

К ВОПРОСУ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА, САМОЗАТУХАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

А.А. Кетов, М.П. Красновских, Н.Г. Максимович

Пермский государственный национальный исследовательский университет

Пожар в клубе "Хромя лошадь" оставил ряд вопросов, на которые до сих пор специалистами по защите среды обитания не получено исчерпывающих ответов. Анализ лечебно-эвакуационных мероприятий проведен в статье А.Л. Алексева и С. Г. Шаповалова [1]. Количество пострадавших составило 238 человек. В результате пожара на месте происшествия погибли 101 человек, 137 были госпитализированы, из них выжили только 82 человека. Доля пострадавших с изолированными ожогами составила 32,8 %. У 67,2 % обожженных имелась комбинированная термоингаляционная травма. Наиболее частыми осложнениями стали неврологические — постгипоксическая и токсическая энцефалопатия и инфекционные — гнойный трахеобронхит, сепсис и пневмония.

По многочисленным свидетельствам очевидцев, доступным в Интернете и местной прессе, у многих пострадавших наблюдался значительный скрытый период поражения — от нескольких часов до суток, после чего состояние здоровья резко ухудшалось. При госпитализации таких больных выявлялось поражение дыхательной системы с отеком бронхиальной и альвеолярной систем.



Поэтому при анализе симптоматики отравления можно отметить несоответствие клинической картины отравлению оксидом углерода(II). Так, в литературе указано, что клиника как острых, так и хронических отравлений СО изобилует симптомами поражения прежде всего центральной нервной системы, а также других органов и систем, что объясняется в первую очередь результатом развивающейся термической гипоксемии и гипоксии, а также в известной мере блокадой ферментных систем, содержащих железопорфириновые структуры [2]. Ранее было доказано, что хроническая интоксикация оксидом углерода(II)

сопровождается нарушениями сердечно-сосудистой системы. Известны также случаи иных отклонений в функционировании организма, но поражение легочной ткани и бронхов не фигурируют среди симптомов отравления.

Аналогичного мнения об отсутствии выраженных симптомов поражения слизистых и дыхательных путей при отравлении оксидом углерода(II) придерживается авторитетный справочник под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной [3]. В нем отмечается, что более всего в этом случае страдает центральная нервная система. Поражения органов дыхания являются нетипичными для поражения данным веществом и

встречаются чаще после длительного вдыхания умеренных концентраций, чем после острых отравлений.

Общая клиническая картина поражения не укладывается в представления об отравлении угарным газом и характерна, скорее, для ядовитых веществ легочного действия, прежде всего дихлорангидрида угольной кислоты (фосгена). Очевидно, что совпадение деталей клинических картин отравлений не могло произойти случайно.

Все приводимые симптомы отравления характерны для высокотоксичных отравляющих веществ, которые с химической точки зрения представлены преимущественно органическими соединениями с гетероатомами. Однако именно пенополистирол не должен, по определению, при термической деструкции образовывать гетероорганические соединения.

Поэтому была поставлена задача выяснить возможность образования фосгена и его аналогов при температурном воздействии на промышленно выпускаемый пенополистирол. Последний, в отличие от химически чистого полистирола, содержит элементарноорганические соединения, препятствующие распространению открытого пламени, но способные в определенных условиях образовывать высокотоксичные вещества.

В данной работе авторы поставили цель разрешить противоречия между клинической картиной отравления и невозможностью образования высокотоксичных ингаляционных отравляющих веществ при термической деструкции промышленно выпускаемого теплоизоляционного материала — пенополистирола самозатухающего (ППС-С).

Пенополистирол как строительный, отделочный и теплоизоляционный материал известен уже очень давно. Способ получения пенополистирола был впервые запатентован в 1928 г., а его промышленное

производство началось в 1937 г. В СССР было широко развито производство пенополистирола а. В 1939 г. было начато промышленное производство пенополистирола по прессовому методу (ПС-1), в 1958 г. освоено производство беспрессового пенополистирола (ПСБ), а в 1961 г. освоена технология самозатухающего пенополистирола (ПСБ-С). С тех пор производство пенополистирола неуклонно развивается и совершенствуется. В силу национальных различий формирования химической промышленности в разных странах отдают предпочтение тем или иным способам производства пенополистирола. Сырьем для изготовления пенополистирола типа ПС служит эмульсионный полистирол марки Б (в виде порошка) и порофоры, а для изготовления пенополистирола типа ПСБ и экструзионного пенополистирола — суспензионный полистирол, состоящий из отдельных гранул. Кроме того, в настоящее время существуют способы получения автоклавного и автоклавно-экструзионного полистирола.

Прессовый способ заключается в смешивании порошкообразного полистирола с газообразователями и другими компонентами, прессовании полученной массы в пресс-форме при повышенной температуре и повышенном давлении, а также вспенивании данной заготовки без пресс-формы при нагревании паром, водой или горячим воздухом.

Беспрессовый способ включает в себя смешивание гранул полистирола с газообразователем, отвердителем и другими компонентами, тепловую обработку смеси в формах для размягчения полимера и разложения газообразователя, вспенивание полученной массы и ее отверждение.

Экструзионный способ заключается в смешивании гранул полистирола при повышенной температуре и повышенном

давлении с введением вспенивающего агента и последующем выдавливании из экструдера. После изготовления плит в ячейках материала происходит относительно быстрое замещение остатков вспенивателя окружающим воздухом.

Несмотря на достаточно различные способы получения, все разновидности пенополистиролов имеют одинаковый химический состав полистирола и могут различаться по составу лишь добавками.

Благодаря своим теплоизолирующим и прочностным свойствам, легкости, невысокой стоимости, удобству и простоте обработки пенополистирол получил широкое применение как для наружной теплоизоляции ограждающих конструкций зданий, так и для внутренней [4]. Однако применение пенополистирола в качестве теплоизоляционного материала сопряжено с рядом серьезных проблем. Причем часть из них в достаточной степени устранить или компенсировать практически невозможно — главным образом из-за свойств этого материала [5]. Один из таких существенных недостатков — высокая пожарная опасность.

По своим физико-химическим свойствам ППС относится к числу легкогорючих материалов. В силу специфики своего химического строения (соотношение С : И = 1 : 1), развитой поверхности и большому содержанию воздуха (97 — 98 %) ППС горит с большой интенсивностью. Пенополистирол различных марок относится к группам горючести Г3 (нормальногорючий) и Г4 (сильногорючий). Учитывая это свойство, нормативные документы обязывают использовать пенополистирол только "в качестве среднего слоя строительной ограждающей конструкции". При таком подходе возможность воспламенения материала исключается. Воспламенение же открытого материала, вне конструкции, может произойти от любого источника. Однако,

как известно, принцип среднего слоя соблюдается далеко не всегда. Например, широко применяются декоративные пенополистирольные плитки для потолка.

На горючесть пенополистирола прямо и однозначно указывают профильные производственно-технические нормативные документы, характеризующие его как сгораемый материал, который даже в составе бетонной композиции не утрачивает горючих свойств. На пожароопасности пенополистирола акцентируется внимание работников пожарных служб и подразделений.

Для уменьшения вероятности его возгорания от случайных источников был разработан специальный тип пенополистирола с добавками антипиренов, который получил название "самозатухающий" и обозначается дополнительной буквой "С" в конце (например — ПСБ-С). Однако самозатухающий пенополистирол в пожарном плане абсолютно ничем не отличается от обычного и в условиях реального пожара горит ничуть не хуже [6]. И хотя даже термин "самозатухание" отсутствует в номенклатуре показателей, характеризующих пожаровзрывоопасность веществ и материалов, миф о якобы особых негорючих свойствах самозатухающего пенополистирола прочно укоренился в сознании людей и активно используется в рекламных целях.

В целом пожарная классификация материалов и изделий предполагает несколько десятков понятий, параметров и характеристик, используемых исключительно в контексте проводимых испытаний или исследований. Зачастую противопожарную терминологию не следует трактовать буквально, а только лишь как частную характеристику в отношении конкретных исследований.

Несмотря на пониженную вероятность возгорания "самозатухающего" пенополистирола, данный материал не явля-

ется негорючим. Кроме того, из-за применения добавок, снижающих горючесть, в результате горения образуются ядовитые вещества.

Проблема экологической и пожарной безопасности строительных и отделочных материалов в последнее время становится все острее и требует все большего внимания [7, 8]. Изучение токсичности продуктов горения пенополистирола было начато во всем мире на рубеже 60-х гг. прошлого века. Эти исследования носили закрытый характер и до сих пор в открытом доступе присутствуют лишь разрозненные их фрагменты. Поэтому однозначных систематизированных данных по этому вопросу в настоящее время нет.

На практике проблема пожарной опасности пенопластов, в том числе пенополистирола, обычно рассматривается с точки зрения опасности собственно горения материала и опасности продуктов его термического разложения и окисления. Так, в отчете Российского научно-исследовательского центра пожарной безопасности Всероссийского НИИ противопожарной обороны МЧС РФ об испытаниях на пожарную опасность полистирольного пенопласта указано, что значение показателя токсичности близко к фатальному значению для класса высокоопасных материалов. Кроме того, пенополистирол имеет очень высокую дымообразующую способность. Причем продукты его горения отравляют окружающую среду даже на большом расстоянии от места пожара.

В состав самозатухающего пенополистирола с целью снижения пожарной опасности добавляют хлор- или броморганические соединения [9 — 11]. Причем производители материала, исходя из коммерческих соображений, не раскрывают ни химический состав, ни концентрацию применяемых антипиренов.

Для анализа было выбрано пять образцов технического

пенополистирола различных производителей. Два образца представлены материалом прессового типа и три экструзионного. Анализ на содержание элементарного брома и хлора провели с помощью рентгенофлуоресцентного метода на приборе Elvax (США).

Было установлено, что два образца содержат в своем составе 1,0 — 1,5 % по массе элементарного хлора и два образца 1,0 — 2,0 % по массе элементарного брома. Материалов, не содержащих галогенов, обнаружено не было.

Пиролиз образцов технического пенополистирола самозатухающего проводили термogravиметрически на приборе STA 449 F1 производства фирмы NETZSCH (Германия), а газовых продуктов на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos (Германия). Обработку полученных результатов осуществляли на соответствующем приборе программном обеспечении.

Полученные результаты масс-спектрометрии показали, что в результате высокотемпературной деструкции пенополистирола, проходящей в окислительной атмосфере, образуется ряд соединений, таких, как хлороводород, хлорметан, хлорэтан, фосген, хлорфуран и метилхлорфуран. Особый интерес представляло образование высокотоксичного хлорангидрида угольной кислоты (фосгена).

Для оценки количества образующегося фосгена будем считать, что плотность пенопласта ППС-С составляет 30 кг/м³. Тогда один литр материала имеет массу 30 г и при пиролизе из него образуется 291,6 мг фосгена. Если считать, что двухминутное воздействие концентрации 3,2 мг/л фосгена приводит к летальному исходу, то можно заключить, что термического разложения на воздухе всего одного литра ППС-С достаточно для создания смертельной концентрации фосгена в 92,2 л воздуха [12, 13].

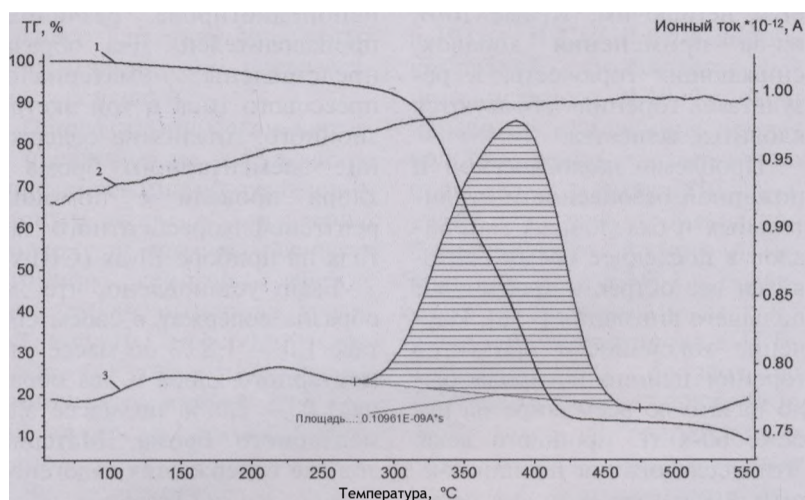


Рис. 1. Совмещенные кривые ТГ (7) и ионных токов 98 (фосген) для чистого полистирола (2) и полистирола с добавлением смеси хлорпарафинов (3)

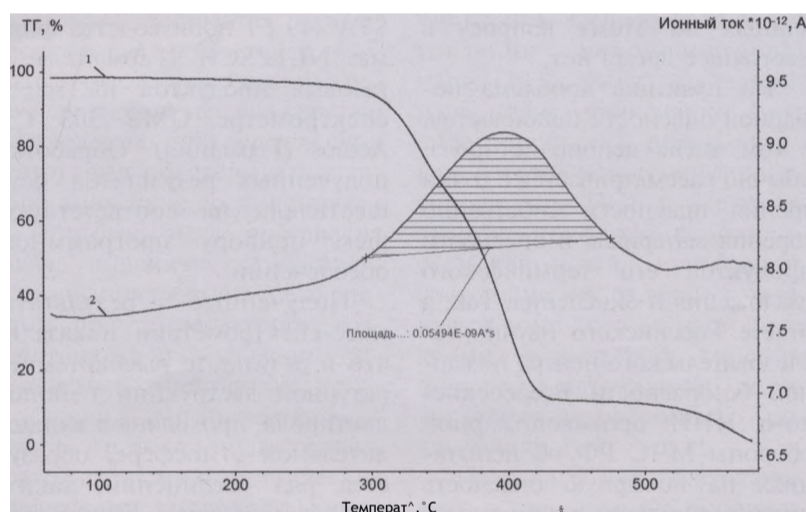


Рис. 2. Совмещенные кривые ТГ (7) и ионного тока 98 (фосген) для полистирола с добавлением хлорпарафиновой смеси и гидроксида магния (2)

Таким образом, факт образования фосгена в результате горения пенополистирола с добавлением хлорсодержащих антипиренов подтверждается инструментальными методами анализа. И несмотря на то, что за последние 35 лет отмечен 15-кратный рост числа зарегистрированных патентов по безгалогенным антипиреновым системам, применение которых позволяет отказаться от хорошо известных галогенсодержащих добавок, российский рынок отстает от общемировых. Применение галогенсодержащих антипиренов для снижения горючести полимеров на

территории РФ крайне высоко.

Далее в процессе исследования была проведена полимеризация стирола с целью воспроизведения одного из возможных составов антипиреновых добавок в ППС-С. Полимеризация проводилась при температуре 80 °С в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) по известной методике [14]. В полимер была введена смесь хлорированных углеводородов с длиной цепи C₂-C₃₀ и общей массовой долей хлора не менее 70 %. Заданное содержание хлора составило 15 % массы полимера.

Полученный образец полистирола был подвергнут окислительному пиролизу на приборе STA 449 F1 (Германия), совмещенном с масс-спектрометром. Результаты дифференциального термического анализа показывают, что разложение полученного в лабораторных условиях полистирола происходит аналогично разложению промышленного пенополистирола ППС-С с выраженным экзотермическим эффектом. Кроме того, в заметных количествах среди продуктов обнаруживаются соединения с молекулярными массами 98 и 99, относящиеся к хлорангидриду угольной кислоты. Совмещенные кривые термогравиметрии и ионных токов приведены на рис. 1, 2.

В качестве альтернативы для повышения огнестойкости полимерных материалов применяют бор-, алюминий-, кремний-, металлсодержащие соединения; карбонаты, силикаты металлов, комплексные соединения; оксиды и гидроксиды ряда металлов.

Возможно, проблема еще и в том, что в РФ не производятся многие виды безгалогенных антипиренов. Высококачественные гидроксиды алюминия и магния, около 60 тыс. т/год, импортируются из-за рубежа.

Для исследования изменения состава продуктов горения при введении гидроксида металла был получен полистирол, содержащий в своем составе 15 % массы хлора с добавлением гидроксида магния. Полимеризация проводилась при аналогичных условиях. Гидроксид магния был взят в избытке по отношению к стехиометрическому количеству хлора в хлорорганическом соединении. При выбранных условиях эксперимента разложение полистирола происходит в температурном интервале 305 - 406 °С. Кривые ТГ-ДСК идентичны кривым, полученным при исследовании полистирола с добавлением хлорпарафинов. Также фикси-

руется экзо-эффект (см. рис. 1, 2).

Из приведенных данных видно, что количество образующегося фосгена в продуктах высокотемпературной окислительной деструкции полистирола с хлорорганическим антипиреном снижается в два раза. Температура плавления гидроксида магния составляет 350 °С, что попадает в температурный интервал разложения полистирола. Наличие воды в продуктах разложения приводит к гидролизу хлорангидрида, а связывание хлороводорода гидроксидом магния способствует данному процессу. Все эти факторы в сочетании приводят к существенному понижению количества образующегося фосгена. Следует особо отметить, что именно снижение количества образующегося хлорангидрида угольной кислоты является, по нашему мнению, основной задачей повышения безопасности пенополистирола самозатухающего, вследствие чрезвычайной токсичности данного вещества. Таким образом, клиническая картина отравления продуктами горения на некоторых пожарах не может быть объяснена образованием на пожаре только оксидов углерода. Термогравиметрическое исследование, совмещенное с масс-спектроскопическим анализом продуктов окислительного пиролиза пенополистирола самозатухающего, содержащего хлорорганический антипирен, показали образование высокотоксичных веществ, в частности хлороводорода, хлорметана, хлорэтана, фосгена, хлорфурана и метилхлорфурана. Наличие этих веществ в продуктах сгорания, а также их возможная концентрация могут приводить к летальному исходу пораженных с клинической картиной, соответствующей реальным фактам. Добавление к полистиролу помимо хлорорганических ингибиторов горения соединений основного характера, например окси-

да магния, может подавлять органических соединений в образовании токсичных хлоридов в процессе пожара.

Выполнено при поддержке Правительства Пермского края (грант по проекту "Разработка безопасных теплоизоляционных материалов"). Финансирование международных исследовательских групп в соответствии с Постановлением Правительства Пермского края № 166-п от 06.04.2011 г.

Литература

1. **Алексеев А.А., Шаповалов С.Г.** Анализ организации оказания медицинской помощи обожженным в чрезвычайной ситуации во время крупномасштабного пожара в ночном клубе "Хромая лошадь" (г. Пермь) // Медико-биологические и социально-психологические проблемы безопасности в чрезвычайных ситуациях. 2011. № 4.
2. **Общая токсикология** / Под ред. Б.А. Курляндского, В.А. Филова М.: Медицина, 2002.
3. **Вредные вещества в промышленности.** Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е пер. и доп. В 3-х томах // Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия, 1977.
4. **Баталин Б.С., Евсеев Л.Д.** Эксплуатационные свойства пенополистирола вызывают опасения // Строительные материалы. 2009. № 10.
5. **Жуков Д.Д.** Проблемы применения пенополистирола при тепловой модернизации многоэтажных жилых зданий // Технология строительства и реконструкции: проблемы и решения: Сб. науч. трудов Междунар. конф., посвященной 70-летию кафедры "Технология строительного производства" и 85-летию Белорусского национального технического университета (Минск, 25-26 октября 2004 г.). В 2-х томах. Т. 1 / Под ред. Б.М. Хрусталева и С.Н. Леоновича. Мн.: БИТУ, 2006.
6. **Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А.** Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978.
7. **Николаев И.В., Константинова Е.П., Даудов Х.З.** Экологическая и пожарная опасность отходов пигментированных лакокрасочных материалов // Экология и промышленность России. 2012. Август.
8. **Абдрахимова Е.С., Абдрахимов В.З.** Исследование процессов горения при обжиге теплоизоляционного материала из техногенного сырья цветной металлургии и энергетики // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 8.
9. **Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А.** Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8.
10. **Балов А.** Антипирены без галогенов // The Chemical Journal. 2010. Ноябрь.
11. **Аблеев Р.И.** Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии // Кабель-news. 2009. № 6-7.
12. **Лазарев Н.В.** Вредные вещества в промышленности. Л.: Химическая литература, 1963.
13. **Баталин Б.С., Карманов В.В., Кетов А.А.** Пожарная опасность пенополистирола самозатухающего // Строительные материалы. 2012. № 8.
14. **Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972. ■