

УДК 662.613.541.6.691.615.009

МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОЦЕНКЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА В НАТУРНЫХ ИСПЫТАНИЯХ

Пресняк И.С., Задорожнюк Е.Г.
УкрНИИ медицины транспорта, г. Одесса

Впервые поступила в редакцию 13.05.2006 г. Рекомендована к печати на заседании ученого совета НИИ медицины транспорта (протокол № 7 от 18.11.2006 г.).

Актуальность работы.

Одной из основных задач применения полимеров является создание и отбор материалов, обладающих высокими потребительскими свойствами и наименее опасных при возникновении чрезвычайных ситуаций, в частности, пожаров. Этим обусловлена обязательность испытания материалов, применяемых в строительстве, с точки зрения пожарной опасности и токсичности продуктов горения согласно ст. 10 Закона Украины «О пожарной безопасности» и Государственным строительным нормам [1]. Испытания материалов на токсичность продуктов горения проводятся согласно ГОСТ 12.1.044-89 [2].

В системе испытаний на пожароопасность одной из наиболее сложных для осуществления, воспроизведения в модельных опытах и последующей интерпретации полученных результатов является оценка токсичности продуктов горения [3, 4]. С точки зрения условий горения материалов пожар – очень разнообразная по условиям, неста-

бильная и невоспроизводимая, зависящая от большого количества факторов система. Испытания материалов в лабораторных условиях предполагают моделирование небольшого числа схем условий горения. Всегда остается неопределенность в реализации моделируемых условий в реальных условиях пожара. В тоже время, по какой преимущественной

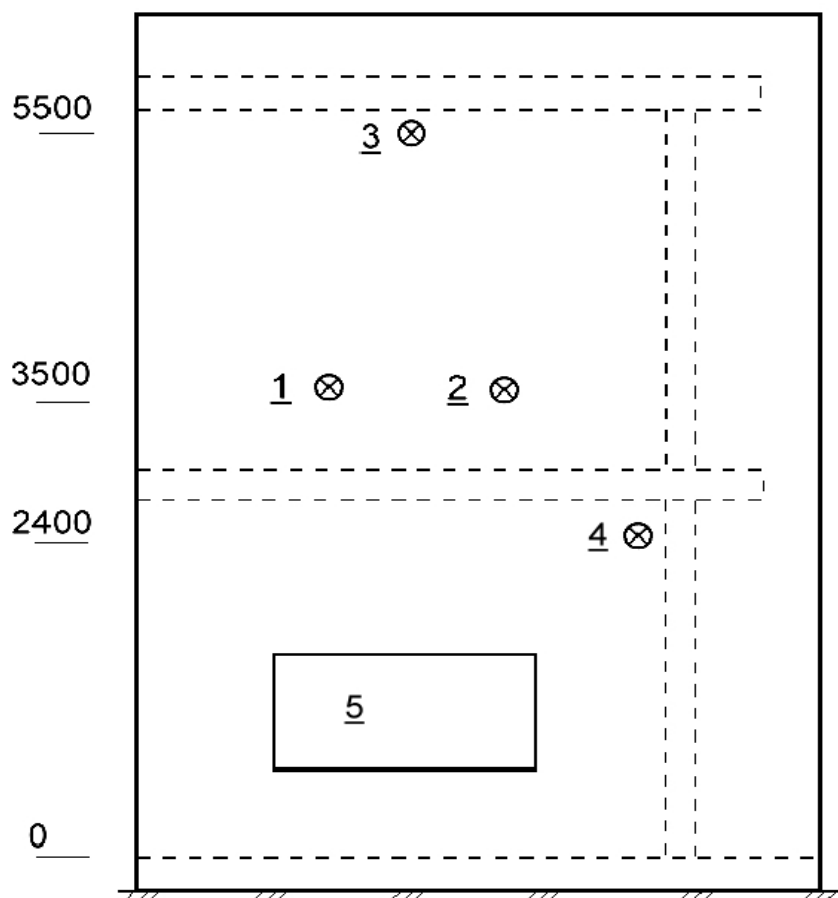


Рис. 1. Схема фрагмента строения для натурных испытаний на токсичность продуктов горения. 1, 2, 3, 4 – места пробоотбора с указанием мест отбора, 5 – оконный проем.

схеме пройдет реальный пожар? – Неизвестно. Поэтому модельные испытания материалов в лабораторных и натурных испытаниях взаимно дополняют друг друга [5, 6].

Область применения пенопластов в основном связана со строительством и ремонтом зданий и сооружений. Потребности в плитах из пенополистирола (ППС) резко возросли в последнее время в связи с ужесточением строительных нормативов в части теплосбережения (изменение № 3 в СНиП 11-3-79 Строительная теплотехника). Поэтому плиты из ППС имеют массовое применение при реконструкции зданий и сооружений как утеплитель путем укладки плит в стены, полы, перекрытия, а также во вновь строящихся зданиях в качестве вкладышей в кирпичную кладку, стеновые панели, полы,

потолочные перекрытия, как опалубка при строительстве из монолитного бетона, как отделочный материал для архитектурно-декоративных элементов фасада. Температурные условия эксплуатации изделий из пенополистирола ограничены температурами до 100°C. Начиная с этой температуры материал начинает размягчаться и усаживаться. Современные ППС соответствуют пожарно-техническим характеристикам Г4 (сильногорючие) и РП1 (по ГОСТ 51032 - 97 не распространяющие пламя по поверхности) [11]. При горении полистирольного пенопласта выделяется около 1000 МДж/м³ тепловой энергии. Для сравнения, при горении сухой древесины выделяется 7000...8000 МДж/м³. Существенное влияние на огнестойкость пенопласта оказывает как комбинация с другими строительными материалами, так и расположение защитных и покров-

ных слоев, которые позволяют получить менее горючие материалы, чем исходный ППС. При горении ППС в продуктах термодеструкции присутствуют оксиды углерода, бензол, толуол, ацетон, стирол, этилбензол, этилен, изопропилбензол, формальдегид [8-11]. Авторы отмечают, что основным компонентом продуктов разложения полистирола является стирол, как при температурах 200-400°C [11], так и при 400-700°C [8-11] при наличии и в отсутствии кислорода. При 370-410°C полистирол практически полностью разлагается.



Рис. 2. Вид на строение (Испытание № 2) после удаления внешнего слоя штукатурки.

Цель работы. Проведение санитарно-гигиенических исследований продуктов разложения ряда теплоизоляционных материалов на основе пенополистирола в условиях натурального эксперимента для обоснования методических подходов к оценке их токсической опасности.

Объект и методы исследования. Изучали продукты горения наружной теплоизоляции на основе пенополистирола, которой было облицовано испытательное сооружение, представляющее собой 2-х этажное строение из цементно-бетонного камня 200х200х400 мм. Наружная сторона фронтальной стены строения облицована исследуемой системой утепления. Схема фронтальной стены с указанием мест отбора проб приведена на рис. 1, общий вид строения показан на рис. 2.

Источник теплового воздействия находится внутри помещения и представляет собой штабель из деревянного бруса с удельной нагрузкой горючего материала

(дерева) 35,6 кг/м². Пробозаборные трубки 1 и 2 располагаются на высоте 3,5 м на расстоянии 0,8 м друг от друга симметрично относительно проема, располагаясь с внутренней стороны стены через отверстие в стене, через теплоизоляцию подходя в притык к внешней штукатурке. Таким образом, в пробозаборные трубки попадают продукты термического разложения теплоизоляции, практически без смешения с продуктами горения источника теплового воздействия. Трубка 3 находилась над центром оконного проема на уровне 5,5 м (0,5 м от верхнего края стены). В эту трубку попадают продукты горения источника теплового воздействия и продукты термодеструкции теплоизоляции просочившиеся через штукатурку. Трубка 4 находится внутри комнаты с источником возгорания на высоте 0,1 м ниже потолка. В эту пробозаборную трубку попадают продукты горения источника теплового воздействия.

Таблица 1

Токсические вещества продуктов термодеструкции внутри теплоизоляции на основе ППС при натуральных испытаниях

Компонент	Концентрация компонента в продуктах деструкции изоляции (точки отбора пробы 1 и 2), мг/м ³				Класс опасности [12]
	Теплоизоляция на основе ППС производства:				
	“URSA”, (Италия)	“ZERO ” (Германия)	ПСБ-25 (Украина)	ПСБ-С-25 (Украина)	
Ацетон	2380±240	7800±800	13,1±2	284±29	4
Бензол	586±60	811±95	1,7±0,5	33,8±3,5	2
Бутилацетат	60±6	< 10	< 10	< 10	4
Гексан	3300±200	5400±600	18±2	750±90	4
Гептан	4052±500	342±35	0,8±0,2	256±32	4
Изооктан	110±15	68,8±7,2	—	69±8	4
Ксилолы	120±15	20±3	—	—	3
Метанол	—	—	—	37,6±3,5	3
Оксид углерода(II)	45000±5000	38000 ±4000	1500±190	14600±800	4
Пентан	305±30	—	—	650±70	4
Пропан-бутан	3630±300	14680±1500	1400±120	23800±1800	4
Стирол	41,9±4,3	0,18±0,03	< 0,1	< 0,1	3
Толуол	780±80	200±25	< 0,1	< 0,1	3
Формальдегид	38±4	44±5	—	—	2
Этилацетат	70±10	80±10	—	—	4
Этилбензол	180±20	140±20	—	—	3
Максимальная температура внутри теплоизоляции, °С	340	330	180	330	

Штабель древесины поджигают и отбирают пробы воздуха через пробозаборные трубки в течение 30 мин. Далее отбор проб прекращают, а очаг пожара тушат. Отобранные пробы продуктов горения анализируют на наличие токсических веществ с использованием хроматографических и химических методов.

Результаты исследований.

Проведены четыре натуральных испытания теплоизоляции на основе ППС четырех производителей: “URSA International GmbH” (Италия), “ZERO” (Германия), ПСБ-25 («Столит», Украина), ПСБ-С-25 “ИЗОТЕРМ-С” (Украина). Содержание токсических веществ в продуктах термодеструкции внутри теплоизоляции и в отходящих газах пожара представлены в табл. 1 и табл. 2, соответственно.

Из данных таблиц 1 и 2 следует, что найденные токсические вещества в продуктах термодеструкции характерны для ППС, составляющего основную часть теплоизоляции. На рис. 2 видно, что теплового разрушению подверглась площадь теплоизоляции над оконным проемом, откуда выходили продукты горения мо-

дельного очага пожара. В зоне теплового воздействия значительная часть материала не разложилась, а оплавилась.

Присутствие стирола, ацетона, бутана, гексана в большей степени является результатом процессов деструкции-окисления материала теплоизоляции. Привлекает внимание относительно низкая доля стирола в продуктах термодеструкции внутри теплоизоляции. Это, по-видимому, связано с наличием в системе большой массы ППС, температура которого в процессе пожара ниже температуры его разложения. В этом ППС происходит растворение образующегося в результате деструкции стирола. Пробоотбор в различных точках пожара позволил выделить вклад продуктов горения теплоизоляции из общей токсичности продуктов горения. В отходящих газах содержания токсических веществ значительно ниже, чем внутри теплоизоляции. Это обусловлено их большим разбавлением окружающим воздухом и сгоранием токсических веществ при выходе на поверхность материала, где температура отходящих газов достигала 800°C и присутствовал кислород воздуха.

Таблица 2

Токсические вещества в отходящих газах пожара при натуральных испытаниях теплоизоляции на основе ППС

Компонент	Концентрация компонента в отходящих газах пожара (точка отбора пробы 3), мг/м ³				
	Теплоизоляция на основе ППС производства:				Класс опасности
	“URSA”, (Италия)	“ZERO” (Германия)	ПСБ-25 (Украина)	ПСБ-С-25 (Украина)	
Ацетон	9,0±1,0	29,0±2,1	6,8±1,2	4,9±0,7	4
Бензол	8,9±0,1	8,9±0,9	1,2±0,3	1,1±0,08	2
Бутилацетат	< 10	< 10	< 10	< 10	4
Гексан	1,4±0,2	9,6±1,1	0,60±0,15	0,28±0,05	4
Гептан	< 0,5	3,1	0,06	0,08±0,01	4
Ксилолы	< 0,1	—	—	—	3
Метанол	—	—	—	1,3±0,2	3
Оксид углерода(II)	980±120	5600±650	150±20	853±67	4
Пропан-бутан	143±15	36,0±3,0	17,6±2,0	31±2,5	4
Стирол	—	—	—	—	3
Толуол	< 0,1	0,13±0,02	< 0,1	—	3
Этилацетат	< 10	< 10	—	—	4

Во всех испытаниях температурный режим отличался в следствие различий в силе и направления ветра во время испытаний. Наименьшее тепловое воздействие было в третьем испытании (материал ПСБ-25 (Украина)). Этим определилось наименьшее содержание токсичных продуктов в этом случае. При горении материала на основе самозатухающего ППС марки ПСБ-С-25 (Украина) наблюдалось образование наименьших содержаний токсических веществ, в сравнении с другими материалами в условиях температуры одного ранга внутри теплоизоляции. При разложении теплоизоляции в условиях натурального эксперимента были идентифицированы те же продукты, что и в условиях лабораторного эксперимента. По результатам лабораторных испытаний согласно ГОСТ 12.1.044 [2] материалы отнесены к группе умеренно-опасных (Т2).

Заключение

По результатам четырех испытаний различных полистирольных материалов в натуральных условиях пожара в продуктах горения обнаружены токсические вещества соответствующие II-IV классам токсической опасности. Концентрация токсических продуктов разложения, образованных внутри теплоизоляции значительно уменьшается в результате доокисления (горения), разбавления воздухом вне теплоизоляции. В отходящих газах пожара набор и концентрация токсических продуктов горения теплоизоляции находились значительно ниже порога острого действия во всех четырех случаях. Суммарное количество выброса в атмосферу токсических веществ определяется площадью и массой подвергшейся тепловому воздействию теплоизоляции. Количество токсических продуктов горения, направление их дальнейшей миграции и возможная локализация в значительной степени определяются погодными условиями.

Натурные в сравнении с лабораторными характеризуются менее воспроизводимыми условиями проведения испытаний. В результате их были обнаружены

те же токсические вещества, что и в результате лабораторных исследований и, таким образом класс токсической опасности не был увеличен.

Литература

1. ДБН В.1.1-7-2002 Пожежна безпека об'єктів будівництва.
2. ГОСТ 12.1.044-89. «ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». – М.: Изд. стандартов, 1990. – 142 с.
3. Landrock A.H. Handbook of plastics flammability and combustion toxicology. principles, materials, testing, safety, and smoke inhalation effects. - Park Ridge, N.J.: Noyes Publications, 1983. – 308 p.
4. Hartzell G.E. Prediction of the Toxic Effects of Fire Effluents // Journal of Fire Sciences, 1989, Vol. 7, No. 3, pages 179-193.
5. ISO TR 9122-4: 1989. Toxicity Testing of Fire Effluents. Part IV: The Fire Model (furnaces and combustion apparatus in small-scale testing).
6. Sarkos C.P. Application of Full-Scale Fire Tests to Characterize and Improve the Aircraft Postcrash Fire Environment // Toxicology, 1996, Vol. 115, Nos. 1-3, pages 79-87.
7. Марченко І.О., Новак С.В., Довбиш А.В., Долішній Ю.В., Слепченко В.Ф., Ткаченко Є.Д., Кухаренко Л. Пожежна небезпека речовин та матеріалів, – К: УкрНДІПБ МНС України, 2004, №9, 72 с.
8. Тараненко Н.А., Дорогова В.Б., Колычева И.В., Верзунов В.А. Оценка химического фактора при пожарах // Гигиена и санитария, 2004, №1, с. 37-39.
9. Ayhan Demirbas Pyrolysis of municipal plastic wastes for recovery of gasoline-range hydrocarbons // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, Volume 72, № 1, p. 97-102
10. Волощенко О.І., Голіченков О.М., Ляшенко В.І., Макаренко К.М., Маляв-

- ко Л.І. Токсиколого-гігієнічна оцінка продуктів термодеструкції пінополістиролу марки ПСВ-СВ в трьохшарових будівельних конструкціях. // Гігієна населених місць, 2005, вип. 45, с. 217-222.
11. Seung-Soo Kim and Seungdo Kim Pyrolysis characteristics of polystyrene and polypropylene in a stirred reactor / / Chemical Engineering Journal, 2004, Vol. 98, № 1-2, p. 53-60.
12. Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К. Параметры токсиметрии промышленных ядов при однократном воздействии. Справочник – М.: Медицина, 1977, 240 с.

Резюме

МЕТОДИЧНІ ПІДХОДИ ЩОДО ОЦІНКИ ТОКСИЧНОСТІ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ ПОЛІМЕРНИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ПЕНОПОЛІСТИРОЛУ В НАТУРНИХ ВИПРОБУВАННЯХ

Пресняк І.С., Задорожнюк О.Г.

Наведені результати санітарно-хімічних досліджень продуктів деструкції чотирьох матеріалів зовнішньої теплоізоляції на основі пінополістиролу (ППС) в умовах натурних випробувань. Теплоізоляцією була облицьована кам'яна 2-х поверхова будова. Джерело возгорання знаходилося всередині будівлі. В результаті випробувань мала місце конструкційна та хімічна деструкція матеріалу з утворенням токсичних продуктів II-IV класів небезпечності. Дані випробувань свідчать про те, що концентрація токсичних речовин, які утворилися всередині теплоізоляції в результаті термоокислювального безполум'яного розкладу матеріалу при 200-350°C суттєво знижується вне матеріала в результаті полум'яного горіння та окислення.

Теплова дія на матеріал і як слідство

кількість продуктів термодеструкції в значній мірі залежить від напрямку вітру та інших метеорологічних факторів. Вибір точок пробовідбору дозволив вичленити продукти деструкції теплоізоляції із газів пожежу. Показано, що дані, які отримані в результаті повномасштабного пожежу, адекватні таким, що отримані в лабораторних випробуваннях.

Summary

METHODICAL APPROACHES TO AN ASSESSMENT OF TOXICITY OF COMBUSTION GASES OF POLYSTYRENE BUILDING STUFFS FULL-SCALE TESTS

Presniak I.S., Zadorozhniuk E.G.

Sanitary-chemical research of decomposition products of four external thermo insulation materials on the basis of expanded polystyrene (EPS) in conditions of natural tests is carried out. The stone 2 floor structure with the center of a fire inside a structure has been reveted by the external thermo insulation. As a result of tests constructional and chemical destruction of a material with formation of toxic products II-IV classes of danger was observed. Concentration of toxic substances formed inside the thermo insulation in result of thermo oxidative unflamy decomposition of a material at 200-350°C is essentially reduced outside of a material as a result of flaming burning and oxidation.

Thermal influence on a material and as consequence the quantity of products strongly depends on a direction of a wind and other meteorological factors. The probe analysis from inside the thermo insulation in comparison with other points of probing has allowed to allocate its products from gases of a fire. The received data set shows, that results of the full-scale fire testings are adequate to those obtained in laboratory experiments.