

# Extrémně nebezpečné TDI a MDI

**Volanty, automobilové palubní desky, autosedačky, podrážky obuvi, pohovky, matrace, židle, nátěry, barvy nebo izolační pěny jsou v dnešní době nepostradatelné. Tyto běžné součásti našeho života jsou vyrobeny z reaktoplastů, které se jmenují polyurethany.**



**M**noho z nás však netuší, jak se vlastně polyurethany vyrábí. Jejich výrobu tvoří řada syntézních kroků zahrnujících složité chemicko-inženýrské operace spojené s přípravou surovin, řízením samotné reakce, vývojem vhodného katalyzátoru, čištěním a separací příslušného meziprojektu.

Pozastavíme se až u posledního kroku výroby polyurethanů. Jedná se obvykle o nukleofilní adici vícefunkčního alkoholu se sloučeninou obsahující vhodné funkční skupiny, což je nejčastěji 2,4- nebo 2,6-diisokyanatotoluen (TDI) nebo 4,4'-diisokyanatodifenylmetan (MDI). Na základě použitého isokyanátu se rozlišují vlastnosti výsledných polyurethanových pěn. Existuje široká škála pěn (od měkkých až po tvrdé). Tvrdé pěny se vyznačují tím, že se při jejich výrobě využívá MDI, měkké pěny se připravují z TDI.

## Pozor na reakci s vodou nebo s vlhkým vzduchem!

Konečný produkt se vyrábí technologií, při níž se tyto dvě komponenty za vysokého tlaku vstříkují do formy, kde se nechávají zpolymerovat. Při procesu polymerace se uvolňuje obrovské množství tepla, proto musí být forma chlazená. U menších výrobků se k chlazení používá vzduch, větší výrobky vyžadují jiná chladicí média. Vytvrzení trvá několik minut (podle velikosti výrobku). I zdánlivě jednoduchý úkon, jako nastříknutí směsi do formy, však s sebou přináší řadu komplikací. Směs se ve vstříkovací hlavě může nedostatečně promíchat a na povrchu výrobku se vytvoří viditelná plocha s odlišnými vlastnostmi. Uvnitř výrobku může vzniknout vzduchová bublina narušující stabilitu samotného výrobku nebo jeho části.

O historicky první polyurethan se zasloužil Otto Bayer v roce 1937 v německém Leverkusenu. Od té doby jsou vědci prováděny výzkumné práce zaměřené na zdokonalení výrobní technologie a vlastností výsledného produktu. První komerčně dostupný polyurethan (na bázi toluendiisokyanátu) byl uveden na trh až v roce 1954.

Z hlediska přepravy jsou TDI a MDI látky toxické, MDI je navíc hořlavý. Vzhledem k tomu, že se jedná o látky nebezpečné, musí přeprava po silnicích probíhat podle dohody ADR. Je nutné, aby všechny osoby podílející se na této přepravě byly řádně proškoleny. Klasifikace a přiřazení k obalovým skupinám vychází spíše ze známých účinků na člověka než ze striktního dodržení kritérií uvedených v dohodě ADR.

Vzhledem ke své nebezpečnosti existuje u přepravy TDI a MDI několik zvláštních ustanovení týkajících se

například provozních zastávek (nesmí být v blízkosti obydlených míst), dozoru nad vozidly, výstroje cisteren a podobně.

Kromě druhů nebezpečí, které jsou TDI a MDI přiřazeny dohodou ADR pro přepravu, existují další rizika, které ADR už nespecifikuje. Jedná se o nebezpečnou reakci s vodou, dokonce i se vzdušnou vlhkostí nebo kapalinou v očních bulvách. Lidé nosící kontaktní čočky s nimi z tohoto důvodu nesmí přijít do styku. Při jejich expozici dochází k podráždění očí, dýchacího systému i pokožky. Mohou se dostavit také nevratné alergické reakce či efekt podráždění, který se může projevovat ještě po 24 hodinách.

### Po úniku MDI bylo nutné vyměnit dva kilometry dálnice

Podívejme se nyní na některé havárie. Během převozu MDI v cisterně došlo k náhlému nečekanému prasknutí nádrže na levé straně vozidla a celý obsah cisterny unikl na dálnici. Okamžitě muselo dojít k zastavení provozu na dálnici, ale i přesto byla spousta okolních vozů nechtěně kontaminována. Povrch dálnice v délce dvou kilometrů musel být kompletně vyměněn. Proč k nehodě došlo? Řidič bohužel při čištění cisterny neoznámil plánovanou přepravu MDI. V cisterně zůstala zbytková voda, která způsobila reakci MDI při vzniku dimeru MDI za současného uvolňování oxidu uhličitého. Ten se z uzavřené cisterny nemohl dostat ven (cisterna nebyla vybavena pojist-

nými ventily) a narůstající tlak způsobil prasknutí spodní části cisterny.

Při vykládce velkého množství TDI na palubě lodi otevřel člen osádky ventily v opačném pořadí a TDI mu vystříkla do obličeje a horní části těla. Okamžitě přeběhl k dekontaminační sprše, která byla naštěstí vzdálena jen metr od něj. Díky rychlému smytí TDI z pokožky utrpěl pouze povrchové popáleniny. Důvodem této nehody bylo porušení manipulačního řádu a neinformovanost člena osádky, který v tu dobu na sobě neměl vhodné osobní ochranné prostředky, díky nimž by k popáleninám vůbec nedošlo.

### Statistiky říkají, že 90 procent nehod způsobí chybný člověk

Jiný příklad popisuje, jak je důležité dodržovat stálou teplotu během přepravy. Jeden konkrétní TDI se má přepravovat při teplotě 30 °C, což není snadné dodržet v zimních měsících. Náklad se tedy musí zahřívat v teplárnách, které se nacházejí na trase. Řidič přijel do teplárny o několik dní později, takže teplota TDI dosahovala pouze 16 °C. Obsluha použila na ohřátí páru o tlaku 7 bar, takže během tří hodin teplota vzrostla na 34 °C. V nádrži se však vytvořil vlivem zvýšené teploty přetlak. Bohužel zásepka potrubí byla uzavřena špatným směrem, čímž došlo k úniku látky z nádrže.

Jako další příklad mohu uvést nehodu, kdy došlo při nečekaném manévru k pádu IBC s TDI z vozidla. IBC praskl a obsah se vylil na silnici. Řidič se

zachoval nejhůř jak mohl. Z místa nehody ujel, protože neznal rizika těchto látek. Byl nedostatečně proškolen jak z hlediska bezpečnosti, tak z hlediska zajištění nákladu ve vozidle.

Právě z těchto důvodů je kladen velký důraz na proškolení osob a na prevenci při manipulaci s nebezpečnými látkami. Statistiky říkají, že jsou nehody téměř z devadesáti procent způsobeny lidským pochybením. Musím však uvést rovněž příklad kvalifikovaného zásahu řidiče, který byl náležitě proškolen a rizika chemikálií dobře znal. Při nakládce sudů do kontejneru na paletách došlo k proražení jednoho sudu vidlicí vysokozdvizného vozíku. Nikdo si toho nevšiml, protože sud zakrývaly další palety. Řidič po několika minutách jízdy ucítil charakteristický zápach TDI, proto se okamžitě vrátil do skladu, kde se uniklá látka absorbovala, neutralizovala a zamořený prostor kontejneru byl vyčištěn. Kdyby řidič tuto skutečnost zanedbal a pokračoval v jízdě, ohrozil by především sebe, protože by několik hodin vdechoval toxický TDI.

Na těchto případech je zřejmé, jak je důležité řidiče náležitě proškolení. Rozhodně nemůžete svěřit přepravu TDI a MDI člověku, který nezná rizika nebo je bere na lehkou váhu. ■

Jana Stoklásková,  
DEKRA Automobil  
Foto: Václav Podstawka

## ISOPA školí a upozorňuje na rizika

Každý, kdo přichází do styku s TDI nebo MDI, musí dodržovat speciální předpisy, aby ochránil především své zdraví a samozřejmě i zdraví ostatních osob. Z tohoto důvodu vznikl projekt ISOPA (European Isocyanate Polyol Producers Association) zaměřený především na přepravu těchto látek ve velkém objemu po silnicích. Snahou je, aby byly tyto přepravy bezpečné a aby řidiči byli obeznámeni se všemi možnými riziky a situacemi, které je mohou na cestách potkat. Členové ISOPA jsou především přední světoví výrobci polyurethanů - například společnosti **Bayer Ma-**

**terialScience, BASF, BorsodChem, Huntsman, Dow, Perstorp, Shell Chemicals** nebo **Repsol**.

Řidiči přepravující výše zmíněné izokyanáty jsou povinni absolvovat speciální školení zakončené testem s dvaceti otázkami. Pokud uchazeč uspěje, dostane osvědčení o školení řidiče pro TDI a MDI. První část školení představuje asociaci ISOPA, její hlavní členy a smysl existence tohoto školení. V další části jsou probírány hlavní fyzikální a chemické vlastnosti isokyanátů, rizika a chování v přítomnosti těchto látek. Velký důraz se přitom klade na to,

co mohou izokyanáty způsobit s lidským zdravím.

Následující část se věnuje prevenci. Posluchači se učí předcházet mimořádné situaci a řešit různé situace, pokud by k ní přece jen došlo. Opět se klade důraz na důslednou kontrolu vozidla a příslušenství před odjezdem a po příjezdu, kontrolu vybavení, činnosti během přepravy, na správnost dokladů a na metody nakládky a vykládky. V závěru se posluchači seznámí s některými nehodami a s jejich příčinami. Pro ilustraci jsou dále uvedeny reálné situace spojené s přepravou MDI a TDI. ■