

### Резюме

#### ПРОФИЛАКТИКА ГОСТРИХ ІНТОКСИКАЦІЙ ТА ПРИНЦИПИ РЕАБІЛІТАЦІЇ ГІРНИКІВ, ЩО ПОСТРАЖДАЛИ ВНАСЛІДОК АВАРІЙ НА ШАХТАХ

*Мухін В.В., Мирна О.В., Ладарія О.Г.,  
Путіліна О.М.*

Згідно проведеного багаторічного дослідження встановлені закономірності та фактори ризику виникнення віддалених наслідків гострих промислових інтоксикацій у гірників, постраждалих внаслідок техногенних аварій на шахтах. Віддалені наслідки інтоксикацій розвиваються у 25-28 % постраждалих в аваріях. Відновлення професійної працездатності та здоров'я можливо у гірників з інтоксикаціями легкого та середнього ступеня, які складають 89 % від постраждалих, що залишились живими. Запропоновано комплекс заходів щодо профілактики та реабілітації постраждалих. Доведено доцільність токсико-гігієнічного дослідження продуктів

термодеструкції матеріалів, що застосовуються у вугільних шахтах для підвищення безпеки праці гірників.

### Summary

#### PREVENTIVE OF ACUTE INTOXICATION AND PRINCIPLES OF REHABILITATION OF THE COALMINERS, INJURED AS A RESULT OF ACCIDENTS AT COAL MINES

*Muhin V.V., Myrnaya E.V., Ladariya E.G.,  
Putylyna O.N.*

According to long-term observation there were regularities and risk factors of development of delayed consequences of acute intoxication of coalminers, which were injured as a result of men-coasted accidents. 25-28 % coalminers had got delayed consequences of acute intoxication. The authors propose the complex of rehabilitation of health capacity for professional work. Expediency of toxic-hygienic expediency of products of the thermal destruction of materials using in coal mines was demonstrated.

УДК 662.613.615.009

## ИДЕНТИФИКАЦИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Леонова Д.И., Копа М.Р., Селиваненко Н.Г.*  
Украинский НИИ медицины транспорта, г. Одесса

*Впервые поступила в редакцию 15.04.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 7 от 18.11.2006 г.).*

### Актуальность темы

В последние годы во всем мире непрерывно повышается интерес к проблеме токсичности летучих продуктов горения синтетических материалов. Это можно объяснить, прежде всего, широким применением полимеров во всех отраслях народного хозяйства (в строительстве, на транспорте, в быту для изготовления мебели, одежды, обуви, декоративных и отделочных тканей, игрушек, предметов обихода и т.д.).

По данным литературы [1,2] до 20% всех пожаров обусловлены электротехнической продукцией, а среди них более 60% - кабельными изделиями. В сценарии развития пожаров ведущее место занимают горючие неметаллические ком-

поненты электротехнической продукции, из которой изготавливаются электроизоляция, оболочки кабелей, подушки, наполнители, лакокрасочные покрытия и др. элементы. При этом одним из наиболее используемых в этой отрасли материалов является поливинилхлорид (ПВХ) [3].

Поливинилхлорид представляет собой твердый продукт белого цвета, теоретическое содержание хлора [4] – 56,8%, практическое всегда несколько меньше. Это термопластичный полимер преимущественно линейного строения. Элементарные звенья в цепях полимера расположены в основном в положении 1,2. Степень упорядоченности макромолекул ПВХ зависит от температуры по-

лимеризации, а также от молекулярной массы. Максимально возможная упорядоченность реализуется при температурах полимеризации выше 55 °С или в случае отжига при температурах выше 70–80 °С. Так как ПВХ крайне нестабилен при энергетических воздействиях, без введения добавок его не используют. ПВХ-композиции представляют собой многокомпонентные системы, состоящие из полимерной основы, различных видов стабилизаторов, наполнителей, пигментов, модификаторов ударной прочности и технологических добавок [5]. Для этих целей используется в основном пластифицированный ПВХ, хотя известно [6], что полимерные добавки существенно влияют на его свойства. Пластификатор (обычно дибутил- и диоктилфталат) существенно влияет не только на значение разрушающего напряжения, но и происходит рост диффузии пластификатора из системы в окружающую среду [7]. В зависимости от количества введенного пластификатора и характера переработки из ПВХ получают электроизоляционные материалы: винилпласты, пластикаты, пенопласты, а также лаки [8].

При эксплуатации в обычных условиях наблюдаются процессы старения полимера, изменяются многие свойства материала – механические (разрушающее напряжение при растяжении, относительное удлинение при разрыве, удельная ударная вязкость, модуль упругости), диэлектрические, окраска (полимер желтеет или окрашивается в др. цвета), состояние поверхности (образуются трещины, появляются липкость, налет), состояние материала в целом (появление хрупкости, отвердевание или размягчение). Также изменяются прозрачность, растворимость, запах [9-11].

При высокотемпературном воздей-

ствии на материалы из ПВХ, кроме механических нарушений, происходят изменения физико-химических свойств, а также проходят химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, химические реакции превращения и окисления газообразных продуктов, наряду с физическими процессами интенсивных тепло- и массопередачи [12].

Множественный характер протекающих при деструкции ПВХ химических реакций, трудности по определению всех мигрирующих в воздушную среду химических соединений вызывает необходимость комплексного подхода к оценке качественного состава и уровня газовой выделений. Это требует поиска дополнительных возможностей химической идентификации токсичных продуктов горения применительно к задачам проведения такого рода испытаний.

Учитывая вышеизложенное, **целью настоящего исследования** явилось совершенствование методических подходов к определению состава продуктов горения ПВХ при проведении маломасштабного лабораторного эксперимента по оценке токсичности продуктов горения полимерных материалов.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объектов исследования были выбраны электротехнические материалы различных фирм и стран производителей.

Так как разные электротехнические

Таблица 1.

Перечень исследованных материалов

№/№ п/п	Наименование исследуемых материалов	Нормативный документ (ГОСТ, ТУ, ДСТУ)	Страна – производитель
1	Провод NO7	IEC60502, ISO9001	Италия
2	Кабель FG70R	IEC332.3/A, IEC60502, ISO9001	Италия
3	Пластикат марки НГП 40–32	ТУ У 24.1–30989828–003–2001	Украина
4	Пластиковые кабельные каналы из ПВХ «DLP»	–	Франция
5	Пластикат марки ППИ 30–30	ТУ У 24.1–30989828–003–2001	Украина

изделия существенно отличаются между собой как инициаторы пожара, выбор достаточно широкого круга материалов, входящих в состав полимерной оболочки кабельной продукции, является наиболее показательным и позволяет в достаточной мере охарактеризовать данную группу материалов в целом. Выборка из 5 материалов представлена в табл. 1.

Определение компонентов продуктов горения является довольно сложной задачей. Это объясняется тем, что ряд соединений, такие как, хлористый водород, цианистый водород, оксиды азота, могут поглощаться конденсированными парами воды, адсорбироваться на твердых частичках дыма. Анализ также затрудняется постоянным (на протяжении всего периода горения) протеканием химических реакций (окисление, деструкция, образование вторичных и третичных веществ и т.п.). В связи с этим при определении выделяемых компонентов в воздухе необходимо учитывать тот факт, что не все компоненты, которые выделяются при горении материала, идентифицируются каким-либо одним химико-аналитическим методом. Поэтому для получения наиболее полной картины по химическому составу продуктов горения необходимо использовать несколько различных аналитических методов.

Исследования по комплексной токсиколого-гигиенической оценке продуктов термоокислительной деструкции проводили на экспериментальной установке, соответствующей требованиям ГОСТ 12.1.044-89 [13] и стандарту ИСО 13344 [14]. При этом в ее конструкцию были внесены изменения, позволяющие: варьировать параметры воздухообмена, моделировать характер термической обработки полимера, изменять сценарий деструкции образца.

Испытания по определению состава

продуктов горения ПВХ материалов, выявление возможной взаимосвязи между рецептурой материалов и их потенциальной токсичностью проводили в соответствии с положениями ГОСТ 12.1.044-89 [13]. Эксперименты проводились на белых беспородных мышах массой  $20 \pm 2$  г. Исследуемые образцы размером 40 x 40 мм отбирали таким образом из массы материала, чтобы они удовлетворительно отражали его свойства. Образцы хранили при комнатной

Таблица 2.

Химико-аналитические методы и основные определяемые компоненты

Метод определения	Определяемые компоненты
Газовая хроматография	Углеводороды C <sub>1</sub> -C <sub>10</sub> алифатические, ароматические, хлорированные, хлорорганические соединения, спирты, кетоны
Фотоколориметрия	Хлористый, цианистый водород, формальдегид, фенол, ацетальдегид, уксусная кислота, оксиды азота и т.д.
Экспресс-метод, газоанализатор «Мультиварн» фирмы «Дрёгер» (Германия)	Оксид углерода (II), оксид углерода (IV), кислород

температуре, вводили на керамической подложке корнцангом в заранее нагретую до 400 °С печь (блок сжигания установки).

Методы, использованные в работе, и основные определявшиеся химические вещества, представлены в табл. 2.

Отбор проб для газохроматографического метода осуществлялся при помощи стеклянных шприцов через предусмотренные штуцеры с резиновой заглушкой. Разделение летучих продуктов термоокислительной деструкции проводили газохроматографическим методом на хроматографе «Кристаллюкс – 4000».

При отборе проб для фотоколориметрического исследования к отводящим штуцерам, предусмотренным конструкцией установки, при помощи силиконовых шлангов подсоединялись поглотительные приборы с соответствующими растворами. Пропускание воздуха через поглотитель осуществлялось с помощью перистальтического насоса. Отобранные пробы исследовали на фотоэлектроколориметре КФК-2МП согласно соответствующим методикам.

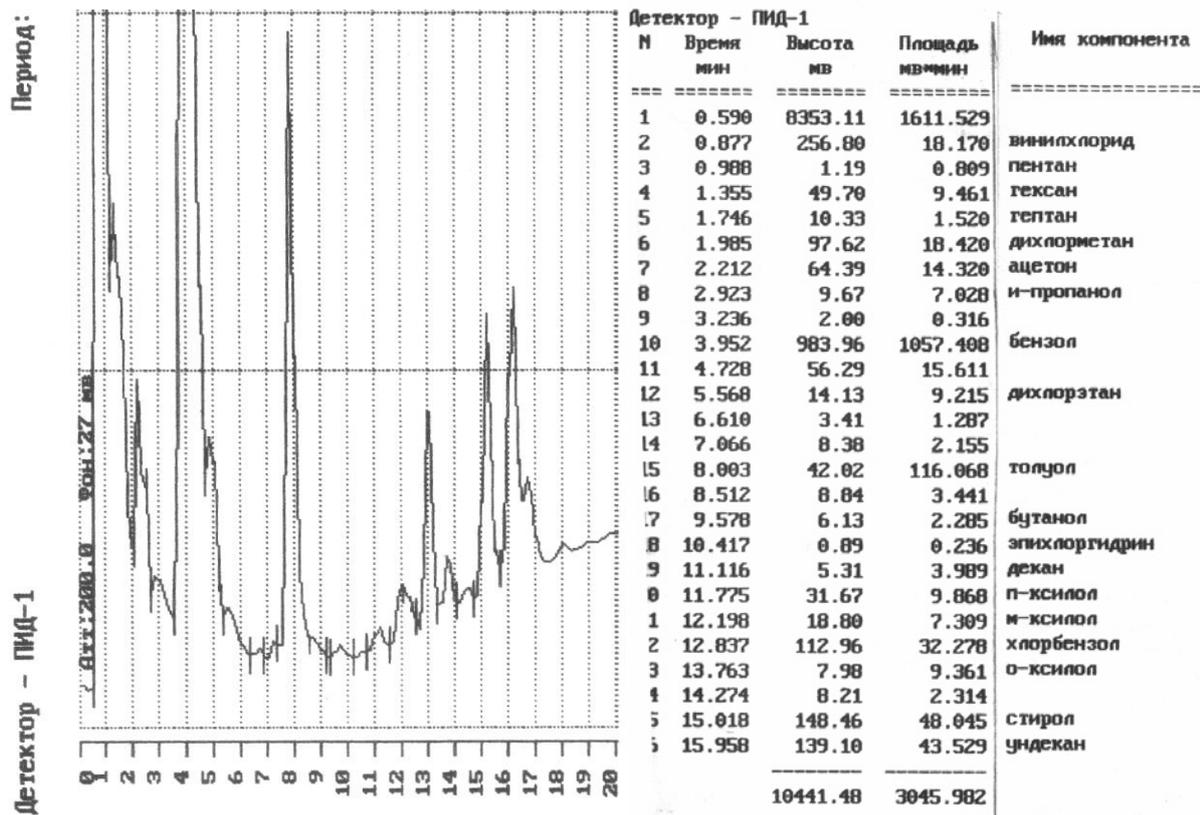


Рис. 1. Хроматограмма продуктов горения провода NO7 (Италия)

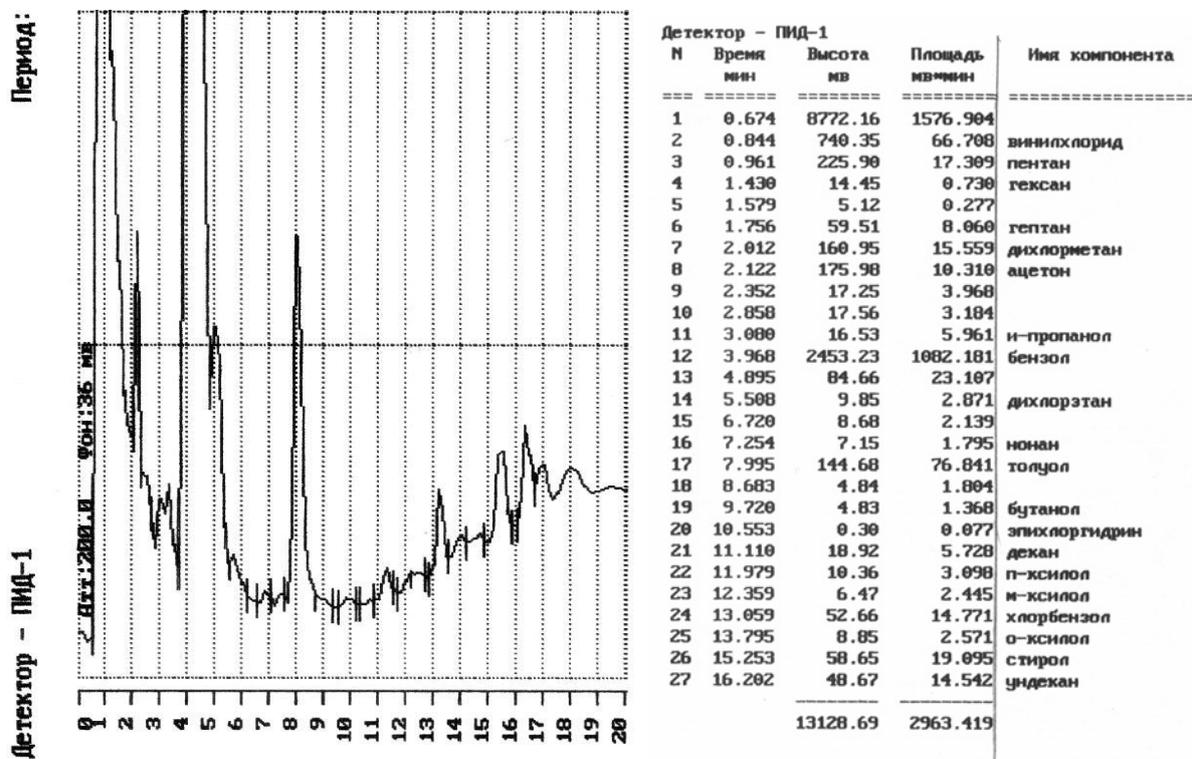


Рис. 2. Хроматограмма продуктов горения кабеля FG70R (Италия)

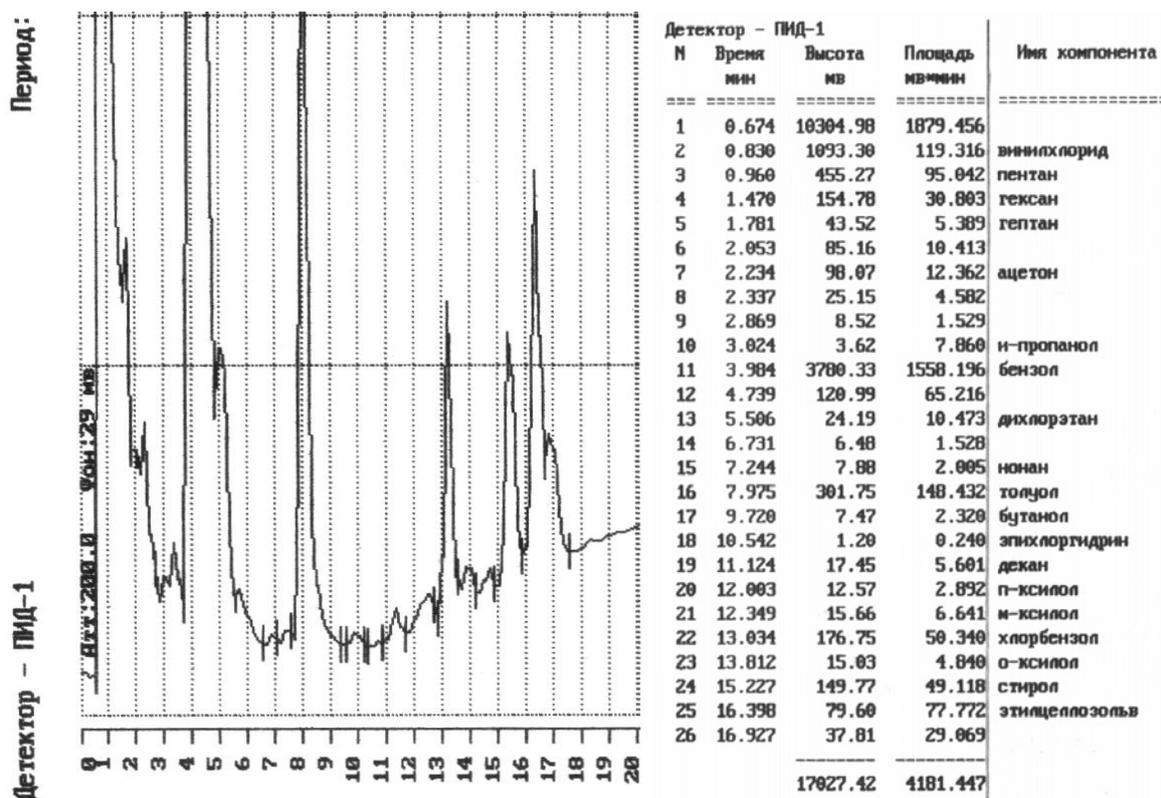


Рис. 3. Хроматограмма продуктов горения пластика марки НПП 40–32 (Украина)

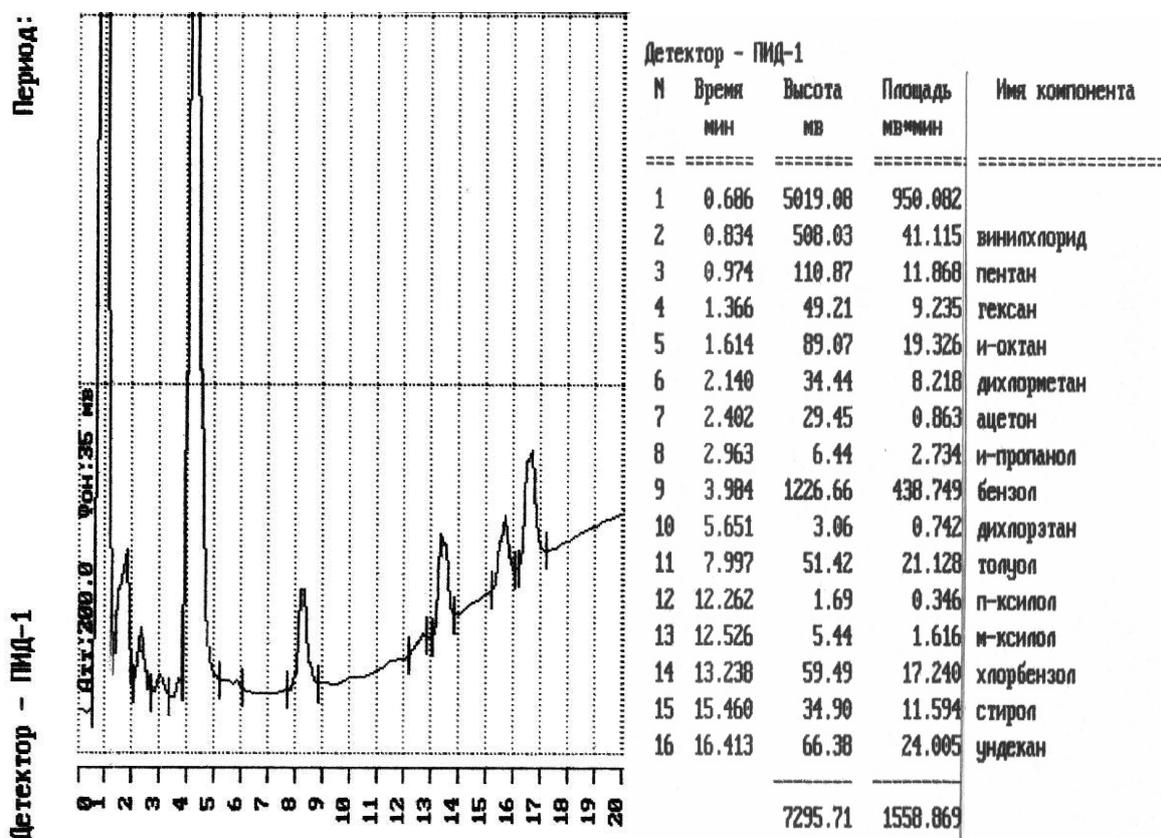


Рис. 4. Хроматограмма продуктов горения пластиковых кабельных каналов из ПВХ «DLP» (Франция)

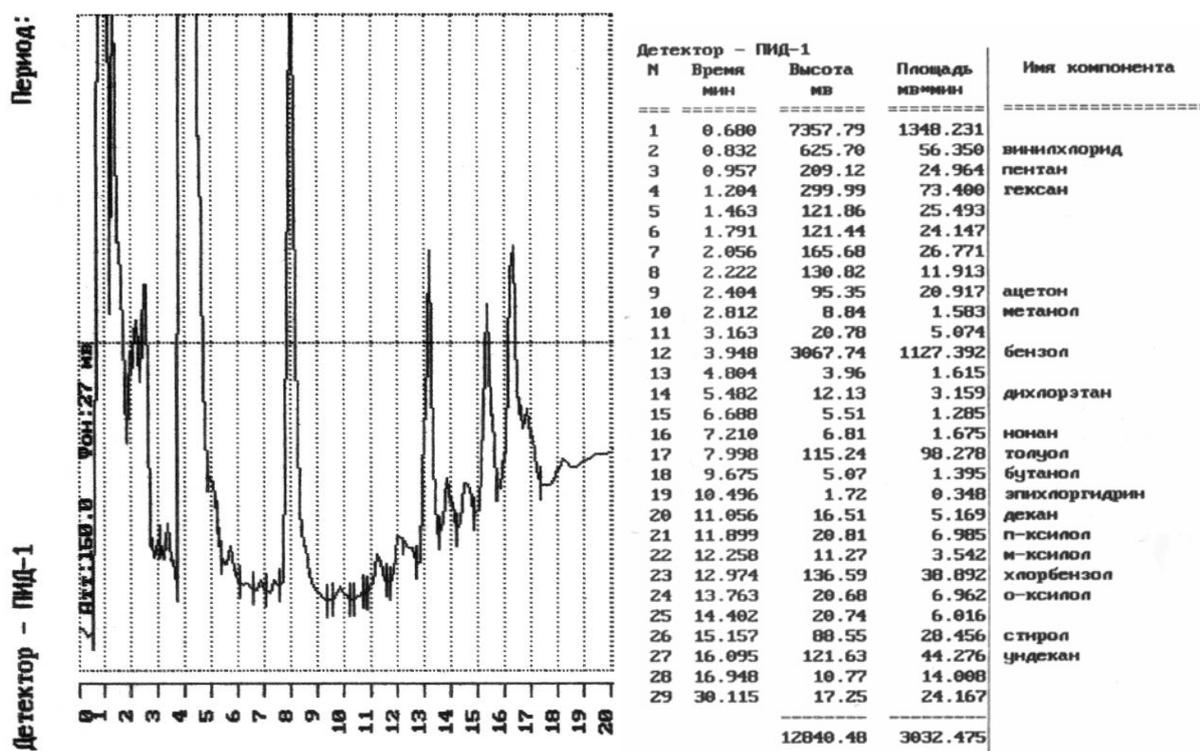


Рис. 5. Хроматограмма продуктов горения пластика марки ППИ 30–30 (Украина)

### Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования представлены в табл. 2 и на рис. 1-5. Как видно из представленных в табл. 2 данных, большинство компонентов, выделяемых из ПВХ материалов, удовлетворительно определялись методами газовой хроматографии.

Из литературных источников известно, что в качестве неподвижных жидких фаз при газохроматографическом определении хлорорганических веществ чаще всего используются эфиры фталевой и фосфорной кислот и силиконовые масла. Полиэтиленгликоли применяют для разделения насыщенных и ненасыщенных соединений. На неполярных жидких фазах галоидзамещенные углеводороды выходят из колонки в соответствии со своими температурами кипения. Для детектирования хлорированных углеводородов применяют катарометр и пламенноионизационный детектор. Пробы отбираются с концентрированием микропримесей [15]. Авторы [16] предлагают для концентрирования “тяжелых”

(по отношению к хлороводороду) примесей использовать колонку с полисорбтом – 1, а “легкие” улавливать в длинной колонке (2 м·6 мм) с 30% ПЭГ–20000 на динохроме Н. Разделение сконцентрированных примесей осуществляется после их десорбции в третью (хроматографическую) колонку, длиной 4 м с полисорбтом – 1. Температура колонки ступенчато повышается от 50°C до 200 °C. Согласно [9], винилхлорид определяют по следующей методике: на короткой насадочной колонке (1 м·4 мм) с смесью Пирапаков S и T (80:20) при 100 °C на детекторе ПИД, винилхлорид хорошо отделяется от 21 летучего органического соединения. Такие компоненты как бензол и толуол авторы [17] предлагают определять газохроматографическим разделением смеси на колонке из нержавеющей стали (1,8 м·3 мм), содержащей 8% SF–96 на хромосорбе W (60–80 меш).

Таким образом, вышесказанное подразумевает, что для идентификации каждой группы химических веществ необходима своя методика, зачастую сопровождаемая трудоемкими операциями, специальными приспособлениями,

использующая предварительную очистку, концентрирование и т.д. В наших исследованиях была сделана попытка преодоления этих трудностей и неудобств.

Методика идентификации продуктов горения полимерных материалов, разработанная авторами настоящего исследования, позволяет обнаруживать различные летучие компоненты без предварительной очистки и концентрирования пробы. Отбор пробы производится напрямую из экспозиционной камеры при последующем исследовании методом ГЖХ с использованием пламенно-ионизационного детектора и стеклянной хроматографической колонки: длиной 2 м и диаметром 3 мм, заполненной 15% трикрезилфосфата на хроматоне N-AW-DMCS (0,316–0,4 мм). Температура хроматографической колонки после экспозиции 4 мин при 50 °С растет по программе до 95 °С со скоростью 5 °С в минуту; газ-носитель – азот (25 мл/мин). Температура детектора 155°С.

При исследовании по предложенной методике вышеуказанной выборки материалов, получены результаты, которые сопоставимы с данными сравнительных исследований по традиционным методам, а также удовлетворительно характеризующие испытанные материалы. Так, на рис. 1. представлена хроматограмма продуктов горения провода NO7 (Италия). Из представленных на рисунке данных видно, что на хроматограмме преобладают порядка 10 пиков, из которых большая часть - ароматические углеводороды ряда бензола и хлорированные углеводороды, в частности, винилхлорид, дихлор метан и дихлорэтан. Данные на хроматограмме существенно отличаются от второго материала (кабель FG70R, Италия), продукты горения которого видны на хроматограмме, представленной на рис. 2. При сравнении полученных данных видно, что кабель выделяет больше бензола и в 3 раза - винилхлорида, чем провод, но существенно уступает последнему по концентрациям его гомологов и хлорированным углеводородам.

На рис. 3. представлена хроматограмма продуктов горения отечественного пластика НГП 40-32. Данный материал при термодеструкции выделяет в воздух камеры испытательной установки алифатические и ароматические углеводороды, а также максимальное среди всех испытанных материалов количество винилхлорида (в 6 раз больше, чем 1-й материал). Имело место также значительное выделение гомологов бензола.

Как видно из данных, приведенных на рис. 4, пластиковые оболочки кабельных каналов типа “DLP” (Франция) практически по всем показателям характеризуются существенно более низкой миграцией токсичных компонентов, чем остальные исследованные ПВХ-композиции. Эти данные не только отчетливо прослеживаются на приведенной на рисунке хроматограмме, но и согласуются с результатами токсикологических исследований на лабораторных животных о малой опасности данного материала.

И, наконец, на рис. 5 представлена хроматограмма продуктов горения отечественного пластика ППИ 30-36, который занимает промежуточное место по количеству мигрирующих продуктов горения.

Таким образом, из приведенных хроматограмм видно, что с помощью разработанной методики достигается идентификация большого спектра органических компонентов (алифатические, ароматические, спирты, альдегиды, кетоны, хлорорганические соединения), удовлетворительное их разделение, а работа по новому методу существенно сокращает время проведения анализа.

#### Выводы:

1. При горении ПВХ материалов в воздух выделяется широкая гамма органических и неорганических продуктов термоокислительной деструкции. Ведущими компонентами являются кроме оксида углерода (II) и оксида углерода (IV), хлорсодержащие соединения (винилхлорид, хлористый водород и др.).

2. В связи с комплексным подходом к исследованию продуктов горения, нами использованы такие химико-аналитические методы определения, как: газожидкостная хроматография, фотоколориметрические методы, а также экспресс-анализ с использованием газоанализатора «Мультиварн» фирмы «Дрёгер» (Германия).
3. Предложенная методика идентификации продуктов горения полимерных материалов позволила обнаруживать достаточно полный спектр летучих компонентов без предварительной очистки и концентрирования пробы. Отбор пробы производится напрямую из экспозиционной камеры.
4. Использование авторами новой методики для определения состава продуктов, выделяющихся при горении образцов продукции электротехнического назначения, позволило идентифицировать более широкий спектр характерных для термоокислительной деструкции ПВХ-материалов химических веществ (ароматические, алифатические и хлорированные углеводороды), формирующих потенциальную токсичность соответствующей электротехнической продукции при пожаре.
5. Получение полной картины химического состава токсичных продуктов горения будет способствовать в будущем существенному снижению показаний к проведению развернутых биологических исследований при испытании полимерных материалов на пожаробезопасность.
- токов // Ж. Кабели и провода, 2005. - № 2 (291). - С. 8-14.
3. Справочник по электротехническим материалам / Под ред. Ю.В. Корицкого. - М.: Энергоатомиздат, 1986. - Т. 1. - 368с.
4. Гуль В.Е. Структура и прочность полимеров. - С.: Химия, 1971. - 343 с.
5. Масюров В.Ю., Осипчик В.С., Егоров П.Г., Лебедева Е.Д. Исследование влияния наполнителя на свойства ПВХ-композиций // Ж. Пластические массы, 2005. - № 2. - С. 44-45.
6. Особенности разрушения пластифицированных композиций на основе поливинилхлорида / Р.Б. Тхакахов, Е.М. Жазаева, М.М. Бегретов и др. / Ж. Пластические массы, 2004. - № 12. - С.19-20.
7. Лирова Б.И., Лютикова Е.А., Мельник А.И., Пытьянова Л.Г. // Ж. Высокомолекуляр. Соед. Сер. Б., 2002. -Т. 44. - № 2. - С. 363.
8. Готлиб Е.М., Гудков А.А., Соколова Ю.А. Защитные покрытия на основе ПВХ-пластизоль // Ж. Пластические массы, 2005. - № 9. - С. 40-42.
9. Фойгт И. Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла. - Л.: Химия, 1972. - 537 с.
10. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1979. - 286с.
11. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. - М.: Химия, 1984. - 278 с.
12. Боян Ю.К. Токсичность продуктов горения синтетических полимеров. Обзорная информация.-М.: НИИТЭХИМ, 1978. - 41 с.
13. ГОСТ 12.1.044-89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. - М.: Изд. стандартов, 1990.
14. Standard ISO 13344:1996 (E). Determination of the lethal toxic potency of fire effluents. - Geneva: ISO, 1996.

### Литература

1. Леонова Д.І. Електротехнічна продукція як джерело екологічно небезпечних надзвичайних ситуацій при пожежах // "Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України". - К., 2005. - 332с.
2. Смелков Г.И., Пехотиков В.А., Рябинов А.И. Проблемы обеспечения пожарной безопасности кабельных по-

15. Яворская С.Ф. Газовая хроматография – метод определения вредных веществ в воздухе и в биологических средах. – М.: Медицина, 1972. – 191 с.
16. Другов Ю.С. Конопелько Л.А. Газохроматографический анализ газов – М.: МОИМПЕКС, 1995. – 256 с.
17. Хроматография. Практическое применение метода. В 2-х частях / Под ред. Э. Хефтмана.- М.: Мир, 1986.- Ч.1.- 336 с.

### Резюме

#### ІДЕНТИФІКАЦІЯ КОМПОНЕНТІВ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Леонова Д.І., Копа М.Р.,  
Селиваненко М.Г.,*

Матеріали на основі ПВХ знаходять широке застосування у промисловості, будівництві, на транспорті і в побуті. Вони займають друге місце після олефінів по об'єму виробництва. Незважаючи на наявність цінних експлуатаційних якостей, ПВХ матеріали характеризуються високою горючістю і виділяють у повітря в умовах термоокисної деструкції широкий спектр токсичних хімічних речовин. Тому в лабораторіях багатьох країн світу проводять запобіжні хімічні дослідження для оцінки ступеню небезпеки цих матеріалів та виробів з них. Розроблено більш ніж 20 методик хімічного дослідження, переважна більшість яких базується на ГЖХ методах з різними колонками, детекторами та інш. Їх виконання пов'язане нерідко з численними труднощами, в том числі при зіставленні одержаних хроматограм. Розроблено нову методику ГЖХ дослідження ПВХ матеріалів при випробуваннях на токсичність продуктів горіння. Вона апробована на 5 видах полімерної електротехнічної продукції. Її засто-

сування дозволило ідентифікувати та кількісно оцінити більш широкий, ніж за традиційними методами, спектр хімічних речовин (ароматичні, аліфатичні та хлорпохідні вуглеводнів), що формують потенційну небезпеку для здоров'я та життя людей при пожежі. Методику рекомендовано для застосування у практиці.

### Summary

#### IDENTIFICATION OF BURNING PRODUCTS COMPONENTS OF POLYVINYLCHLORIDE MATERIALS

*Leonova D.I., Kopa M.R., Selivanenko  
N.G.*

Materials on the basis of PVC find wide application in the industry, construction, on transport and in a human life. They take the second place among used polymeric materials. Despite of presence of many valuable operational properties, they possess high combustibility and allocate in air at thermooxidative destruction a lot of toxic products. Therefore in laboratories of many countries there are elaborated more than 20 methods for polymers preliminary laboratory chemical testing. From them more often methods of GLC are used with different columns, detectors etc. They are most widely applied significant inconveniences, particularly in comparison received chromatograms. This is why the new technique of PVC burning products definition by GLC method is developed. The technique is approved on 5 kinds of polymeric electrotechnical products. Application of the technique has allowed to identify wider spectrum of chemical substances, which are thermooxidative destruction toxic products (aromatic, aliphatic and chlorinated hydrocarbons), forming potential toxicity of corresponding electrotechnical production at a fire. The new method is recommended for wide hygienic practice.