

УДК 623.46.620+61:623.8

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КОРАБЛЕСТРОИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

*В. К. Бородавко, В. В. Шатилов, А. В. Смуров, В. О. Судакова, Т. В. Савинова,  
О. Е. Симакина*

Научно-исследовательский институт кораблестроения и вооружения Военно-Морского Флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н. Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, Россия

## TESTING THE TOXICITY OF COMBUSTION PRODUCTS OF MULTICOMPONENT POLYMERIC MATERIALS USED IN SHIPBUILDING

*V. K. Borodavko, V. V. Shatilov, A. V. Smurov, V. O. Sudakova, T. V. Savinova,  
O. Ye. Simakina*

Research Institute of Navy Shipbuilding and Armory, N. G. Kuznetsov Navy Academy,  
St. Petersburg, Russia

© Коллектив авторов, 2016 г.

В статье приведены результаты экспериментального исследования токсичности продуктов горения многокомпонентных декоративно-отделочных и мебельных материалов кораблестроительного назначения. Показано усиление токсического эффекта продуктов горения фрагментов изделий трудносгораемого слоистого пластика и полиуретана, а также комбинации слоистого пластика и полиамидной пленки при температурах 600° С и 800° С. Представленные материалы указывают на целесообразность испытаний многокомпонентных полимерных материалов как в составе фрагментов изделий, так и в виде отдельных компонентов.

**Ключевые слова:** полимеры кораблестроительного назначения, продукты горения, токсикологическая оценка, неметаллические материалы.

Experiments were carried out to assess the toxicity of combustion products of materials used in shipbuilding for decorative and finishing purposes and for furniture manufacturing. The toxicity of combustion products of poorly inflammable laminar plastics compositions, polyurethane, and combinations of laminar plastics and polyamide films has been shown to increase at temperatures ranging from of 600° C to 800° C. The results show that testing the intact forms of polymeric materials as well their forms included in compositions is warranted.

**Key words:** polymers intended for use in shipbuilding, combustion, toxicological assessment, nonmetal materials.

**Введение.** В настоящее время благодаря высоким эксплуатационным свойствам, экономичности, эстетическим преимуществам перед другими материалами полимеры находят широкое применение в кораблестроении. Насыщенность корабля синтетическими полимерными материалами колеблется от нескольких десятков до сотен тонн и связана с классом корабля и его водоизмещением. Постоянно меняется и номенклатура синтетических поли-

мерных материалов кораблестроительного назначения, что, в свою очередь, связано с необходимостью совершенствования условий обитаемости. При этом приоритет отдается тем материалам, которые при контакте с воздушной средой, пищей и водой в наибольшей степени отвечают требованиям безопасности [1–4].

Также важна необходимость исследования токсичности продуктов горения полимерных материалов в неизменном виде при токсикомет-

рии продуктов горения многокомпонентных материалов, то есть материалов, состоящих из склеенных или соединенных между собой иным способом различных пластиков [5–8]. Последнее связано с тем, что токсичность продуктов горения таких материалов определяется не только токсичностью газовой выделений из составляющих ее полимеров, но в значительной мере еще и тем, что она будет модифицирована вследствие изменения условий теплового воздействия и воздухообеспеченности процессов термодеструкции каждого из компонентов. Кроме того, возможны вторичные взаимодействия образующихся газообразных продуктов, которые могут происходить как в процессе теплового разложения материалов, так и в ходе накопления продуктов термоокислительной деструкции в экспозиционной камере. Образующиеся при этом соединения также могут внести свой вклад в общую токсичность продуктов горения многокомпонентных материалов.

**Материалы и методы исследования.** Было проведено исследование группы декоративно-отделочных и мебельных полимерных материалов, используемых в кораблестроении и представляющих собой материалы различной химической природы, облицованные декоративными пластиками и применяемые для изготовления корабельной мебели: асбосилит, оклеенный трудногоряемым бумажно-слоистым пластиком, трудногоряемый бумажно-слоистый пластик, покрытый полиамидной пленкой и трехслойные панели с наполнителем из пенополиуретана марки ППУ-ЗС.

Перечисленные выше многокомпонентные материалы и отдельные их составляющие подвергали воздействию высоких температур: 350, 600 и 800° С.

Токсичность продуктов горения определяли при 30-минутном воздействии на мелких лабораторных животных (беспородные белые крысы-самцы массой 200–230 г), полученных из ФГУП «Питомник лабораторных животных «РАППОЛОВО». До начала проведения экспериментов в течение 2 недель все животные находились на карантинном наблюдении. Содержание животных в условиях вивария соответствовало санитарным правилам для экспериментальных клиник. Так, в помещении поддерживалось естественное освещение, температура воздуха равнялась 18° С, относительная влажность — 65%, животные находились на стандартном пищевом рационе. Экспери-

менты проводили в соответствии с правилами гуманного обращения с животными.

Экспериментальную работу проводили в два этапа. В ходе первого этапа изучали токсичность каждого отдельного компонента изделия, определяя токсикометрические показатели  $H_{CL16}$ ;  $H_{CL50}$ ;  $H_{CL84}$  и  $H_{CL99}$ . Расчет  $H_{CL99}$  осуществляли по формуле [9]:

$$H_{CL99} = H_{CL50} + 2,3 \times (H_{CL84} - H_{CL16}) / 2.$$

На втором этапе оценивали токсичность продуктов горения, выделяемых материалами самого изделия.

Для выявления возможного аддитивного эффекта продуктов термоокислительной деструкции изделия составляющие их полимерные материалы исследовали в количествах, образующих по массе следующие сочетания:  $H_{CL50}$  и  $H_{CL50}$ ;  $H_{CL16}$  и  $H_{CL84}$ ;  $H_{CL84}$  и  $H_{CL16}$ .

Для выявления возможного относительного антагонизма исследовали сочетания материалов, соответствующие  $H_{CL50}$  и  $H_{CL84}$ ;  $H_{CL84}$  и  $H_{CL50}$ ;  $H_{CL84}$  и  $H_{CL84}$ .

Для выявления более, чем аддитивного эффекта (потенцирования) исследовали следующие сочетания материалов по массе:  $H_{CL16}$  и  $H_{CL16}$ ;  $H_{CL50}$  и  $H_{CL16}$ ;  $H_{CL16}$  и  $H_{CL50}$ .

Полученные результаты обрабатывали с помощью графического метода анализа комбинированного действия химических веществ [9]. Сущность метода состоит в сравнении полученных в эксперименте данных об эффективности изучаемых комбинаций ядов с их предполагаемой эффективностью — изоболой суммирования. Изобола наносится на изодинамическую диаграмму, строящуюся как система двух координат. По обеим осям в одном масштабе откладываются равные доли от концентраций или доз, вызывающих учитываемый эффект при действии каждого вещества отдельно. Линия суммирования соединяет точки на диаграмме, которые соответствуют такому составу смеси, когда сумма эффективных концентраций (доз) соответствует 100%. Если построенная на основании экспериментальных данных изобола совпадает с линией на диаграмме, то можно утверждать, что изучаемая смесь обладает аддитивным действием. Если экспериментальная изобола пойдет ниже линии суммирования, то это свидетельствует о потенцировании, если выше — об антагонизме. Учет результатов проводится в альтернативной форме.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты определения показателей токсичности продуктов термоокислительной деструкции полимерных материалов, из которых состоят облицовочные пластики, используемые в кораблестроении, представлены в таблице.

При изучении асбосилита, облицованного трудносгораемым бумажно-слоистым пластиком, было установлено, что токсичность его

оказалось более, чем аддитивным. При температуре 350°С экспериментально полученная изобота совпала с теоретической, что свидетельствует об аддитивном характере токсического действия продуктов термодеструкции декоративного слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-ЗС.

Объяснение усилению совместного токсического эффекта продуктов горения этих мате-

Таблица

**Показатели токсичности продуктов термоокислительной деструкции полимеров, входящих в состав многокомпонентных материалов, применяемых в кораблестроении**

Материал	Температура, °С	Кол-во животных в группе	Н <sub>СL16</sub> , г/м <sup>3</sup>	Н <sub>СL50</sub> , г/м <sup>3</sup>	Н <sub>СL84</sub> , г/м <sup>3</sup>	Н <sub>СL99</sub> , г/м <sup>3</sup>
Трудносгораемый слоистый пластик	350	42	44,92	56,60±1,40	69,05	84,35
	600	48	22,43	27,15±0,74	31,80	37,92
	800	42	25,70	28,88±0,83	34,37	38,85
Полиамидная пленка	350	30	>150	>150	>150	—
	600	42	21,90	34,84±1,38	45,64	62,20
	800	42	38,72	48,80±0,82	60,02	73,30
Пенополиуретан ППУ-ЗС (из трех-слойных панелей)	350	48	66,80	79,8±4,2	95,4	116,3
	600	42	41,50	57,4±3,6	79,5	101,5
	800	36	58,90	71,40±5,4	87,7	104,4
Декоративный бумажно-слоистый пластик	350	42	36,30	42,20±1,12	49,0	56,8
	600	42	39,40	45,30±1,34	52,2	60,02
	800	42	48,60	56,40±1,05	63,2	73,19

продуктов термодеструкции определяется лишь газообразными токсичными веществами, выделяющимися из слоистого пластика, сам же асбосилит практически не подвергается разложению при воздействии выбранных нами температур и не участвует в формировании токсической газовой среды. Именно поэтому результаты испытаний этой композиции здесь не приводятся.

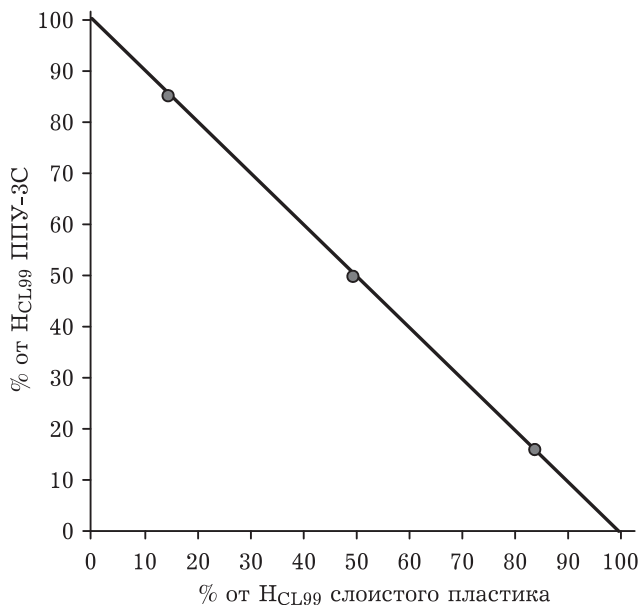
Характер токсического действия летучих продуктов при одновременном разложении бумажно-слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-ЗС (при исследовании трехслойных панелей с наполнителем из пенополиуретана ППУ-ЗС); трудносгораемого бумажно-слоистого пластика и полиамидной пленки (при исследовании оклеенного полиамидной пленкой трудносгораемого слоистого пластика) в условиях воздействия на изучаемые изделия различных температур отражен на рис. 1–5.

Как видно из рис. 1–5 при температурах 600 и 800°С совместное действие продуктов горения слоистого пластика и пенополиуретана

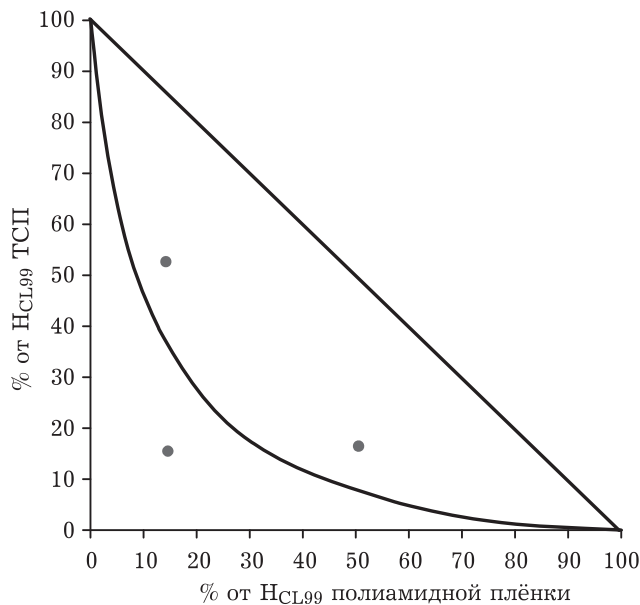
риалов при более высоких температурах можно дать при рассмотрении динамики их термоокислительного разложения.

Так, было установлено, что при нагревании пенополиуретана ППУ-ЗС до температуры 350 и 600°С он плавится, теряет пористость, превращаясь в стекловидную текучую массу, разложение которой идет крайне медленно. При 30-минутной экспозиции ППУ-ЗС при указанных температурах потеря массы опытных образцов составляла соответственно 55 и 60%. При нагревании этого материала до 800°С происходило его воспламенение и обгорание, затем спекание в стекловидную массу. Потеря веса исходного образца достигает при этом 69–73%.

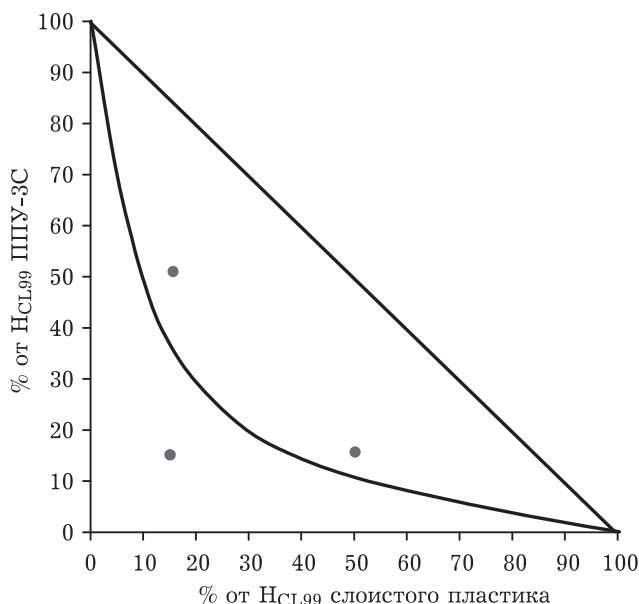
Иная картина наблюдается при тепловом воздействии на этот же материал, облицованный слоистым пластиком. При температурах 600 и 800°С разложение изделия происходит очень быстро и содержащийся в ней пенополиуретан «выгорает» практически без остатка (потеря массы ППУ-ЗС составляет при этом 98,8–99,2%). Более глубокое разложение пено-



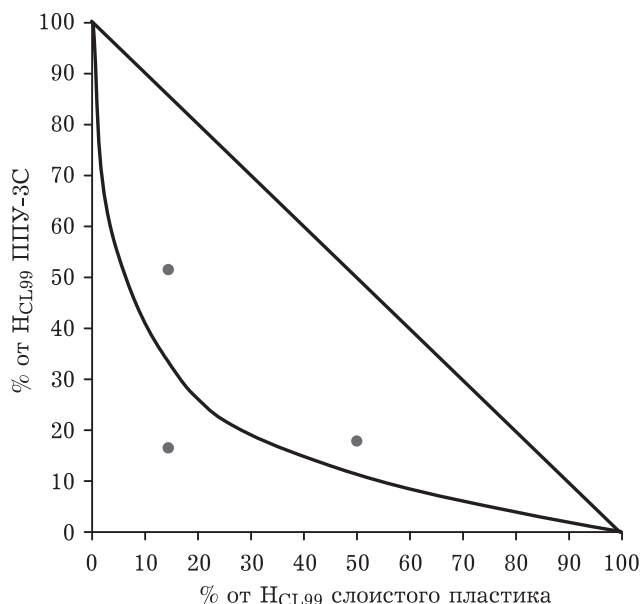
**Рис. 1.** Совместное действие продуктов термоокислительного разложения бумажно-слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-3С при температуре 350° С



**Рис. 3.** Совместное действие продуктов термоокислительного разложения бумажно-слоистого пластика (ТСП) и полиамидной пленки при температуре 600° С



**Рис. 2.** Совместное действие продуктов термоокислительного разложения бумажно-слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-3С при температуре 600° С

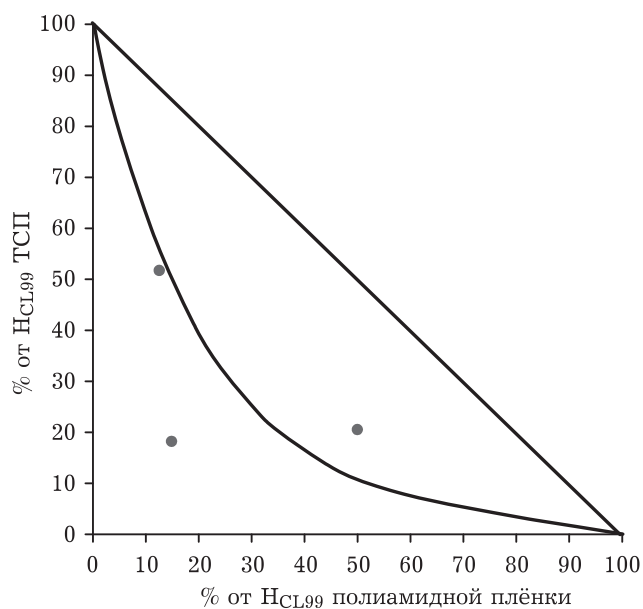


**Рис. 4.** Совместное действие продуктов термоокислительного разложения бумажно-слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-3С при температуре 800° С

полиуретана ППУ-3С, находящегося в составе материала, вероятно связано с выделением дополнительных количеств тепла в ходе экзотермических реакций термоокислительной деструкции покрывающего пенополиуретан слоистого пластика. Разогревая пенополиуретан и не позволяя ему воспламениться, находящийся на его поверхности слоистый пластик

обуславливает выделение из ППУ-3С большего количества токсичных недоокисленных газообразных продуктов термодеструкции.

При анализе совместного действия продуктов термоокислительного разложения при 600 и 800° С трудногоряемого слоистого пластика и полиамидной пленки токсический эффект также оказался выше аддитивного.



**Рис. 5.** Совместное действие продуктов термоокислительного разложения бумажно-слоистого пластика (ТСП) и полиамидной пленки при температуре 800°С

Полученные нами результаты согласуются с данными В. С. Иличкина (1993), который, изучая комбинированное действие продуктов термодеструкции при 600 и 800°С изделий из трудногораемого слоистого пластика и пенополиуретана ППУ-306, трудногораемого слоистого пластика и полиэфирного стеклопластика, трудногораемого слоистого пластика и пластмассы ЛКФ-2, показал потенцирование токсического эффекта [10, 11].

Следовательно, токсическая опасность определяется не только составом и качеством летучих продуктов горения, но и скоростью их образования, которая зависит от воспламененности, интенсивности тепловыделения, и скорости распространения пламени.

**Заключение.** Таким образом, на примере токсикометрических исследований продуктов термодеструкции различных полимерных материалов показана целесообразность их испытаний как в составе фрагментов изделий, так и в виде отдельных компонентов.

### Литература

1. Федеральный закон от 30.03.1999 № 52-ФЗ (ред. от 28.09.2010) «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» (принят ГД ФС РФ 12.03.1999).
2. Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 27.12.2009) «Об охране окружающей среды» (принят ГД ФС РФ 20.12.2001).
3. Федеральный закон от 04.05.1999 № 96-ФЗ (ред. от 27.12.2009) «Об охране атмосферного воздуха» (принят ГД ФС РФ 02.04.1999).
4. Федеральный закон от 21.07.1997 № 116-ФЗ (ред. от 27.12.2009) «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (принят ГД ФС РФ 20.06.1997).
5. Постановление Правительства Российской Федерации от 15.09.2005 № 569 (ред. от 21.04.2010) «О Положении об осуществлении государственного санитарно-эпидемиологического надзора в Российской Федерации».
6. Постановление Правительства Российской Федерации от 24.07.2000 № 554 (ред. от 15.09.2005) «Об утверждении Положения о Государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации и Положения о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании».
7. ГОСТ Р ИСО 16017-1-2007 Воздух атмосферный, рабочей зоны и замкнутых помещений. Отбор проб летучих органических соединений при помощи сорбционных трубок с последующей термодесорбцией и ГХ-анализом на капиллярных колонках.
8. ИСО 6141:2000 Анализ газов. Требования к сертификатам на газы и газовые смеси для градуировки.
9. Иличкин В. С. Токсичность продуктов горения полимерных материалов.— СПб., 1993.— 136 с.
10. Маркизова Н. Ф., Преображенская Т. Н., Башарин В. А. К вопросу комбинированного и сочетанного действия поражающих факторов при крупномасштабных авариях с возгоранием // Сб. трудов Всеросс. симпоз. «Медико-биологические аспекты обеспечения химической безопасности РФ».— СПб.: ЭЛБИ, 2012.— С. 41–45.
11. Британов Н. Г., Ватанская А. А., Гербовник О. В., Доброшенко Л. А., Крылова Н. В. Сравнительная санитарно-гигиеническая оценка загрязненности воздуха производственных помещений приоритетными вредными веществами опасного химического объекта в ОАО «ХИМПРОМ» // Сб. трудов Всеросс. симпоз. «Медико-биологические аспекты обеспечения химической безопасности РФ».— СПб.: ЭЛБИ, 2012.— С. 201–204.

## References

1. Federalnyj zakon ot 30.03.1999 No. 52-FZ (red. ot 28.09.2010) «O sanitarno-epidemiologicheskom blagopoluchii nasele-niya» (prinyat GD FS RF 12.03.1999).
2. Federalnyj zakon ot 10.01.2002 No. 7-FZ (red. ot 27.12.2009) «Ob ohrane okruzhayushhej sredy» (prinyat GD FS RF 20.12.2001).
3. Federalnyj zakon ot 04.05.1999 No. 96-FZ (red. ot 27.12.2009) «Ob ohrane atmosfernogo vozduha» (prinyat GD FS RF 02.04.1999).
4. Federalnyj zakon ot 21.07.1997 No. 116-FZ (red. ot 27.12.2009) «O promyshlennoj bezopasnosti opasnyh proizvodstvennyh obektov» (prinyat GD FS RF 20.06.1997).
5. Postanovlenie Pravitelstva Rossijskoj Federacii ot 15.09.2005 No. 569 (red. ot 21.04.2010) «O Polozhenii ob osushhestvlenii gosudarstvennogo sanitarno-epidemiologicheskogo nadzora v Rossijskoj Federacii».
6. Postanovlenie Pravitelstva Rossijskoj Federacii ot 24.07.2000 No. 554 (red. ot 15.09.2005) «Ob utverzhdenii Polozheniya o Gosudarstvennoj sanitarno-epidemiologicheskoy sluzhbe Rossijskoj Federacii i Polozheniya o gosudarstvennom sani-tarno-epidemiologicheskom normirovanii».
7. GOST R ISO 16017-1-2007 *Vozduh atmosfernyj, rabochej zony i zamknutyh pomeshhenij. Otor prob letuchih orga-nicheskikh soedinenij pri pomoshhi sorbcionnyh trubok s posleduyushhej termodesorbciej i GX-analizom na kapillyarnyh kolonkah.*
8. ISO 6141:2000 *Analiz gazov. Trebovaniya k sertifikatam na gazy i gazovye smesi dlya graduirovki.*
9. Ilichkin V. S., *Toksichnost produktov goreniya polimernyh materialov*, St. Petersburg, 1993. 136 p.
10. Markizova N. F., Preobrazhenskaya T. N., Basharin V. A. *Sb. trudov Vseross. simpoz. «Mediko-biologicheskie aspekty obespecheniya khimicheskoy bezopasnosti RF».*— SPb.: ELBI, 2012.— S. 41–45.
11. Britanov N. G., Vatsanskaya A. A., Gerbovnik O. V., Dobroshechenko L. A., Krylova N. V. *Sb. trudov Vseross. simpoz. «Mediko-biologicheskie aspekty obespecheniya khimicheskoy bezopasnosti RF».*— SPb.: ELBI, 2012.— S. 201–204.

Поступила в редакцию: 23.11.2016 г.

Контакт: Шатилов Вадим Викторович, тел.: +7 921 926-96-80

## Сведения об авторах:

*Бородавко Виктор Константинович* — доктор медицинских наук, профессор, старший научный сотрудник НИО-М научно-исследовательского института кораблестроения и вооружения Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н. Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10;

*Шатилов Вадим Викторович* — кандидат медицинских наук, старший научный сотрудник, доцент НИО-М научно-исследовательского института Кораблестроения и вооружения Военно-морского флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н. Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10; тел.: +7 921 926-96-80;

*Смуров Андрей Владимирович* — кандидат медицинских наук, доцент, полковник медицинской службы, начальник научно-исследовательского отдела обитаемости кораблей и медицинского обеспечения личного состава Военно-морского флота Научно-исследовательского института кораблестроения и вооружения Военно-Морского Флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н. Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10; тел.: +7 812 316-64-11;

*Судакова Вероника Овидиевна* — кандидат биологических наук, старший научный сотрудник НИО-М научно-исследовательского института Кораблестроения и вооружения Военно-Морского Флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н.Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10, тел. +7 921 637-70-95;

*Савинова Татьяна Викторовна* — научный сотрудник НИО-М научно-исследовательского института Кораблестроения и вооружения Военно-Морского Флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н.Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10; тел.: +7 904 644-82-95;

*Симакина Ольга Евгеньевна* — кандидат биологических наук, научный сотрудник НИО-М научно-исследовательского института Кораблестроения и вооружения Военно-Морского Флота Военного учебно-научного центра Военно-Морского Флота «Военно-морская академия им. Н.Г. Кузнецова», Санкт-Петербург, ул. Рузовская, д. 10; тел.: +7 921 860-85-05.