

# ОБМЕН ОПЫТОМ, ПРОБЛЕМЫ И СУЖДЕНИЯ

УДК 614.841

А.А. Кетов, проф., д-р техн. наук, М.П. Красновских, инж. (Пермский государственный национальный исследовательский университет), Н.Г. Максимович, зам. дир. Естественнонаучного ин-та «Пермский государственный национальный исследовательский университет», канд. геол.-минерал. наук

## ПОЖАРНАЯ ОПАСНОСТЬ САМОЗАТУХАЮЩЕГО ПЕНОПОЛИСТИРОЛА\*

Авторы настоящего исследования поставили задачу – выяснить возможность образования при горении промышленного пенополистирола ядовитых веществ, которые воздействуют при пожаре на легкие человека. На основании результатов инструментальных исследований продуктов термического разложения образцов самозатухающего пенополистирола доказано, что причиной массового поражения людей при пожаре могут служить галогенсодержащие соединения, возникающие при пиролизе галогенорганических соединений, добавляемых в пенополистирол в качестве антипиренов.

Ключевые слова: *самозатухающий пенополистирол, антипирены, галогенорганические соединения, пожароопасные вещества.*

Одним из важнейших элементов создания системы обеспечения пожарной безопасности жилых и производственных объектов является оценка пожарной опасности веществ и материалов, без которой невозможно, в частности, выполнить расчеты пожарного риска [1].

Рассмотрим с этой точки зрения пожар в клубе «Хромая лошадь» в г. Перми 9 декабря 2009 г. Он вызвал ряд вопросов, на которые до сих пор не получено исчерпывающих ответов. Анализ сведений о проведении эвакуационных мероприятий и оказании первой помощи при этом пожаре проведен в статье А.А. Алексеева и С.Г. Шаповалова [2]. Количество пострадавших составило 238 чел. В результате пожара на месте происшествия погиб 101 чел., 137 пострадавших госпитализированы, из них выжили только 82 пациента. Доля пострадавших с изолированными ожогами составила 32,8 %. При этом 67,2 % обожженных имели комбинированную термоингаляционную травму. Наиболее частыми в структуре осложнений являлись неврологические – постгипоксическая и токсическая энцефалопатия и инфекционные – гнойный трахеобронхит, сепсис и пневмония.

По многочисленным свидетельствам очевидцев, размещенным 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 признакам отравления оксидом углерода (II). Так, в монографии [3] указано, что клиника как острых, так и хронических отравлений оксидом углерода характеризуется симптомами поражения прежде всего центральной нервной системы, а также других органов и систем, что объясняется в первую очередь развивающейся термической гипоксемией и гипоксией, а также, в известной мере, блокадой ферментных систем, содержащих железопорфириновые структуры. Доказано, что хроническая интоксикация оксидом углерода (II) сопровождается нарушениями сердечно-сосудистой системы. Известны случаи иных отклонений в функционировании организма, но поражение легочной ткани и бронхов не фигурирует среди симптомов отравления.

Аналогичное мнение об отсутствии выраженных симптомов поражения слизистых и дыхательных путей при отравлении оксидом углерода (II) изложено в справочнике под ред. Н.В. Лазарева

\*Выполнено при поддержке правительства Пермского края (грант по проекту «Разработка безопасных теплоизоляционных материалов»). Финансирование международных исследовательских групп в соответствии с постановлением правительства Пермского края от 06.04.2011 г. № 166-п.

и И.Д. Гадаскиной [4]. Отмечается, что более всего в этом случае страдает центральная нервная система. Поражения органов дыхания являются нетипичными для отравления данным веществом и встречаются чаще после длительного вдыхания его в умеренных концентрациях, чем после острых отравлений.

Общая клиническая картина поражения пострадавших в клубе «Хромая лошадь» свидетельствует не об отравлении угарным газом, а, скорее, о воздействии ядовитых веществ на легкие человека. Среди этих веществ следует назвать прежде всего дихлорангидрид угольной кислоты (фосгена), подробно описанный в монографии [3].

Симптомы отравления характерны для высокотоксичных отравляющих веществ, которые с химической точки зрения представлены преимущественно органическими соединениями с гетероатомами. Поэтому следует предположить наличие в очаге пожара материалов, содержащих такие соединения. Для поиска материалов обратимся к официальному отчету. С «Заключением технической комиссии по установлению факта нарушения законодательства о градостроительной деятельности» от 5 марта 2010 г. можно ознакомиться на официальном сайте правительства Пермского края [5]. В документе указано, что отделка выполнена из пенополистирола, причем отмечено, что в некоторых местах звукоизоляция из пенополистирола выгорела. Но именно пенополистирол не должен при термической деструкции образовывать гетероорганические соединения. Поэтому в первую очередь следует обратиться к исследованиям токсичности продуктов горения материалов, изъятых с места пожара. Однако этот вид экспертизы не был проведен.

В упомянутом «Заключении...» указано, что исследование продуктов горения на «токсичность по ГОСТ 12.1.044–83 не проведено в связи с отсутствием в лаборатории технической возможности (мышей)». Это обстоятельство заставляет усомниться в корректности отнесения описанного в «Заключении...» пенополистирола к материалу, не содержащему антипиренов, тем более что не только токсикологический, но и химический анализ самого материала и продуктов его термического разложения не проводился.

В настоящем исследовании была поставлена задача – выяснить возможность образования при температурном воздействии на промышленно выпускаемый пенополистирол ядовитых веществ, влияющих на легкие человека.

Техническая информация о пенополистироле ограничивается ГОСТ 15588–86 [6], в котором указано, что «плиты в зависимости от наличия антипирена изготавливают двух типов: ПСБ-С – с антипиреном и ПСБ – без антипирена». Таким образом, этот стандарт не регламентирует количество и состав антипиренов.

Самозатухающий пенополистирол был специально разработан для снижения вероятности возгорания от случайных факторов. Однако самозатухающий пенополистирол с точки зрения пожарной безопасности абсолютно ничем не отличается от обычного и в условиях реального пожара горит ничуть не хуже [7]. И хотя даже термин «самозатухание» отсутствует в номенклатуре показателей, характеризующих пожаровзрывоопасность веществ и материалов, миф об особых негорючих свойствах самозатухающего пенополистирола прочно укоренился в сознании людей и активно используется в рекламных целях.

Характер поражения пострадавших при пожаре в клубе «Хромая лошадь» свидетельствует об образовании в процессе термической деструкции продуктов, обладающих чрезвычайно высокой токсичностью, поэтому можно предположить, что гетероатомы попали в состав композиции в виде незначительных добавок к полистиролу. Именно такими добавками являются антипирены. Из литературных источников известно, что в состав самозатухающего пенополистирола в качестве антипиренов добавляют хлор- или броморганические соединения [8–10]. Причем производители материала, исходя из коммерческих соображений, не раскрывают сведения о химическом составе и концентрации применяемых веществ.

В данной работе мы попытаемся разрешить противоречие между клинической картиной отравления и невозможностью образования высокотоксичных ингаляционных отравляющих веществ при термической деструкции промышленно выпускаемого теплоизоляционного материала – самозатухающего пенополистирола (ППС-С), а также идентифицировать продукты его окислительного пиролиза, включая галогенсодержащие соединения, образующиеся из антипиренов, и оценить их возможное токсикологическое воздействие на человека.

Для анализа выбрано пять образцов технического пенополистирола различных производителей. Два образца – материалы прессового типа и три – экструзионного. Анализ на содержание

элементарного брома и хлора провели с помощью рентгенофлуоресцентного метода на приборе ELVaX (США, Украина).

Было установлено, что два образца содержат в своем составе от 1,0 до 1,5 % (масс.) элементарного хлора и два образца – от 1,0 до 2,0 % (масс.) элементарного брома. Среди исследованных образцов не было обнаружено материалов, в составе которых отсутствовали галогены.

Пиролиз образцов технического самозатухающего пенополистирола проводили с помощью прибора синхронного термического анализа STA 449 F1 производства фирмы NETZSCH (Германия), позволяющего проводить термическое исследование образца с одновременной регистрацией термогравиметрических и калориметрических характеристик. Анализ газовых продуктов проводили на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos (Германия). Обработку полученных результатов осуществляли с помощью соответствующего программного обеспечения. Были исследованы только образцы, содержащие хлорорганические соединения. На рис. 1 представлены результаты термогравиметрического анализа образца массой 4,24 мг, нагрев которого осуществляли в атмосфере аргона со скоростью 10 градусов в минуту.

Из литературных источников известно, что пиролиз химически чистого пенополистирола протекает по радикальному механизму [11], как и вообще пиролиз большинства органических соединений. Можно предположить, что строение элементарных органических веществ не будет оказывать существенного влияния на строение продуктов пиролиза, поэтому задача определения химического строения антипиренов не ставилась.

При выбранных условиях эксперимента разложение ППС-С протекает на одном этапе с эндотермическим эффектом в температурном интервале 349–451 °С с максимальной скоростью разложения при 417 °С. Углеродный остаток составляет 7,40 % (масс.).

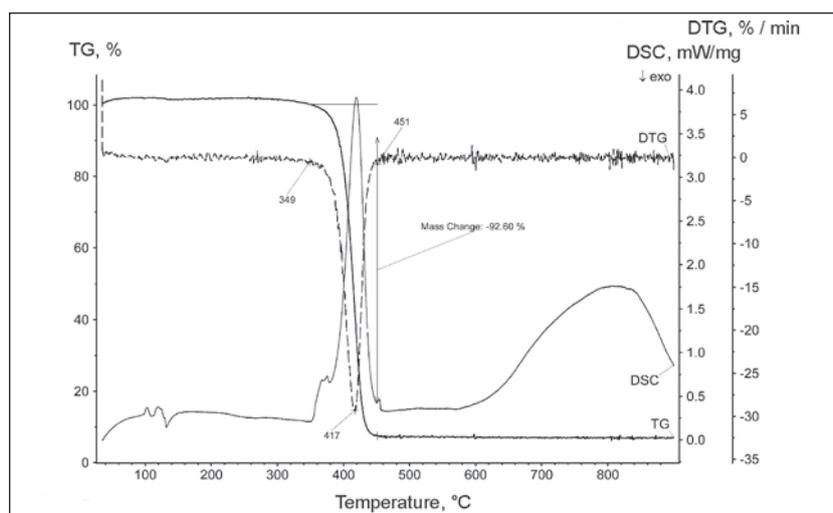


Рис. 1. Термограмма ППС-С в атмосфере аргона

Сопоставление данных термогравиметрического анализа и масс-спектропии позволило идентифицировать ряд соединений, образующихся в указанном температурном интервале разложения ППС-С (табл. 1).

Таблица 1

**Характеристики соединений, определяемых масс-спектрометрическим методом при пиролизе ППС-С в аргоне**

Предполагаемое соединение	Молекулярная масса, а.е.м.	Площадь пика, $\times 10^{-9}$ Аs
Ацетилен	26	3,846
Хлороводород	37	1,963
Хлорметан	51	25,878
Хлорэтан	65	1,459
Бензол	78	14,557
Толуол	92	0,381
Стирол	104	11,995

В продуктах разложения среди соединений, которые могут быть идентифицированы как хлорорганические, преобладает хлорметан. Молекулярная доля хлорметана в продуктах пиролиза

значительно превосходит долю других хлорсодержащих соединений и даже ароматических веществ, образующихся при пиролизе полистирола.

Интересным результатом явился факт обнаружения в продуктах разложения следов веществ с молекулярными массами 98 и 99, что характерно для хлорангидрида угольной кислоты (фосгена). Наличие кислорода и соответственно следов хлорангидрида угольной кислоты в системе (площадь пика молекулярной массы 98 соответствует  $0,131 \cdot 10^{-9}$  А·с) может быть объяснено присутствием либо в составе антипирена кислородсодержащих соединений, либо в ячейках пенополистирола остаточного кислорода.

Аналогичные исследования термического разложения проведены в воздушной среде. Образец массой 6,59 мг нагревали со скоростью 10 градусов в минуту при параллельном масс-спектрометрическом анализе. В атмосфере воздуха термическое разложение ППС-С термогравиметрическим методом начинает фиксироваться с температуры 266 °С, и первая ступень разложения, имеющая эндотермический характер, продолжается до температуры 405 °С. Следует полагать, что при этой температуре от полимера остается только пироуглеродный каркас, который достаточно устойчив вплоть до температуры 460 °С, причем в области около 438 °С материал наиболее стабилен и не наблюдается признаков потери массы ни по DTA, ни по DSC кривым.

Дальнейшее уменьшение массы в интервале температур 460–575 °С с максимумом скорости разложения при 500 °С однозначно может быть отнесено к окислению пироуглерода с выраженным экзотермическим эффектом.

Сопоставление термических эффектов с данными масс-спектрологии позволило заключить, что, действительно, все органические соединения выделяются в интервале температур первого падения массы, помимо оксида углерода (IV), образование которого имеет два максимума. На рис. 2 представлены совмещенные кривые GT и ионный ток массы 104, характеризующий эмиссию стирола.

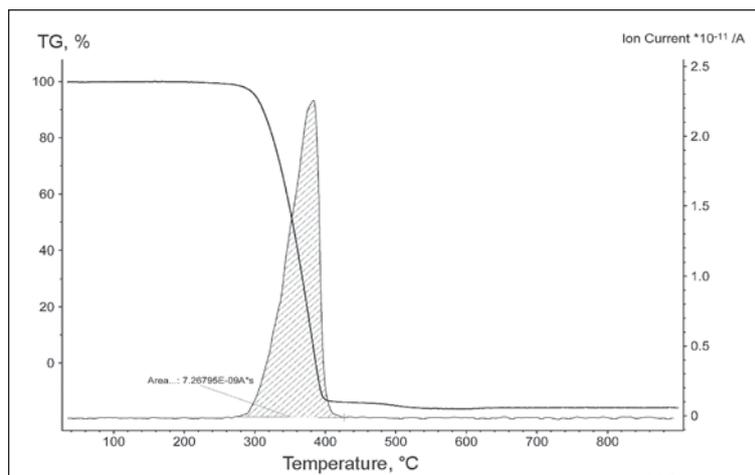


Рис. 2. Совмещенные кривые GT и ионного тока массы 104 (стирол)

В рассматриваемом нами примере особый интерес представляют продукты окислительного пиролиза, образующиеся из хлорорганических соединений, добавленных в пенополистирол в качестве антипиренов. По данным предварительно проведенного анализа было установлено, что количество хлора в образце в пересчете на элементарный хлор составляет 1,5 % (масс.). Поэтому следовало ожидать появления в заметном количестве хлорпроизводных. Действительно, в продуктах окислительного пиролиза были зафиксированы такие соединения, идентифицированные в соответствии с молекулярными массами как хлороводород, хлорэтан, фосген, хлорфуран, метилхлорфуран.

Для определения относительного молекулярного содержания веществ в продуктах пиролиза площади всех пиков в масс-спектрах были измерены (табл. 2).

Для построения материального баланса по хлору принимаем предположение, что весь хлор, присутствующий в исходном ППС-С в количестве 1,5 % (масс.), переходит полностью в шесть выявленных продуктов, т. е. в хлороводород, хлорметан, хлорэтан, фосген, хлорфуран и метилхлорфуран. Кроме того, считаем, что площади ионных токов во времени соответствуют молекулярному количеству соединения. Принимая эти допущения, можно рассчитать количество соединений, выделяющихся из ППС-С (табл. 3).

Таблица 2

**Характеристики соединений, определяемых масс-спектрометрическим методом при пиролизе ППС-С на воздухе**

Предполагаемое соединение	Молекулярная масса, а.е.м.	Площадь пика, $\times 10^{-9}$ А·с	Мольная доля от выделившихся соединений, %
Вода	18	684,055	$9,58 \cdot 10^{-1}$
Ацетилен	26	8,802	$1,23 \cdot 10^{-2}$
Оксид углерода (II)* Этилен	28	69 806,391	$9,78 \cdot 10$
Хлороводород	37	2,708	$3,79 \cdot 10^{-3}$
Оксид углерода (IV)** Ацетальдегид	44	840,852	1,18
Этанол	46	3,238	$4,54 \cdot 10^{-3}$
Хлорметан	51	25,918	$3,63 \cdot 10^{-2}$
Пропионовый альдегид	58	0,122	$1,71 \cdot 10^{-4}$
Хлорэтан	65	0,913	$1,28 \cdot 10^{-3}$
Бензол	78	11,766	$1,65 \cdot 10^{-2}$
Толуол	92	0,141	$1,97 \cdot 10^{-4}$
Фосген	98	0,106	$1,48 \cdot 10^{-4}$
Хлорфуран	102	0,727	$1,02 \cdot 10^{-3}$
Стирол	104	7,268	$1,02 \cdot 10^{-2}$
Бензальдегид	106	1,269	$1,78 \cdot 10^{-3}$
Метилхлорфуран	116	0,056	$7,84 \cdot 10^{-5}$

\*Массе 28 помимо оксида углерода (II) соответствует также этилен, но вследствие заведомо большего количества оксида углерода (II) считаем все количество вещества молекулярной массы 28 относящейся к оксиду углерода (II).

\*\*Массе 44 помимо оксида углерода (IV) соответствует также ацетальдегид, но вследствие заведомо большего количества оксида углерода (IV) считаем все количество вещества молекулярной массы 44 относящейся к оксиду углерода (IV).

Для оценки количества образующегося фосгена будем считать, что плотность пенопласта ППС-С составляет  $30 \text{ кг/м}^3$ . Тогда в соответствии с вышеприведенными результатами экспериментов можно заключить, что из одного литра ППС-С при пиролизе на воздухе образуется 291,6 мг фосгена. Если допустить (в соответствии с данными [3]), 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.

Возможность использования броморганических соединений как антипиренов в ППС-С взамен хлорсодержащих ни в коей мере не может служить аргументом в пользу термической безопасности такого вида материала, так как известный бромсодержащий аналог фосгена бромфосген оказывает токсикологическое воздействие, аналогичное воздействию фосгена. Причем вследствие большей устойчивости бром-радикалов по сравнению с хлор-радикалами в условиях пиролиза следует предполагать более полное протекание реакций по радикальному механизму для броморганических соединений в сравнении с реакциями для хлорорганических соединений.

Таблица 3

**Материальный баланс по хлору**

Предполагаемое соединение	Молекулярная масса, а.е.м.	Площадь пика, $\times 10^{-9}$ А·с	Доля соединения в общем количестве хлорпроизводных, моль, %	Доля соединения в общем количестве хлорпроизводных, % (масс.)	Масса веществ, выделяющихся на 1 г связанного СI в исходном соединении, мг
Хлороводород	37	2,708	8,90	6,37	93,76
Хлорметан	51	25,918	85,18	84,06	1236,86
Хлорэтан	65	0,913	3,00	3,77	55,53
Фосген	98	0,106	0,35	0,66	9,72
Хлорфуран	102	0,727	2,39	4,72	69,39
Метилхлорфуран	116	0,056	0,18	0,41	6,08

Таким образом, клиническая картина отравления продуктами горения на некоторых пожарах не может быть объяснена только образованием оксидов углерода. Термогравиметрическое исследование, совмещенное с масс-спектроскопическим анализом продуктов окислительного пиролиза самозатухающего пенополистирола, содержащего хлорорганический антипирен, показало образование высокотоксичных веществ, в частности, хлороводорода, хлорметана, хлорэтана, фосгена, хлорфурана и метилхлорфурана. Наличие этих веществ в продуктах горения может приводить при поражении ими людей во время пожара к летальному исходу.

Применение в качестве антипиренов броморганических соединений вместо хлорорганических приведет к образованию бромсодержащих высокотоксичных аналогов.

Галогенсодержащие полимерные материалы должны использоваться при строительстве в целях снижения воздействия поражающих факторов при возможном возгорании только при надежной изоляции негорючими материалами.

Рекомендуется для определения пожарной опасности строительных материалов использовать инструментальные методы анализа термической устойчивости в совокупности с определением возможных продуктов окислительного пиролиза.

#### Библиографические ссылки

1. Климкин В.И., Копылов Н.П. Обзор направлений научного обеспечения пожарной безопасности // Пожарная безопасность. 2013. № 1. С. 74–88.
2. 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. С. 9–13.
3. Общая токсикология / под ред. Б.А. Курляндского и В.А. Филова. М.: Медицина, 2002. 608 с.
4. Вредные вещества в промышленности: справ. для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е, перераб. и доп. В 3-х т. // под. ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. Л.: Химия. 1977.
5. Заключение технической комиссии по установлению факта нарушения законодательства о градостроительной деятельности от 5 марта 2010 года [Электронный ресурс]. URL: <http://www.permkrai.ru/files/file/docs/zaktk.pdf> (дата обращения: 05.12.2013).
6. ГОСТ 15588-86. Плиты пенополистирольные. Технические условия.
7. Воробьев В.А., Андрианов Р.А., Ушков В.А. Горючесть полимерных строительных материалов. М.: Стройиздат, 1978. 224 с.
8. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 8. С. 788–800.
9. Балов А. Антипирены без галогенов // The Chemical Journal. 2010. Ноябрь. С. 54–55.
10. Аблеев Р.И. Актуальные проблемы в разработке и производстве негорючих полимерных компаундов для кабельной индустрии // Кабель-news. 2009. № 6–7. С. 64–69.
11. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / пер. с англ. М.: Мир, 1967. 328 с.

Материал поступил в редакцию 23.10.2013 г.

A.A. Ketov, M.P. Krasnovskikh, N.G. Maksimovich

#### FIRE HAZARD OF SELF-EXTINGUISHING STYROFOAM

The goal of this study was to find out the possibility of formation of toxic substances that affect the human lungs during combustion of industrial styrofoam. The instrumental researches in thermal decomposition of products of self-extinguishing styrofoam samples were performed. The results of the researches proved that the cause of mass destruction in case of fire can be the halogenated compounds appeared from the pyrolysis of halocarbon compounds added to self-extinguishing styrofoam as fire retardants.

Keywords: *self-extinguishing styrofoam, fire retardants, halocarbon compounds, fire-hazardous substances.*

\* \* \*

**Кетов Александр Анатольевич** – профессор, доктор технических наук; **Красновских Марина Павловна** – инженер. Тел. (908) 275 90 63. E-mail: [krasnovskih@yandex.ru](mailto:krasnovskih@yandex.ru) (Пермский государственный национальный исследовательский университет).

Адрес: ул. Букирева, 15, г. Пермь, 614990, Россия;

**Максимович Николай Георгиевич** – заместитель директора Естественного научного института «Пермский государственный национальный исследовательский университет», кандидат геолого-минералогических наук.

**Ketov Alexander Anatol'yevich** – Professor, Doctor of Technical Science; **Krasnovskikh Marina Pavlovna** – Engineer. Phone: (908) 275 90 63. E-mail: [krasnovskih@yandex.ru](mailto:krasnovskih@yandex.ru) (Perm State National Research University).

Address: 15, Bukirev St., Perm, 614990, Russia;

**Maksimovich Nikolay Georgievich** – Candidate in Geological and Mineralogical Sciences, Deputy Director of Natural Science Institute «Perm State National Research University».