurden (Inhalationsmaximum 24 Std.). Um unerwünschte Nebeneffekte (Sauerstoffunterschuß bzw. zu hohe Versuchstemperatur) auszuschließen, fanden die Tierversuche in der "Large Scale Fire Test"-Apparatur von W.G.V. Stark bei geringer Lüftung, einer Sauerstoffkonzentration von 21 % sowie unter Zimmertemperatur, statt. Das Versuchsmaterial, ein PVC-verkleidetes Holzbord, sollte eine theoretische Ausbeute von 50 % HCl liefern - die Ergebnisse lagen jedoch nur bei 10 % HCl. Auch höhere Mengen an Versuchsmaterial lieferten nicht mehr HCl, weil große Mengen entweder in der Testapparatur selbst oder durch Adsorption an den Wänden verloren gingen. Um ganz sicher zu gehen, wurden einige Kontrolleexperimente direkt mit HCl-Gas durchgeführt. Durch die im Verhältnis zum Kohlenmonoxid sehr hohe Konzentration an HCl ergaben sich recht unterschiedliche $\text{LC}_{t50-\text{CO}}$ -Werte.

Tabellen 1 und 2 geben die erhaltenen Versuchs-

ergebnisse wieder. Wegen des geringen HCl-Gehaltes fügten die Autoren zusätzlich HCl hinzu. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen nur mit Kohlenmonoxid, wobei einige Tiere überlebten, erfolgte der Tod durch Zugabe von HCl nach 1/2 Stunde. Bei höheren HCl-Konzentrationen, bis hinunter zu 4850 mg/m³, starben innerhalb von 24 Stunden 100 % der Tiere, egal, ob Kohlenmonoxid anwesend war oder nicht. Bei einer Abnahme der HCl-Konzentration sinkt die Zahl der nachträglich sterbenden Tiere. Fällt sie unter 2520 mg/m³, liegt die Sterblichkeitsquote im Rahmen der Versuche, die mit Kohlenmonoxid allein durchgeführt wurden (CO-Gaskonzentration 5380 mg/m³).

Unterschiedliches Verhalten der verschiedenen Tiergattungen bei den Testversuchen

- 1) Guinea-Schweine sind sensitiver gegenüber HCl als Ratten.
- 2) Bei kleineren HCl-Gaskonzentrationen keine höhere Überlebensdauer der Guinea-Schweine gegenüber Ratten.
- 3) Frühere Versuche mit Guinea-Schweinen (s.Lit.166) zeigten, daß sie weitgehend resistent gegenüber Kohlenmonoxid sind und ihre Todesrate zusammen mit dem COHb-Gehalt bei vorgegebener Versuchskohlenmonoxidkonzentration unter Zugabe von HCl steigt.
- 4) Die beobachtete Sterblichkeit der Guinea-Schweine in Gegenwart von HCl und Kohlenmonoxid ist geringer, als die geschätzte Sterblichkeit von HCl allein (synergetische Effekte von HCl mit CO).
- 5) Bei höheren HCl-Gaskonzentrationen leiden beide Tierarten unter Luftmangelerscheinungen sowie äußeren Gewebeerstörungen. Im allgemeinen beeinflußt die HCl-Gaskonzentration die CO-Aussage. Der COHb-Gehalt der Guinea-Schweine ist bei gleicher CO-Konzentration halb so groß wie die der Ratten, d.h. die CO-Konzentration kann innerhalb von 30 Min. bei den Guinea-Schweinen verdoppelt werden.

Vergleiche der erhaltenen Testergebnisse mit anderen Literaturdaten

W. Machle et al. (s.Lit.186) erhielten bei Kaninchen und Guinea-Schweinen eine 100 %-ige Todesrate bei einer HCl-Gaskonzentration von 6500 mg/2m³ (Versuchsdauer 30 Min.). K.J. Darmer et al. (s.Lit.187) ermittelten für Ratten einen LC₅₀-HCl-Wert von 8300 mg/m³ (Versuchsdauer 30 Min.).

In früheren Arbeiten, bei denen Tiere den Pyrolysaten der PVC-Verbrennung ausgesetzt wurden (s.Lit.3,27,77,103,104,119,136,152), hing das Ergebnis vom Gewicht des Pyrolysematerials sowie von der Pyrolysetemperatur ab.

Alle Autoren stimmten überein, daß der Tod der Tiere direkt von der Kohlenmonoxidkonzentration abhängt, wobei jedoch ein geringerer COHb-Wert auftreten kann. H.T.H. Hofmann und H. Oettel (s.Lit.3,119,136) pyrolysierten PVC bei einer konstanten Temperatur und erhielten bei ihren Tierversuchen als Ergebnis, daß 10/12 bzw. 11/12 der Todesfälle der Ratten bei Pyrolysetemperaturen von 300-400°C auftraten. Die COHb-Werte waren bei ihren Versuchen sehr gering (25-45 % COHb-Gehalt). Bei höheren Temperaturen (500-600°C) nahm die Mortalität der Tiere zu (12/12 Mortalität bei einem COHb-Gehalt von 70 %).

Diese Ergebnisse stimmen mit denen von Y. Tsuchiya und K. Sumi (s.Lit.188) sowie W.D. Woolley (s.Lit.74) überein. Beide Autorengruppen erhielten bei 300-600°C ein Maximum der HCl-Abspaltung. Es zeigte sich, daß die Kohlenmonoxid-Entwicklung ebenfalls temperaturabhängig ist. Sie beträgt bei 400°C 0,6 % sowie bei 600°C 10 % der abgespalteten HCl-Gaskonzentration.

Table 1

Percentage mortalities of rats exposed for 30 m to combustion products of PVC-faced hardboard with added HCl gas and to HCl gas alone

HCl concentration mg/m ³	CO concentration mg/m ³	Mortality per cent ¹		Time of final count h	Expected mortality ¹ from CO alone	Carboxy-haemoglobin ²	
		Dead on withdrawal	At final count			Dead	Alive
22000	0	40	100	4	-	-	-
8000	5850	100	100	o/w	47-71	91.3 (5)	-
6650	0	0	100	24	-	-	-
4850	4410	80	100	24	19-52	98.6 (4)	47.5 (1)
3500	0	0	67	5	-	-	-
2520	5380	40	53	24	38-56	95.8 (4)	63.2 (1)

¹Rounded to nearest integer

²Mean per cent. Number of individuals in brackets

Table 2

Percentage mortalities of guinea pigs exposed for 30 m to combustion products of PVC-faced hardboard with added HCl gas and to HCl gas alone

HCl concentration mg/m ³	CO concentration mg/m ³	Mortality per cent ¹		Time of final count h	Expected mortality ¹ from CO alone	Carboxy-haemoglobin ²	
		Dead on withdrawal	At final count			Dead	Alive
22000	0	100	100	o/w	-	-	-
8000	5850	67	87	2	0	80.6 (7)	73.9 (3)
6650	0	80	100	24	-	-	-
4850	4410	53	80	72	0	68.1 (6)	56.6 (5)
3500	0	80	87	5	-	-	-
2520	5380	40	47	168	0	90.3 (4)	40.4 (1)

¹Rounded to nearest integer ²Mean per cent. Number of individuals in brackets.

8. Großbrand- bzw. Wohnzimmerbrandversuche

8.1. Betrachtungen über den St. Lawrence Brand

G.W. Shorter (s.Lit.189) beschreibt einen Großbrandversuch, der 1959 in Kanada durchgeführt wurde. Nachdem Pläne zum Überfluten des St. Lawrence Stroms auf der kanadischen Seite bekannt wurden, hat die kanadische Regierung Feuertests in 8 Gebäuden zugestimmt. Es sollten Studien über Brände in Wohnräumen mit anschließender Untersuchung der Überlebenszeit angefertigt werden sowie Fragen der Toxizität, Ventilation und Übergreifen des Feuers auf andere Gebäude geklärt werden. Die begrenzte Überlebenszeit hängt ab von folgenden Faktoren:

- 1) Hohe CO-Konzentration.
- 2) Kleine O₂-Konzentration.
- 3) Hohe Brandtemperatur.
- 4) Hohe Rauchgasdichte (Beeinflussung der Sicht).

Bewertungsmaßstäbe für die Versuche

- 1) Für die O₂-Konzentration sollten Werte kleiner als 10 % angenommen werden (Ohnmacht).
- 2) Als obere Grenze für die CO-Konzentration sollte ein Wert von 1,28 % angenommen werden (kleine CO-Konzentrationen führen nach Hamilton und Johnstone (s.Lit.190) zur Bewußtlosigkeit).

Nach L.T. Minchin (s.Lit.98) gilt folgende Beziehung:

$$K_{CO} = f(\text{Zeit})$$

$$t = \text{Expositionszeit (min)}$$

$$K_{CO}t = \text{CO-Konzentration}$$

$$\int_0^t K_{CO} dt = 4,5, \text{ d.h. es tritt ein CO-Kollaps auf, wenn das Produkt aus der Expositionszeit und der } K_{CO}\text{-Konzentration den Wert von 4,5 annimmt.}$$

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die Versuche zeigen die gleichen Ergebnisse wie andere "Full Scale Fire Tests", sind aber viel aufwendiger und teurer.

6 Minuten nach dem Beginn der Versuche füllten sich die Wohnzimmer mit Smoke. Das Strahlungsmaximum ist zweimal so hoch in den Zimmern mit guten Brennmaterialien. Die maximale Strahlung wird nach 6 Minuten erreicht. Sie wird beeinflusst durch die Windrichtung (die Wind-abgeschiedene Seite besitzt eine höhere Strahlung als die Seite in Windrichtung). Die maximalen Werte der Innenraumbelüftung sind vergleichbar mit denen aus der Bernoulli'schen Gleichung.

8.2. Untersuchung über die Anhäufung von Brandgasen bei einem natürlichen Brand (Wohnzimmer, Schlafzimmer etc.)

M.M. Robison und P.E. Wagner (s.Lit.191) untersuchen die Gaskonzentration, die während eines Brandes in verschiedenen Zimmern (Schlafzimmer, Wohnzimmer) auftreten. Die jeweiligen Konzentrationen an

CO, CO₂, O₂ etc. werden in einem Nebenzimmer gemessen. Die Versuchsbedingungen waren folgende:

Als Zündquelle wurden Holzkrippen von verschiedenen Gewichten und als Brandlast Polstermöbel verwendet (siehe P.H. Thomas (s.Lit.192), D. Gross und A.F. Robertson (s.Lit.72), A. Tewarson (s.Lit.193), D.J. Rashbash (s.Lit.86), MacGuire (s.Lit.194), G.W.V. Stark und W. Evans (s.Lit.195) sowie K. Sumi und W.G. Leire (s.Lit.196)).

Schon früher haben F.E. Kingman und F.H. Coleman die Entwicklung von O₂, CO₂, CO und Kohlenwasserstoffen in offenen bzw. geschlossenen entfernter liegenden Schlafzimmern untersucht. M.M. Robison und P.E. Wagner sollten ihre Versuche unter der Annahme eines Kernwaffenangriffs vornehmen. Ihre Versuche fanden unter folgenden Aspekten statt:

- a) Untersuchung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Gasen.
- b) Branddynamisches Verhalten.
- c) Brandtemperaturbestimmung.

Der Auftraggeber war das Office der Zivilverteidigung. Die Versuche fanden in verlassenen ehemaligen Studentenheimen statt (siehe auch St. Lawrence-Brand, Kanada).

Jede Minute wurden Gasproben entnommen und analysiert. Es wurden die O₂-, CO-, CO₂-Konzentrationen/Zeit gemessen. Das Krippenfeuer zeigte eine sehr sauber blau brennende Flamme, die wenig Rußpartikel (38 % Gewichtsverlust der Krippe bei einer Versuchsdauer von 10 Min.) emittiert. Nach einer Versuchsdauer von 23 Min. beträgt die Gewichtsabnahme des Polstersessels 19 %. Nach 9 Min. Versuchsdauer verhindert die schwarze Rußentwicklung das Verlassen des Brandraumes. Die aus dem Gewichtsverlust der Krippe bzw. dem Sessel theoretisch berechnete CO₂-Konzentration ergibt mit den gemessenen CO₂-Konzentrationen eine lineare Beziehung. Die Abnahme der O₂-Konzentration verläuft proportional mit der CO₂-Zunahme (Korrekturfaktor CO). Aus den Versuchsergebnissen läßt sich somit eine exponentielle Abhängigkeit des Gewichtsverlustes der Proben, der Feuerausbreitung sowie der Gaskonzentration ableiten.

Physiologische Effekte der Versuchsergebnisse

Es gilt für die CO-Konzentration und die Zeit des Kollapses folgende von L. Minchin (s.Lit.98) aufgestellte Beziehung:

$$t_{\text{collapse}}(\text{min}) = \frac{4,5}{\text{CO}\%}$$

Für die CO₂-Konzentration gelten folgende physiologische Phänomene: Ein CO₂-Wert von 6 % zeigt keine Reaktion. Ein CO₂-Wert von 8 % führt nach 4 Stunden zu Bewußtlosigkeit.

Die von M.M. Robison und P.E. Wagner durchgeführten Versuche zeigen im Gegensatz zu den Boreham Wood-Versuchen ein wesentlich langsames Abbrennen (unterschiedliche CO-, CO₂-Konzentration).

8.3. Untersuchung über tödliche Gefahren (toxische Brandgase, Hitzefluß etc.), die beim Verbrennen bzw. Verschwelen von Baumwollstoffen und Matratzen in Schlafzimmern auftreten

In einer Serie von Brandversuchen, bei denen Schlafdecken, Bettlaken und Matratzen in einem simulierten Schlafzimmer als Testmaterial verschwelt wurden, stellten K. Sumi und G.W. Leir (s.Lit.196) nach 10-15 Min. Versuchsdauer eine tödliche CO-Konzentration bzw. Hitzeentwicklung fest. Die Testmaterialien waren:

- a) Baumwollmatratzen
- b) Wolldecken
- c) Polyethylen-Betttücher
- d) Baumwolldecken
- e) Baumwoll- bzw. Kunststoff-Laken (Orlon)
- f) Zigaretten (mit und ohne Filter)

Da es schwer ist, Menschen vom Rauchen im Bett abzuhalten, sollte nach Ansicht der Autoren im Schlafzimmer feuerschützendes Material verwendet werden. In weiteren Versuchen wurde von K. Sumi und G.W. Leir die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Schwelbrandes, hervorgerufen durch eine brennende Zigarette, untersucht; sie beträgt unabhängig vom Zigarettenformat 0,38 cm/min. Die Versuchsergebnisse sowie Angaben über die Testapparatur sind aus Figuren 1-7 ersichtlich. Die Schwelgase werden direkt über dem Bett aufgefangen und analysiert.

Automatische Sprinkler-Anlagen sollten dazu beitragen, die Todesfälle beim Rauchen in Schlafzimmern herabzusetzen. Im allgemeinen hängt die Fluchtzeit bei Bränden für den Menschen von den entstehenden Brandgasen CO, CO₂, dem Sauerstoffmangel sowie der Smoke-Entwicklung ab. Nach L.T. Minchin (s.Lit.98) hängt die Fluchtzeit des Menschen von der CO-Konzentration ab. Es gilt folgende Beziehung:

$$\int_0^T \frac{(K_{\text{CO}})^T}{4,5} dT = 1 \quad K_{\text{CO}} = \text{CO-Konzentration in \%}$$

T = Maximalzeit, die eine Flucht ermöglicht (Min.).

Nach Y.Henderson und H.W. Haggard (s.Lit.185) sollte das Produkt der Expositionszeit mit der CO-Konzentration den Wert 9 ergeben.

$$\int_0^T \left(\frac{\theta - 45}{1600} \right) dT = 1 \quad \text{d.h. } 45 < \theta < 120$$

A.J. Pryor und C.H. Yuill (s.Lit.197) stellten eine analoge Beziehung für CO₂ auf:

Für synergetische toxische Effekte (CO und CO₂) gilt nach D.J. Rashbash folgende Beziehung:

$$\int_0^T \left(\frac{K_{CO_2} - 5.7}{30} \right) dT = 1 \quad \text{d.h. } K_{CO_2} > 5.7$$

$$\int_0^T \left(\frac{K_{CO} \cdot C_{CO} \cdot C_{CO_2}}{4.5 (C_{CO_2} - K_{CO_2})} \right) dT = 1 \quad \text{d.h. } 5.5 = C_{CO_2} > K_{CO_2}$$

Für trockene Luft gilt:

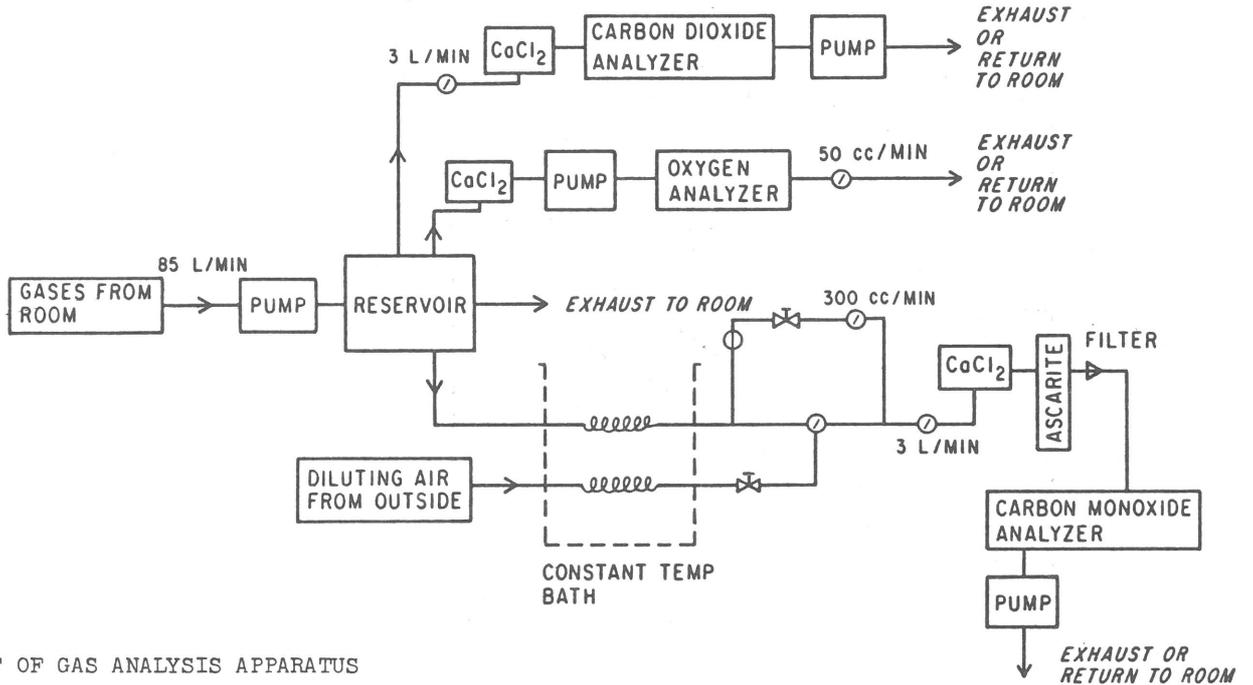


FIGURE I
FLOW CHART OF GAS ANALYSIS APPARATUS

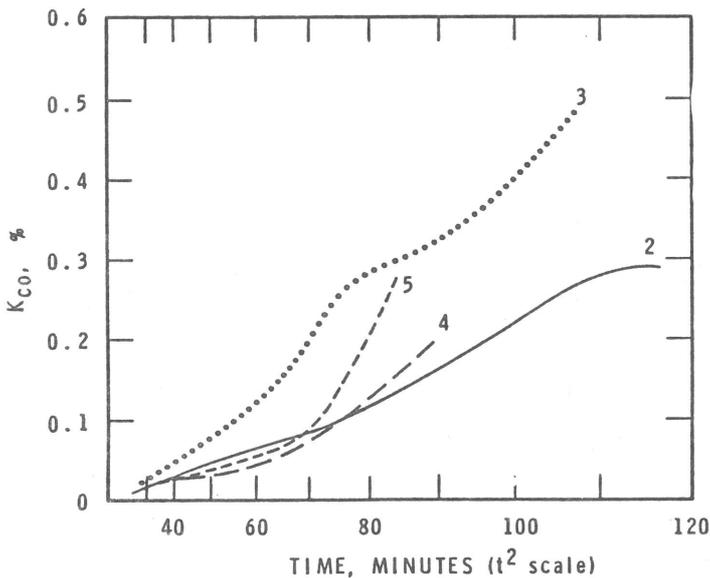


FIGURE 2
CARBON MONOXIDE CONCENTRATION

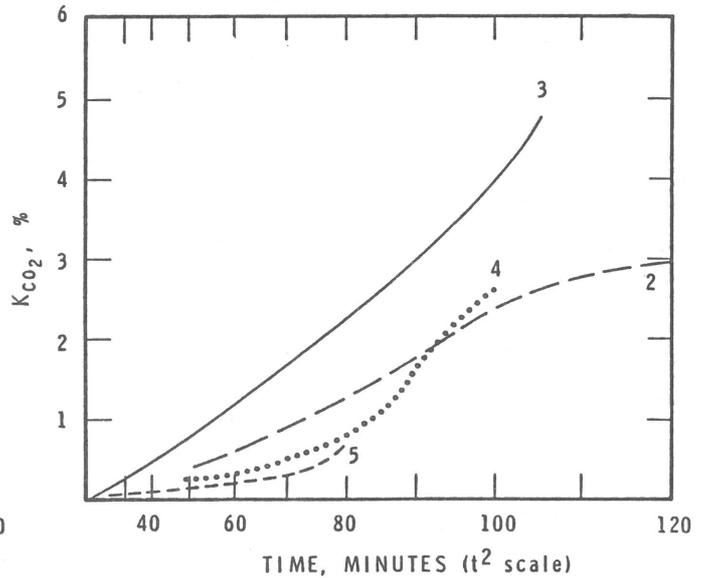


FIGURE 3
CARBON DIOXIDE CONCENTRATION

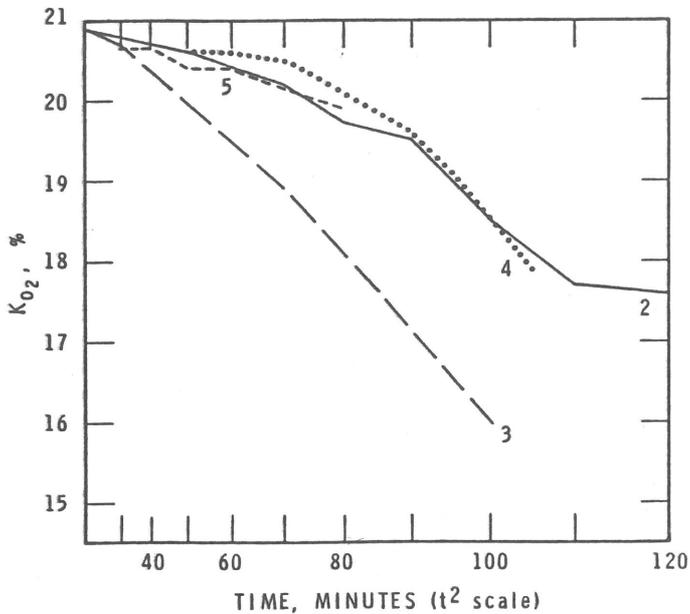


FIGURE 4
OXYGEN CONCENTRATION

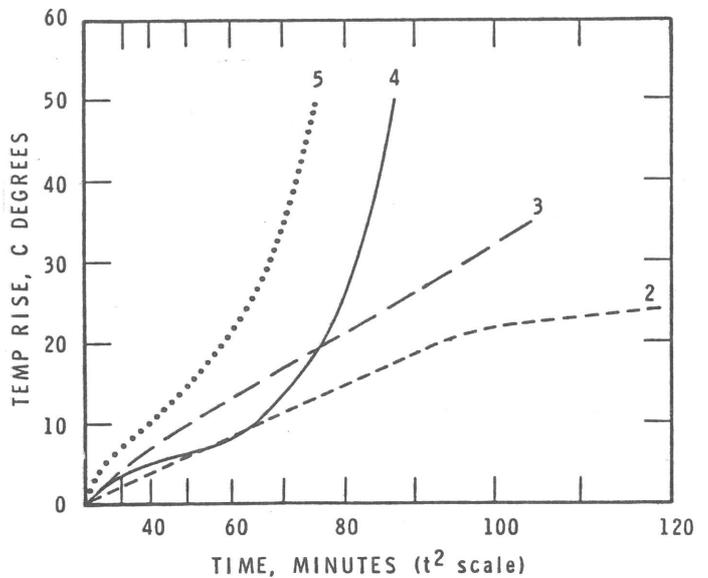


FIGURE 5
TEMPERATURE RISE, NEAR CEILING

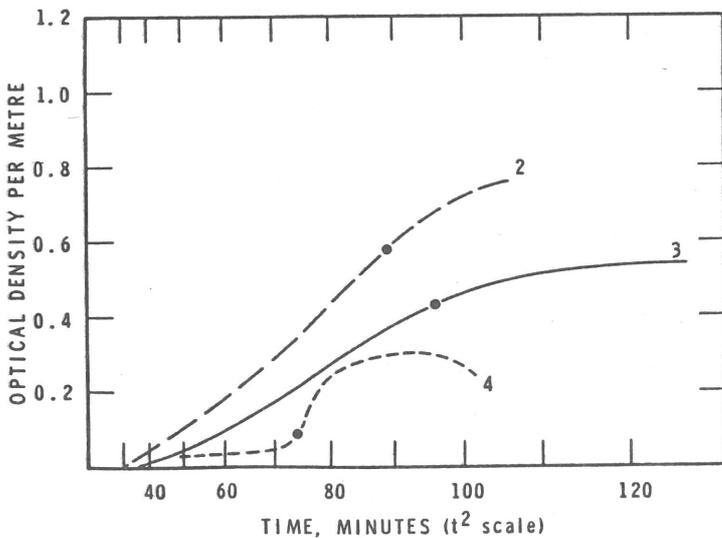


FIGURE 6
SMOKE DENSITY NEAR FLOOR
(Lamp above bed visible until ●)

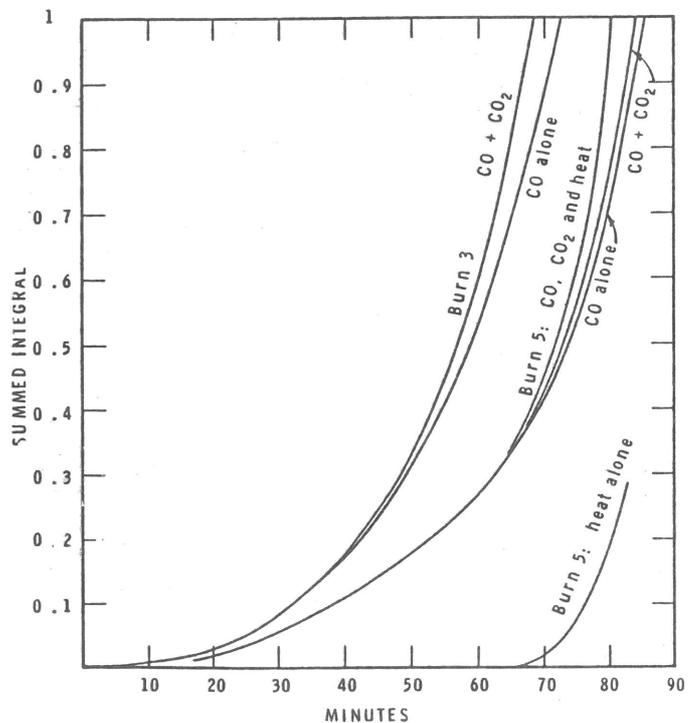


FIGURE 7
TOXIC EFFECT AND ITS COMPONENTS,
NUMERICALLY INTEGRATED

8.4. Die Entwicklung von Kohlenmonoxid bei Wohnzimmer-Bränden

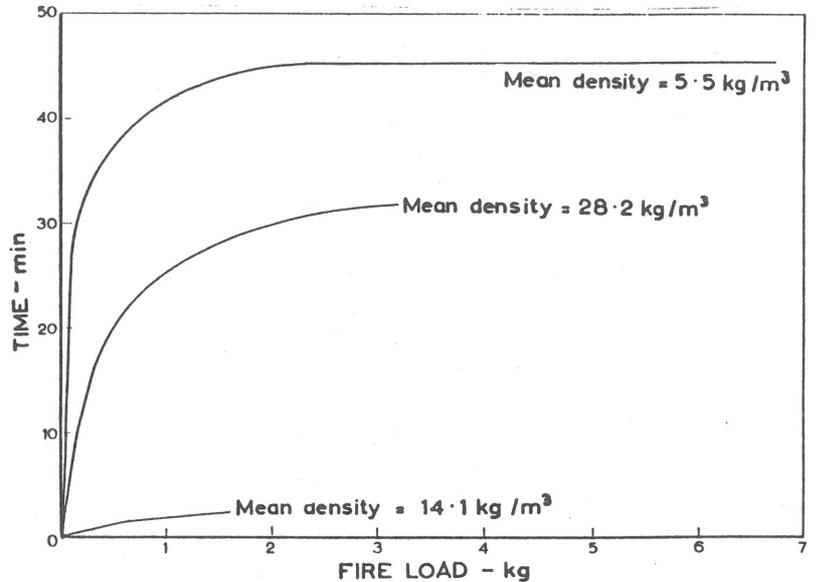
Die Verbrennung von Cellulose in einem Wohnzimmer mit eingeschränkter Belüftung beinhaltet nicht nur die Entwicklung von hoch toxischem CO innerhalb des Zimmers, sondern auch die Emission von CO in Nachbarräumen. Sie verschlechtert die Luftverhältnisse dort so, daß der Aufenthalt in ihnen gefährlich wird (auch in Gegen-

wart von kleinem Feuer reicht die Verschmelzung noch aus, hoch giftiges CO zu emittieren). Die Fluchtmöglichkeit hängt somit ab von der guten Isolierung der einzelnen Räume (Schlafzimmer, Wohnzimmer). Durch selbstverschließende Türen bzw. Kontrolle des Luftdrucksystems in einem Gebäude kann das Problem der CO-Emission weitgehend gelöst werden. (Diese Überlegungen gelten natürlich auch für andere Gas-Systeme). D.J. Rashbash und G.W.V.

Stark (s.Lit.86) testen eine Anzahl modern eingerichteter Wohnzimmer ("Full Scale Fire Tests") auf CO-Emission in andere Räume. Es zeigte sich, daß die CO-Konzentration von der Ventilation abhängig ist (höchstes toxisches Potential bei geringer Ventilation). Bei einer Feuerlast von 1,5 kg und einem Raumvolumen von 28 m³ entwickelte sich innerhalb von 30 Min. eine gefährliche CO-Konzentration - siehe Figur 1.

FIG. 1

EFFECT OF MEAN DENSITY OF FUEL LOAD ON TIME TO REACH MAXIMUM CONCENTRATION OF CARBON MONOXIDE OF FIRE GASES



8.5. Feuergefahren bei Kunststoffmöbel

Die Autoren K.N. Palmer und W. Taylor (s.Lit.25) untersuchten in einer dreijährigen Studie unter Großbrandbedingungen die Entflammbarkeit, das Brandverhalten sowie die Entwicklung toxischer Gase diverser Kunststoffmöbel. Die bei der Durchführung der Versuche erhaltenen Brandgase CO, HCN, NO_x, O₂ sowie TDI wurden mit Hilfe physikalisch-chemischer Meßmethoden (IR, GC bzw. Gasanalysatoren) bestimmt. Der Nachweis der Pyrolysegase mit Hilfe von Draegerröhrchen lieferte meist höhere Analysenwerte. Die Versuche fanden in modern bzw. herkömmlich eingerichteten Wohn-, EB- und Schlafzimmern sowie einer Hotelbar statt. Als Ergebnis erhielten K.N. Palmer und W. Taylor, daß die Entflammbarkeit der Möbel bei herkömmlich eingerichteten Räumen schwieriger ist, als in modern eingerichteten Räumen - siehe Figur 1. Nach 4 Min. ist die entstehende CO-Konzentration tödlich. Nach kurzer Zeit entwickelte sich HCN bzw. NO_x - siehe Tabelle 1.

Table 1

Results of bedsitter, office and hotel bar room fires

	Bedsitter	Office		Hotel bar
		01	02	
TEMPERATURE				
Maximum temperature - °C	880*	600/	775	745
Time to max temp - min	17	123	11	8
SMOKE				
Time to 50% obscuration - min	2	5	3½	1½
Time to 100% obscuration-min	3	8½	3½	4½
GAS CONCENTRATIONS				
Maximum CO - per cent	2½	0.05	3	>5
Time to max CO - min	4½	-	4	17
Maximum CO ₂ - per cent	12½	2.25	12½	>25
Time to max CO ₂ - min	6	-	12½	17
Maximum NO _x - ppm	50	40	50	50
Time to max NO _x - min	5	-	5	17½
Maximum HCN - ppm	300	5	300	350
Time to max HCN - min	5	-	6½	6½
Maximum HCl - ppm	-	-	-	15
Time to max HCl - min	-	-	-	32½
Minimum O ₂ - per cent	3	-	0.5	0.8
Time to min O ₂ - min	4	-	12½	17
DURATION OF FIRE - min	120	>180	35	50 - 60
AIR ENTRY RATE - m/s	0.8	0.7-1.1	0.5-1.0	0.8-1.1

* chair only burning - 720°C at 3 min
 / " " " - 305°C at 15 min
 - not measured

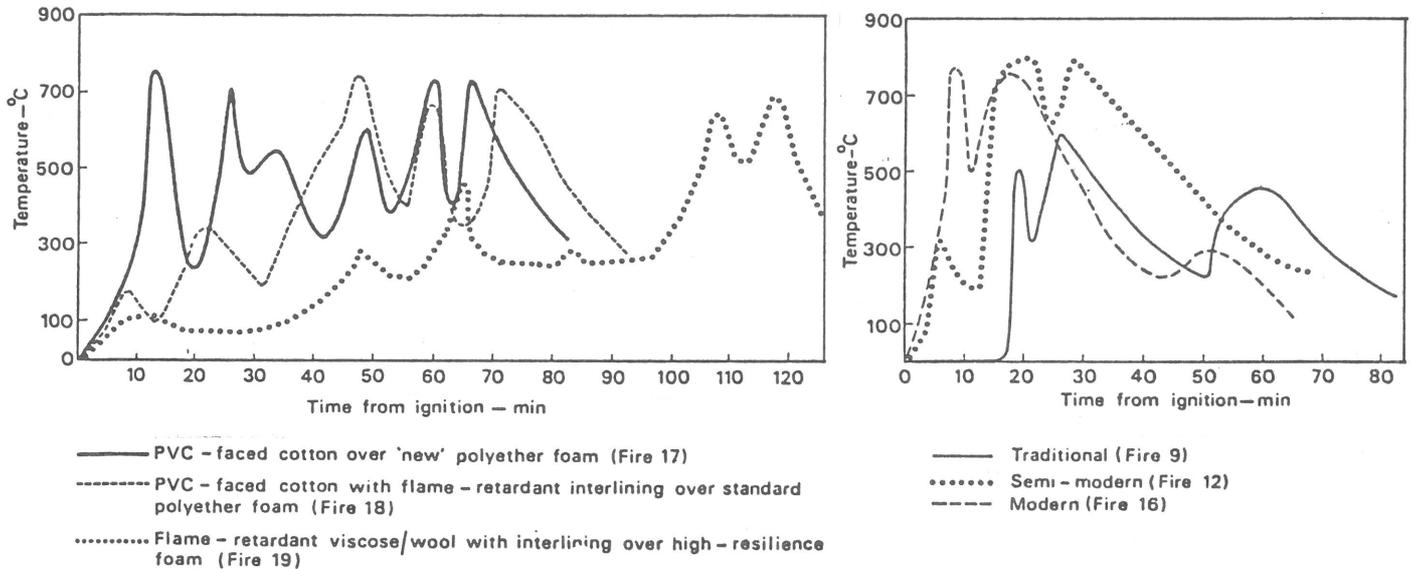


Figure 1
Temperature variations in sitting/diningroom fires

8.6. Messung der Brandgase und Beobachtung der toxischen Gefahren bei einem simulierten Untergrundbahnbrand

M.M. Birky (s.Lit.198) mißt in einem nachvollzogenen Untergrundbahnbrand die CO-, CO₂-, HCl-, HCN-Entwicklung sowie den resultierenden Sauerstoffmangel. Die diversen Brandgase wurden dem simulierten Brand entnommen und in einem Tierversuch (männliche Ratten) hinsichtlich ihrer Toxizität getestet. Die Tierversuche wurden in der John Hopkins Universität - Abteilung Hygiene und öffentliche Gesundheit - durchgeführt. Durch Vereinigung der Ergebnisse der chemisch-physikalischen Meßmethoden mit denen der Tierversuche erhielt M.M. Birky Aussagen über die Gefährlichkeit der Verbrennungsprodukte. Es wurden der COHb-Gehalt bzw. die Körperfunktion der Ratten gemessen.

Sieben Feuerversuche mit Materialien, die im Verkleidungssystem von Untergrundbahnen verwendet werden, sollten Auskunft über Smoke-Dichte, Hitze- und Gasproduktion geben. Durch Röntgenfluoreszenzanalyse (siehe Tabelle 1)

wurden die Elemente der verwendeten Materialien bestimmt (Br, Cl, P sowie Sb). Zur Zündung wurden Zeitungspapier und Papierkörbe benutzt. Das Gasgemisch transportierte M.M. Birky zu einem fahrbaren Käfig, in dem sich Ratten befanden. In dem Gasgemisch konnte kein HCl gefunden werden. Im stickstoffhaltigen Verbrennungsmaterial (Versuch 6 und 7) wurde HCN gefunden. Der COHb-Wert bzw. der Blutcyanidwert ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die Werte wurden nach einer Methode von K.A. Small (s.Lit.199) bestimmt. Die Figur 1 gibt den atmosphärischen HCN-Betrag für den Untergrundbahntest Nr. 6 und 7 an. Die COHb-Messungen bestimmte M.M. Birky als Funktion der CO-Konzentration mit der Inhalationszeit der Ratten (siehe H.T.H. Hofmann, H. Oettel (s.Lit.27)). Beim Vergleich der Literaturdaten von R.H. Moss (s.Lit. 200) sowie R.D. Lynch (s.Lit.201) über die HCN-Konzentration, die einen toxischen Effekt bei Ratten hervorruft, fallen unterschiedliche Angaben auf. R.H. Moss gibt die tödliche atmosphärische Konzentration von HCN, bei der Ratten in 3 Min. gelähmt bzw. nach 8 Min. sterben, mit 50 ppm an. Frühere Daten gehen von weitaus höheren Konzentrationen von HCN aus. R.D. Lynch gibt einen LC₅₀-Wert für 5 Min. von 720 ppm an.

TABLE 1
METRORAIL MATERIAL IDENTIFICATION
USED IN FIRE TESTS 5, 6 & 7

METRORAIL MATERIAL IDENTIFICATION
USED IN FIRE TESTS 5, 6, & 7

TEST NO.	DESCRIPTION	INFRARED	X-RAY FLUORESCENCE			
			P	Cl	Br	Sb
5	Black Foam-Seat Cushion Seat Cover (Blue)	Chlorinated Rubber		++		+
		Polyvinyl Chloride (Plasticized)	+	++		+
	Wall Panel	PVC-Acrylic		++		
6	Orange Foam - Seat	Polyurethane	+	+	++	
	Wall Panel	PVC-Acrylic		++		
7	Seat	Cement-Asbestos	Not Analyzed			
	Wall Panel	PVC-Acrylic		++		

TABLE 2
BLOOD CYANIDE AND COHb RESULTS

BLOOD CYANIDE AND COHb RESULTS

EXPERIMENT NO.	RAT NO.	ELAPSED TIME IN MIN	% COHb	CN ug/ml	COMMENTS	LUNG PATHOLOGY (WET/DRY RATIO)	
5	1*	10	4.6		Soot in Trachea		
		29	3.3				
		75	1.3				
	2**	10	3.7	0.01	Background Level		3.85:1
		3***			No Significant Pathology		
6	1*	6	12.2		Average of 2 Samples Excess Mucous Some Soot	3.75:1	
		12	10.2				
		26	8.0				
		65	4.2				
	2**	10	6.4	0.14			
	3***			No Significant Pathology			

*Cannulated
** Sacrificed
*** to Johns Hopkins University for Observation

ATMOSPHERIC HCN LEVELS

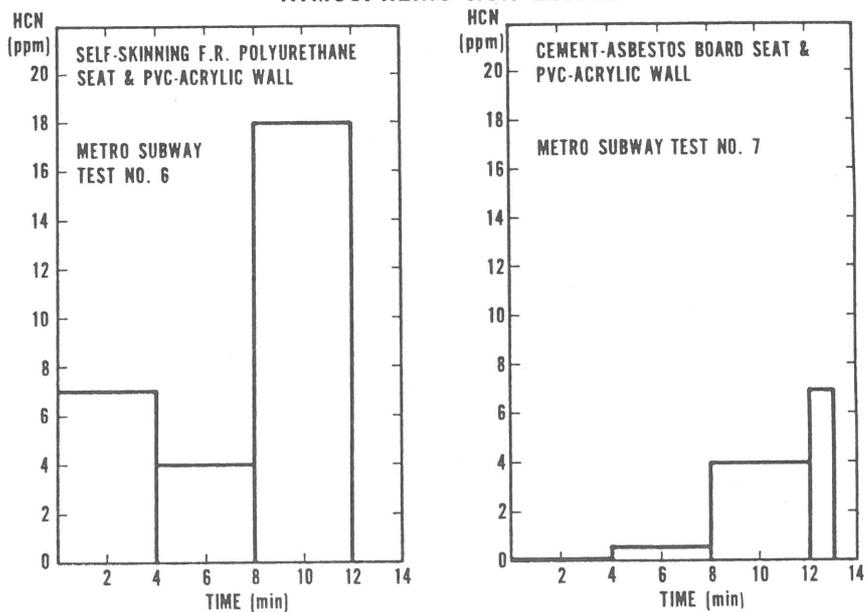


Figure 1
Atmospheric HCN Levels for
Metro Subway Tests No. 6 and 7

9. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse der Literaturstudie

Wie die umfangreichen Literaturrecherchen gezeigt haben, versuchen viele Autoren im In- und Ausland die Toxizität von Brandgasen beim thermischen Zerfall diverser organisch-chemischer Kunststoffe (Baustoffe) mit Hilfe von zwei Untersuchungsmethoden zu erklären:

- 1) Es werden in Laborversuchen (Small-Scale Fire Tests) bzw. Großbrandversuchen (Large-Scale Fire Tests) Brandsituationen simuliert und die entstehenden Brandgase physikalisch-chemisch analysiert (GC, Differentialthermoanalyse, Ultramicroanalyse, Gasanalyse sowie MS-, und IR-Spektroskopie).
- 2) Die bei einem Testbrand erhaltenen thermischen Zerfallsprodukte der Polymeren werden Tieren (Ratten, Mäusen, Guinea-Schweinen etc.) zur Inhalation gegeben, ihre COHb-werte bestimmt (S.H. Cornish, J. Autian, K. Leong, MacFarland, F. Saito, G. Malorny, J.A.G. Edginton, H.T.H. Hofmann, H. Oettel, H. Reploh, J. Einbrodt etc.) und anschließend ihre physische bzw. psychische Reaktion getestet (s. F. Saito, J.H. Petajan und R.C. Baldwin). Am Ende der Testserie erfolgt bei den meisten Autoren eine Autopsie der Tiere (s. B.A. Zikria, B.M. Halpin etc.).

Vor- und Nachteile beider Untersuchungsmethoden

- 1) Der Nachteil der physikalisch-chemischen Analyse liegt darin begründet, daß synergetische und antagonistische Effekte toxischer Brandgase auf den menschlichen Organismus nicht zu klären sind; auch dürften Analysendaten nicht mit Hilfe von technisch zweifelhaften Untersuchungsmethoden (Draegerröhrchen) erhalten werden (s.S. Ausobsky). Die Vorteile der physikalisch-chemischen Messung liegen in der Erfassung aller Brandgase und der genauen Bestimmung ihrer Konzentrationen (s.W.D. Woolley und A. Wadley). An Hand der Molekularstruktur der Materialien und der Reaktionskinetik des thermischen Zerfalls der Polymeren (der PVC-Zerfall unter Freisetzung von HCl gehorcht einem Reaktionsgeschwindigkeitsgesetz der 1.5-ten Ordnung (s.R.R. Stromberg, S. Straus und B.G. Achhammer)) sollte es somit möglich sein, mit Hilfe der Gasanalyse und Gaschromatographie eine gute Auskunft über die qualitative und quantitative Freisetzung von toxischen Brandgasen zu erhalten.

Eine relative Einschätzung der Baustoffe hinsichtlich ihrer Toxizität mit Hilfe des Toxizitätsfaktors von K. Sumi und Y. Tsuchiya - er vernachlässigt Materialgewicht und Luftvolumen - ist ebenfalls nicht unproblematisch. A.F. Robertson nimmt daher in seinen Versuchen stets eine Einstufung der Baustoffe hinsichtlich ihrer toxischen Verbrennungsgase so vor, indem er die physikalisch-chemischen Analysedaten durch die Werte der tödlichen Verbrennungsgaskonzentrationen dividiert.

- 2) Der Nachteil der Tierversuche liegt darin begründet, daß es nicht ohne weiteres möglich sein sollte, synergetische Effekte der einzelnen Brandgase zu erkennen (s.E.A. Higgins). Weiterhin zeigte es sich, daß die Tierversuche immer nur die Bruttoreauchgasreaktion angeben. Um die Toxizität einzelner Rauchgase deuten zu können, müssen eine Vielzahl von Testserien durchgeführt werden (s.H.T.H. Hofmann, H. Oettel und J. Autian). Bei einigen Versuchen wurde festgestellt, daß tierspezifische Reaktionen die toxischen Schlußfolgerungen verfälschen können, so sind Guinea-Schweine relativ immun gegenüber Kohlenmonoxid als Ratten und Mäuse (s.P.C. Bowes). Somit beeinflußt nicht nur das Gewicht der Tiere, ihr Geschlecht und ihr Respirationsvolumen die Aussage über die Toxizität, sondern es existieren noch zusätzlich artspezifische Reaktionen, so daß Untersuchungen, die nur auf Tierversuche basieren, unter Umständen falsche Toxizitätsaussagen für den Menschen beinhalten können.

Bemerkenswert ist, daß die Haber'sche $W = c \cdot t$ Beziehung (s.H. Ehrlicher, W. Bender, F. Fodor u. G. Malorny) keine Allgemeingültigkeit besitzt - sie gilt nur für einen bestimmten Konzentrationsbereich. Rückschlüsse auf die tödliche Wirkung eines Gases können nach ihr nicht bei sehr hohen bzw. sehr niedrigen Gaskonzentrationen vorgenommen werden; auch bei gut wasserlöslichen Reizstoffen (Aerosolen) findet die Haber'sche Formel keine Anwendung. Der Vorteil der Tierversuche liegt in der Möglichkeit, physische und psychische Reaktionen der Tiere während des Brandverlaufs zu testen (s. J. Autian, H. Peterjan und R.C. Baldwin). Auch eine anschließende Autopsie der Tiere gibt eine spezifische Auskunft über ihre Todesursache (Anoxie, pulmonale Ödeme, interstitielle Hämorrhagien sowie Karzinombildung). Die TD- (Time to Death), TI- (Time of Incapacitation) und TUF-Daten (Time of Useful Function) sowie die LD₅₀- bzw. LC₅₀-Werte geben eine gute Auskunft über die Toxizität der freigesetzten Brandgase.

Nach M.M. Birky sollte die Toxizität der Brandgase und somit die Gefährlichkeit der Baustoffe durch folgende Untersuchungsmethoden geklärt werden:

- a) Sorgfältige chemische Analyse und Entscheidung, ob Large Scale bzw. Small Scale Fire Test.
- b) Bioassaytechniken.
- c) Kombination beider Methoden.

Eine weitere Unwägbarkeit für die Beurteilung der Toxizität tritt mit der Frage der Konsistenz der Brandprodukte auf (Gase, Aerosole etc.). So wirken HCl-Aerosole bzw. Aerosole von Säurehydriden als gefährliche Irritanten und verschlechtern somit zusätzlich die Verträglichkeit für den menschlichen Organismus (auch Smoke-Partikel enthalten an ihrer Oberfläche adsorbierte Gaspartikel - siehe M.O. Amdur).

Die Frage, ob ein Large Scale Fire Test geeigneter ist als ein Small Scale Fire Test, die natürliche Brandsituation wiederzuspiegeln, versucht W.D. Woolley in einer von G.W.V. Stark konzipierten Full Scale Test Rig zu klären. Die Nachteile der Full Scale Test Rig liegen in der ungenauen Bestimmung der Brandgaskonzentrationen (Kondensation von HCl-Gasen in der Testkammer). Somit ist die Klärung wichtig, wie groß darf eine Testanlage sein, um noch reproduzierbare Meßergebnisse zu liefern.

Von großer Wichtigkeit ist die Frage, welches Probengewicht bzw. welche Probenoberfläche (PVC-Wandverkleidungen und PVC-Fußbodenbeläge setzen

unterschiedliche HCl-Gasmengen frei (s.G.W.V. Stark und P. Field)) ist ideal für eine reversible Versuchsdurchführung. Die Versuchsbedingungen: Luftvolumen, Druck, Versuchsdauer, Temperatur und Ventilation sollten so gewählt werden, daß sie die aussagekräftigsten Erkenntnisse über die Gefährlichkeit der untersuchten Polymeren liefern. Bei den Recherchen aller Literaturstellen fällt auf, daß bei keinem Versuch die Druckverhältnisse im Brandraum gemessen worden sind. Die Versuchsbedingungen nach DIN 53436 H - Gerät für die thermischen Zersetzungen von Stoffen unter Luftzufuhr - geben zwar die Vergleichsbedingungen wieder, z.B. beträgt die Versuchstemperatur der Prüfkörper 300 und 400°C und die Luftmenge 300 l pro Stunde bei einer Versuchsdauer von 60 Minuten, aber auch hier erfolgt keine Angabe über die Druckverhältnisse während des Versuches.

Es fällt auf, daß die Materialien: Polyamidfaser, Polyoximethylen, Polyisocyanurat, Polycarbodiimid sowie Malaminharz von den Autoren wenig oder gar nicht hinsichtlich der Toxizität ihrer Brandgase untersucht worden sind.

Die Untersuchungen über die Toxizität thermischer Zersetzungsprodukte mit Feuerschutzmittel behandelte Materialien (Textilfaser, Holz, Kunststoff-Folien sowie Kunstleder etc.) wurden ebenfalls kaum untersucht. In diesem Zusammenhang wären Untersuchungen über die Toxizität beim thermischen Zerfall von Holzimprägnierungsmitteln (Germicide und Fungicide - Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol und 2.4.6-Trichlorphenol -) wichtig, um Fragen, die den Umweltschutz betreffen, zu klären.

10. Literaturverzeichnis
1. S. Ausobsky: Beitrag zur Beurteilung der Brandgase von Kunststoffen. Z. VFDB (1967) Nr. 2, S. 58/66.
 2. Brandschutztechnische Richtlinien für die Verwendung brennbarer Baustoffe in Gebäuden. Vereinigung kantonaler Feuerversicherungsanstalten Bern: Juli 1962.
 3. H.T.H. Hofmann u. H. Oettel: Zur relativ Toxizität von Kunststoff-Verschmelzungsprodukten am Beispiel von Hartschaumstoffen des Polystyrol. Kunststoff Rdsch. 15 (1968) Nr. 6, S. 261/68.
 4. A.J. Pryror, D.E. Johnson u. N.N.Jackson: Hazards of smoke and toxic gases produced in urban fires Southwest Research Institute S. Antonio, Texas. Final Report SWRI Projekt No. 03-2402.
 5. M.M. Birky: Review of Smoke and Toxic Gas Hazards in Fire Environment. Center for Fire Research. NBS Washington, D.C.Reprint. from the Internat. Symposium Fire Safety of Combustible Materials University of Edinburgh October 1975, S. 231-252.
 6. P.C. Bowes: "Smoke and Toxicity Hazards of Plastics in Fire", Ann. Occup. Hyg., 17, p. 143-157 (1974).
 7. Donald M. Thomas: "The Smoke Inhalation Problem", Proceedings of a Symp. on Occup. Health and Hazards of the Fire Service, Notre Dame, Un., South Bend, Indiana, Jan. 11-13 (1971).
 8. J. Autian: "Toxicologic Aspects of Flammability and Combustion of Polymeric Materials". J. Fire and Flammability, 1, p. 239 (July 1970)
 9. Med. Georg Kimmerle: "Aspects and Methodology for the Evaluation of Toxicological Parameters During Fire Exposure", J. Fire and Flammability (Combustion Toxicology, 1, p. 4) (Feb. 1974).
 10. B.A. Zikria, G.C. Weston, M. Chodoff and J.M. Ferrer: "Smoke and Carbon Monoxide Poisoning in Fire Victims". The Journal of Trauma, 12, No. 6, p. 641-645 (1972).
 11. Byron M. Halpin, Edward P. Radford, Russel Fisher and Jale Kaplin: "A Fire Fatality Study", Fire Journal, 69, No. 3, p.11 (1975).
 12. S.L. Madorsky: "Thermal Degradation of Organic Polymers", Interscience Publishers (1964).
 13. W.D. Woolley, A.J. Wadley and D. Fields: "The Formation of Nitrogen-Containing Products From the Thermal Decomposition of Flexible Polyurethan Foams". F.R. Note 881, (August 1971), (siehe (1974) BRECP).
 14. F.D. Hileman, K.J. Voorhees, L.H. Wojcik, M.M. Birky, D.W. Ryan and I.N. Einhorn: "Pyrolysis of a Flexible-Urethane Foam". To be published in J. Polymer Science.
 15. J.P. Wagner: "Survey of Toxic Species Evolved in the Pyrolysis and Combustion of Polymers", APL/JHU Topical Report (Jan. 1972).
 16. M.M. o/Mara: High Temperature Pyrolysis of Poly- (Vinylchloride): Gas Chromatographic-Mass Spectrometric Analysis of Pyrolysis Products from PVC Resin and Plasksols: J. of Polymer Science: Part A-1, 8, p. 1887-1899 (1970).
 17. W.D. Woolley and A.J. Wadley: "The Production of Free Tolylene Diisocyanat From the Thermal and Thermal-Oxidative Decomposition of Flexible Polyurethan Foams", F.R. Vote 947 (October 1972).
 18. W.D. Woolley: "Decomposition Products of PVC for Studies of Fires", British Polymer J., 3, p. 186-193 (1971).
 19. G.W.V. Stark, P. Field: "Smoke and Toxic Gases from Burning Building Materials A Test Rig For Large Scale Fires", Fire Research Station, Fire Research Note No 1015 (1974).
 20. Y. Tsuchiya, K.J. Sumi: "Evaluation of the Toxicity of Combustion Products", Journal of Fire and Flammability, 3, p. 46-50 (Jan.1972).
 21. E.A. Boettner, G.L. Ball, and B. Weiss: "Combustion Products from the Inceneration of Plastics", Final Report on EPA Grant No. EC-00386 (February 1973).
 22. W.P. Chien, J.D. Seader, and M.M. Birky: "Monitoring Weight Loss in an NBS Smoke Density Chamber", Fire Technology 1, No. 4, p. 285-298 (Nov. 1973).
 23. D. Gross, J.J. Loftus, T.G. Lee, and V.E. Gray: "Smoke and Gases Produced by Burning Aircraft Interior Materials", National Bureau of Standards, Building Science Series 18 (1969).

24. M.M. O'Mara: "The Combustion Products from Synthetic and Natural Products - Part. 1: Wood", *J. Fire and Flammability*, 5, p. 34 (1974).
25. K.N. Palmer, W. Taylor, and K.T. Paul: "Fire Hazards of Plastics in Furniture and Furnishings; Characteristics of the Burning", *Fire Research Station* (Jan. 1975).
26. D.J. Rashbash: "Smoke and Toxic Products Produced at Fires", *Trans. J. Plast. Inst. Suppl.*, p. 55-61 (1967).
27. H.T.H. Hofmann, and H. Oettel: "Comparative Toxicity of Thermal Decomposition Products", *Modern Plastics*, 46, No. 10, 94, 98-100 (Oct. 1969).
28. H.N. MacFarland: "The Pyrolysis Products of Plastics-Problems in Defining Toxicity", *Am. Industrial Hygiene Assoc.*, 29, p. 7-9 (1968).
29. M.O. Amdur: "The Effect of Aerosols on the Response to Irritant Gases", p. 281-292 in *Inhaled Particles and Vapors*, Edited by C.N. Davies, Pergamon Press (1961).
30. J.W. Clayton, D.B. Hood, and G.E. Raynesford: "The Toxicity of the Pyrolysis Products of Teflon TFE-Fluoro-Carbon-Resins", *Am. Ind. Hyg. Assoc. Annual Meeting* (May 1959).
31. R.S. Waritz, and B.K. Kwon: "The Inhalation Toxicity of Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene Heated Below 500^o Centigrade", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 29, p. 19-26 (1968).
32. J.A. Zapp, Jr., G. Limperos, and K.C. Brinker: "Toxicity of Pyrolysis Product of Teflon Tetrafluoroethylene Resin", *Am. Ind. Hyg. Assoc. Annual Meeting* (May 1955).
33. L.D. Scheel, L. McMillan, and F.C. Phipps: "Biochemical Changes Associated with toxic Exposures of Polytetrafluoroethylene Pyrolysis Products", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 29, p. 49-53 (1968).
34. L.D. Scheel, W.C. Lane, and W.E. Coleman: "The Toxicity of Polytetrafluoroethylene Pyrolysis Products-Including Carbonyl Fluoride and a Reaction Product Silicon Tetrafluoride", *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 29, p. 41-48 (1968).
35. D.F.S. Natusch and J.R. Wallace: "The Influence of Particle Size", *Science* 186, p. 695-699.
36. H.H. Cornish: "Toxicity of Thermal-Degradation Products of Plastics", Symposium on Products of Combustion of (Plastics) Building Materials held at Armstrong Cork Company, Lancaster. Pa (March 16-26/1973).
37. E.C. Lopez: "Smoke Emission from Burning Cabin Materials and the Effect on Visibility in Wide-Bodied Jet Transports", Report No. FAA-RD-73-127, Dept. of Transportation, FAA (1974).
38. S.C. Packham: "Behavior and Physiology. Tools for the Assessment of Relative Toxicity". Paper Presented at 17th National Cellular Plastics. Conference on Safety and Product Liability, Washington. D.C. (Nov. 18-20, 1974).
39. P. Smith: "Effects of Exposure to Carbon Monoxide and Hydrogen Cyanide", International Symposium on Physiology and Toxicological Aspects of Combustion Products, National Academy of Science, Un. of Utah, Salt Lake City, Utah (March 18-20, 1974).
40. J.G. Gaume, P. Bartek, and H.J. Rostami: "Experimental Results in Time of Useful Function (TUF) After Exposure to Mixtures of Serious Contaminants", *Aerospace Medicine* (Sept. 1971).
41. J. Schmidt: "Brand- und Hitzeverhalten von Plasten". *Plaste und Kautschuk* 13. Jahrgang, Heft 2 1966, S. 83-84.
42. W. Wolgast: "Das Brandverhalten von Kunststoffen", Sonderdruck "Brandschutz" Nr. 9, 10, 11, 1960.
43. J.M. Ives, E.E. Hughes, and J.K. Taylor: "Toxic Atmospheres Associated with Real Fire Systems", NBS Report 10807, Feb. 16, 1972.
44. F.L. Browne: "Theories on the Combustion of Wood and its Control", U.S. Forest Products Laboratory, Rept. 2136, Madison, Wisconsin, 1958.
45. F.C. Bealland and H.W. Eickner: "Thermal Degradation of Wood Components", Forest Products Lab., Report 130, Forest Service, U.S. Dept. of Agriculture, May 1970.
46. N.I. Sax: "Dangerous Properties of Industrial Materials", 3rd ed., Rheinhold 1968.

47. G.M. Kline: Analytical Chemistry of Polymers, Vol XII, Part. II. Analysis of Molecular Structure and Chemical Groups, Interscience, 1962.
48. Y. Tsuchiya and K. Sumi: Thermal Decomposition Products of Polyethylene (NRC-10212) Polymethylene (NRC-10296) 1968, Polypropylene (NRC 10801), Polyisobutylene (NRC-10895) 1969, Polyvinyl Alcohol (NRC-11218) 1970, National Research Council of Canada Division of Building Research, Ottawa, Canada.
49. C.P. Fenimore and F.J. Martin: Burning of Polymers, The Mechanism of Pyrolysis, Oxidation and Burning of Organic Materials, Conference Proceedings, NBS, Gaithersburg Maryland, October 26-29, 1970.
50. S.J. Burge and C.F.H. Tipper: The Burning of Polymers, Combust. Flame 13, 495 (1969).
51. W.D. Woolley and A.I. Wadley: The Thermal Decomposition Products of Phenyl-Formaldehyde Laminates. Part. 1. The Production of Phenol and Related Materials, F.R. Note 851, Part. 2. The Production of Formaldehyde, Carbon Monoxide and Carbon Dioxide, F.R. Note 852, December 1970.
52. I.N. Einhorn, J.D. Seader, C.M. Mihlfeith, and W. v. Drake: Flammability and Toxicological Characteristics of Isocyanurate Foams, Intumescent Coatings and Fluorel, UTEC-MSE 71-039, Univ. of Utah, March 1971.
53. List of References to Fire Behavior of PVC and the Corrosivity of its Combustion Products, JFRO, Library Bibliography No. 85, Boreham Wood, October 1978, page 1, from J. Crees, References to Scientific Literature on Fire, Library Bibliography No. 5/ Part XX, Boreham Wood, Herts. England, 1969.
54. E.A. Boettner, H.C. Cornish, G. Ball, B. Weiss, E. Abar, and F. Dallos: Pyrolytic Products of Plastics: Analysis and Toxicity, Final Report on PHS Grant No. OH-00148, May 1963-December 1969, Univ. of Michigan, July 1970.
55. D. Stull: Chemical Thermodynamics, National Academy of Science-National Research Council, Seminar October 7, 1971, (to be published in Fire Research Abstracts and Reviews).
56. W.D. Woolley: "A Study and Toxic Evaluation of the Products from the Thermal Decomposition of PVC in Air and Nitrogen", F.R. Note 769, July 1969.
57. W.D. Woolley and I.A. Wadley: Studies of Phosgene Production During the Thermal Decomposition of PVC in Air. F.R. Note 776, October 1979.
58. W.D. Woolley and A.I. Wadley: Experimental and Theoretical Studies of the Dehydrochlorination of PVC in Air and Nitrogen, F.R. Note 795, January 1970.
59. G.W.V. Stark, W. Evans, and P. Field: Toxic Gases from Rigid Polyvinyl Chloride in Fires, F.R. Note 752, March 1969.
60. G.W.V. Stark: Toxic Gases from PVC in Household Fires, Rubber Plastics Age 50, 283 (1969).
61. T. Takeuchi, S. Tsuge, and T. Okumoto: Identification and Analysis of Urethane Foams by Pyrolysis-Gas Chromatography, J. Gas Chromatography G, 542 (1968).
62. H.N. Mac Farland and K.J. Leong: Hazards from the Thermodecomposition of Plastics Arch. Environ. Health 4, 591 (1962).
63. H.C. Duus: Thermochemical Studies on Fluorocarbons, Ind. Eng. Chem. 47, 1445 (1955).
64. R.A. Matula: Combustion Kinetics of Tetrafluoroethylene, AFOSR 68-0099, or AD 664 088, Univ. of Michigan, September 1967.
65. R.E. Kupel and L.D. Scheel: Experimental Method for Evaluating the Decomposition of Fluorocarbon Plastics by Heat, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 27 (1968).
66. W.E. Coleman, L.D. Scheel, R.F. Kupel, and R.L. Larkin: The Identification of Toxic Compounds in the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene (PTFE), Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 33 (1968).
67. W.E. Coleman, L.D. Scheel, and C.H. Gorski: The Particles from Polytetrafluoroethylene (OTFE), Pyrolysis in Air, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 54 (1968).
68. H.A. Birnbaum, L.D. Scheel, and W.E. Coleman: The Toxicology of the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 29, 61 (1968).
69. J.W. Clayton Jr., M.A. Delaplane, and D.B. Hood: Toxicity Studies with Octafluorocyclobutane, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 21, 382 (1960).

70. E. Johnson: Naval Research Laboratory, Washington, D.C., private communication.
71. A.F. Robertson: "Effluent Fire Product-A Crude Approach to Fire Gas Hazard Assessment" NBS Fire Technology S. 115-128 (1973).
72. D. Gross and A.F. Robertson: "Experimental Fires in Endosures", Tenth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, (1965) pp. 931-942.
73. L.J. Hillenbrand, J.A. Wray: "A Full-Scale Fire Program to Evaluate New Furnishings and Textile Materials Utilized by the National Aeronautics and Space Administration", Batelle Final Report Contract NASW-1948 (July 1973).
74. J.H. Schulte: Arch. Environ Health, 7, 524 (1963).
75. D.K. Harris: The Lancet (Dec. 1), 1008 (1951).
76. J.A. Zapp: Arch. Environ. Health, 4, 125 (1962).
77. H.N. Cornish and E.L. Abar: Arch. Environ. Health, 19, 15 (1969).
78. H.T.H. Hofmann and H. Oettel: Modern Plastics, 49 #10, 94 (1969).
79. J.R. Gaskill: "Analysis of Smoke Development in Polymers During Pyrolysis or Combustion", Polymer Conference Series, University of Detroit, June 16-20, 1969.
80. R.E. Dufour: "Survey of trailable Information on the Bulding Materials under Fire Conditions", Bulletin of Research, No. 53, July 1963, Underwriters Laboratories, Inc.
81. J.E. Dunn and S.E. Chandler: "Deaths in fires in 1962 and 1963" Fire Research Technical Paper No. 12 (1965).
82. R.C. Bowes: "Casualties Attributed To Toxic Gas And Smoke At Fires A Survey of Statistics". Fire Research Note No. 1025 (Febr. 1975).
83. W.G. Berl and B.M. Halpin: Fire-Related Fatalities: An Analysis of their Demography, Physical Origins and Medical Causes (For Presentation at the Symposium on Fire Standards and Safety, NBS, Gaithersburg, Maryland, April 5 and 6, 1976).
84. H.J. Roux: The Role of Tests in Defining Fire Hazard: A Concept. (For Presentation April 5, 1976 NBS/ASTM Symposium on Fire Standards and Safety, Gaithersburg, MD).
85. C.H. Starr: "Social Benefit Versus Technological Risk", Science, Vol. 165, Sept. 19, 1969, p. 1232-1238.
86. R.D.J. Rashbash, and G.W.V. Stark: The generation of carbon monoxide by fires in compartments. Fire Research Note No. 614 (1966).
87. F. Saito: "Evaluation for the Toxicity of Combustion Products", Bulding Research Institute (BRI) Research Paper No. 65 (1976).
88. J.H. Petajan, R.C. Baldwin, R.F. Rose, and R.B. Jepps: "The Assessment of the relative Toxicity of Materials; Concept of a Limiting Toxicant", Flammability Research Center Department of Materials Science and Engineering, Univ. of Utah, Salt Lake City, ASTM/NBS Symposium on Fire Standards and Safety, Gaithersburg, Maryland (April 5-6, 1976).
89. J.H. Petajan, S.J. Packham, B.G. Dinger, and D.B. Frens: "Effect of Carbon Monoxide on the Nervous System of the Rat", In Press, Arch. Neurol. (1975).
90. M. Grunnet and J.H. Petajan: "CO-Induced Neuropathy in the Rat: Ultra Struktural Changes", In Press, Arch. Neurol. (1975).
91. S.J. Packham, J.H. Petajan, E. Christiansen, and B.G. Dinger: "An Animal Model for Combustion Toxicology", In Press, J. Fire and Flammability, (1975).
92. M.D. Ginsberg and R.E. Myers: "Transactions of the American Neurology Assoc.", 97, 207-211 (1972).
93. F.R. Dutro: American J. of Clinical Pathology, 22, 925-935 (1952).
94. R.D. Snyder: Neurology, 20, 117-180 (1970).

95. W. Blackwood, W.H. Mc Menemy, A. Meyer, R.M. Normal, and D.S. Russel: Greenfields Neuropathology, Williams and Wilkins Co., 1966, pp 240-244.
96. H. Ehrlicher: "Reizvergiftungen" Zentralblatt f. Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin, Band 14, Heft 11 (1964) S. 260-265.
97. M.M. Birky: "Physiological and Toxicological Effects of the Products of Thermal Decomposition from Polymeric Materials", NBS Special Publication 411, Fire Safety Research, Proceeding of a Symposium Held at NBS, Gaithersburg, Md., August 22, 1973.
98. L.T. Minchin: "Mild Carbon Monoxide Poisoning as an Industrial Hazard", Ind. Chemist, Vol. 30, 381 (1954).
99. G. Malorny: "Kohlenmonoxid-Kolloquium der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft" VDI-Bericht Nr. 180, 1972 S. 47-110.
100. W. Bender: "Kohlenmonoxid-Kolloquium 1972 der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft" (1972).
101. F. Fodor: "Kohlenmonoxid-Kolloquium 1972 der VDI-Kommission Reinhaltung der Luft" (1963).
102. J.A.G. Edginton and R.D. Lynch: "The Acute Inhalation Toxicity of Carbon Monoxide from Burning Wood", Fire Research Station, Fire Research Note No 1040 (1975).
103. H. Oettel: Gesundheitsgefahren bei der Herstellung, Verarbeitung und Zersetzung von Kunststoffen. Mod. Unfallverhütung, 1966, S. 95-119.
104. H. Oettel: Gesundheitsgefährdung durch Kunststoffe? Arch. exp. Path. Pharmacol. 232, 77 (1958).
105. W. Brocker: Schwierigkeiten bei der Polyesterlack-Verarbeitung - Arbeitskreis "Holz", H. 6 (1960).
106. H. Reploh und H.J. Einbrodt: "Medizinische Beurteilung von Brandgasen", Hygiene-Institut d. Universität Münster. Forschungsauftrag des Ministers für Wohnungsbau und öffentliche Arbeiten des Landes Nordrhein-Westfalen 1969.
107. K. Sumi and Y. Tsuchiya: "Toxic Gases and Vapours produced at Fires" NRC. DBR, Ottawa December 1971 CBD 144.
108. K. Sumi and Y. Tsuchiya: "Toxic Combustion Products of Wood and Polystyrene". National Research Council of Canada, Division of Building Research, BRN 76, Sept. 1971.
109. H. Reploh, W. Klosterkötter, and P. Einck-Roskamp: "Zur Frage der Toxizität von Kunststoff-Verschmelungsprodukten", Arch. Hyg., 150, 26 (1966) S. 393-404.
110. E.H. Coleman und C.H. Thomas: J. appl. Chemistry 4 (1954), 379-383.
111. K. Lohs: Zbl. Arbeitsmed. 14 (1964), 287.
112. A.R. Aidun and R. Ford Pray: Chem. Engin. Progr. Symp. Series 59/40 (1963), 57.
113. K. Klinger: Glückauf 98 (1962), 1097.
114. J.V. Grimaldi: Mechanical Engin 72 (1950).
115. P.A. Breyse: Industr. Med. Surg (1961), 141.
116. Toxicity and Flame Resistance of Thermo-setting Plastics U.S. Dept. Interior Bureau of Mines. Rep. Invest. Oct. 1947.
117. R. Lefaux: Chemie und Toxikologie der Kunststoffe, Mainz 1966.
118. E. Rumberg: Kunststoffe 52 (1962), 538.
119. H.T.H. Hofmann and H. Sand: Further Investigations into the Relative Toxicity of Decomposition Products given off from smouldering Plastics. JFF/Combustion Toxicology Vol. 1 (November 1974), p.250.
120. F. Fretwurst und K.H. Meinecke: Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung des Kohlenoxid-Hämoglobins im Blut. Arch. Toxikol, Bd. 17 (1959), S. 273.
121. E.A. Higgins, V. Fiora, A.A. Thomas, H.V. Davis: Acute Toxicity of Brief Exposures to HF, HCl, NO₂ and HCN with and without CO Fire Technology, (1968) p. 120-130.
122. J.T. Litchfield and F. Wilcoxon: "A Simplified Method of Evaluating Dose-Effect

- Experiments", Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics, Vol. 96, p. 99 (1949).
123. D.P. Crowley, M.P. Brask, B.W. Burrelt, F.L. Tempesta, and F. Niehaus: "Test. Method for the Analysis of Toxic Product from Burning Materials-Phenolic Foam", 76 th. Meeting of the National Fire Protection Association on May 17, 1972 in Philadelphia, Pa Fire Technology (1972) p. 228-236.
 124. Mc Lachan, J.: Plastics in building progress. Rubber and Plastics Age, 1967, 48 (7) pp 698-700.
 125. U.K. Plastics Industry 1968, Plastics, 1969, 34 (375) pp 63-79, See p 77 and 78.
 126. G.P. Shulman, H.W. Lochte: Thermal decomposition of phenolformaldehyde polycondensates. American Chemical. Soc., Div. of Polymer Chemistry, Reprints, 1965, 6 (1), pp 36-41.
 127. G.K. Heron: "Pyrolysis of a phenol-formaldehyde condensate" Soc. chem. and Ind. Monograph 13, Thermal Degradation of Polymers, p. 475, London 1961.
 128. Community air quality guides -phenol and cresol. Amer. Ind. Hyg. Ass. J., 1969, 30 (4). pp 425-28.
 129. N.I. Sax: Dangerous properties of industrial materials. Reinhold Publishing Co., 1957, p. 1261.
 130. Y. Tsuchiya, K. Sumi: Thermal decomposition products of PVC, J. Appl. Chem., 1967, 17 (12), pp 364-366.
 131. M.B. Jacobs: The Analytical Chemistry of Industrial Poisons, Hazards and Solvents, Interscience Pub., 1949, p. 671.
 132. Hygienic Guide Series, American Industrial Hygiene Ass., 14125 Prevost, Detroit 27, U.S.A.
 133. G.W.V. Stark: Smoke and toxic gases from burning plastics, Fire Research Station BRE Current Paper Jan. (1974) Boreham Wood.
 134. W.D. Woolley and M. Raftery: Toxic products of combustion of plastics. BRE Current Paper March 1976 Fire Research Station.
 135. F.A. Patty: Industrial Hygiene and Toxicology, New York, 1963, John Willy.
 136. H. Oettel und H.T.H. Hofmann: Gesundheitsgefahren durch Verschmelzungsprodukte von organischem Material unter besonderer Berücksichtigung der Kunststoffe. Sonderdruck aus der VFDB-Zeitschrift - Heft 3/1968 S. 79 W. Kohlhammer-Verlag Stuttgart.
 137. O. Höyland: "Analysis of Combustion Products from Polystyrene, Polyurethane and Polyvinylchloride and also Combustion Gases from Pinewood and Spruce", Fire Research Laboratory Department of Testing Materials Univ. Trondheim, March 1974.
 138. K. Sumi and Y. Tsuchiya: "Combustion Products of Polymeric Materials Containing Nitrogen in their Chemical Structure", The Journal of Fire and Flammability. Vol. 4 Jan. 1973 p. 23
 139. B. Bott, J.G. Firth and T.A. Jones: "Evolution of Toxic Gases from Heated Plastics", Br. Polym. J. (1969) Vol. 1, p. 203.
 140. L. Heinrich und H. Fischer: Gefahren beim Umgang mit Tetrafluorethylen und seinem Polymer, dem Polytetrafluorethylen, UB, Wiss.-techn. Beilage 2/1972 S. 29-31.
 141. H. Pless: Unser Brandschutz, Berlin 20 (1970), 5. wiss.-techn. Beilage 3-4, S. 33.
 142. Tetrahedron, 22 (1966) S. 2181.
 143. J.W. Clayton Jr.: Journal of Occupational Medicine, 4 (1962) 5, S. 262.
 144. M. Paabo, J.J. Comeford: Flash Pyrolysis of Polytetrafluoroethylene, NBS Report 10691 Jan. 17, (1972) U.S. Department of Commerce.
 145. S. Straus and S.L. Madorsky: J. Res. Nat., Bur. Stand. 66 A, 401 (1962).
 146. Documentation of Threshold Limit Values. American Conference of Governmental Industrial Hygienist s. 223 pp. (1966).
 147. Y. Henderson and H.W. Haggard: Noxious Gases and the Principles of Respiration Influencing their Action. 212 pp. (1927). The Chemical Catalog Co. Inc., N.Y.

148. J.C. Olson, G.E. Ferguson and L.Schefflan: Gases from Thermal Decomposition of Common Combustible Materials. Ind. and Eng. Chem. 25, 599 (1933).
149. A.P. Hobles and G.A. Patten: Products of Combustion of Plastics and other Common Solids. Dow Chemical Co. (March 1, 1962). Unpublished.
150. W.H. McDermott and F.E. Critchfield: Thermal Degradation of Polyurethane to Hydrogen Cyanide. Union Carbide Plastics Co. (Febr. 24, 1961). Unpublished.
151. H. Nagao, M. Uchida and A. Jamagouchi: (In Japanese) Thermal Decomposition of Polyacrylonitrile. J. chem. Soc. Japan, 59, 940 (1956).
152. K. Kishitani: "Studies of Injuries Properties of Combustion Products of Building Materials at Initial Stage of Fire", J. of Faculty of Engineering, (1971) p. 1.
153. W.D. Woolley, P.J. Fardell and I.G. Buckland: The Thermal Decomposition Products of Rigid Polyurethane Foams under Laboratory Conditions, Fire Research Station, FRN No 1039 (1975).
154. W.D. Woolley and A.I. Wadley: The Production of Oxides of Carbon from the thermal and thermal-oxidative Decomposition of Flexible Polyurethane Foams, Fire Research Station, Fire Research Note No 966 (1973).
155. W.D. Woolley, A.J. Wadley, and P. Field: Studies of the thermal Decomposition of Flexible Polyurethane Foams in air. Joint Fire Research Organ. Fire Research Note No. 951.
156. W.D. Woolley and P.J. Fardell: "Studies of the Combustion Products of Cyanides in a Hydrogen Diffusion Flame", Fire Research Note No 1000 (1974).
157. A.D. Tuteja and H.K. Newhall: A Study of Nitric Oxide Formation in Diffusion Flames Paper presented at the 1973 Technical Session, Entral States Section, The Combustion Institute March 27-28, (1973).
158. C.P. Fenimore: Formation of Nitric Oxide from Full Nitrogen in Ethylene Flames, Combust. and Flame, 19, (1972) p. 289.
159. R.C. Houtz: Textile Res. J. 20, 786 (1950).
160. S.L. Madorsky u. S. Straus: J. Res. Nat. Bureau Standards 63A, 261 (1959), 61, 77 (1958).
161. A. Cornu, R. Massot: Compilation of Mass Spectral Data, Heyden & Sohn, London 1966.
162. J.H. Saunders, K.C. Frisch: Polyurethanes, Chemistry and Technology - Part 1, chemistry. Interscience, N.J. 1962.
163. D. Noffz, W. Benz: Z. analyt. Chem., 1968 235, S. 121.
164. Y. Tsuchiya, K. Sumi: J. appl. Chem., Lond., 1967, 17, 364.
165. C. Reiter: Chloridschäden durch PVC-Brände Sonderdruck "Versicherungswirtschaft" Nr. 19. 110 (1967).
166. G.W.V. Stark and P. Field: Toxic Gases and Smoke from Polyvinylchloride in Fires in the FRS Full-Scale Test Rig, Fire Research Note No 1030, April 1975.
167. G.W.V. Stark: Decomposition of PVC in Fires, Skydd 69. International Symposium on Corrosion Risks in Connection with Fire in Plastics. Stockholm 1969. Swedish Fire Protection Association, 1969.
168. K. Kawadoe: Fire Behaviour in Rooms. Ministry of Construction Building Research Institute, Japan. Report 27, Tokyo 1958.
169. E.A. Boettner, G. Ball, and B. Weiss: Analysis of the Volatile Combustion Products of Vinyl Plastics, Journal of Applied Science Vol. 13, pp. 377-391 (1969).
170. D.W. Levi: Literature Survey on Thermal Degradation, Thermal Oxidation, and Thermal Analysis of High Polymers, Picatinny Arsenal, Dover, N.Y. June 1963. AD-423546, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information.

171. D.A. Teetsse, D.W. Levi: Literature Survey on Thermal Degradation, Thermal Oxidation, and Thermal Analysis of High Polymers, II-Picatinny Arsenal, Dover N.J., Jan. 1966, AD-631655, Clearinghouse for Federal Scientific and Technical Information.
172. R.R. Stromberg, S. Straus, and B.G. Achhammer: B.G. J. Polym. Sci. 35 (1959) 355.
173. G. Talamini and G. Pezzin: Makromol.Chem. 39 (1966) 26.
174. W.D. Woolley: Studies of the Dehydrochlorination of PVC in Nitrogen and Air, Fire Research Station Building Research Establishment Current Paper February 1974 (s.Lit. 58).
175. T. Iida, M. Nakanishi, and K. Goto: Investigations on Polyvinylchloride. 1. Evolution of Aromatics on Pyrolysis of Polyvinylchloride and its Mechanism. J. of. Polymer Science. Vol. 12, 737-749 (1974).
176. M. Ohta: Kogyo Kagaku Zasshi, 55, 31 (1952).
177. D. Noffz, W. Benz, and W. Pfab: Z. Anal. Chem., 235, 121 (1968).
178. S.A. Liebmann, D.H. Ahlstrom, E.J. Quinn, A.G. Geigley, and J.T. Meluskey: J. Polym. Sci. A-1,9, 1921 (1971).
179. S. Ohtani: Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 447 (1958).
180. H. Ito, S. Tsuge, T. Okumoto, and T. Takeuchi: Makromol. Chem., 138, 111 (1970).
181. S. Tsuge, T. Okumoto, and T. Takeuchi: Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 2870 (1969).
182. S. Tsuge, T. Okomoto, and T. Takeuchi: Makromol. Chem., 123, 123 (1969).
183. S. Tsuge, T. Okumoto, and T. Takeuchi: Makromol. 2, 277 (1969).
184. P.C. Bowes, J.A.G. Edgington, and R.D. Lynch: The Inhalation Toxicity of Polyvinylchloride Pyrolysis Products, Fire Research Station, Fire Research Note No. 1048 (Febr. 1976).
185. Y. Henderson, H.W. Haggard: Noxious Gases and the Principles of Respiration influencing their Actions. Reinhold Publishing Corporation, New York 1943.
186. W. Machle, K.V. Kitzmiller, E.W. Scott, and J.F. Treon: The Effect of the Inhalation of Hydrogenchloride. J. Ind. Hyg. Toxicol. 1942 24 222.
187. K.J. Darmer, E.R. Kinkead, and L.C. Dipasquale: Acute Toxicity in Rats and Mice exposed to Hydrogen Chloride Gas and Aerosols. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1974, 35, 623.
188. K. Sumi, Y. Tsuchiya: Toxicity of Decomposition Products-Polyvinylchlorid and Wood, National Research Council, Canada Division of Building Research, Building Research Note No. 99 (1975).
189. G.W. Shorter, and J.H. McGuire: St. Lawrence Burns (Summary Report) DBR International Report No. 158 (NRC, Canada).
190. A. Hamilton, R.T. Johnstone: Ind. Toxicol. Oxford University Press, 1945.
191. M.M. Robison, P.E. Wagner, R.M. Fristrom, and A.G. Schulz: The Accumulation of Gases on an Upper Floor During Fire Buildup Fire Technology 1972, 4, S. 278-290.
192. P.H. Thomas: "Some Studies of Building Fires Using Models", International Symposium on the Use of Models in Fire Research, W.G. Berl, editor (National Academy of Sciences: Washington, D.C. 1961) pp. 150-180.
193. A. Tewarson: "Some Observations on Experimental Fires in Enclosures. Part 1: Cellulosic Materials", Factory Mutual Research Corporation July 1971.
194. J.H. Mc Guire: "Smoke Movement in Buildings", Fire Technology, Vol. 3. (August 1967), pp. 163-174.
195. G.W.V. Stark, W. Evans, P. Field: Measurements of the Flow of Combustion Gases from Ventilated Compartments", No. 722, Fire Research Station, Boreham Wood, August 1968.

196. K. Sumi, and W. Leir: "Lethal Effects of Mattres.Fires", DBR Research Paper No. 402, National Research Council of Canada, May 1969.
197. A.J. Pryor, C.H. Yuill: Mass Fire Life Hazard. SWRI Project 03-1726, Contract N 228 (62479) 68665. OCD Work Unit 2537A.
198. M.M. Birky, A.W. Coats, S.E. Alderson, J.E. Brown, and M. Paabo: Measurements and Observations of the Toxicological Hazard of Fire in a Metrorail Interior Mock-up., NBSIR 75-966 (Febr. 1976).
199. K.A. Small, E.P. Radford, J.M. Fragier, F.L. Rodkey, and H.A. Collision: A Rapid Method for Simultaneous Measurement of Carboxy and Methemoglobin in Blood, J. Appl. Physiol., Vol. 31, 154-160 (1971).
200. R.H. Moss, C.F. Jackson, and J. Seiberlich: Toxicity of Carbon Monoxide and Hydrogen Cyanide Mixtures, Arch. Industrial Hygiene Occup. Med., Vol. 4, 53-64 (1951).
201. R.D. Lynch: On the Non-Existence of Synergism Between Inhaled Hydrogen Cyanide and Carbon Monoxide, Fire Research Note No. 1035 (May 1975).
202. J.E. Treon, J.W. Cappel, F.P. Cleveland, E.E. Larson, R.W. Atchley, and R.T. Denham: The Toxicity of the Products Formed by the Thermal Decomposition of Certain Organic Substances, Industrial Hygiene, Quaterly, September, 1955 p. 187-195.

Bisher erschienene Forschungsberichte der BAM

- Nr. 1/September 1968
Forschung und Entwicklung in der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM)
Rechenschaftsbericht für den Bundesminister für Bildung und Wissenschaft
- Nr. 2/Juli 1970 (vergriffen)
Zum Problem des Feuchtigkeitsschutzes von Dehnungsmeßstreifen und Halbleitergebern
von Dr.-Ing. Götz Andreae
- Nr. 3/September 1970 (vergriffen)
Über das mechanische Verhalten von Aluminium-Stahl-Freileitungsseilen als Beispiel für Verbundbauteile
von Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 4/Dezember 1970 (vergriffen)
Formbeständigkeit von Holz gegenüber Feuchtigkeit — Grundlagen und Vergütungsverfahren
von Dr. rer. nat. Arno Burmester
- Nr. 5/März 1971
Die Bedeutung der Netzstellenart und der Netzwerkkettendichte für die Beschreibung der elastischen Eigenschaften und des Abbaus von elastomeren Netzwerken
von Dr. rer. nat. Norbert Steiner
- Nr. 6/April 1971
Zur Problematik der Prüfung und Beurteilung des Luftschallschutzes von Bauelementen bei unterschiedlichen Einbaubedingungen
von Prof. Dr.-Ing. Paul Schneider
- Nr. 7/Juli 1971
Chromatographie und chemische Konstitution — Untersuchungen über den Einfluß der Struktur organischer Verbindungen auf das Verhalten bei der Dünnenschicht-Chromatographie
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Petrowitz
- Nr. 8/November 1971
Zum Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Baustählen bei Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Helmut Veith
- Nr. 9/November 1971
Untersuchung über die sichernde Wirkung poröser Massen in Acetylenflaschen
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Möller
- Nr. 10/Januar 1972 (vergriffen)
Untersuchungen über die Korngrößenbestimmung mit Ultraschall zur Entwicklung einer für die Praxis geeigneten zerstörungsfreien Meßmethode
von Dr.-Ing. Dietmar Aurich und Prof. Dr. phil. Erich Martin
- Nr. 11/Februar 1972
Beitrag zur Kenntnis der Schnittriefenbildung und Schnittgütwerte beim Brennschneiden
von Dr.-Ing. Hans-Joachim Krause
- Nr. 12/Mai 1972
Über Veränderungen von Nylon-6-Fasern beim Texturieren
von Dir. u. Prof. Dr. rer. nat. Hubert Feuerberg
- Nr. 13/Juni 1972
Festkörpergleitreibung und Verschleiß von Eisen, Kobalt, Kupfer, Silber, Magnesium und Aluminium in einem Sauerstoff-Stickstoff-Gemisch zwischen 760 und $2 \cdot 10^{-7}$ Torr
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig (Berichter), Prof. Dr.-Ing. Kurt Kirschke, Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig und Dipl.-Phys. Harald Tischer
- Nr. 14/Juli 1972
Untersuchungen zur Amplitudenabhängigkeit der Ultraschalldämpfung in Metallen bei 20 kHz
von Eberhard Fischer
- Nr. 15/August 1972
Studie und Probleme der chemischen Edelmetall-Analyse
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Heinz Pohl
- Nr. 16/August 1972
Über Ausführung und Aussagefähigkeit des Normbrandversuches nach DIN 4102, Blatt 2, im Hinblick auf die Nachbildung natürlicher Schadensfeuer
von Dr.-Ing. Erwin Knublauch
- Nr. 17/August 1972
Aktivierungsanalyse mit schnellen Neutronen, Photonen und geladenen Teilchen
von Dr.-Ing. Peter Reimers
- Nr. 18/Januar 1973
Das Sprödbbruchverhalten des Baustahles R St 37-2 N in geschweißten Konstruktionen, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 19/Januar 1973
Die Bestimmung von Grenzflächentemperaturen bei tribologischen Vorgängen
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. K. Kaffanke und Dr.-Ing. H. Czichos
- Nr. 20/April 1973
Brandrisiko elektrischer Leitungen und Installationen in Wänden
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 21/Juli 1973
Die kontinuumsmechanische Erfassung des zeitlichen Ablaufs der elastisch-plastischen Dehnungen bei der Zerrüttung
Literaturrecherche von Dipl.-Phys. D. Klaffke und Dr.-Ing. W. Maennig
- Nr. 22/Juli 1973
Untersuchungen für ein Prüfverfahren zur Bemessung der Brandschutzbekleidung von Stahlstützen
von Dipl.-Ing. R. Rudolphi und Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 23/November 1973
Reichs- und preußische Landesanstalten in Berlin Ihre Entstehung und Entwicklung als außeruniversitäre Forschungsanstalten und Beratungsorgane der politischen Instanzen
von Prof. Dr. rer. nat. habil. Walter Ruske
- Nr. 24/November 1973
Das Brandverhalten von Holzstützen unter Druckbeanspruchung
von Dipl.-Ing. J. Stanke, Ing. grad. E. Klement und Dipl.-Ing. R. Rudolphi
- Nr. 25/Dezember 1973
Über das Brandgeschehen vor der Fassade eines brennenden Gebäudes unter besonderer Berücksichtigung der Feuerbeanspruchung von Außenstützen
von Dr.-Ing. E. Knublauch
- Nr. 26/August 1974
Der Elektronen-Linearbeschleuniger der BAM — Eigenschaften und erste Anwendungen —
von Dipl.-Ing. P. Jost, Dr.-Ing. P. Reimers und Dr.-Ing. P. Weise
- Nr. 27/August 1974
Untersuchungen zum Schallfeld von Winkelprüfköpfen für die Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Hermann Wüstenberg
- Nr. 28/August 1974
Zum Ablauf von Gasexplosionen in mit Rohrleitungen verbundenen Behältern
von Prof. Dr. rer. nat. Hans-Jürgen Heinrich
- Nr. 29/August 1974
Theorie der dissipativen Luftschalldämmung bei einem idealisotropen porösen Material mit starrem Skelett für senkrechten, schrägen und allseitigen Schalleinfall
von Prof. Dr.-Ing. P. Schneider
- Nr. 30/September 1974 (vergriffen)
The Application of Systems Thinking and Systems Analysis to Tribology
von Dr. Horst Czichos und Dr. Geert Salomon
- Nr. 31/August 1975
Untersuchungen zur Klärung des Verhaltens thermoplastischer Kunststoffe bei Wechseldehnungsbeanspruchung
von Dr.-Ing. Gerhard Fuhrmann
- Nr. 32/September 1975
Ein thermo-elektrisches Netzwerkverfahren zur Berechnung stationärer Temperatur- und Wärmestromverteilungen mit Anwendungsbeispielen
von Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi und Dr.-Ing. Bernhard Böttcher
- Nr. 33/November 1975
Die Bestimmung der Temperaturleitfähigkeit von Baustoffen mit Hilfe eines nichtstationären Meßverfahrens
von Dipl.-Ing. Armin Wagner, Dipl.-Phys. Gerhard Kieper und Dipl.-Ing. Reinald Rudolphi
- Nr. 34/Januar 1976 (vergriffen)
Untersuchungen zur Vergütung von Holzwerkstoffen
von Dipl.-Forsting. Dr. rer. sylv. Hans-Joachim Deppe
- Nr. 35/Januar 1976
Der Widerstand von Platten, die als Beplankungsmaterial leichter Wände verwendet werden, gegenüber dem Aufprall harter Körper — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dipl.-Ing. Ernst Limberger
- Nr. 36/Januar 1976 (vergriffen)
Wärme- und Feuchtigkeitsleitung in Beton unter Einwirkung eines Temperaturgefälles
von Dipl.-Ing. Jürgen Hundt

- Nr. 37/Februar 1976
Die stoßartige Beanspruchung leichter, nichttragender Bauteile durch einen mit der Schulter gegenprallenden Menschen — Vorschlag für ein Prüfverfahren —
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 38/Juni 1976
Verschleißuntersuchungen an gas-, bad- und ionitriertem Stahl 42 CrMo 4
von Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig
- Nr. 39/Juni 1976
Untersuchung der viskoelastischen Eigenschaften von Flüssigkeiten (mit nicht-Newtonschem Fließverhalten) insbesondere bei höherer Scherbeanspruchung
von Prof. Dr.-Ing. K. Kirschke und Dipl.-Phys. G. Kempf
- Nr. 40/Juni 1976
Zum Untergrundabzug bei energiedispersiven Spektren nach verschiedenen Verfahren
von Dr. rer. nat. H. Hantsche
- Nr. 41/Okttober 1976
Optische Eigenschaften cholesterinischer Flüssigkeiten
von Dr. rer. nat. Bernhard Böttcher
- Nr. 42/Okttober 1976
Ermittlung der Mindestzündenergie brennbarer Gase in Mischung mit Luft
von Dr.-Ing. Siegmund Dietlen
- Nr. 43/Okttober 1976
Das Sprödbruchverhalten geschweißter Bauteile aus Stahl mit zähsprödem Übergang im Bruchverhalten, dargestellt mit Hilfe der Methode des Temperaturvergleiches
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 44/November 1976
Berechnung von räumlichen, linear elastischen Systemen, die aus finiten Stab- und Balkenelementen zusammengesetzt sind, unter Verwendung des Programms „Stab-Werk“
von Dipl.-Ing. W. Matthees
- Nr. 45/Dezember 1976
Untersuchung des Elektrodenverhaltens im Vakuum aufgedampfter Metallschichten
von Dr.-Ing. W. Paatsch
- Nr. 46/Mai 1977 (vergriffen)
Versuchsergebnisse zur Festigkeit und Verformung von Beton bei mehraxialer Druckbeanspruchung
Results of Test Concerning Strength and Strain of Concrete Subjected to Multiaxial Compressive Stresses
von Dipl.-Ing. Gerald Schickert und Dipl.-Ing. Helmut Winkler
- Nr. 47/Juni 1977
Bautechnische Einflüsse auf die Tragfähigkeit von Kunststoffdübeln für Fassadenbekleidungen
von Dr.-Ing. Arno Plank
- Nr. 48/Okttober 1977
Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last, angewendet auf die Fundamente einer geplanten Schnellbahn
von Dr.-Ing. U. Holzöhner
- Nr. 49/Dezember 1977
Untersuchungen zur Anwendung von Mikrowellen in der zerstörungsfreien Prüfung
von Dr.-Ing. Günther Wittig
- Nr. 50/Juni 1978 (vergriffen)
Zur Meßtechnik für die Sicherheitsbeurteilung und -überwachung von Spannbeton-Reaktordruckbehältern
von Prof. Dipl.-Phys. Norbert Czaika, Dipl.-Phys. Norbert Mayer, Dipl.-Ing. Claus Amberg, Dipl.-Ing. Götz Magiera, Dr.-Ing. Götz Andreae und Dipl.-Ing. Winfried Markowski
- Nr. 51/Juni 1978
Auswirkung von chemischen und physikalisch-technologischen Einflußfaktoren auf das Beständigkeitsverhalten von Oberflächenbeschichtungen auf der Basis von Reaktionsbeschichtungsstoffen
von Dr. rer. nat. J. Sickfeld
- Nr. 52/August 1978
Zum Einfluß der Gleitgeschwindigkeit auf das tribologische Verhalten von Werkstoffen hoher Härte bei reiner Festkörperreibung
von Dr.-Ing. Aleksandar Tomov
- Nr. 53/Okttober 1978
Bemessung und Optimierung beheizbarer Straßen- und Brückenbeläge
von Rolf Günter Rohrmann und Reinald Rudolphi
- Nr. 54/Okttober 1978
Magnetisches Verhalten dünner Eisenschichten bei mechanischer Wechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Harro Sander
- Nr. 55/November 1978
Beobachtung und Orientierungsbestimmung der Oberflächenkristallite polykristalliner 99,999 %-Al-Proben bei Biegewechselbeanspruchung
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke
- Nr. 56/Januar 1979
Stabilität von Sandwichbauteilen
von Dipl.-Ing. W. Brünner und Prof. Dr.-Ing. C. Langlie
- Nr. 57/März 1979
Untersuchungen an Prüfmitteln für die Magnetspulverprüfung
Investigations on Inspection-Media for Magnetic-Particle-Testing
von Dipl.-Ing. Meinhard Stadthaus
- Nr. 58/März 1979
Ermittlung des Bauteilwiderstandes aus Versuchsergebnissen bei vereinbartem Sicherheitsniveau
von Dr.-Ing. Werner Struck
- Nr. 59/Juli 1979
Ermittlung der Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken mit der Methode der Finiten Elemente unter besonderer Berücksichtigung des Verbundes zwischen Beton und Stahl
von Dr.-Ing. Günther Plauk
- Nr. 60/August 1979
Untersuchungen zur Erfassung der Kaltformbarkeit von Feinblechen beim Strecken
von Dr.-Ing. H. Spreckelmeyer, Dr.-Ing. R. Helms und Dr.-Ing. J. Ziebs
- Nr. 61/Dezember 1979
Beschreibung von Problemen der höheren Farbmeterik mit Hilfe des Gegenfarbensystems
von Dr. Klaus Richter
- Nr. 62/Dezember 1979
Geomagnetobiologisch bedingter Zusammenhang zwischen der Fraßaktivität von Termiten und der Zahl der Sterbefälle
von Dir. u. Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Gerisch und Prof. Dr. habil. Dr. h. c. Günther Becker
- Nr. 63/Dezember 1979
Untersuchungen an Stopfbuchsen von Ventilen und Schiebern für Gase
von Dipl.-Ing. E. Behrend und Dipl.-Ing. J. Ludwig
- Nr. 64/Februar 1980
Ermittlung der Schwingungserregung beim Betrieb schienengebundener Fahrzeuge in Tunneln sowie Untersuchung des Einflusses einzelner Parameter auf die Ausbreitung von Erschütterungen im Tunnel und dessen Umgebung
von Dr.-Ing. Werner Rücker
- Nr. 65/Februar 1980
Untersuchungen über den Einfluß des Spannungszustandes auf bruchmechanische Kennwerte
von Dr.-Ing. Peter Schmidt, Dr.-Ing. Dietmar Aurich, Dr.-Ing. Rolf Helms, Dr.-Ing. Helmut Veith und Dr.-Ing. Josef Ziebs
- Nr. 66/Mai 1980
Auswirkung von Druckentlastungsvorgängen auf die Umgebung
von Dr. rer. nat. Martin Hattwig
- Nr. 67/Mai 1980
Beitrag zur dynamischen Analyse von vorgespannten und vorbelasteten Feder-Masse-Systemen mit veränderlicher Gliederung unter stoßartiger Beanspruchung
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees
- Nr. 68/Mai 1980
Oberflächenmeßverfahren unter besonderer Berücksichtigung der Stereomeßtechnik.
Entwicklung eines volleuzentrischen Präzisions-Goniometers
von Dr. rer. nat. Dieter Petersohn
- Nr. 69/Juni 1980
Untersuchungen zur Integrität des Liners von Reaktorsicherheitshüllen (Containments) in Stahlbeton- und Spannbetonbauweise
von Dr.-Ing. Frank Buchhardt und Dipl.-Ing. Peter Brandl
- Nr. 70/August 1980 (vergriffen)
Schwellenwerte beim Betondruckversuch
von Dr.-Ing. Gerald Schickert
- Nr. 71/August 1980
Untersuchungen über durch den Boden gekoppelte dynamische Wechselwirkungen benachbarter Kernkraftwerksbauten großer Masse unter seismischen Einwirkungen
von Dr.-Ing. Wolfgang Matthees und Dipl.-Ing. Götz Magiera
- Nr. 72/September 1980
Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen am Beispiel von Stahl- und Holzstützen
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 73/November 1980

Vergleichende Untersuchungen zum Tragverhalten von Klemmkupplungen für Stahlrohrgerüste nach bestehenden deutschen Prüfvorschriften und geplanten europäischen bzw. internationalen Prüfnormen
von Dipl.-Ing. Peter Wegener

Nr. 74/November 1980

ALGOL-Computerprogramm zur Berechnung zweidimensionaler instationärer Temperaturverteilungen mit Anwendungen aus dem Brand- und Wärmeschutz
von Dr.-Ing. Reinald Rudolphi und Dipl.-Inform. Renate Müller

Nr. 75/November 1980

Beitrag zur Kenntnis des zeitlichen und örtlichen Druckverlaufs bei der plötzlichen Entlastung unter Druck stehender Behälter und Behälterkombinationen
von Dir. u. Prof. Dr. Hans-Jürgen Heinrich

Nr. 76/November 1980

Deformationsverhalten von Rein- und Reinstaluminium sowie Cu 99,9 und St 37 bei Biegewechselbeanspruchung im Rasterelektronenmikroskop
von Dr.-Ing. Dieter Klaffke und Prof. Dr.-Ing. Wolfgang-Werner Maennig

Nr. 77/April 1981

Untersuchung des Verhaltens von Lagerzementen
von Dipl.-Ing. Michael Gierloff und Dr.-Ing. Matthias Maultzsch

Nr. 78/September 1981

Dynamische Wechselwirkung eines Schienen-Schwellensystems mit dem Untergrund
von Dr.-Ing. Werner Rucker

Nr. 79/Dezember 1981

Ein Beitrag zur Untersuchung der wasserstoffbeeinflussten Kaltrißneigung höherfester niedriglegierter Feinkornbaustähle mit dem Implantversuch
von Dr.-Ing. Volker Neumann

Nr. 80/Dezember 1981

Ursachen des Teileinsturzes der Kongreßhalle in Berlin-Tiergarten
von Dr.-Ing. Arno Plank, Dr.-Ing. Werner Struck und Dr.-Ing. Manfred Tzschätzsch

Nr. 81/Dezember 1981

Graphisch-rechnerisches Verfahren zum Erfassen der Zündhäufigkeit zündbarer Stoffe; Anwendung auf Datenmaterial aus dem Bereich der Statistik
von Dipl.-Ing. Jürgen Schmidt

Nr. 82/April 1982

Zur werkstoffmechanischen Beurteilung des Kerbschlagbiegeversuches
Assessment of the mechanical behaviour of materials in the notched bar impact test
von Rolf Helms, Hans-Joachim Kühn und Siegmund Ledworuski

Nr. 83/Juli 1982

Tribologisches Verhalten von thermoplastischen Kunststoffen — Kontaktdeformation, Reibung und Verschleiß, Oberflächenuntersuchungen —
von Prof. Dr.-Ing. Horst Czichos und Dr.-Ing. Paul Feinle

Nr. 84/Juli 1982

Übertragbarkeit der Ergebnisse von Brandprüfungen im Kleinprüfstand (Vergleichsversuche)
von Dipl.-Inform. Renate Müller und Dr.-Ing. Reinald Rudolphi

Nr. 85/ISBN 3-88314-231-X/Okttober 1982

Technische Materialforschung und -prüfung — Entwicklungstendenzen und Rahmenvorschläge für ein EG-Programm „Basic Technological Research“ — Materials Research and Testing — Development Trends and Outline Proposals for a Community Programme „Basic Technological Research“ —
von Prof. Dr. Horst Czichos

Nr. 86/ISBN 3-88314-232-8/November 1982

Zur quantitativen Kennzeichnung des Verwitterungsverhaltens von Naturwerksteinen anhand ihrer Gefügemerkmale
von Dr.-Ing. Konrad Niesel und Dr. rer. nat. Peter Schimmelwitz

Nr. 87/ISBN 3-88314-240-9/Dezember 1982

Einfluß baupraktischer Umgebungsbedingungen auf das Korrosionsverhalten von Spannstählen vor dem Injizieren
von Dr.-Ing. Bernd Isecke und Dr.-Ing. Wolfgang Stichel

Nr. 88/ISBN 3-88314-254-9/Februar 1983

Untersuchungen zur Ausbreitung von Longitudinalwellen an Oberflächen bei der Materialprüfung mit Ultraschall
von Dr.-Ing. Anton Erhard

Nr. 89/ISBN 3-88314-263-8/April 1983

Untersuchungen zur Zerfallsfähigkeit von Distickstoffoxid
von Dr. rer. nat. Dietrich Conrad und Dr.-Ing. Siegmund Dietlen

Nr. 90/ISBN 3-88314-264-6/April 1983

Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen

Konzeption für geregelte Versuche Versuchseinrichtung

Vorversuche an Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 91/ISBN 3-88314-265-4/April 1983

Dreidimensionale Analyse von unbewehrtem Beton mit nichtlinear-elastischem Materialgesetz
von Dr.-Ing. Michael Weber

Nr. 92/ISBN 3-88314-266-2/August 1983

Ausbreitung von Erschütterungen durch den Boden
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 93/ISBN 3-88314-283-2/August 1983

Unterdrückung stick-slip-induzierter Kurvengeräusche schienengebundener Fahrzeuge durch eine physikalisch-chemische Oberflächenbehandlung der Schienen
von Dr. rer. nat. Peter Studt

Nr. 94/ISBN 3-88314-284-0/August 1983

Untersuchungen der Störschwingungen beim Kerbschlagbiegeversuch und deren Abschwächungen
von Dr.-Ing. Xian-Quan Dong

Nr. 95/ISBN 3-88314-289-1/August 1983

Über die Fokussierung des Schallfeldes von Ultraschall-Prüfköpfen mit Fresnelschen Zonenplatten
von Dr.-Ing. Manfred Römer

Nr. 96/ISBN 3-88314-296-4/Okttober 1983

Verbundverhalten zwischen Beton und geripptem Betonstahl sowie sein Einfluß auf inelastische Verformungen biegebeanspruchter Stahlbetonbalken
von Dr.-Ing. Heinz Eifler

Nr. 97/ISBN 3-88314-297-2/November 1983

Typische Bruchflächenbildung thermoplastischer Kunststoffe nach wechselnder mechanischer Beanspruchung
von Dipl.-Ing. Gerhard Fuhrmann und Prof. Dr. rer. nat. Wolfram Schwarz

Nr. 98/ISBN 3-88314-312-X/Dezember 1983

Bestimmung des elastischen Verhaltens von Maschenwaren — Stretch- und Erholungsvermögen —
von Dr. rer. nat. Edmund Schnabel

Nr. 99/ISBN 3-88314-317-0/Dezember 1983

Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen
Versuche an Stahlbetonbalken mit Biegebewehrung aus Betonstahl BSt 420/500 RK und BSt 1080/1320
von Dr.-Ing. Klaus Brandes, Dipl.-Ing. Ernst Limberger und Dipl.-Ing. Jürgen Herter

Nr. 100/ISBN 3-88314-298-0/Januar 1984

Untersuchungen zur Prüfung von Beton auf Frostwiderstand
von Günter Klamrowski und Paul Neustupny

Nr. 101/ISBN 3-88314-327-8/Februar 1984

Röntgen- und Gammastrahlen Computer-Tomographie
von Dr.-Ing. Peter Reimers, Dr. rer. nat. Jürgen Goebbels, Dr.-Ing. Heinrich Heidt, Dr.-Ing. Hans-Peter Weise und Dipl.-Phys. Kay Wilding

Nr. 102/ISBN 3-88314-335-9/März 1984

Weiterentwicklung des hydraulischen Kompensationsverfahrens zur Druckspannungsmessung in Beton
von Dr.-Ing. Götz Magiera

Nr. 103/ISBN 3-88314-328-6/März 1984

Radiographie mit Elektronen aus Metallverstärkerfolien
von Dr.-Ing. Dierk Schnitger

Nr. 104/ISBN 3-88314-339-1/April 1984

Beeinflussung von Betoneigenschaften durch Zusatz von Kunststoffdispersionen
von Dr.-Ing. Michael Gierloff

Nr. 105/ISBN 3-88314-345-6/Juni 1984

Beitrag zum Bremsverhalten energieumwandelnder Aufsetzpuffer in Aufzugsanlagen
von Dr.-Ing. Bernd Schulz-Forberg

Nr. 106/ISBN 3-88314-360-X/Okttober 1984

Setzung von Fundamenten infolge dynamischer Last
von Dr.-Ing. Jan Lehnert

Nr. 107/ISBN 3-88314-361-8/Okttober 1984

Korrosion von Stahlradiatoren
von Dr.-Ing. Wolfgang Stichel und Jörg Ehreke

Nr. 108/ISBN 3-88314-363-4/Okttober 1984

Durch Bodenerschütterungen angeregte Gebäudeschwingungen — Ergebnisse von Modellrechnungen
von Dipl.-Ing. Lutz Auersch

Nr. 109/ISBN 3-88314-381-2/Februar 1985

Zur Wirkung der Schrumpfbegrenzung auf den Schweißzugspannungszustand und das Sprödbruchverhalten von unterpulvergeschweißten Blechen aus St E 460 N

von Dr.-Ing. Mohamed Omar

Nr. 110/ISBN 3-88314-382-0/Februar 1985

Wasserstoff als Energieträger

von Dr. Hermann Walde (Mitglied des Kuratoriums der BAM i. R.) und Dr. Bernhard Kropp

Nr. 111/ISBN 3-88314-383-9/Februar 1985

Über den Einfluß der Initiierung auf die detonative Umsetzung von Andex-Sprengstoffen unter Berücksichtigung sicherheitstechnischer Gesichtspunkte

von Dr.-Ing. Kurt Ziegler

Nr. 112/ISBN 3-88314-409-6/Juli 1985

Zeitstandverhalten und strukturelle Veränderungen von vielfach wiederverarbeiteten Polyethylenen

von Dr.-Ing. Wolfgang Lützwitz

Nr. 113/ISBN 3-88314-410-X/Juli 1985

Untersuchungen zum Frequenzeinfluß auf die Schwingungsrißkorrosion von Offshore-Konstruktionen

von Rolf Helms, Horst Henke, Gerhard Oelrich (BAM, Berlin) und Tetsuya Saito (NRIM, Japan)

Nr. 114/ISBN 3-88314-419-3/Juli 1985

Neue Verfahren für die Prüfung von Reaktorkomponenten mittels Röntgen- und Gammastrahlen

von Dipl.-Ing. Peter Rose, Dipl.-Ing. Peter Raabe, Dipl.-Ing. Werner Daum und Andreas Szameit

Nr. 115/ISBN 3-88314-420-7/Juli 1985

Farbempfindungsmerkmal Elementarblau und Buntheitsabstände als Funktion von Farbart und Leuchtdichte von In- und Umfeld

von Privatdozent Dr. Klaus Richter

Nr. 116/ISBN 3-88314-460-6/Okttober 1985

Theoretische Ermittlung des Wärmedurchgangskoeffizienten von Fensterkonstruktionen unter besonderer Berücksichtigung der Rahmenproblematik

von Dr. rer. nat. Franz-Josef Kasper, Dipl.-Inform. Renate Müller, Dr.-Ing. Reinald Rudolph und Dr.-Ing. Armin Wagner

Nr. 117/ISBN 3-88314-468-1/Okttober 1985

**Materials Technologies and Techno-Economic Development
A study for the German Foundation for International Development
(Deutsche Stiftung für Internationale Entwicklung)**

by Prof. Dr. H. Czichos in cooperation with Dr. G. Sievers,
Bundesministerium für Forschung und Technologie (BMFT), Bonn

Nr. 118/ISBN 3-88314-469-X/Okttober 1985

Brand- und Explosionsgefahren explosionsgefährlicher Stoffe bei Herstellung und Lagerung

Modellversuche mit pyrotechnischen Sätzen und Gegenständen

von Dr. rer. nat. Hartwig Treumann, Dipl.-Ing. Hilmar Andre, Dr. rer. nat. Eduard Blossfeld, Dr. rer. nat. Norbert Pfeil und Ing. grad. Matthias-Michael Zindler

Nr. 119/ISBN 3-88314-472-X/November 1985

Kinetische Grenztragfähigkeit von stoßartig belasteten Stahlbetonbauteilen

Versuche an Stahlbetonplatten, Teil I

Kinetic Load Bearing Capacity of Impulsively Loaded Reinforced Concrete Members

Tests on Reinforced Concrete Slabs, Part I

von Dipl.-Ing. Jürgen Herter, Dr.-Ing. Klaus Brandes und Dipl.-Ing. Ernst Limberger

Nr. 120/ISBN 3-88314-514-9/April 1986

Zerstörungsfreie Korngrößenbestimmung an austenitischen Feinblechen mit Hilfe der Ultraschallrückstreuung

von Dr.-Ing. Andreas Hecht

Nr. 121/ISBN 3-88 314-530-0/Juni 1986

Versagenskriterien von Stahlgleitpaarungen unter Mischreibungsbedingungen: Einflüsse von Stahlzusammensetzung und Wärmebehandlung

von Dr.-Ing. Paul Feinle und Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Habig

Nr. 122/ISBN 3-88 314-521-1/Juli 1986

Entsorgung kerntechnischer Anlagen

von J. Mischke

Sonderkolloquium der Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM) am 10. 12. 1985 mit Beiträgen von B. Schulz-Forberg, K. E. Wieser und B. Droste

Nr. 123/ISBN 3-88 314-531-9/Juli 1986

Physikalisch-chemische Analyse sowie toxische Beurteilung der beim thermischen Zerfall organisch-chemischer Baustoffe entstehenden Brandgase

von Dr. rer. nat. Detlef Rennoch

Nr. 124/ISBN 3-88 314-538-6/Juli 1986

Untersuchung des Impuls-Wirbelstromverfahrens in der zerstörungsfreien Materialprüfung

von Dr.-Ing. Hans-Martin Thomas

Nr. 125/ISBN 3-88 314-540-8/Juli 1986

Untersuchungen zur Wirksamkeit der Brandschutzisolierung von Flüssiggas-Lagertanks

von Dr.-Ing. Bernhard Droste und Dipl.-Ing. Ulrich Probst