

К.І. Флегматизування горючих газових середовищ. – К.: Пожінформтехніка, 2005. - 196 с.

18. Жартовський В.М., Цапко Ю.В., Гудович О.Д., Соколенко К.І. Дослідження токсичності продуктів горіння вогнезахищеної деревини // Коммунальное хозяйство городов: Научно-технический сборник. Вып.63 (Технические науки и архитектура). - К.: Техніка, 2005. - С. 320-326.

**Резюме**

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАЩИТЫ ОТ ОГНЯ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРОПИТАНЫХ АНТИПИРЕНАМИ

*Жартовский В.М., Цапко Ю.В., Жартовский С.В.*

В работе приведены результаты те-

оретических и экспериментальных исследований механизма огнезащиты целлюлозосодержащих материалов после пропитки их современными биозащитными средствами от огня.

**Summary**

RESEARCH OF THE MECHANISM FIRE PROTECTION OF THE CELLULOSE CONTENTING MATERIALS WHICH ARE IMPREGNATED BY FIRE RETARDANTS

*Zhartovsky V.M., Tsapko J.V., Zhartovsky S.V.*

Results of theoretical and experimental researches of the fire-protect mechanism of cellulose-contained stuffs after impregnation by modern protective agents are given.

УДК 613:541.183:536.46.514.6

**ГИГИЕНИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ ТОКСИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ПОВЕРХНОСТИ САЖИ И ДЫМА ПРИ ГОРЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Басалаева Л.В., Копа М.Р., Покора Л.И., Пресняк И.С.  
Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса*

*Впервые поступила в редакцию 10.08.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 7 от 18.11.2006 г.).*

**Актуальность темы.**

Оценка пожароопасности полимерных материалов – комплексная проблема. Она включает в себя вопросы горючести, воспламенения, распространения пламени по поверхности, тепловыделения и дымообразования, а также токсичности продуктов горения. Одними из ведущих факторов пожара, определяющими пожароопасность полимерных материалов, являются дымообразующая способность и токсичность продуктов горения. Дым является наиболее частой причиной гибели людей при пожарах, оказывает значительное влияние на безопасность работы пожарных и влияет на время ликвидации пожаров [1, 2, 3].

Дым – видимый продукт пожара, состоящий из частичек сажи, газообраз-

ных продуктов сгорания и капель жидкости. В процессе развития пожара количественное соотношение фаз и их качественный состав меняются в зависимости от соотношения кислород/горючее вещество и внешних условий (температуры, влажности, давления, скорости аэрации), что влияет на состав и свойства копоти, оседающей на конструкциях помещений, стенках экспериментальных камер при модельных испытаниях полимеров [4, 5]. Дым представляет собой дисперсную систему, состоящую из мельчайших твердых частиц, взвешенных в смеси продуктов сгорания с воздухом. Диаметр частиц дыма колеблется от 1 до 0,01 мкм. По данным [6] объем дыма, образующегося при горении 1 кг бумаги, составляет 4,21 м<sup>3</sup>, древесины – 4,40 м<sup>3</sup>, резины – 10,82 м<sup>3</sup>.

Исследованиям пыле-дымового аэрозоля, который установился к востоку от Всемирного Торгового Центра (ВТЦ) в нижнем Манхэттене после взрыва ВТЦ 11 сентября 2001 г., были подвергнуты три объемные пробы пыли и дыма, отобранные в защищенных от погодного воздействия местах [7]. Каждый образец независимо от размера частиц анализировали на органический и неорганический состав. В неорганическом анализе были определены металлы, радионуклиды, ион-содержащие компоненты, асбест и неорганические компоненты. В органическом анализе идентифицировали полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы, полихлорированные дибензофураны, пестициды, эфиры фталевых кислот, бромированные дифениловые эфиры и другие углеводороды. Эти три образца главным образом содержали конструкционные материалы, сажу, краски (свинец содержащие и не содержащие), частицы минеральной и стеклянной ваты.

В обзоре [8] сравнили и выявили различия в химии сигаретного дыма, дыма дерева и пластмасс. При сгорании всех органических веществ образуются свободные радикалы, но (за исключением дыма перфлуорополимеров) радикалы, детектируемые методом ЭСР (и таким образом, радикалы, которые достигают легких) отличаются от тех, которые непосредственно образуются при горении. Скорее они являются результатом химических реакций, которые встречаются в дыме.

Пожары сопровождаются значительным выделением сажистых частиц, которые обладают значительной эффективной поверхностью на единицу массы и спо-

собны адсорбировать продукты горения, в том числе, обладающие значительной токсичностью [9, 10]. По данным литературы [11] гомо- и сополимеры стирола, полимеры на основе поливинилхлорида, полиуретаны, резина при горении выделяют большое количество сажистого дыма. Биологическое действие частиц дыма и копоти зависит от химической природы и от дисперсности частиц [9, 12].

Как показали ранее проведенные авторами исследования, [13, 14] число компонентов газопароаэрозольной смеси при горении основных видов полимерных материалов измеряется десятками наименований, среди которых присутствуют химические вещества I и II классов опасности (табл.1).

Таблица 1.

Основные токсичные компоненты горения полимерных материалов

Полиуретан	Полистирол	Поливинилхлорид	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76
<b>Водород цианистый</b>	Водород цианистый	Водород цианистый	<b>1</b>
Толуилендиизоцианат		Винилхлорид	
Акрилонитрил		Фосген	<b>2</b>
Бензол	Бензол	Бензол	
Формальдегид	Формальдегид	Формальдегид	
		Дихлорэтан <b>Водород хлористый</b> Четыреххлористый углерод	
Толуол	<b>Стирол</b>	Ароматические углеводороды	<b>3</b>
Ксилол	Метилстирол		
Оксиды азота	Толуол		
	Ксилол Оксиды азота Бутанол	Хлорбензол	
Оксид углерода	Оксид углерода	Оксид углерода	<b>4</b>
Диоксид углерода	Диоксид углерода	Диоксид углерода	
Этилбензол	Этилбензол	Метилхлорид	
Аммиак			

В таблице жирным шрифтом выделены компоненты, относимые к лимитирующим по токсиколого-гигиеническим критериям, прежде всего, по их общетоксическим свойствам. Если речь идет об экотоксикологических показателях, которые следует учитывать, в частности, при оценке токсичности продуктов горения промышленных и бытовых отходов, то необ-

ходимо учитывать и вероятные отдаленные последствия, в том числе канцерогенные свойства выделяемых химических соединений (бензол, формальдегид, диоксины, полихлорированные бифенилы и др.).

Все это делает актуальным определение качественного и количественного состава таких соединений для решения круга эколого-гигиенических задач. В этом плане необходимо учитывать тот факт, что происходящие при повышении температуры среды явления укладываются в три основных взаимосвязанных между собой процесса: пиролиз, термоокислительная деструкция и пламенное горение [15, 16].

Таким образом, в условиях горения образуется дымо-аэрозольная фаза, содержащая как в своем составе, так и в адсорбированном виде токсические вещества, которые могут быть дополнительным источником опасности.

Поэтому **целью** настоящего исследования явилось изучение состава адсорбированных частицами дыма и копоти токсических веществ, образуемых при горении полимерных материалов, на примере широко применяемых классов полимеров – полистирола, поливинилхлорида, полиуретана и резины. Это позволило уточнить качественные и количественные характеристики токсических веществ при различных режимах горения.

Поскольку до настоящего времени практически отсутствуют данные о процессе адсорбции органических веществ частицами копоти и дыма и составе адсорбированных соединений разной природы в условиях термоокислительной деструкции большинства соединений, то эту зависимость устанавливали эмпирическим путем.

### Материалы и методы

Горение материалов осуществляли с использованием трубчатой печи [17] при температурах 400 °С и 750 °С. Продукты

горения пропускали через стеклянные трубки, заполненные слоями стекловаты и высушенной гигроскопической ваты. Массу адсорбированных продуктов определяли весовым методом, а затем экстрагировали различными по полярности органическими растворителями (пентан, диметилформамид). Органические вещества в экстрактах определяли хроматографическим методом на хроматографах «Кристаллюкс-2000» и «Кристаллюкс-4000». Разделение продуктов экстракции проводили с использованием хроматографических колонок: 2 м x 3 мм с 15% трикрезилфосфата на хроматоне N-AW-DMCS (0,316 – 0,4 мм) в режиме программирования температуры (50°С в течение 4 мин., затем подъем температуры до 95° С со скоростью 5° в минуту), газ-носитель – азот (25 л/мин.) и колонки 2 м x 3 мм с неподвижной фазой 5 % SE-30 на хроматоне N-AW в стационарном температурном режиме при температуре колонки 120° С, газ-носитель – азот (30 л/мин.). Кроме того некоторые химические соединения определяли методом фотометрии

### Результаты исследования

Определение массы дыма и копоти показало, что при повышении температуры от 400 °С (температура тления) до 750 °С (температура пламенного горения) масса улавливаемого в стеклянной трубке остатка снижается (табл. 2). Эта зако-

Таблица 2.

Показатели потери массы и массы дымо-аэрозольной фазы при горении

Полимерный материал	T, °C	Масса навески, г	Потеря массы, %	Масса дымо-аэрозольной фазы, г
Полистирол	400	1,0050	36,4	0,239
	750	1,0006	76,2	0,149
Пенополиуретан	400	1,0011	64,5	0,160
	750	1,0022	85,7	0,082
Поливинилхлорид	400	1,0021	62,4	0,153
	750	0,9987	78,5	0,092
Каучук акрилонитрильный	400	1,0032	65,1	0,302
	750	0,9991	89,2	0,170

номерность характерна для значений массы экстрагируемых химических веществ и обратно пропорциональна значению потери массы.

Основная часть анализов по идентификации экстрагированных органических веществ проводилась методом газовой

хроматографии (ГХ) (табл. 3).

Как видно из данных таблицы 3, общее количество летучих экстрагируемых веществ для всех видов полимеров при

температуре беспламенного горения превышает таковые для пламенного горения. Так, общая площадь пиков для полистирола составляет 20820 мв·мин при 400 °С и

Таблица 3.

Состав экстрактов из образцов смолистого остатка, конденсата, сажи (ГХ)

Характеристика пиков, компоненты	Т, °С	Полистирол	Поливинилхлорид	Пенополиуретан	Каучук
Общее количество пиков	400	35	27	26	31
	750	26	24	21	28
Из них идентифицировано	400	16	15	16	17
	750	13	15	14	12
Общая площадь пиков, мв·мин	400	20820,2	21047,4	2472,9	7695
	750	5579,9	4910,1	1190,8	3164,2
Бензол, %	400	0,016	0,39	1,13	38,9
	750	0,93	1,42	1,18	41,4
Толуол, %	400	0,92	1,52	8,56	14,3
	750	2,46	4,61	3,49	16,7
Ксилолы, %	400	0,54	1,8	34,28	5,28
	750	7,3	10,37	8,59	7,92
α-метилстирол, %	400	0,028	–	–	–
	750	2,51	–	–	–
Стирол, %	400	85,1	–	0,098	12,8
	750	72,6	–	0,19	17,3
Псевдокумол, %	400	2,83	2,39	7,61	0,04
	750	3,58	3,91	9,03	0,59
Мезитилен, %	400	8,25	–	–	2,08
	750	7,1	–	–	2,86
Ацетон, %	400	0,073	1,54	11,44	0,72
	750	0,17	4,07	15,73	1,18
Метилэтилкетон, %	400	–	–	2,35	–
	750	–	–	3,46	–
Пропанол, %	400	0,011	0,18	1,23	–
	750	0,046	–	2,078	–
Бутанол, %	400	0,009	–	0,49	0,45
	750	0,048	–	1,11	–
Циклогексанон, %	400	–	1,49	–	–
	750	–	–	–	–
Гексан, %	400	0,015	62,3	3,48	5,42
	750	–	49,6	31,8	6,75
Гептан, %	400	0,008	1,05	2,55	0,72
	750	–	0,85	2,46	1,58
Этилацетат, %	400	0,009	–	0,09	–
	750	–	–	–	–
Бутилацетат, %	400	0,003	0,062	–	–
	750	–	0,23	–	–
Винилхлорид, %	400	–	7,95	–	–
	750	–	5,79	–	–
Четыреххлористый углерод, %	400	–	1,07	–	–
	750	–	2,41	–	–
Хлороформ, %	400	–	0,07	–	–
	750	–	–	–	–
Дихлорэтан, %	400	–	0,059	0,37	–
	750	–	0,145	–	–
Тетрахлорэтилен, %	400	–	0,33	–	–
	750	–	0,129	–	–
Хлорбензол, %	400	–	5,01	–	–
	750	–	3,35	–	–
Акрилонитрил, %	400	–	–	5,78	0,012
	750	–	–	3,63	0,34
Нафталин, %	400	0,73	2,26	4,14	–
	750	0,68	0,17	7,44	–

5579 мв·мин для 750 °С. Основными продуктами экстракции исследуемых материалов являются алифатические и ароматические углеводороды. Кроме того образуются продукты, характерные как для матриц полимеров [10], так и для пластификаторов. Различия в количествах углеводородной фракции свидетельствуют как о различных видах применяемых пластификаторов, так и о стереорегулярности образующегося полимера. Наибольшее количество пиков при 400 °С отмечено при исследовании полистирола (35), из них идентифицировано 16 пиков.

Кроме того, часть химических веществ была идентифицирована методом фотоколориметрии (ФМ) (табл. 4).

Как видно из данных таблицы 4, общее количество экстрагируемых веществ, определяемых методом ФМ, для всех видов полимеров, в основном, подчиняются закономерностям, характерным для метода ГХ.

#### Выводы

Полученные данные подтверждают высокую информационную ценность исследований адсорбции токсических веществ частицами дыма и копоти в анализе и прогнозировании токсичности продуктов горения полимеров в реальных условиях пожара. Метод экстракции позволяет глубже проникнуть в химизм происходящих реакций, получить более полное представление о составе адсорбированных токсических соединений, которые вносят определенный вклад в суммарную токсичность продуктов горения полимерных материалов.

#### Литература

1. Точилкин Ю.В., Рябиков А.И., Смелков Г.И., Косарев Г.И. Проблемы снижения дымообразования и риска гибели людей при горении кабельных линий. / Материалы 18-ой научно-практической конференции, -Москва, 2003.-ч.1.- С. 159-160.
2. Денисюк О.Б., Даценко И.И., Толмачова Е.И. Техногенная опасность продуктов термодеструкции и горения синтетических полимерных материалов / Гигиена населенных мест.-Киев, 2001.-Вып. 38.-Том 1.- С. 377-379.
3. Пивоваров В.В., Былинкин В.А. Разработка норм пожарной безопасности по проектированию установок пожаротушения и сигнализации // Крупные пожары: предупреждение и тушение: Материалы XVI науч.- практ. конф., М.: ВНИИПО, 2001. – Ч. 2.- С. 3-6.
4. Берлин А.А. Горение полимеров и полимерные материалы пониженной горючести // Статьи Соросовского Образовательного журнала в текстовом формате. М.: Химия, 1996.– 8 с.
5. Шафран Л.М., Тимошина Д.П., Харченко І.О., Леонова Д.І. Токсичність продуктів горіння як основний чинник небезпеки для людини під час пожеж та інших надзвичайних ситуацій // Ж. Безпека життєдіяльності, 2005. - № 6. - С. 21-26.
6. Демидов П.Г., Шандыба В.А., Щеглов П.П. Горение и свойства горючих веществ. М.:Химия, 1981.- С. 23-24.
7. Liou PJ, Weisel CP, Millette JR, Eisenreich S, Vallero D, Offenbergl J, Buckley B,

Таблица 4

Состав экстрактов из образцов смолистого остатка, конденсата, сажи

Полимерный материал	Т, °С	Масса экстрагируемых компонентов, мг/г навески					
		HCl	HCN	Формальдегид	Фенол	Толуилендиизоцианат	Азота оксиды
Полистирол	400	–	0,008	–	–	–	–
	750	–	0,006	–	–	–	–
Поливинилхлорид	400	0,051	–	–	–	–	–
	750	0,032	–	–	–	–	–
Пенополиуретан	400	–	0,021	0,004	–	0,011	0,009
	750	–	0,033	0,0015	–	0,006	0,005
Резина	400	–	0,007	0,008	0,007	–	–
	750	–	0,005	0,001	0,004	–	0,004

- Turpin B, Zhong M, Cohen MD, Prophete C, Yang I, Stiles R, Chee G, Johnson W, Porcja R, Alimokhtari S, Hale RC, Weschler C, Chen LC. Characterization of the dust/smoke aerosol that settled east of the World Trade Center (WTC) in lower Manhattan after the collapse of the WTC 11 September 2001. // *Environ Health Perspect.*, 2002 Jul. -110(7). – P. 703-714.
8. Pryor W.A. Biological effects of cigarette smoke, wood smoke, and the smoke from plastics: the use of electron spin resonance // *Free Radic Biol Med.*, 1992 Dec.- 13(6). – P. 659-676.
  9. Сядук В.Л., Хасанов И Р., Дуганов В.А. Экологическая опасность продуктов горения нефти и нефтепродуктов // *Материалы 18-ой научно-практической конференции, М., 2003.-ч.1.-С. 127-128.*
  10. Иличкин В.С., Фукалова А.А. Токсичность продуктов горения полимерных материалов // *Обзорная информация.* – М.: ГИЦ, 1987. – 68 с.
  11. Асеева. Р.М., Заиков Г.Е. Горение полимерных материалов. М.: Наука, 1981.-280 с.
  12. Anderson HR, Bremner SA, Atkinson RW, Harrison RM, Walters S Particulate matter and daily mortality and hospital admissions in the west midlands conurbation of the United Kingdom: associations with fine and coarse particles, black smoke and sulphate. // *Occup Environ Med.* 2001 Aug. -58(8). – P. 504-510.
  13. Басалаева Л.В., Копа М.Р., Леонова Д.И., Шафран Л.М. Применение метода пиролитической газовой хроматографии для эколого-гигиенических исследований полимерных материалов на основе поливинилхлорида // *Гигиена населенных мест.* –Киев,- 2005. – Вып. 4.- С. 201-206
  14. Харченко И.А., Тимошина Д.П., Леонова Д.И., Селиваненко Н.Г., Лобуренко А.П. Проблема токсичности продуктов горения полимеров в обеспечении безопасности людей при пожарах. // *Ж. Довкілля і здоров'я, 2005. - № 2. – С. 6-12.*
  15. Кромптон Т. Анализ пластиков: Пер. с англ.-М.: Мир, 1988.-679 с.
  16. Алексеева К.В. Пиролитическая газовая хроматография. М.: Химия, 1985.-256 с.
  17. Методические указания по гигиенической оценке синтетических неметаллических материалов, предназначенных в судостроении и судоремонте, Николаев, 1994. МЛТИ № 410-2900-94, – 79 с.

### Резюме

#### ГІГІЄНИЧНЕ ЗНАЧЕННЯ АДСОРБЦІЇ ТОКСИЧНИХ РЕЧОВИН НА ПОВЕРХНІ САЖІ І ДИМУ ПРИ ГОРІННІ ПОЛІМЕРНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Басалаева Л.В., Копа М.Р., Покора Л.И., Пресняк И.С.*

Одержані дані підтверджують високу інформаційну цінність дослідження адсорбції токсичних речовин частинками диму і кіптяви в аналізі і прогнозуванні токсичності продуктів горіння полімерів в реальних умовах пожежі. Метод екстракції дозволяє глибше проникнути в хімізм реакцій, що відбуваються, одержати більш повне уявлення про склад адсорбованих токсичних сполук, які вносять певний внесок в сумарну токсичність продуктів горіння полімерних матеріалів.

### Summary

#### HYGIENIC VALUE OF TOXIC SUBSTANCES ADSORPTION ON THE SURFACE OF SOOT AND THE SMOKE AT THE POLYMERIC MATERIALS COMBUSTION

*Basalaeva L.V., Kopa M.R., Pokora L.I., Presniak I.S.*

The data confirming high information value of research of toxic substances adsorption by particles of a smoke and a soot in the analysis and forecasting of toxicity of combustion polymer products in real conditions of fire are received. The extinction proof method allows to penetrate more deeply in the chemically occurring reactions, to receive more full representation about structure of adsorbed toxic compounds which bring the certain contribution to total toxicity of combustion products of burning polymeric materials.