

ТОКСИЧЕСКАЯ И ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ СОВРЕМЕННЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

*Л. В. Илларионова, Е. Б. Аносова**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Москва, *e-mail: evgenia.anosowa@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2017 г.

Полимерные материалы получили широкое распространение в современной строительной отрасли благодаря своей дешевизне и разнообразию. В связи с их популярностью в настоящее время актуальность приобрели вопросы их токсической и пожарной опасности. В работе исследован образец напольных синтетических строительных материалов. Результаты определения показателей пожарной опасности материалов (горючесть, воспламеняемость, коэффициент дымообразования) показали его соответствие действующему сертификату. Исследованы свойства газообразных продуктов горения материала методом термического анализа и ИК-Фурье спектроскопии. Результаты анализа хлорид-ионов по методу Мора в продуктах термолитического разложения свидетельствуют о токсичности исследованного материала.

Ключевые слова: продукты термолитического разложения, горючесть, пожарная безопасность, ИК-спектр, термический анализ, токсичность, ПВХ.

ВВЕДЕНИЕ

Токсическую и пожарную опасность современных синтетических материалов важно учитывать при обеспечении пожарной безопасности, особенно в жилых помещениях. Пожары представляют значительную угрозу для жизни и здоровья людей, а также наносят существенный материальный ущерб.

Согласно статистическим данным МЧС России по Москве, основным местом возникновения пожаров в многоквартирных зданиях являются жилые комнаты. За 2016 год в квартирах жилых домов зарегистрировано 1258 пожаров (2015 г. – 1197, т.е. наблюдался рост на 5% или на 61 случай) [1].

Основной причиной гибели людей на пожарах (44,4%) в г. Москве в 2016 г. явилось отравление токсичными продуктами горения (68 человек) (рисунок 1). Обычно почти половина пострадавших от токсичных продуктов термолитического разложения и пиролиза гибнет на месте пожара, оставшиеся в живых, получают тяжелые отравления.

Источниками токсичных веществ, вызывающих отравления, могут являться покрытия стен и потолков, а также напольных покрытий.

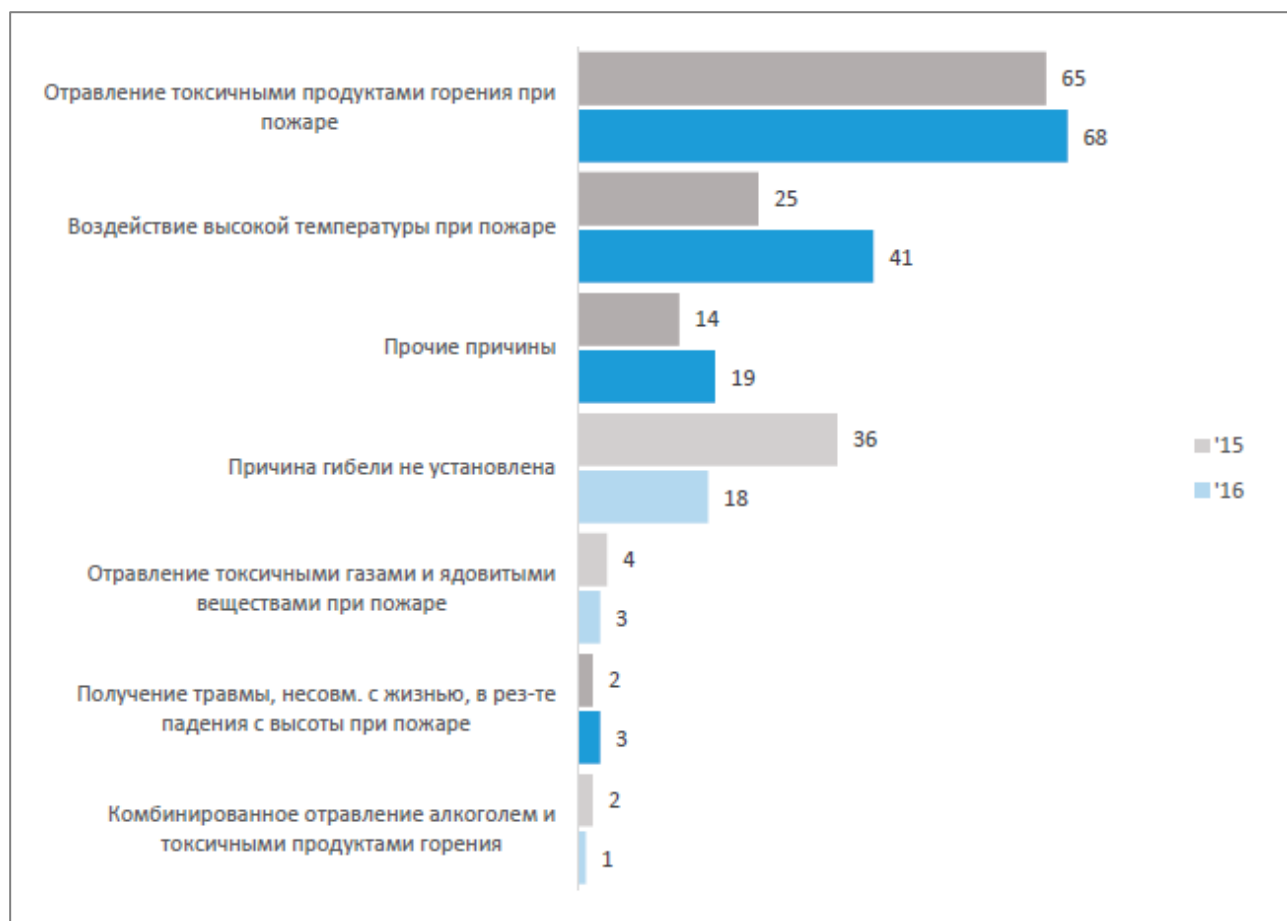


Рис. 1. Распределение по причине гибели погибших на пожарах в г. Москве в 2015-2016 гг. по данным МЧС [1].

Напольные покрытия находятся на последнем месте среди очагов возникновения пожара в помещениях, и к горючести напольных покрытий предъявляются менее жесткие требования, чем к отделочным и облицовочным материалам, так как при пожаре пол находится в зоне воздействия более низкой температуры, по сравнению со стенами и потолком [2]. Тем не менее, изучение пожароопасных и токсических свойств этих материалов имеет важное значение с точки зрения определения их безопасности и влияния на здоровье людей.

Целью настоящей работы являлось уточнение данных, описанных в сертификате пожарной опасности образца напольных покрытий, а также исследование этого материала и газообразных продуктов его разложения другими физико-химическими методами с целью выявления потенциальной токсичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта настоящего исследования был выбран образец линолеума ПВХ фирмы «Новобалт–Евролин» на теплозвукоизолирующей основе, марка «Деловой партнер», тип ПРП. Согласно сертификату, предоставленному на этот материал, он может применяться в жилых помещениях.

Были проведены испытания образца на горючесть в соответствии с ГОСТ 30244-94 «Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть» [3], воспламеняемость ГОСТ 30244-96 «Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость» [4], определен коэффициент дымообразования по ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения» [5].

ИК-спектры поглощения образца линолеума при различных температурах, соответствующих различным стадиям термического воздействия, получали на Фурье–ИК спектрометре фирмы Bruker Optics Tensor 27.

Исследования с применением ИК-спектроскопии и дифференциальной калориметрии ТГ-ДСК выполняли методом синхронного термического анализа TG–DSC на приборе фирмы NETZSCH для синхронного анализа ТГ/ДСК NETZSCH STA 449 F3 Jupiter при нагревании с постоянной скоростью 20 К/мин в атмосфере воздуха (в качестве держателей использовались керамические тигли с крышкой, вещество сравнения – оксид алюминия) [6].

Определение хлорид-ионов по методу Мора в водном растворе паров, выделившихся при термоллизе образца, проводили по методике, описанной в [7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания на определение группы горючести и группы воспламеняемости образца показали, что исследуемый образец линолеума относится к группе горючести Г3 (нормальногорючие) и группе воспламеняемости В3 (легковоспламеняемые), что соответствует требованиям пожарной безопасности, приведенным в сертификате на данный продукт.

По результатам испытаний на определение коэффициента дымообразования, можно сделать вывод о том, что образец в режиме горения относится к группе Д2 (материал с умеренной дымообразующей способностью), а в режиме тления – к группе Д3 (материал с высокой дымообразующей способностью).

Таким образом, полученные нами результаты исследований по определению показателей пожарной опасности соответствуют данным, представленным в сертификате пожарной безопасности.

Для более полного изучения характера термического воздействия был проведен ряд физико-химических анализов образцов линолеума с использованием современных методов исследования физико-химических свойств материалов.

Были получены ИК-спектры поглощения образца линолеума на основе ПВХ при различных температурах, соответствующих различным стадиям термического воздействия, моделирующих условия пожара. Функциональные группы, входящие в состав газообразных продуктов сгорания, определяли по полосам поглощения характеристических групп.

ИК-спектр исходного образца линолеума представлен на рис. 2, результаты расшифровки - в таблице 1. В исходном спектре образца были выявлены полизамещенные соединения с функциональными группами С-Cl,

фенолы, первичные и вторичные спирты, ароматические соединения. Можно также предположить возможное выделение хлористого водорода в области 2900 см^{-1} .

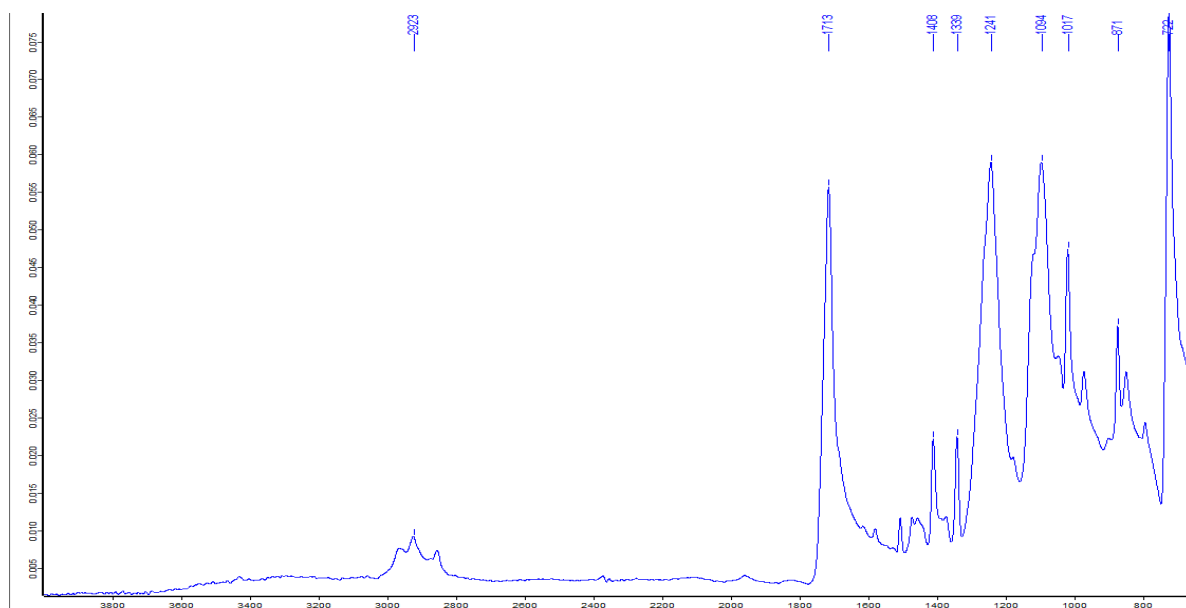


Рис. 2. ИК-спектр исходного образца линолеума на основе ПВХ.

Таблица 1. Расшифровка ИК-спектра исходного образца линолеума [8, 9]

Частота, см^{-1}	Функциональные группы, вещества
2970	СН-группы
2930-2816	СН ₂ -группы
2917	Хлористый водород
1713	Ароматические альдегиды; алифатические кетоны; предельные алифатические карбоновые кислоты
1408	Алкены $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$ (цис); R-O-H
1339	Азиды N_3 ; первичные спирты, вторичные спирты, третичные спирты, фенолы, ароматические амины
1241	Ароматические и винильные простые эфиры, сложные эфиры
1094	Вторичные спирты, алифатические простые эфиры, пиридины и хинолины, ClO_4^-
1017	Первичные спирты, пиридины и хинолины
871	Альдегиды, фураны
722	Алкены $\text{HRC}=\text{CR}'\text{H}$ (цис); первичные амины, тиофены, C-Cl полизамещенные

При нагревании образца наблюдалось выделение газообразных продуктов термолитиза, среди которых были выявлены следующие вещества: полизамещенные соединения с функциональными группами C-Cl, фенолы, первичные и вторичные спирты, ароматические соединения, амины.

На рисунке 3 показан ИК-спектр, полученный при нагревании образца при температуре 144°C.

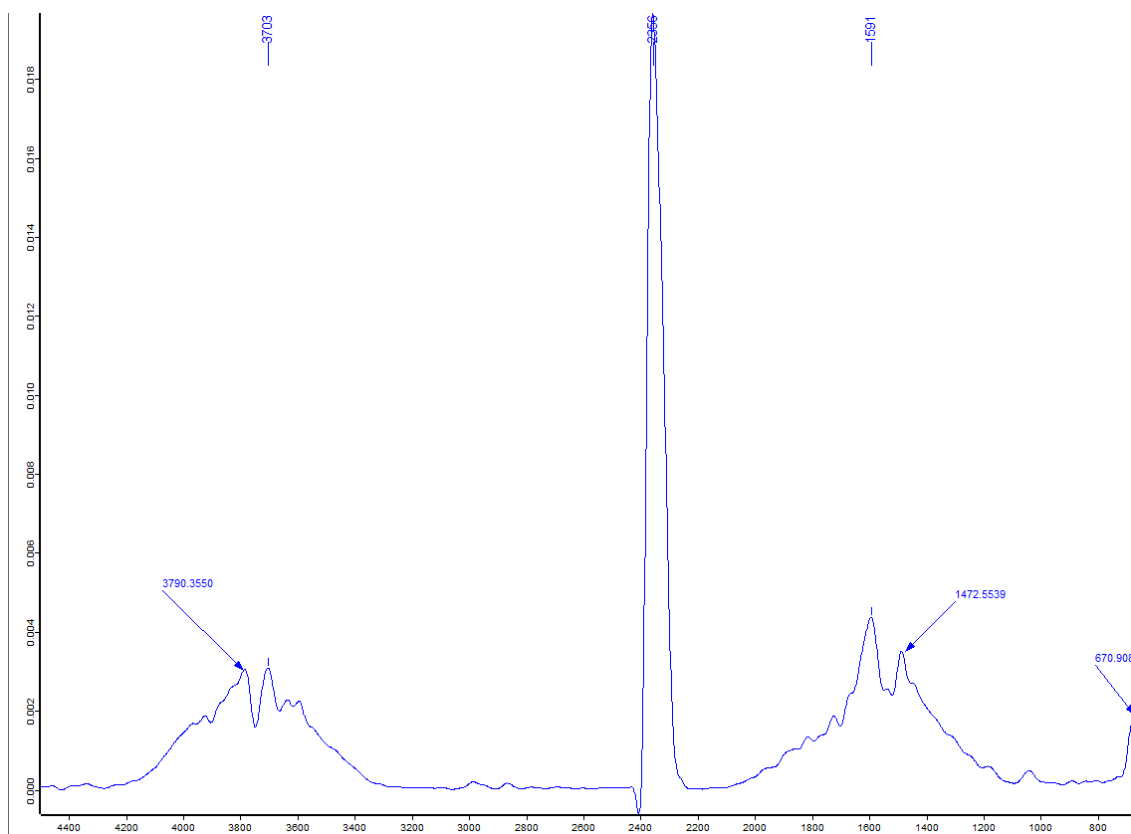


Рис 3. ИК-спектр образца линолеума при нагревании при 144°C.

При нагревании образца линолеума до температуры 144°C выделялись следующие вещества: хлористый водород, соединения, содержащие связь С-Cl, амины, CO₂ (таблица 2).

Таблица 2. Расшифровка ИК-спектра образца линолеума при 144°C

Частота, см ⁻¹	Функциональная группа
3790	Колебания свободных групп О-Н
3703	Колебания свободных групп -ОН
2356	СО ₂ , амины
1591	Алкены
1472	Амины
670	Колебания С-Cl

При нагреве до температуры 259°C были обнаружены фенолы, сложные эфиры, CO₂.

При нагреве до температуры 377°C были выявлены: фенолы, многоатомные спирты, простые и сложные эфиры.

Таким образом, одним из источников токсичности продуктов термоллиза рассмотренных образцов могут быть соединения хлора.

По полученным кривым ТГ-ДСК (рис. 4) можно сделать вывод о том, что у образца линолеума ПВХ интенсивная убыль массы начинается при $134,70^{\circ}\text{C}$ и сопровождается эндотермическим эффектом величиной $-236,3$ кДж/кг, связанным, предположительно, с отщеплением хлористого водорода. Экзотермический эффект, начинающийся при 380°C связан, вероятно, с воспламенением образца.

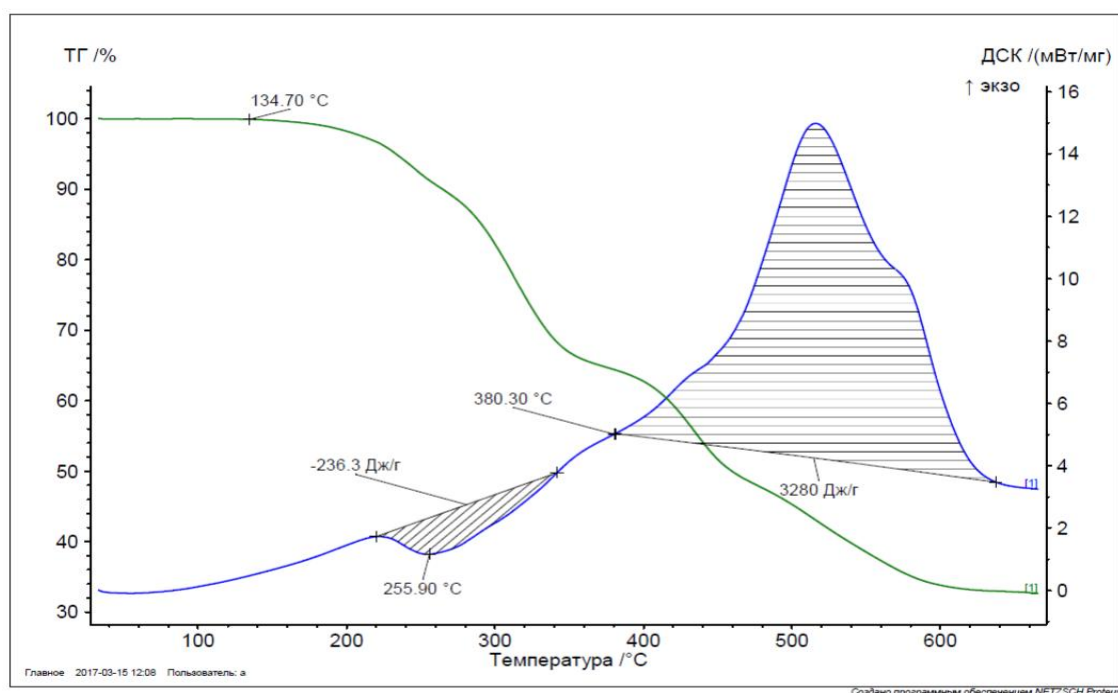


Рис 4. Совмещенные кривые ТГ и ДСК для образца линолеума на основе ПВХ массой $m = 0,0081$ мг при нагреве до 700°C со скоростью $20^{\circ}/\text{мин}$.

Определение хлорид-ионов по методу Мора в водном растворе паров, выделившихся при термоллизе образцов линолеума при температуре начала термического разложения, показал превышение их предельно допустимой концентрации практически в 10 раз. Такая концентрация хлоридов в условиях пожара смертельна для человека. Предельно допустимая концентрация хлористого водорода (класс опасности 3) в воздухе рабочей зоны производственных помещений составляет $5 \text{ мг}/\text{м}^3$, он оказывает сильное раздражающее действие на органы дыхания, ликвидация аварий с его утечкой требует защиты органов дыхания [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами предварительные результаты показывают, что использование линолеума ПВХ в качестве материала для жилых помещений повышает вероятность токсического отравления газообразными продуктами термоллиза на начальной стадии пожара, связанную с воздействием хлористого водорода и соединений хлора, что не отражено в предоставленных на данные образцы сертификатах пожарной и токсической опасности.

Список литературы:

1. Анализ обстановки с пожарами и их последствиями в городе Москве за 2016 год. <http://moscow.mchs.ru/document/920349> (дата обращения 22.09.17).
2. *Чешико И.Д.* Экспертиза пожаров (объекты, методы, методики исследования). Под науч. ред. канд. юр. наук Н. А. Андреева. 2-е изд., стереотип. СПб.: СПБИБ МВД России, 1997.
3. ГОСТ 30244-94 Материалы строительные. Методы испытаний на горючесть. Введ. 1996. 01.01. М.: Издательство стандартов, 1994.
4. ГОСТ 30402-96 Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. Введ. 1996. 07.01. М.: Издательство стандартов, 1996.
5. ГОСТ 12.1.044-89. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. Введ. 1991.01.01. М.: Изд-во стандартов, 1989.
6. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/produkty-reshenija/sinkhronnyi-termicheskii-analiz/sta-449-f3-jupiter-sovmeshchennyi-tg-dsk> (дата обращения 22.09.17).
7. *Калюкова Е.Н.* Осадительное комплексообразующее титрование: Методические указания к лабораторной работе по аналитической химии. Ульяновск: Ул-ГТУ, 2003.
8. *Беллами Л.* Инфракрасные спектры сложных молекул. Пер. с англ. / Под ред. Ю. А. Пентина. М.: Изд-во Иностранной литературы, 1963.
9. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Перевод с английского под ред. А.А. Мальцева. М.: Мир, 1965.
10. *Щеглов П. П., Шароварник А. Ф.* Токсичные продукты термического разложения и горения полимерных материалов при пожаре. М.: Высшая инженерная пожарно-техническая школа МВД России, 1992.

TOXICITY AND FIRE HAZARD OF MODERN SYNTHETIC CONSTRUCTION MATERIALS

*L. V. Illarionova and E. B. Anosova**

Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia,
*e-mail: evgenia.anosova@yandex.ru

Received September 28, 2017

Abstract – Polymeric materials have become widespread in the modern construction industry due to their cheapness and variety. Taking into account their current popularity, the issues of their toxic and fire danger are highly relevant. The study examines a sample of PVC-based flooring material. The results of the determination of the sample's fire hazard indicators (i.e. combustibility, flammability, smoke-developed index) showed its compliance with the current certificate data. The properties of the sample's gaseous combustion products are studied by thermal analysis and IR Fourier spectroscopy. The results of the determination of chloride ions by titration of the solutions of thermolysis products using the Mohr method indicate the toxicity of the material studied.

Keywords: thermolysis products, flammability, fire safety, IR-spectrum, thermal analysis, toxicity, PVC.