

УДК 615.9:616-7; 615.099:616-7

ОЦЕНКА ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Соколик Г.А., к.х.н., Лейнова С.Л., к.х.н., Свирщевский С.Ф.,
Рубинчик С.Я., Клевченя Д.И.
Белорусский государственный университет

e-mail: sokolikka@mail.ru

Для материалов, изготовленных на основе поливинилхлорида (панелей, профилей, профильных изделий, напольных покрытий), разработан и апробирован расчетно-экспериментальный метод оценки токсичности продуктов горения по составу газовой смеси. В основу данного метода положены созданные методики, одна из которых предназначена для расчетного определения показателя токсичности продуктов горения профилей, изделий профильных и изделий погонажных профильных, другая – напольных покрытий. Методики были созданы на основании разработанных моделей, отражающих математическую зависимость токсичности продуктов горения от состава газовой фазы, образующейся при термическом разложении этих материалов. Результаты апробации созданных методик показали, что группы токсичности, установленные на основании значений показателей токсичности, полученных расчетно-экспериментальным методом, совпадают в 100 % случаев с результатами, полученными при использовании биологического метода. Разработанный метод согласуется с требованиями международных стандартов и позволяет минимизировать использование подопытных животных при существенном сокращении сроков исследований.

A computational technique for assessment of combustion product toxicity for different polyvinylchloride products (supports, profiles, flooring, paving, etc.) was developed. This method is based on established techniques, one of which is designed to determine the combustion product toxicity for profiles and profile articles, while another technique is for measuring these toxicity in flooring. Designed techniques use mathematical modeling of the relationship between the toxicity of gaseous combustion products formed by the thermal decomposition of polyvinylchloride materials. Obtained data demonstrated that the proposed method gives same accuracy as biological tests (coincidence in 100% cases). The developed method aligns to the requirement of the international standards and helps to minimise the use of experimental animals. It also allows substantially reducing the time of tests.

(Поступила в редакцию 17 апреля 2014 г.)

Введение

Повсеместное использование изделий на основе поливинилхлорида (ПВХ) при изготовлении светопрозрачных конструкций (окон домов и балконов, дверей), при отделке стен, потолков, в качестве напольных покрытий в жилых и административных зданиях, в спортивных сооружениях, железнодорожных вагонах и вагонах метрополитена, аэропортах, в учебных учреждениях и в других объектах с массовым пребыванием людей требует необходимости постоянного контроля их качества и безопасности, в том числе, и пожарной.

При оценке пожарной безопасности одним из контролируемых параметров является токсичность продуктов горения. Для материалов, изготовленных на основе ПВХ, в соответствии с ТКП 45-2.02-142-2011 [1], контроль токсичности продуктов горения является обязательным и предусмотрен также следующими нормативными документами: СТБ 1264-2001 [2], СТБ 1451-2004 [3], СТБ 1548-2005 [4], ГОСТ 18108-80 [5], ГОСТ 7251-77 [6]. Существующие на сегодняшний день методы не всегда позволяют осуществить такой

контроль оперативно и с малыми трудозатратами. На территории Республики Беларусь, а также на территории России, Украины и других стран СНГ в настоящее время определение показателя токсичности продуктов горения (H_{CL50}) проводится биологическим методом в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) [7]. Показатель токсичности, в соответствии с [7], представляет собой отношение массы анализируемого образца к объему замкнутого пространства, в котором образующиеся при горении газообразные продукты вызывают гибель 50 % подопытных животных (погибших во время экспозиции и в течение последующих 2-х недель). Чем выше значение показателя токсичности, тем к менее опасным по токсичности продуктов горения могут быть отнесены испытываемые материалы. Так, к малоопасным (группа токсичности Т1) относятся материалы при показателе токсичности продуктов горения $H_{CL50} > 120 \text{ г/м}^3$, к умеренноопасным (группа токсичности Т2) – при $40 \text{ г/м}^3 < H_{CL50} < 120 \text{ г/м}^3$, к высокоопасным (группа токсичности Т3) – при $13 \text{ г/м}^3 < H_{CL50} < 40 \text{ г/м}^3$, к чрезвычайно опасным (группа токсичности Т4) – при $H_{CL50} < 13 \text{ г/м}^3$. Метод, представленный в [7], и рекомендуемый для определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов, в том числе и изготовленных на основе ПВХ, длительный и требует использования значительного количества подопытных животных (около 70 на одно испытание).

Альтернативой биологическому является расчетно-экспериментальный метод, который основан на определении показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов по составу газовой смеси и интерпретацией полученных результатов по расчетным моделям, которые учитывают фракционную эффективную дозу (FED), отражающую взаимосвязь между смертностью животных и содержанием в газовой среде основных токсичных и биологически активных компонентов [8,9]. Разработка современного, научно обоснованного метода, который позволит оценивать токсичность продуктов горения материалов, изготовленных на основе ПВХ, за существенно меньшие сроки, чем требует биологический метод, и без массового расходования животных является важной научной и практической задачей.

Ранее нами [10] был разработан расчетно-экспериментальный метод определения токсичности продуктов горения некоторых видов материалов по составу газовой смеси, который лег в основу проекта СТБ «Расчетно-экспериментальный метод определения показателя токсичности продуктов горения веществ и материалов различного состава». Метод предназначен для контроля токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе целлюлозы, поликарбоната, полиэтилена, полистирола, полипропилена, полиуретана, полиамида, поливинилацетата, полиамидных и эпоксидных смол. Однако, применение данного метода неоправданно для материалов, изготовленных на основе ПВХ. Это связано с тем, что состав газовой смеси, образующейся при их термическом разложении, может отличаться от состава газовой смеси, образующейся при термическом разложении ранее изученных материалов.

Для создания метода оценки токсичности продуктов горения материалов на основе ПВХ по составу газовой смеси, необходимо было одновременно исследовать токсичность биологическим методом и состав газовой смеси, образующейся при их термическом разложении, создать Базу данных «Токсичность продуктов горения. Материалы на основе поливинилхлорида», содержащую информацию о параметрах токсичности, полученных биологическим методом, и о количественном составе образующейся при горении материалов газовой смеси, разработать расчетные модели, отражающие взаимосвязь между параметрами токсичности и составом газовой среды и, на основании данных моделей, создать и апробировать методики, предназначенные для определения по составу газовой смеси показателя токсичности продуктов горения указанных материалов.

Результаты и обсуждение

При решении поставленной задачи испытания материалов на основе ПВХ

проводились на той же установке, что и при создании метода определения токсичности продуктов горения по составу газовой смеси материалов, с другой основой [10]. Данная установка, наряду с определением показателя токсичности продуктов горения биологическим методом, позволяет подключать к ней одновременно различные типы газоанализаторов и, при необходимости, осуществлять пробоотбор образующейся при горении газовой смеси. В газовой смеси контролировалось содержание CO, CO₂ и O₂, HCN, HCl, HBr, HF, N_xO_y, SO₂, акролеина и формальдегида. Контроль осуществлялся в соответствии с разработанной нами методикой выполнения измерений МВИ 3763-2011 [11]. Выбор контролируемых газов при разработке методики определялся в соответствии с требованием международного стандарта [8].

Исследование токсичности и состава газовой среды, образующейся при термическом разложении материалов на основе ПВХ, было проведено для 310 видов различной продукции: 140 из них представляли собой профили, изделия профильные и изделия погонажные профильные, 170 – напольные покрытия (линолеумы однослойные без подосновы; линолеумы ПВХ многослойные без подосновы; линолеумы на тканой и нетканой подоснове; линолеумы на теплозвукоизолирующей подоснове; напольные плитки; спортивные покрытия; сценические покрытия – покрытия для танцплощадок, дискотечных полов, сцен, балетных залов; покрытия для железнодорожного и автомобильного транспорта).

Образцы материалов подвергались в камере сгорания нагреву в двух режимах: при плотностях падающего теплового потока 18 кВт·м⁻² и 40 кВт·м⁻². Критерием выбора режима максимальной токсичности испытаний служило содержание CO в газовой смеси, а также соотношение концентраций CO₂/CO (чем больше это соотношение, тем менее токсичный режим проведения испытаний). Время начала разложения образцов соответствовало времени достижения максимального значения концентрации CO в экспозиционной камере. Длительность экспозиции животных в токсичной среде составляла 30 минут, концентрации анализируемых газов контролировались также в течение 30 минут. Биологическим методом было установлено, что по полученным значениям показателей токсичности продуктов горения основная часть исследованных материалов (96,1 %) относится к умеренноопасным материалам – группа токсичности Т2; 2,6 % всех исследованных материалов относится к малоопасным – группа токсичности Т1; 1,3 % относится к высокоопасным – группа токсичности Т3. Среди проанализированных образцов не были обнаружены материалы, относящиеся по токсичности продуктов горения к чрезвычайно опасным – группа токсичности Т4.

Результаты исследования состава газовой смеси, образующейся при термическом разложении исследованных материалов из ПВХ, показали, что ее токсичность определяется, главным образом, присутствием оксидов углерода, хлористого водорода, оксидов азота, акролеина и формальдегида. В каждом из экспериментов оценивался удельный выход каждого из контролируемых газов, выраженный в мг/г, который представлял собой отношение концентрации анализируемого газа в замкнутом объеме установки к массе образца.

Полученные результаты показали, что удельные выходы оксида углерода (II), хлористого водорода, и оксидов азота сопоставимы со значениями, полученными для материалов с другой основой, и достигают для профилей и профильных изделий из ПВХ значений, соответственно 140,1; 12,0 и 0,7 мг/г, для напольных покрытий ПВХ – 226,0; 18,0 и 1,0 мг/г. Удельные выходы акролеина и формальдегида для всех исследованных материалов были меньше и не превышали 0,3 мг/г. Наличия оксида серы (SO₂), бромистого водорода, фтористого водорода, цианистого водорода среди продуктов горения исследованных материалов из ПВХ выявлено не было. Для сравнения, в изученных ранее материалах с другой основой (целлюлоза, поликарбонат, полиэтилен, полистирол, полипропилен, поливинилацетат, полиуретан, полиамид, полиамидные и эпоксидные смолы)

нами был обнаружен более сложный состав газовой среды – в ней регистрировались практически все анализируемые компоненты [12].

Полученные данные о токсичности и составе газовой среды, образующейся при термическом разложении материалов на основе ПВХ, были использованы для установления зависимости токсичности газовой смеси от ее состава и создания моделей для оценки FED при определении показателя токсичности продуктов горения этих материалов по составу образующейся при их горении газовой смеси. На основании полученных результатов разработанная нами ранее модель 1 была модифицирована в модели 2 и 3, которые предназначены для оценки показателя токсичности продуктов горения материалов из ПВХ и учитывают меньшее количество газов. Модели 1, 2 и 3 представлены в таблице 1. В модели 1 при определении показателя токсичности продуктов горения расчетно-экспериментальным методом учитывается в образующейся газовой смеси содержание CO, CO₂, HCN, N_xO_y, SO₂, HCl, HBr, HF, формальдегида и акролеина, а также концентрация O₂, и тот факт, что токсичность CO изменяется по мере возрастания содержания в газовой смеси CO₂ [13]. В модели 2, предназначенной для оценки показателя токсичности продуктов горения профилей ПВХ, изделий профильных ПВХ и изделий погонажных профильных ПВХ (первая группа материалов) достаточно учитывать содержание CO, CO₂, O₂, и HCl. В модели 3, предназначенной для оценки показателя токсичности продуктов горения напольных покрытий на основе ПВХ (вторая группа материалов) – CO, CO₂, O₂, HCl и оксидов азота. В моделях 2 и 3, так же как и в модели 1, учитывается содержание O₂, и тот факт, что токсичность CO изменяется по мере возрастания содержания в газовой смеси CO₂.

Таблица 1 – Модели для оценки FED при определении токсичности продуктов горения

Модель	Расчетная формула	Контролируемые газы	Единица измерения
Модель 1	$FED = \frac{a_m[CO]}{[CO_2] - b_m} + \frac{21 - [O_2]}{21 - H_{CL50,O_2}} + \sum \frac{[C_i]}{H_{CL50,i}}$	CO, C _i (N _x O _y , SO ₂ , HCN, HCl, HBr, HF, акролеин, формальдегид)	ppm
		CO ₂ , O ₂	% об.
Модель 2	$FED = \frac{a_m[CO]}{[CO_2] - b_m} + \frac{21 - [O_2]}{21 - H_{CL50,O_2}} + \frac{[HCl]}{H_{CL50,HCl}}$	CO, HCl	ppm
		CO ₂ , O ₂	% об.
Модель 3	$FED = \frac{a_m[CO]}{[CO_2] - b_m} + \frac{21 - [O_2]}{21 - H_{CL50,O_2}} + \frac{[HCl]}{H_{CL50,HCl}} + \frac{[N_xO_y]}{H_{CL50,N}}$	CO, HCl, N _x O _y	ppm
		CO ₂ , O ₂	% об.
<p><i>Примечание.</i> FED – фракционная эффективная доза, которая оценивается с помощью представленных моделей, отражающих взаимосвязь между смертностью животных и содержанием в газовой смеси основных токсичных и биологически активных компонентов; H_{CL50i} – концентрация соответствующего компонента газовой смеси, вызывающая 50 % смертность животных, ppm (или % об.); a_m и b_m – коэффициенты, отражающие изменение токсического эффекта CO, в зависимости от концентрации CO₂ в газовой смеси (при использовании в качестве подопытных животных мышей a_m=-21,05; b_m=134864).</p>			

Разработанные модели были использованы для создания двух методик, предназначенных для исследования первой и второй групп материалов на основе ПВХ. В каждой из методик были конкретизированы условия проведения испытаний: указаны рекомендуемые начальные значения исходной массы образцов и объема экспозиционной

камеры, а также указаны временные параметры разложения материалов, что существенно сократило общее время, затрачиваемое на проведение испытаний.

На основании данных методик был создан расчетно-экспериментальный метод, который положен в основу проекта СТБ «Расчетно-экспериментальный метод определения показателя токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе поливинилхлорида, и изделий из них». Метод адаптирован к применению на территории Республики Беларусь: измерительное оборудование, рекомендованное для испытаний, внесено в реестр РБ, методика определения содержания основных токсичных и биологически активных газов, образующихся в газовой смеси, соответствует требованиям, предъявляемым к методикам выполнения измерений, и допущена к применению на территории РБ.

Расчетно-экспериментальный метод, представленный в проекте СТБ, так же, как и метод, разработанный нами ранее для других типов материалов [10], устанавливает процедуру проведения контрольного эксперимента для каждого материала с использованием подопытных животных (мышей): контрольный эксперимент заключается в испытании образца материала, величина относительной массы которого ($m \cdot v^{-3}$) соответствует среднему расчетному значению H_{CL50} ($г \cdot м^{-3}$). Клетка с подопытными животными должна помещаться в предкамеру по достижению максимальной концентрации СО в газовой среде, образующейся при термическом разложении материалов. В созданном методе приведено подробное описание последовательности операций, указано, как вычисляются средние значения концентраций анализируемых компонентов газовой смеси, образующейся при проведении испытаний. Отмечено, что концентрации анализируемых газов должны определяться в соответствии с методикой [11] и контролироваться в течение 30 минут, что соответствует времени экспозиции животных в контрольном эксперименте и в биологическом методе. Предусмотрено, что при получении сомнительного результата (летальность в группе подопытных животных составляет 10 или 90 %) контрольный эксперимент должен быть проведен повторно. В случае получения отрицательного результата (летальные исходы в группе подопытных животных не зарегистрированы или, напротив, отмечена гибель 100 % животных), для определения токсичности продуктов горения материала необходимо использовать биологический метод.

Была проведена апробация разработанных методик определения токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе ПВХ, по составу газовой смеси. Полученные результаты показывают, что группы токсичности, определенные по показателям токсичности, полученным при использовании разработанных методик, и группы токсичности, определенные биологическим методом, одинаковы: для всех видов исследованной продукции из ПВХ (профилей, изделий профильных, погонажных профильных, напольных покрытий) использование разработанных методик обеспечивает 100 % совпадение результатов определения их опасности по токсичности продуктов горения, полученных биологическим методом и по составу газовой смеси, при этом полученные значения показателя токсичности близки к значениям, полученным биологическим методом.

В таблице 2 показано распределение по группам токсичности продуктов горения всех исследованных материалов, изготовленных на основе ПВХ, полученное расчетно-экспериментальным методом.

Из представленных данных видно, что распределение по группам токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе ПВХ, сделанное на основании результатов, полученных биологическим методом, и на основании результатов, полученных по созданным расчетным методикам, не изменилось: основная доля исследованных материалов, изготовленных на основе ПВХ, относится к умеренноопасным (группа токсичности Т2).

Полученные результаты свидетельствуют, что разработанная методика 1 может быть использована для определения токсичности продуктов горения профилей ПВХ, изделий профильных ПВХ, изделий погонажных профильных ПВХ, методика 2 – напольных

покрытий ПВХ. Расчетно-экспериментальный метод определения токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе поливинилхлорида, в основу которого положены данные методики, может быть использован в качестве метода, альтернативного биологическому.

Таблица 2 – Распределение по группам токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе ПВХ (расчетно-экспериментальный метод)

Класс материала	Распределение по группам токсичности продуктов горения материалов, изготовленных на основе ПВХ, %		
	T1	T2	T3
Профили	0	100,0	0
Изделия профильные	2,2	97,8	0
Изделия погонажные профильные	1,4	84,6	0
Линолеумы однослойные без подосновы	5,3	94,7	0
Линолеумы многослойные без подосновы	1,6	95,2	3,2
Линолеумы на тканой и нетканой подоснове	0	100,0	0
Линолеумы на теплозвукоизолирующей подоснове	0	100,0	0
Плитки напольные	14,3	85,7	0
Покрытия спортивные	0	100,0	0
Покрытия сценические	0	33,3	66,7
Покрытия для железнодорожного и автомобильного транспорта	0	71,4	28,6
Все исследуемые материалы	2,6	96,1	1,3
<i>Примечание. Группы токсичности, определенные биологическим методом совпадают с группами токсичности, определенными расчетно-экспериментальным методом.</i>			

Заключение

Апробация методик, положенных в основу созданного метода, показала, что группы токсичности, установленные на основании значений показателей токсичности, полученных при их использовании, совпадают в 100 % случаев с результатами, полученными при использовании биологического метода, изложенного в [7]. Применение данного метода обеспечивает получение значений показателя токсичности близких к значениям, полученным биологическим методом, при существенном сокращении времени проведения испытаний, минимальном расходе подопытных животных и минимально возможном количестве контролируемых газов.

Практическое использование метода даст возможность оперативно получать и использовать информацию о токсичности продуктов горения продукции на основе ПВХ в соответствии с международными требованиями, как при ее реализации и практическом использовании, так и при разработке новых технологий ее изготовления, с целью выбора оптимального соотношения «цена-качество-безопасность».

ЛИТЕРАТУРА

1. Здания, строительные конструкции, материалы и изделия. Правила пожарно-технической классификации: ТКП 45-2.02-142-2011. – Введ. 01.01.12. – Минск: М-во архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2011. – 25 с.

2. Профили поливинилхлоридные для окон и дверей. Технические условия: СТБ 1264-2001.– Введ. 01.01.2002. – Минск: НПП РУП «Стройтехнорм», 2001. – 36 с.
3. Изделия профильные из поливинилхлорида для наружной и внутренней отделки зданий. Технические условия: СТБ 1451-2004. – Введ. 01.01.2005. – Минск: ТКС 10 «Строительные материалы и изделия», 2004. – 22 с.
4. Изделия погонажные профильные поливинилхлоридные. Технические условия: СТБ 1548-2005. – Введ. 01.01.2006. – Минск: «Минстройархитектуры», 2005. – 10 с.
5. Линолеум поливинилхлоридный на теплозвукоизолирующей подоснове. Технические условия: ГОСТ 18108-80. – Введ. 01.01.82. – М-во промышленности строительных материалов СССР, 1980. – 28 с.
6. Линолеум поливинилхлоридный на тканой и нетканой подоснове. Технические условия: ГОСТ 7251-77. – Введ. 01.01.78. – ВНИИСтройполимер, 1978. – 12 с.
7. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). – Введ. 01.01.91. – Переиздание ноябрь 2011 г. с Изменением № 1, утвержденным в июле 2000 г. – 104 с.
8. Estimation of the lethal toxic potency of fire effluents: ISO 13344:2004. – Введ. 15.10.04. – Switzerland: International Organization for Standardization, 2004. – 24 с.
9. Иличкин, В.С. Методические основы экспериментально-расчетного определения показателя токсичности продуктов горения материалов / В.С. Иличкин [и др.] // Пожаровзрывоопасность веществ и материалов – 2004. – № 4. – С. 28–32.
10. Соколик, Г.А. Метод оценки токсичности продуктов горения полимерных материалов по составу газовой смеси / Г.А. Соколик [и др.] // Вестник Командно-инженерного института МЧС Республики Беларусь – 2012. № 1 (15). – С. 68-75.
11. Методика определения содержания CO, CO₂, O₂, NO, NO₂, SO₂, HCN, формальдегида, акролеина, HCl, HBr, HF в газовой смеси, образующейся при горении веществ и материалов: МВИ 3763-2011. – Введ. 30.03.11. – Минск: Белорусский государственный институт метрологии, 2011. – 161 с.
12. Соколик, Г.А. Состав и токсичность газовой фазы, образующейся при термическом разложении материалов, изготовленных на различной основе / Г.А. Соколик [и др.] // Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация – 2009. – № 2 (26). – С. 49-57.
13. Свирщевский, С.Ф. Использование расчетных моделей для определения токсичности газовой смеси, образующейся при горении полимерных материалов. // Актуальные проблемы естественных наук : материалы Междунар. заоч. науч.-практ. конференции, Тамбов, 2011 г. / М-во обр. и науки РФ, ГОУВПО «Тамб. гос. ун-т им. Г.Р. Державина»; редкол.: А.В. Гулин [и др.]. – Тамбов: Изд. дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2011. – С. 92-97.