

*А.И. Березовский, И.Г. Маладыка, канд. техн. наук, доцент
(АПБ имени Героев Чернобыля)*

*Ю.В. Попов, канд. техн. наук, доцент, Н.В. Саенко, канд. техн. наук, доцент
(ХНУСА)*

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ И ИХ ТОКСИЧНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ И ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВИБРОПОГЛОЩАЮЩИХ ОГНЕЗАЩИТНЫХ СОСТАВОВ

Изучено влияние компонентного состава эпоксидных и эпоксиуретановых полимерных вибропоглощающих огнезащитных составов на токсичность их продуктов горения. Установлено, что при термоокислительных превращениях эпоксиуретановый огнезащитный состав по сравнению с эпоксидными составами характеризуется пониженной миграцией цианистого водорода, оксидов азота и формальдегида. Определяющим токсическим эффектом продуктов горения модифицированных моно- и полифосфатами аммония эпоксидных и эпоксиуретановых полимерных составов является действие оксидов углерода.

Ключевые слова: эпоксидный полимер, вибропоглощающий огнезащитный состав, токсичность.

Постановка проблемы: Согласно отечественной и зарубежной статистике, гибель примерно 85% человек от числа жертв пожаров в зданиях обусловлена поражающим воздействием выделяемых продуктов горения, особенно таких, как оксиды азота и углерода, хлористый и цианистый водород [1].

Полимерные материалы относятся к категории пожаровзрывоопасных и горючих материалов. В соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 «Пожаровзрывоопасность веществ и материалов», они являются материалами, способными возгораться при воздействии источника зажигания и самостоятельно гореть после его удаления.

Горение полимерных материалов является определяющим фактором большинства современных пожаров, представляя собой сложный физико-химический процесс, включающий химические реакции деструкции, сшивания и карбонизации полимера в конденсированной фазе, химические реакции превращения и окисления газообразных продуктов, а также физические процессы интенсивных тепло- и массопередач [2].

Анализ последних достижений и публикаций. Известно, что эпоксидные и полиуретановые связующие обладают неограниченной возможностью их физико-химической модификации. В зависимости от рецептуры и соотношения компонентов, при соответствующей технологии можно регулировать спектр свойств образующегося материала.

Однако они относятся к горючим материалам, при термоокислительной деструкции которых образуются паро- и газообразные высокотоксичные вещества: эпихлоргидрин, фенол, формальдегид, цианистый водород, изоцианаты и др. Состав продуктов термоокислительного разложения и токсичность полимерных материалов зависят от температуры, условий контакта с окислителем, химического состава и определяются сложным взаимодействием индивидуальных токсичных свойств различных компонентов материала.

Поэтому в литературе приведено крайне мало данных о составе продуктов термоокислительного разложения и горения, модифицированных антипиренами полимерных материалов [3]. Следовательно, дальнейшие исследования в указанном направлении являются актуальной задачей.

Целью данной работы являлись сравнительные исследования состава и токсичности летучих продуктов при горении и термоокислительной деструкции огнезащитных вспучивающихся эпоксиуретановых и эпоксидных составов, содержащих моно- и полифосфат аммония в качестве антипиренов.

В качестве объектов исследования были выбраны: эпоксиуретановая (ЭУ) композиция на основе смеси олигоэфиртрициклокарбоната (80 масс.%) и эпоксидианового олигомера (20 масс.%), наполненная полифосфатом аммония (ПФА) и отвержденная диэтилентриамином – ЭУ:ПФА.

Для сравнения выбраны композиции на основе эпоксидианового олигомера, отвержденные бинарным отвердителем, состоящим из моноцианэтилдиэтилентриамина (УП-633М) и АФ-2 (смеси 2-диметиламинометилфенола и 2,6- бис(диметиламинометил)фенола) без антипиренов (ЭП) [4]. В качестве ингибиторов горения в эпоксидных составах (ЭП) применяли моноаммонийфосфат (МАФ) – ЭП:МАФ и ко-интеркалированный смесью серной и фосфорной кислот графит (ЭП:SP-пск) [4].

Санитарно-химические исследования проводили согласно ГОСТ 12.1.044 – 89, п. 4.20 в режиме термоокислительной деструкции (450°C) и пламенного горения при температуре 750°C [5].

Результаты работы и их обсуждение. Результаты миграции веществ при моделировании условий горения огнезащитных составов представлены в табл. 1.

Таблица 1

*Миграция веществ при моделировании условий горения
огнезащитных составов*

Компонент, (класс опасности по ГОСТ 12.1.007-76)	Количество продуктов горения, мг/г							
	При 450 °С				При 750 °С			
	ЭП	ЭП: SP-пск	ЭП:МАФ	ОЭЦК: ЭП:ПФА	ЭП	ЭП: SP-пск	ЭП:МАФ	ОЭЦК: ЭП:ПФА
Оксиды азота, (III)	15,1 ±1,4	15,1 ±1,6	9,0 ±0,9	1,9 ±0,1	18,4 ±1,7	17,9 ±1,8	11,2 ±1,1	2,4 ±0,2
Аммиак, (IV)	9,2 ±0,9	8,7 ±0,9	4,5 ±0,5	2,8 ±0,3	4,3 ±0,3	4,1 ±0,4	2,3 ±0,2	1,1 ±0,1
Бензол, (II)	1,8 ±0,2	1,9 ±0,2	1,4 ±0,1	2,6 ±0,2	0,6 ±0,06	0,6 ±0,06	0,5 ±0,05	0,9 ±0,09
Водород хлористый, (II)	н.о.	н.о.	н.о.	0,9 ±0,1	н.о.	н.о.	н.о.	0,3 ±0,03
Углерод четыреххлористый, (II)	н.о.	н.о.	н.о.	0,12 ±0,01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Водород цианистый, (I)	13,2 ±1,2	12,4 ±1,2	6,6 ±0,7	0,9 ±0,1	6,2 ±0,7	7,8 ±0,8	3,7 ±0,4	0,2 ±0,2
Диоксид углерода, (IV)	364 ±37	412 ±42	397 ±40	367 ±36	510 ±50	630 ±62	458 ±44	493 ±48
Монооксид углерода, (IV)	116 ±12	150 ±15	92 ±8	130 ±13	88 ±8	98 ±9	70 ±7	87 ±8
Фенол, (II)	8,9 ±0,9	7,3 ±0,7	1,6 ±0,2	н.о.	2,4 ±0,2	2,1 ±0,2	0,5 ±0,05	н.о.
Формальдегид, (II)	4,2 ±0,4	3,8 ±0,4	2,2 ±0,5	1,6 ±0,1	2,9 ±0,3	3,1 ±0,3	1,8 ±0,2	0,8 ±0,08
Хлорбензол, (III)	н.о.	н.о.	н.о.	0,16 ±0,01	н.о.	н.о.	н.о.	н.о.
Потеря массы, %	88	74	81	80	95	85	93	96

Из представленных данных видно, что качественный состав продуктов горения для эпоксидных и эпоксиуретановых полимерных композиций практически одинаков и отличается только количественными показателями концентраций газообразных веществ. Так, общее количество летучих продуктов для всех образцов полимеров в режиме пламенного горения (750 °С), как правило, ниже, чем при термоокислительной деструкции. При этом основную массу летучих продуктов составляют диоксид углерода и монооксид углерода. При введении в состав эпоксидной композиции ко-интеркалированного графита наблюдается некоторое увеличение выхода диоксида и монооксида углерода и снижение на 10-12% потери массы при деструкции и горении по сравнению с исходным эпоксиполимером. Вместе с тем, введение ко-интеркалированного графита практически не повлияло на качественный состав летучих продуктов горения исходного эпоксиполимера и на количество выделившихся чрезвычайно опасных (цианистый водород) и высокоопасных (оксиды азота, бензола, фенола и формальдегида) веществ. Заметное содержание в продуктах деструкции и горения исследуемых эпоксиполимерных материалов (ЭП И ЭП:ко-интеркалированный графит) цианистого водорода, по-видимому, связано с наличием циангруппы в структуре аминного отвердителя марки УП-633М. Наличие в составе продуктов термоокислительного разложения эпоксидных составов фенола и бензола обусловлено наличием ароматических циклов в химической структуре как самого эпоксидного олигомера, так и отвердителя марки АФ-2.

Введение антипиренирующей добавки МАФ, как видно из табл.1, оказывает существенное влияние на количественные показатели выделяющихся продуктов при горении огнезащитного состава на основе эпоксидного полимера (ЭП:МАФ). Наблюдается заметное снижение концентрации таких чрезвычайно- и высокоопасных веществ, как цианистого водорода, бензола, фенола и формальдегида, что, по-видимому, связано с механизмом действия МАФ в качестве ингибитора горения. При сравнительном анализе продуктов горения эпоксиуретанового огнезащитного состава (ОЭЦК:ЭП:ПАФ) и эпоксидного полимера ЭП:МАФ необходимо учесть отличия в их химическом составе. В эпоксиуретановой композиции, по сравнению с эпоксидной, содержится меньшее количество ароматических фрагментов в олигомерной части и отвердителе. Учитывая схожий механизм антипиренирующего действия ПФА и МАФ, можно отметить следующие особенности в количестве мигрирующих продуктов при горении эпоксиуретанового полимера по сравнению с эпоксидным:

- при термоокислительной деструкции эпоксиуретанового состава наблюдается снижение цианистого водорода в 7 раз (с 6,6 до 0,9 мг/г), а в режиме горения – более чем в 18 раз (с 6.6 до 0.2 мг/г);
- уменьшается количество оксидов азота в 4,7 раза (с 9,0 до 1,9 мг/г) и аммиака в 1,6 раза (с 4,5 до 2,8 мг/г);
- снижается количество формальдегида в 1,4-2,0 раза;
- при этом увеличивается количество монооксида углерода в 1,4 раза (с 92 до 130 мг/г) и бензола в 1,8 раза (с 1,4 до 2,6 мг/г).

Кроме того, в эпоксиуретановом полимере в продуктах термораспада обнаружено большое количество хлористого водорода, хлорбензола и четыреххлористого углерода, что, по-видимому, обусловлено наличием остаточного хлора в исходном олигоэфирциклокарбонате.

Таким образом, на основании санитарно-химического анализа можно отметить, что при термоокислительных превращениях эпоксиуретанового огнезащитного состава по сравнению с эпоксидным заметно уменьшается концентрация чрезвычайно- и высокоопасных компонентов (цианистый водород, оксиды азота, фенол) и в 1,4 раза возрастает количество монооксида углерода.

Целью токсикологических исследований является определение показателя токсичности H_{CL50} , который характеризуется как отношение количества материала к единице объема замкнутого пространства, продукты горения которого вызывают гибель 50% подопытных животных. Экспозиция составила $30 \pm 0,5$ мин. Кроме того, весьма важным является показатель

HbCO, показывающий содержание карбоксигемоглобина в крови погибших подопытных животных сразу после экспозиции в камере сгорания. По этому показателю определяют преимущественные биохимические механизмы токсического действия продуктов горения. В соответствии с п.п. 4.20.4.4. ГОСТ 12.1.044-89 считается, что токсический эффект продуктов горения обуславливается в основном действием монооксида углерода, когда в крови животных значения HbCO составляют 50% и более. Однако, авторы работы [6,7] полагают, что только при концентрациях HbCO меньше 60% токсический эффект, несовместимый с жизнью, обусловлен присутствием в газовой смеси как ведущих (монооксид углерода и диоксида углерода), так и минорных компонентов (в частности для пенополиуретанов присутствием в смеси цианистого водорода), а также их комбинированным влиянием. В табл. 2 приведены результаты токсикологических исследований исследуемых эпоксидных и эпоксиуретановых полимеров.

Таблица 2

Показатели токсичности продуктов горения исследуемых эпоксидных и эпоксиуретановых полимеров

Эпоксиполимеры	Показатель токсичности продуктов горения			
	450°C		750°C	
	HCL50, г/м ³	HbCO, %	HCL50, г/м ³	HbCO, %
ЭП	65,5±6,3	58,4±2,6	86,1±9,9	61,6±3,1
ЭП:КГ	52,6±5,8	60,4±3,1	78,1±7,9	64,8±3,3
ЭП:МАФ	82,5±8,4	65,6±3,2	108,6±10,9	66,8±3,4
ОЭЦК:ЭП:ПФА	55,6±7,6	59,2±2,9	88,5±10,3	62,8±3,1

Из табл. 2 видно, что наименьшее значение HCL50 для всех исследуемых полимерных образцов наблюдается в режиме тления при 450 °С и составляет 52,6-82,5 г/м³. В соответствии с классификацией по п. 2.16.2 ГОСТ 12.1.044-89, исследованные материалы относятся к классу умеренно опасных. В рамках этой классификации наименьший показатель токсичности имеет образец на основе эпоксицианового олигомера, наполненного моноаммоний фосфатом, несмотря на то, что в продуктах горения указанного полимера обнаружено значительно большее количество цианистого водорода по сравнению с эпоксиуретановым полимером. Представленные в табл. 2 данные показывают также, что после затравки мышей газообразными смесями, полученными при сжигании образцов эпоксидных и эпоксиуретановых полимеров, вызывающих гибель 50% животных, содержание HbCO в крови погибших животных составило 58,4-65,6%. Следовательно, для всех исследованных образцов полимеров, независимо от их химической природы и наличия антипиренов, ведущим токсическим эффектом продуктов горения является действие оксидов углерода.

Таким образом, по результатам сравнительных исследований состава и токсичности летучих продуктов термоокислительной деструкции и пламенного горения огнезащитного эпоксиуретанового состава в сравнении с эпоксидными полимерными материалами можно сделать следующие выводы:

- показано, что при термоокислительных превращениях эпоксиуретановый огнезащитный состав по сравнению с эпоксидными составами характеризуется пониженной миграцией цианистого водорода, оксидов азота и формальдегида;
- по показателю токсичности HCL50 сравниваемые эпоксидные и эпоксиуретановые полимеры относятся к классу умеренно опасных материалов;
- определяющим токсическим эффектом продуктов горения модифицированных моно- и полифосфатами аммония эпоксидных и эпоксиуретановых полимерных составов является действие оксидов углерода.

Список литературы

1. **Иличкин В.С.** Токсичность продуктов горения полимерных материалов. Принципы и методы определения. – Санкт-Петербург: Химия, 1993. – 136 с.
2. **Берлин Ал. Ал.** Горение полимеров и полимеры пониженной горючести // Соросовский образовательный журнал. – 1996-№9. – С.57-63.
3. **Леонова Д.И.** Сравнительный анализ токсичности основных групп антипиренов (обзор литературы) // Актуальные проблемы транспортной медицины. № 3 (13). – 2008. – С. 117-128.
4. **Р.А Яковлева, Е.Ю. Спирина-Смилка, Н.В. Саенко, Ю.В. Попов, С.В. Новак, В.В. Коваленко, О.Д. Гудович, Л.М. Шафран.** Влияние антипиренов на показатели пожарной опасности эпоксиполимерных материалов // Проблемы пожарной безопасности: сборник научных трудов. – 2011 – Вып. 29. – С. 175-181.
5. **Шафран Л.М., Гудович О.Д., Харченко І.О., Бут В.П.** Аналітичні дослідження методів визначення токсичності продуктів горіння речовин та матеріалів // Науковий вісник УкрНДІПБ. – 2004, №1 (9). – С. 38 – 54.
6. **Третьякова Е.В., Селиваненко Н.Г., Шафран Л.М.** Токсикинетика окиси углерода в продуктах горения полимеров // Гигиена населенных мест. – 2004. Вып.44. – с.193-199.
7. **Третьякова Е.В.** Проблема гипоксии в токсикологии горения // Актуальные проблемы транспортной медицины. №4 (6). – 2006. – С.78-85.

А.І. Березовський, І.Г. Маладика, Ю.В. Попов, Н.В. Саенко

ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ СКЛАДУ ПРОДУКТІВ ГОРІННЯ І ЇХ ТОКСИЧНОСТІ ЕПОКСИДНИХ І ЕПОКСИУРЕТАНОВИХ ПОЛІМЕРНИХ ВІБРОПОГЛИНАЮЧИХ ВОГНЕЗАХИСНИХ СКЛАДІВ

Вивчено вплив компонентного складу епоксидних і епоксиретанових полімерних вібропоглинальних вогнезахисних складів на токсичність їх продуктів горіння. Встановлено, що при термоокислюваних перетвореннях епоксиретановий вогнезахисний склад у порівнянні з епоксидними складами характеризується зниженою міграцією ціаністого водню, оксидів азоту та формальдегіду. Визначальним токсичним ефектом продуктів горіння модифікованих моно- і поліфосфату амонію епоксидних і епоксиретанових полімерних складів є дія оксидів вуглецю.

Ключові слова: епоксидний полімер, вібропоглинальний вогнезахисний склад, токсичність.

A. Berezovsky, I. Maladyka, Yu. Popov, N. Sayenko

COMPARATIVE ANALYSIS OF COMBUSTION PRODUCTS COMPONENTS AND THEIR TOXIC PROPERTY OF BOTH EPOXY AND EPOXYURETHANE POLYMERIC VIBRATION-ABSORPTIVE FIRE RETARDANTS

The influence of component analysis of epoxy and epoxyurethane polymeric vibration-absorptive fire retardants on toxicity of their combustion products is studied. It was determined that the epoxyurethane fire retardant in comparison with the epoxy components are characterized by lower removal of hydrogen cyanide, nitric oxide and formaldehyde during the thermooxidative transformations. Determinative toxic effect of combustion products of modified monophosphates and polyphosphates of ammonium of epoxy and epoxyurethane polymeric components is the activity of carbonic oxides.

Key words: epoxy polymer, vibration-absorptive fire retardants, toxicity.