



Рекламно-
информационный
бюллетень

02/2014

СТРОИТЕЛЬНЫЙ РЫНОК

тема номера:

Зеленое
строительство

- О программе индустриального жилищного строительства Республики Беларусь до 2016 года
- В мире бетонных решений итальянской компании ORU
- Многоликая тишина улыбчивого Ангора

ISSN 2304-2753





№ 02 (328) март-апрель 2014 г.

Выходит 1 раз в два месяца

Издается с 1995 г.

Подписные индексы:

индивидуальная – 74818

ведомственная – 748182

Учредитель:

НПО «СТРИНКО»

Свидетельство о государственной регистрации

№ 100206034 от 31.08.2000 г.

Свидетельство о регистрации средства массовой

информации № 960

от 24.12.2009 г., выдано Министерством информации

Республики Беларусь

Директор:

Ткачик Павел Павлович

Главный редактор:

Гурбо Елена Юрьевна

Дизайн:

Кулаженко Александр Александрович

Адрес редакции:

220005, г. Минск, ул. Платонова, 22, оф. 705

(+375 17) 292 49 56, 292 79 44

(+375 29) 611 66 20

E-mail: bsr@telecom.by

Отпечатано в типографии

ОАО «ТрансТэкс»,

220034, г. Минск, ул. Чапаева, 5.

Лицензия № 02330/36 от 23.01.2014 г.

Тираж 1200. Заказ № 325.

Подписано в печать 21.04.2014 г.

Печать офсетная,

3,72 усл. печ. л. Формат 60x84, 1/8.

© НПО «СТРИНКО», 2014.

Перепечатка текстов и иллюстраций, цитирование материалов рекламно-информационного бюллетеня «Строительный рынок» только с письменного разрешения учредителя и редакции. Мнение автора не всегда отражает точку зрения учредителя и редакции. Редакция не несет ответственность за содержание рекламных материалов. В случае необходимости редакция оставляет за собой право передавать поступившие для публикации в бюллетене материалы на рецензирование.

СПРАШИВАЙТЕ ЖУРНАЛ В ОФИСАХ СЛЕДУЮЩИХ ОРГАНИЗАЦИЙ:

Ассоциация производителей сухих строительных смесей и систем утепления

Минск, ул. Парниковая, д. 11

Белорусский союз архитекторов

Минск, ул. К. Маркса, д. 14

Белорусский союз строителей

Минск, ул. Р. Люксембург, д. 101, 2-й этаж

ГПО «Минкстрой»

Минск, ул. К. Маркса, д. 13А, приемная

АП «Стройтрест № 1»

Минск, ул. Платонова, д. 15, приемная, 2-й этаж

ОАО «Стройтрест № 4»

Минск, ул. Коммунистическая, д. 17, приемная

ЗАО «Стройтрест № 7»

Минск, ул. Варвашени, д. 16, приемная, 2-й этаж

РУП «Строительно-монтажный трест № 8»

Минск, ул. Кальварийская, д. 37, приемная, 6-й этаж

ОАО «Трест № 15 Спецстрой»

Минск, ул. Козлова, д. 18, приемная

МАРСП «Минскремстрой»

Минск, ул. Интернациональная, д. 5, приемная

НОВОСТИ 2

ТЕМА НОМЕРА: ЗЕЛЕНЕЕ СТРОИТЕЛЬСТВО

Зеленое строительство..... 6

Бурсов Г.В., инженер-строитель, эксперт бюллетеня «Строительный рынок»

ООО «ИСП Резерв» – проектирование согласно «зеленым» стандартам..... 18

ООО «Уроки чистоты от «Экологии города»..... 19

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО

О программе индустриального индивидуального жилищного строительства Республики Беларусь до 2016 года..... 20

Семенкевич Д.И., заместитель министра архитектуры и строительства Республики Беларусь

НАУЧНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Продукты термической деструкции самозатухающего пенополистирола 26

Кетов А.А., д. т. н., (Пермский государственный национальный исследовательский университет),

Красновских М.П., аспирант (Пермский государственный национальный исследовательский университет),

Максимович Н.Г., канд. геол.-мин. наук (Естественнаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета),

Жуков Д.Д., к. т. н. (Белорусская государственная академия искусств)

ЗАРУБЕЖНЫЙ ОПЫТ

В мире бетонных решений итальянской компании ORU 32

Ткачик П.П., инженер-строитель, эксперт бюллетеня «Строительный рынок»

ЮРИДИЧЕСКАЯ КОНСУЛЬТАЦИЯ

Судебное постановление как разрешение замкнутого круга регистрации недвижимости 38

Белявский С.С., судья хозяйственного суда Гродненской области, заместитель председателя областного отделения Союза юристов

НАЕДИНЕ С ШЕДЕВРОМ

Многоликая тишина улыбочивого Ангкора..... 43

Морозов И.В., доктор культурологии, кандидат архитектуры, профессор

РНТБ..... 47

СОБЫТИЯ 48

АНЕКДОТЫ 48

Кетов А.А., д. т. н., (Пермский государственный национальный исследовательский университет),

Красновских М.П., аспирант (Пермский государственный национальный исследовательский университет),

Максимович Н.Г., к. г.-м. н. (Естественнонаучный институт Пермского государственного национального исследовательского университета),

Жуков Д.Д., к. т. н. (Белорусская государственная академия искусств)

Продукты термической деструкции самозатухающего пенополистирола

От редакции

В республике для утепления существующих жилых домов широко используется пенополистирол. То же широко он применялся в Российской Федерации. И только массовая гибель людей на пожаре в клубе «Хромая лошадь» (г. Пермь), утепленном пенополистиролом, заставила провести углубленные исследования продуктов горения этого материала и их влияния на здоровье и даже жизнь людей, попавших в зону пожара.

Введение

Клиническая картина поражения людей на пожарах продуктами горения ряда строительных материалов не отвечает часто декларируемому отравлению углекислым и угарным газами. Авторы настоящей статьи на основании инструментальных исследований продуктов термической деструкции (термическое разложение, терморазложение) образцов пенополистирола самозатухающего (далее – ППС-С) доказывают, что причиной поражения людей на пожаре могут служить галогенсодержащие соединения. Эти вещества образуются при пиролизе галогенорганических соединений, которые добавляют в пенополистирол (далее – ППС) в качестве антипиренов.

Так, не укладывается в представления об отравлении углекислым и угарным газами картина поражения людей на пожаре в клубе «Хромая лошадь» в г. Пермь 5 декабря 2009 г. Данное описание характерно больше для ядовитых веществ легочного действия. А к ним относится в первую очередь дихлорангидрид угольной кислоты, или фосген [1]. В документе [2] указано, что в некоторых местах помещений «Хромой лошади» звукоизоляция из ППС выгорела. Однако, к сожалению, химический анализ этого материала и продуктов его термического разложения не проводился.

Подчеркнем следующее. В случае термической деструкции высокотоксичные гетероорганические соединения из химически чистого ППС не выделяются. Источником их образования в условиях пиролиза, применяемого в строительстве ППС, являются добавляемые в него антипирены: хлор- или броморганические соединения. В России именно такие соединения и до-

бавляют в ППС, получая ППС-С [3, 4]. При этом производители зачастую не раскрывают ни химический состав, ни концентрацию антипиренов.

Материалы и методы

В рамках проводимых авторами исследований выполнено следующее:

- предварительно определено содержание элементарных брома и хлора в пяти образцах промышленного ППС-С (2 – прессовый ППС-С, 3 – экструзионный ППС-С) разных производителей рентгенофлуоресцентным методом на приборе ElvaX (США, Украина). Все образцы содержали галогены. Массовая доля хлора в пересчете на элементарный хлор в двух образцах составила от 1,0 до 1,5%, а элементарного брома, тоже в двух образцах, – от 1,0 до 2,0%;
- осуществлен пиролиз указанных выше пяти образцов промышленного ППС-С;
- осуществлен пиролиз антипирена «Хлорпарафин ХП-66Т» (далее – ХП-66Т) производства ОАО «Каустик» (г. Волгоград) – смеси хлорированных углеводородов с длиной цепи $C_{12}-C_{30}$ с общей массовой долей хлора не менее 70%; химическая формула – $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$, где $x = 18-23$, $n = 12-30$;
- осуществлен пиролиз полученных в результате лабораторной полимеризации стирола в массе модельных образцов чистого полистирола (далее – ПС) и ПС с массовой долей хлора 15%. Стирол для получения образцов с хлором после удаления стабилизатора гидрохинона помещали в ампулы, добавляли ХП-66Т, ампулы запаивали. Образцы полимеризовались при 80 °С в присутствии динитрила азодиизомаляной кислоты (ДАК) по методике [5].

Пиролиз образцов ППС-С, антипирена ХП-66Т, чистого ПС и ПС с ХП-66Т проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 производства компании NETZSCH (Германия) при анализе газовых продуктов масс-спектрометрически на масс-спектрометре QMS 303 CF Aeolos того же производителя (рис. 1). Обработку полученных результатов осуществляли с использованием соответствующего приборам программного обеспечения.

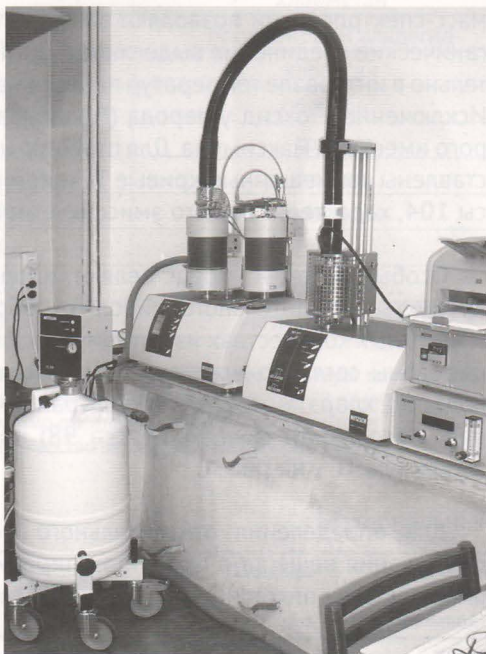


Рис. 1. Прибор синхронного термического анализа STA 449 F1 и масс-спектрометр QMS 303 CF Aeolos

Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты термогравиметрического анализа образца ППС-С массой 4,24 мг. Нагрев осуществляли в атмосфере аргона со скоростью 10 °С в минуту. Разложение ППС-С протекало в один этап с эндотермическим эффектом в интервале 349–451 °С с максимальной скоростью разложения при 417 °С. Массовая доля углеродного остатка – 7,40%.

Далее используются следующие сокращения:

- ТГ (TG) – термогравиметрия, или термогравиметрический анализ;
- ДТГ (DTG) – дифференциальная термогравиметрия, или дифференциальный термогравиметрический анализ;
- ДСК (DSC) – дифференциальная сканирующая калориметрия.

Сопоставление данных термогравиметрического анализа с масс-спектроскопией позволило идентифицировать ряд соединений, образующихся в указанном температурном интервале деструкции ППС-С (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики соединений, определяемых масс-спектрометрически при пиролизе ППС-С в аргоне

Молекулярная масса, а.е.м.	Предполагаемое соединение	Площадь пика, $\times 10^{-9}$ ·А·с
26	ацетилен	3,846
37	хлороводород	1,963
51	хлорметан	25,878
65	хлорэтан	1,459
78	бензол	14,557
92	толуол	0,381
104	стирол	11,995

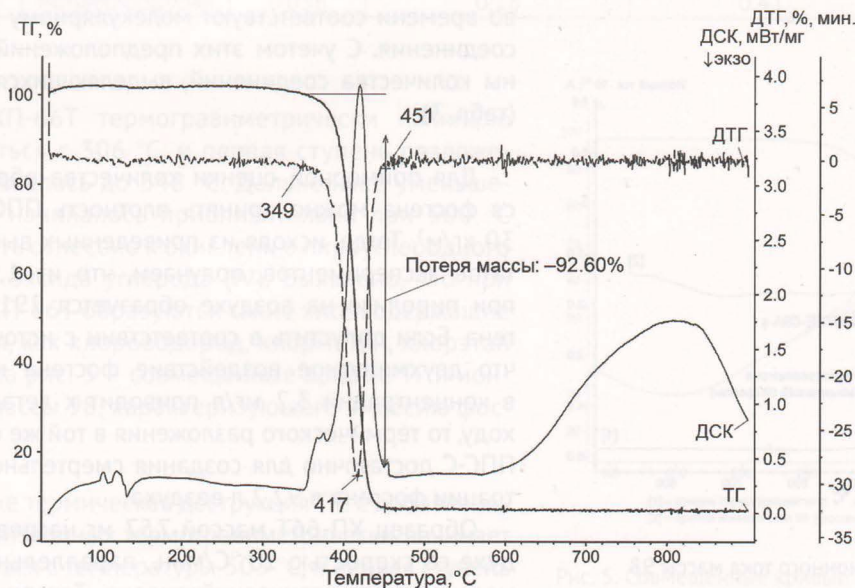


Рис. 2. Результаты термогравиметрического анализа образца ППС-С массой 4,24 мг

Среди соединений, идентифицированных как хлорорганические, преобладает хлорметан. Его молекулярная доля в продуктах пиролиза значительно превосходит доли других хлорсодержащих соединений и даже ароматических веществ, образующихся при пиролизе ПС.

Исключительно важен факт обнаружения в продуктах разложения следовых количеств веществ с молекулярными массами 98 и 99, характерными для фосгена. Наличие кислорода и, соответственно, следовых количеств фосгена в системе (площадь пика молекулярной массы 98 соответствует $0,131 \cdot 10^{-9}$ А·с) можно объяснить присутствием или кислородсодержащих соединений в составе антипирена, или остаточного кислорода в ячейках ППС.

Аналогичные исследования ППС-С провели и в воздушной среде. Образец массой 6,59 мг нагревали со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$ при параллельном масс-спектрометрическом анализе. В воздухе терморазложение ППС-С термогравиметрически начинает

фиксироваться с $266 \text{ }^\circ\text{C}$, и первая ступень разложения, имеющая эндотермический характер, продолжается до $405 \text{ }^\circ\text{C}$. Полагаем, к этой температуре от полимера остается лишь пироуглеродный каркас, достаточно устойчивый вплоть до $460 \text{ }^\circ\text{C}$, причем около $438 \text{ }^\circ\text{C}$ материал наиболее стабилен и не наблюдается признаков потери его массы ни по кривым ДТГ, ни по кривым ДСК.

Дальнейшее снижение массы в интервале $460\text{--}575 \text{ }^\circ\text{C}$ с максимумом скорости деструкции при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ однозначно можно отнести к окислению пироуглерода с выраженным экзоэффектом.

Сопоставление термических эффектов с данными масс-спектропии позволяют заключить, что все органические соединения выделяются из ППС-С действительно в интервале температур первого падения массы. Исключение – оксид углерода (IV), образование которого имеет два максимума. Для примера на рис. 3 представлены совмещенные кривые ТГ и ионного тока массы 104, характеризующего эмиссию стирола.

Особый интерес представляют хлорпроизводные продукты окислительного пиролиза, образовавшиеся в заметных количествах из антипирена. Они идентифицированы согласно молекулярным массам как хлороводород, хлорэтан, фосген, хлорфуран и метилхлорфуран. Масс-спектр фосгена (масса 98) при наложении на кривую ТГ – на рис. 4.

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

Для построения материального баланса по хлору принято два предположения. Первое: весь хлор, присутствующий в исходном ППС-С в массовой доле 1,5%, полностью переходит в шесть выявленных продуктов – хлороводород, хлорметан, хлорэтан, фосген, хлорфуран и метилхлорфуран. Второе: площади ионных токов во времени соответствуют молекулярному количеству соединения. С учетом этих предположений рассчитаны количества соединений, выделяющихся из ППС-С (табл. 3).

Для примерной оценки количества образующегося фосгена можно принять плотность ППС-С равной $30 \text{ кг}/\text{м}^3$. Тогда, исходя из приведенных выше результатов экспериментов, получаем, что из 1,0 л ППС-С при пиролизе на воздухе образуется 291,6 мг фосгена. Если допустить в соответствии с источником [1], что двухминутное воздействие фосгена на воздухе в концентрации 3,2 мг/л приводит к летальному исходу, то термического разложения в той же среде 1,0 л ППС-С достаточно для создания смертельной концентрации фосгена в 92,2 л воздуха.

Образец ХП-66Т массой 7,57 мг нагревали в воздухе со скоростью $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$, параллельно проводя масс-спектрометрический анализ. Термическое раз-

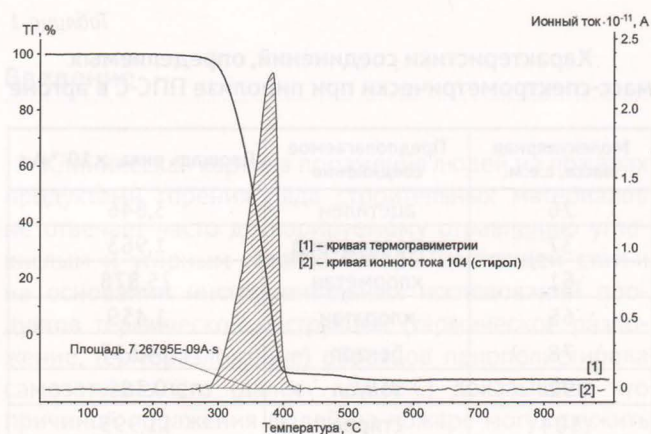


Рис. 3. Совмещенные кривые ТГ и ионного тока массы 104, характеризующего эмиссию стирола, в случае ППС-С

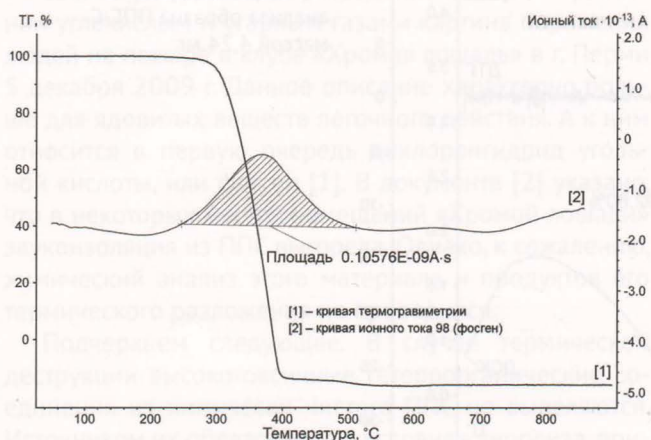


Рис. 4. Совмещенные кривые ТГ и ионного тока массы 98 (фосген) в случае ППС

Характеристики соединений, определяемых масс-спектрометрически при пиролизе ППС-С на воздухе

Молекулярная масса, а.е.м.	Предполагаемое соединение	Площадь пика, $\times 10^{-9} \cdot \text{A} \cdot \text{s}$	Мольная доля от выделившихся соединений, мол. %
18	вода	684,055	$9,58 \cdot 10^{-1}$
26	ацетилен	8,802	$1,23 \cdot 10^{-2}$
28	оксид углерода (II)* этилен	69806,391	$9,78 \cdot 10$
37	хлороводород	2,708	$3,79 \cdot 10^{-3}$
44	оксид углерода (IV)** ацетальдегид	840,852	1,18
46	этанол	3,238	$4,54 \cdot 10^{-3}$
51	хлорметан	25,918	$3,63 \cdot 10^{-2}$
58	пропионовый альдегид	0,122	$1,71 \cdot 10^{-4}$
65	хлорэтан	0,913	$1,28 \cdot 10^{-3}$
78	бензол	11,766	$1,65 \cdot 10^{-2}$
92	толуол	0,141	$1,97 \cdot 10^{-4}$
98	фосген	0,106	$1,48 \cdot 10^{-4}$
102	хлорфуран	0,727	$1,02 \cdot 10^{-3}$
104	стирол	7,268	$1,02 \cdot 10^{-2}$
106	бензальдегид	1,269	$1,78 \cdot 10^{-3}$
116	метилхлорфуран	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 относящимся к последнему.

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

Таблица 3

Материальный баланс по хлору

Молекулярная масса, а.е.м.	Предполагаемое соединение	Площадь пика, $\times 10^{-9} \cdot \text{A} \cdot \text{s}$	Доля соединения в общем количестве хлорпроизводных, мол. %	Доля соединения в общем количестве хлорпроизводных, мас. %	Масса веществ, выделяющихся на 1 г связанного Cl в исходном соединении, мг
37	хлороводород	2,708	8,90	6,37	93,76
51	хлорметан	25,918	85,18	84,06	1236,86
65	хлорэтан	0,913	3,00	3,77	55,53
98	фосген	0,106	0,35	0,66	9,72
102	хлорфуран	0,727	2,39	4,72	69,39
116	метилхлорфуран	0,056	0,18	0,41	6,08

ложение ХП-66Т термогравиметрически начинало фиксироваться с 306 °С, и первая ступень разложения продолжалась до 348 °С. Дальнейшее уменьшение массы начиналось приблизительно при 500 °С и может быть отнесено к окислению пироуглеродного остатка до оксида углерода (IV). Выявлено, что при пиролизе ХП-66Т образуются такие хлорсодержащие соединения, как хлороводород, хлорметан, хлорэтан и фосген. На рис. 5 – совмещенные кривые ТГ и ионного тока массы 98, характеризующего эмиссию фосгена.

В воздухе термическая деструкция ПС с добавлением хлорпроизводных термогравиметрически начинает фиксироваться с температуры 303 °С, и первая ступень разложения идет до 415 °С. Потеря массы за эту ступень

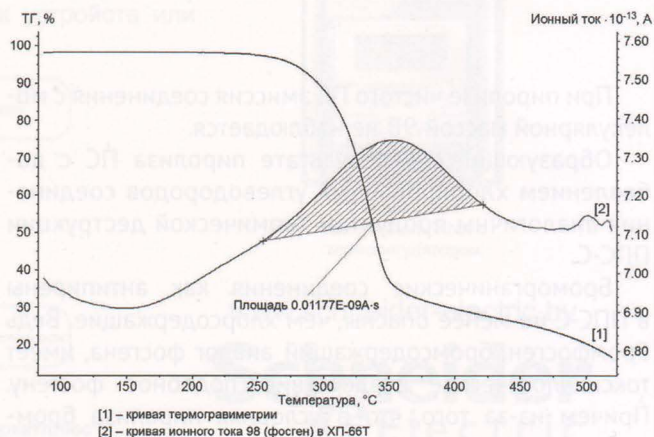


Рис. 5. Совмещенные кривые ТГ и ионного тока массы 98 (фосген) в случае ХП-66Т

составила 78%. Предположительно к этой температуре от полимера остается только пироуглеродный каркас, достаточно устойчивый вплоть до 530%. Дальнейшее уменьшение массы связано с окислением пироуглерода с выраженным экзотермическим эффектом. Кривые ТГ и ДСК идентичны кривым, полученным при окислительном пиролизе чистого ПС.

Сопоставление данных термогравиметрического анализа с результатами масс-спектропии позволило идентифицировать ряд соединений, образующихся при разложении ПС с добавлением ХП-66Т. Обнаружены соединения со следующими молекулярными массами: 36, 37 (хлороводород), 50, 51 (хлорметан), 64, 65 (хлорэтан), 98, 99 (фосген), 102 (хлорфуран) и 116 (метилхлорфуран).

На рис. 6 представлены совмещенные кривые термогравиметрии и ионных токов 98 для чистого ПС и ПС с добавлением ХП-66Т.

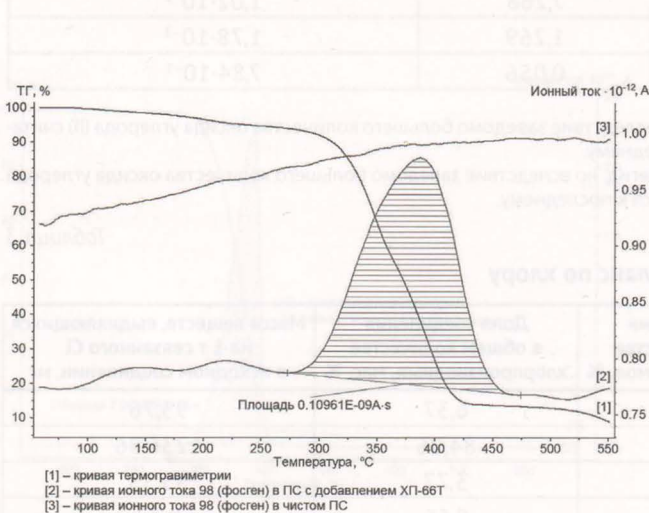


Рис. 6. Совмещенные кривые ТГ и ионных токов 98 (фосген) для чистого ПС и ПС с добавлением ХП-66Т

При пиролизе чистого ПС эмиссия соединения с молекулярной массой 98 не наблюдается.

Образующиеся в результате пиролиза ПС с добавлением хлорированных углеводородов соединения аналогичны продуктам термической деструкции ППС-С.

Броморганические соединения как антипирены в ППС-С не менее опасны, чем хлорсодержащие. Ведь бромфосген, бромсодержащий аналог фосгена, имеет токсикологическое воздействие, подобное фосгену. Причем из-за того, что в условиях пиролиза бром-радикалы устойчивее хлор-радикалов, более полного протекания реакций по радикальному механизму следует ожидать от броморганических соединений.

Заключение

1. Клиническую картину отравления продуктами горения на некоторых пожарах нельзя объяснить образованием на них только оксидов углерода.

2. Термогравиметрическое исследование, совмещенное с масс-спектроскопическим анализом продуктов окислительного пиролиза ППС-С, содержащего хлорорганические антипирены, показало образование высокотоксичных веществ – хлороводорода, хлорметана, хлорэтана, фосгена, хлорфурана, метилхлорфурана и др. Воздействие этих веществ на людей в концентрациях, вероятных в случае пожара, может приводить к летальному исходу.

3. Пиролиз ПС с заданным массовым содержанием хлора приводит к появлению аналогичных пиролизу ППС-С продуктов.

4. Применение в ППС-С в качестве антипиренов броморганических соединений вместо хлорорганических означает образование в процессе пожара с высокой долей вероятности высокотоксичных бромсодержащих аналогов.

5. Следует точно определить допустимые области применения в строительстве ППС-С с галогенорганическими соединениями в качестве антипиренов и разработать для этих случаев адекватные ППС-С конструктивно-технологические решения, обеспечивающие его пожарную безопасность.

6. Для определения пожарной опасности выпускаемого промышленностью ППС-С рекомендуется использовать инструментальные методы анализа термической устойчивости в совокупности с выявлением возможных продуктов окислительного пиролиза.

Литература

1. *Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Изд. 7-е пер. и доп. в 3 томах* // Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия. – 1976.
2. «Заключение технической комиссии по установлению факта нарушения законодательства о градостроительной деятельности» от 5 марта 2010 года [Электронный ресурс] / Портал Правительства Пермского края. – Режим доступа: <http://www.permkrai.ru/files/file/docs/zaktk.pdf>.
3. Занавескин, Л.Н., Аверьянов, В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // *Успехи химии*. – 1998. – Т. 67. – № 8. – С. 788–800.
4. Лазарев, Н.В. *Вредные вещества в промышленности*. – Л.: Химическая литература, 1963. – 3 т.
5. Торопцева, А.М., Белгородская, К.В., Бондаренко, В.М. *Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений*. – Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1972. – 426 с.

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.