УДК 667.6:661.174

В. І. БЕССАРАБОВ (канд. хим. наук, доцент)
Київський національний університет технологій та дизайну, Україна, м. Київ
Л.М. ВАХІТОВА (канд. хим. наук, пров. наук. співроб.)
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, м. Київ
Н.А. ТАРАН (канд. хим. наук, доцент)
А.П. ПРУДЧЕНКО (канд. хим. наук.)
С.П. ПРИДАТЬКО (канд. хим. наук, доцент)
Індустріальний інститут ДВНЗ «Донецький національний технічний університет» МОН України, м. Покровськ

ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОГНЕЗАХИСНИХ ІНТУМЕСЦЕНТНИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ДОДАВАННІ НАНОГЛИН

Виконано розрахунок ендо- і екзотоксичності компонентів інтумесцентних покриттів та продуктів їх термолізу, проаналізовано вплив добавок наноглини на ці показники. Визначено сумарний індекс небезпеки водної та органорозчинної інтумесцентних фарб та доведено, що фарби обох типів відносяться до IV класу небезпеки. Встановлено, що заміна хлорпарафіну на наноглину в інтумесцентному складі поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/полімер майже в 2 рази зменшує сумарний індекс небезпеки.

Ключові слова: інтумесцентне покриття, ендотоксичність, екзотоксичність, сумарний індекс небезпеки, наноглина

Більше половини всіх аварій на вугільних шахтах і рудниках припадає на шахтні пожежі. Вони супроводжуються великими економічними втратами, несуть загибель і травми людям. Витрати на ліквідацію шахтних пожеж становлять 80-95% витрат на ліквідацію всіх аварій на гірничих підприємствах. Крім того, на вугільних шахтах 3% вибухів пилогазоповітряних сумішей походять від пожеж.

Ці проблеми змушують шукати нові методи усунення наслідків таких ситуацій. Одним з методів запобігання пожежам є вогнезахист конструкцій шляхом нанесення спеціальних вогнезахисних покриттів. Найбільш поширеними є інтумесцентні (такі, що спучуються) покриття складу поліфосфат амонію (ПФА)/пентаеритрит (ПЕ)/меламін (МА)/полімер, які застосовуються у світовій протипожежній практиці понад 30 років [1].

Введення в Україні нових законів, пов'язаних з охороною навколишнього середовища, і відповідно жорсткіший контроль природоохоронними організаціями з виконання вимог цих законів викликають гостру необхідність визначення властивостей, ступеню небезпеки таких покриттів для навколишнього середовища і здоров'я людини.

Новий поштовх до розвитку досліджень у напрямку оптимізації рецептур вогнезахисних систем обумовило обмеження використання галогеновмісних антипіренів (Директива 2002/95/ЕС), які зазвичай були присутні в інтумесцентних покриттях. Підвищення екологічного контролю хімічної продукції в країнах ЄС після введення в 2007 році регулювання REACH (Regulation EC № 1907/2006) призвело до ініціювання наукового пошуку ефективних та екологічних антипіренів для вогнезахисних матеріалів. Однією з сучасних «зелених» технологій підвищення пожежної безпеки полімерних інтумесцентних покриттів є використання наноглин [1, 2], які у вигляді домішок або у вигляді нанокомпозиту з матрицею полімеру суттєво збільшують вогнезахисні, міцнісні та експлуатаційні властивості будівельних матеріалів і виробів. Застосування в інтумесцентних покриттях органомодифікованих наноглин дозволяє вирішувати цілий комплекс проблем та технічних обмежень для вогнезахисних покриттів, основним з яких є зменшення вражаючих факторів на людину та довкілля при розпаді покриття в умовах пожежі за рахунок відсутності галогеновмісних антипіренів та зниження димоутворення у присутності наноглин [3-5].

Проблема покращення екологічної ситуації при виробництві та експлуатації вогнезахисних покриттів має дві складові частини:

- екологічна безпека при виготовленні та нанесенні;

- ліквідація негативних екологічних наслідків, пов'язаних з накопиченням і поширенням шкідливих речовин, що утворюються при пожежі.

Тому розрахунок ендо- і екзотоксичності компонентів інтумесцентних покриттів та продуктів їх термолізу у присутності та відсутності наноглин заслуговують, на наш погляд, особливої уваги і є метою даної роботи.

Оцінка токсичності компонентів вогнезахисних матеріалів та продуктів їх горіння є одним з найбільш складних завдань для здійснення, відтворення в модельних дослідах і подальшої інтерпретації отриманих результатів [6, 7].

Аналіз патентної літератури стосовно рецептур вогнезахисних інтумесцентних покриттів, а також рецептур комерційних матеріалів, які виробляються серійно, дозволяє зробити висновок, що найбільш використовуваною (до 90% із загальної кількості джерел) є потрійна інтумесцентна система ПФА/ПЕ/МА [8-14]. В якості наноглини було досліджено таловий бісгідроксіетилметиламоній монтморилоніт (ТЕМ-ММТ). Типові вогнезахисні фарби мають приблизно ідентичний склад, наведений в табл. 1. Тому розрахунок ендо- і екзотоксичності інтумесцентних фарб зосереджено на цих усереднених рецептурах (табл. 1).

Таблиця 1.Типові рецептури сучасних вогнезахисних інтумесцентних покриттів

№	Компонент	На основі органічного розчинника (ОР1)	На основі води (ВР1)
1	Розчинник органічний	26,3	-
2	Вода	-	18,0
3	Поліфосфат амонію	25,5	26,0
4	Меламін	8,5	8,0
5	Пентаеритрит	8,5	8,0
6	Співполімер стиролакрилату (СА)	10,5	
8	Співполімер етилен- вінілацетату (ЕВА)		25,5[1)]
9	Діоксид титану	9,5	11,5
10	Хлорований парафін	8	-
11	Інші домішки	3,2	3,0

Примітка.[1)]50 % водна дисперсія.

Аналіз ендотоксичності (гострої токсичності). Для розрахунку ендо- і екзотоксичності компонентів інтумесцентних покриттів та продуктів їх термолізу у присутності та відсутності наноглин було використано доступні бази фізико-хімічних даних PubChem [15].

Прогнозування ендотоксичності LD_{50} компонентів інтумесцентних покриттів проводилося методом *in silico* за результатами QSAR аналізу токсикологічного впливу хімічних речовин на модельні організми (щури) при чотирьох типах введення (перорально (Oral), внутрішньовенно (IV), внутрішньочеревно (IP), підшкірно (SC)) [16]. Навчальні комплекти створено авторами методу на основі даних з SYMYX MDL бази даних токсичності. Вони включають в себе інформацію про більш ніж 10000 хімічних структур з даними про їх гостру токсичність для щурів, представлених у вигляді LD_{50} (log10 (ммоль/кг)). Цей метод досліджень є економічно вигіднішим і гуманнішим, ніж класичний - з використанням лабораторних тварин.

Результати розрахунків показників ендотоксичності компонентів інтумесцентних покриттів представлено в табл. 2 та 3. Позначення in AD свідчить про те, що сполука входить в область застосування моделей, а of AD означає, що сполука не входить в область застосування моделей.

Аналіз екзотоксичності (екологічної токсичності). Кількісний прогноз екзотоксичності для хімічних сполук проведено за допомогою програмного забезпечення GUSAR [17,18]. Використано моделі QSAR, які були розроблені для наступних показників [16]:

- 96-годинний гольян (лат. Phoxinus) в 50% летальної концентрації,

- 48-годинний дафнія магна (лат. Daphnia magna) в 50% летальної концентрації, Tetrahymena pyriformis в 50% концентрації інгібування росту і фактора біоаккумуляції.

Таблиця 2. Розрахунок ендотоксичності компонентів інтумесцентної фарби на щурах при чотирьох типах введення

Толуол			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10}(mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
0,827 in AD	-0,373 in AD	1,439 in AD	0,554 in AD
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
619,000 in AD	39,070 in AD	2531,000 in AD	330,300 in AD
Меламін			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
-0,852 in AD	-0,092 in AD	1,053 in AD	0,331 in AD
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
17,730 in AD	102,000 in AD	1424,000 in AD	270,100 in AD
Пентаеритрит			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
1,050 in AD	1,049 in AD	1,937 in AD	1,376 in AD
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
1528,000 in AD	1524,000 in AD	1,178E4 in AD	3238,000 in AD
EBA			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
-	-	-	-
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
114,100	114,100	114,100	114,100
Хлорований парафін			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
0,842 in AD	-0,917 in AD	1,215 in AD	0,141 in AD
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
3791,000 in AD	66,000 in AD	8952,000 in AD	753,900 in AD
TEM-MMT			
Rat IP LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mmol/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mmol/kg)
0,539 in AD	0,044 in AD	0,629 in AD	1,044 in AD
Rat IP Log_{10} (mg/kg)	Rat IV LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat Oral LD_{50} log_{10} (mg/kg)	Rat SC LD_{50} log_{10} (mg/kg)
949,600 in AD	304,100 in AD	1169,000 in AD	3039,000 in AD

Таблиця 3. Розрахунок класу токсичності відповідно до вимог Організації Економічного Співробітництва та Розвитку (OECP/OECD)

Толуол			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Class 5 in AD	Class 3 in AD	Class 5 in AD	Class 4 in AD
Меламін			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Class 3 in AD	Class 4 in AD	Class 4 in AD	Class 4 in AD
Class 3 in AD	Class 4 in AD	Class 4 in AD	Class 4 in AD
Пентаеритрит			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Non Toxic in AD	Non Toxic in AD	Non Toxic in AD	Non Toxic in AD
ЕВА			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Class 4	Class 4	Class 3	Class 3
Хлорований парафін			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Non Toxic in AD	Class 4 in AD	Non Toxic in AD	Class 4 in AD
ТЕМ-ММТ			
Rat IP LD_{50} Classification	Rat IV LD_{50} Classification	Rat Oral LD_{50} Classification	Rat SC LD_{50} Classification
Class 5 in AD	Class 5 in AD	Class 4 in AD	Non Toxic in AD

Показники екзотоксичності, які були розраховані для компонентів інтумесцентних фарб, представлено у табл. 4.

Таблиця 4. Розрахунок екологічної токсичності компонентів інтумесцентної фарби

Компонент	Активність	Прогноз значення	Застосування доменів
Толуол	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	1,821	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	3,627	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)	-0,573	In AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	-0,118	In AD
Меламін	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	0,110	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	3,353	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)	0,315	In AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	-0,101	In AD

Продовження таблиці 4

1	2	3	4
Пентаеритрит	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	0,113	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	1,480	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)	0,879	In AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	-1,430	In AD
ЕВА	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	0,146	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	3,697	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)	-0,705	In AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	-0,694	In AD
Хлорпарафін	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	1,026	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	5,921	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)		Out of AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	4,014	In AD
ТЕМ-ММТ	Bioaccumulation factor log10 (BFC)	1,531	In AD
	Daphnia magna LC_{50} –log10(mol/l)	3,999	In AD
	Fathead Minnow LC_{50} -log10 (mmol/l)	-2,442	In AD
	Tetrahymena pyriformis IGC_{50} – log10 (mol/l)	1,584	In AD

Розраховані *in silico* значення фактора біоакумуляції для всіх вивчених сполук (Bioaccumulation factor Log10 (BCF)) не перевищують 4 одиниць і лежать в діапазоні 0,110 - 1,821. Відповідно до рекомендацій додатка D до Стокгольмської конвенції, в якому визначаються критерії оцінки біоакумуляції екотоксикантів, такі значення цього показника, а також результати їх зіставлення з даними про гостру токсичність для водних видів організмів свідчать про низьку екологічну токсичність досліджених речовин – компонентів інтумесцентних фарб [19].

Розрахунок класу небезпеки промислових сумішей розрахунковим способом на основі LD_{50}. Необхідні для розрахунку фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів складних сумішей - тиск насиченого пару (мм рт.ст.), розчинність інгредієнта у воді (г/100 г), показники гострої токсичності LD_{50} (мг/кг, Rat Oral), клас небезпеки, індекс токсичності (К) отримували за результатами розрахунків *in silico* (LD_{50}) та бази фізико-хімічних даних PubChem [15].

Розрахунок класу небезпеки інтумесцентних покриттів проводили за методикою ДСанПіН 2.2.7. 029-99 [20].

На основі LD_{50} визначали індекс токсичності (K_i) кожного хімічного інгредієнта, що

входить до складу суміші за рівнянням

$$К_i = \frac{\lg(LD_{50})_i}{(S+0.1F+C_в)_i}, \quad (1)$$

де $\lg(LD_{50})_i$ - логарифм середньої смертельної дози хімічного інгредієнта при попаданні в шлунок (LD_{50} визначали за результатами *in silico* розрахунку, як показано вище);

S - коефіцієнт, що відображає розчинність хімічного інгредієнта у воді. Визначали за базами даних PubChem в грамах на 100 г води при температурі не вище 25 ^{0}C, цю величину ділили на 100 і отримували безрозмірний коефіцієнт S, який найчастіше знаходиться в інтервалі від 0 до 1;

F - коефіцієнт леткості хімічного інгредієнта. Отримували за базами даних PubChem: визначали тиск насиченої пари інгредієнтів суміші в мм рт. ст., що має температуру кипіння при тиску 760 мм ртутного стовпа не вище 80 ^{o}C, цю величину ділять на 760 і отримують безрозмірну величину коефіцієнта F;

Св - кількість даного інгредієнта в загальній масі зразка, (г/г).

Величину $К_i$ округлювали до першого знаку після коми.

Після розрахунку $К_i$ для окремих інгредієнтів суміші, вибирали не більше 3, але не менше 2 провідних компонентів, що мають мінімальне значення $К_i$, причому $К_1<К_2<К_3$, крім того має виконуватися умова $К_1 + К_2 \geq К_3$. Якщо ця умова не виконується, вибирали для розрахунку 2 компонента.

Визначали сумарний індекс небезпеки за рівнянням

$$K_\Sigma = \frac{1}{n^2}\sum_{i=1}^{n} К_i \ , \quad n \leq 3, \quad (2)$$

де n - кількість обраних інгредієнтів (2 або 3), $К_\Sigma$ розраховується за допомогою двох або трьох обраних індексів токсичності.

Виходячи з сумарного індексу небезпеки визначали клас небезпеки суміші за допомогою таблиці 5. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентних фарб на основі органічного розчинника (ОР1) і води (ВР1) представлено в табл. 6 і 7.

Таблиця 5.Класифікація небезпеки сумішей [20]

Клас небезпеки суміші	Ступінь небезпеки суміші для навколишнього середовища ($К_\Sigma$), яку вираховано на основі LD_{50}
I	Менше 1,3
II	Від 1,3 до 3,3
III	Від 3,4 до 10
IV	Від 10 і більше

Таблиця 6. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі органічного розчинника (ОР1)

Інгредієнт	Маса інгредієнта, г/г	Тиск насиченого пару, мм рт. ст.	Розчинність інгредієнта у воді, г/100 г	LD_{50}, мг/кг Rat Oral *(in silico)*	Клас небезпеки [22]	Індекс токсичності, К
1	2	3	4	5	6	7
Толуол	0,263	28,4	0,0526	2531,00	III	12,7
Поліфосфат амонію	0,255	0	0,24	-	III	-
Меламін	0,085	$3.59x10^{-10}$	0,323	1424,00	IV	35,7

Продовження таблиці 6

1	2	3	4	5	6	7
Пентаеритрит	0,085	$2{,}53 \times 10^{-8}$	0,00723	11780,0	III	50,8
Співполімер СА	0,105	0	0,13	-	IV	-
Діоксид титану	0,095	-	-	-	IV	-
Хлорований парафін	0,080	1,6	0	8952,00	IV	49,3
Інші домішки	0,032	-	-	-	-	-

Таблиця 7.Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі води (ВР1)

Інгредієнт	Маса інгреді-єнта, г/г	Тиск насиче-ного пару, мм рт. ст.	Розчинність інгредієнта у воді, г/100 г	LD_{50}, мг/кг Rat Oral *(in silico)*	Клас небезпеки [22]	Індекс токсичності, K
Вода	0,180					
Поліфосфат амонію	0,260	0	0,24		III	
Меламін	0,080	3.59×10^{-10}	0,323	1424,00	IV	37,9
Пентаеритрит	0,080	$2{,}53 \times 10^{-8}$	0,00723	11780,0	III	50,8
Співполімер ЕВА	0,255	0	0,052	114,10	III	8,1
Діоксид титану	0,115				IV	
Інші домішки	0,030					

Основні показники ендотоксичності фарб та інтумесцентного покриття ОР1, рецептури яких наведено у табл. 1, розрізнялися при нанесенні та експлуатації, бо в покритті відсутній розчинник.

Сумарний індекс небезпеки інтумесцентного покриття, утвореного з фарби на основі органічного розчинника (ОР1) за розрахунком складає $K_{\sum} = 21{,}3$, що відповідає IV класу небезпеки.

Таким чином, розрахунковий аналіз токсикологічних характеристик фарб та інтумесцентних покриттів показав, що:

- як фарба на основі органічного розчинника, так і фарба на водній основі, а також утворене інтумесцентне покриття відповідають IV класу небезпеки;

- за сумарним індексом небезпеки $K_{\sum}$ досліджені матеріали розташовуються в такій послідовності:

- фарба на основі органічного розчинника (ОР1) - $K_{\sum} = 12{,}1$;

- фарба на основі води (ВР1) - $K_{\sum} = 17{,}6$;

- інтумесцентне покриття, утворене з фарби на основі органічного розчинника (ОР1) - $K_{\sum} = 21{,}3$.

Порівняння екологічних характеристик водо- та органорозчинних інтумесцентних фарб при горінні. За даними мас-спектрометричного аналізу зразку хлорпарафіну ХП-70 виявлено, що при його піролізі утворюється низка хлоровмісних сполук, основні з яких наведено у табл.8.

Зробимо припущення, що продукти горіння покриттів, утворених фарбами ОР1 та ВР1, однакові за виключенням вкладу продуктів горіння хлорпарафіну, який входить до складу фарби ОР1. Розраховані на цій основі фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів піролізу хлорпарафіну ХП-70 представлено в табл. 9.

Сумарний індекс небезпеки інгредієнтів піролізу хлорпарафіну ХП-70 за розрахунком складає $K_{\sum} = 1{,}2$, що відповідає I класу небезпеки. Таким чином, можна вважати інтумесцентне покриття, утворене фарбою ОР1, значно небезпечнішим з точки зору складу та токсикологічних характеристик продуктів горіння.

Таблиця 8.Характеристики сполук, визначені при піролізі хлорпарафіну ХП-70 за даними мас-спектрометричного аналізу

Молекулярна маса, а.е.м.	Передбачувана сполука	Мольна доля від сполук, що виділилися, 10^3, мол. %	Маса, г, з 1 кг фарби ОР1
37	Хлористий водень	3,79	0,70
51	Хлорметан	36,9	9,40
65	Хлоретан	1,28	0,41
98	Фосген	0,148	0,07
102	Хлорфуран	1,02	0,52
116	Метилхлорфуран	0,079	0,05

Екологічні характеристики органорозчинних інтумесцентних фарб з домішками органоглини. Типові рецептури сучасних вогнезахисних фарб ОР1 та ОР2 базуються на органічному розчиннику толуолі та суттєво відрізняються вмістом хлорованого парафіну і органоглини ТЕМ-ММТ (табл. 10).

Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби ОР1 розраховано раніше (табл. 6). Аналогічні розрахунки для фарби ОР2 наведено в табл. 11. При цьому при розрахунку токсикологічних параметрів органоглини ТЕМ-ММТ виходили з припущення, що основний внесок в них вносить органічний компонент-модифікатор - таловий бісгідроксіетилметиламоній.

Таблиця 9. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів піролізу хлорпарафіну ХП-70

Інгредієнт	Маса інгредієнта, г/г	Тиск насиченого пару, мм рт. ст.	Розчинність інгредієнта у воді, г/100 г	LD_{50}, мг/кг Rat Oral *(in silico)*	Клас небез-пеки [22]	Індекс токсичності, K
Хлористий водень	0,063	35,4	72,470	900,00	II	3,7
Хлорметан	0,843	4300,0	0,500	26,59	II	1,0
Хлоретан	0,037	1010,0	0,574	76,42	III	10,7
Фосген	0,063	1420,0	0	1250,00	II	12,4
Хлорфуран	0,047	99,2	1,251	990,50	IV	41,3
Метил-хлорфуран	0,045	1,04	17,362	1411,00	IV	14,4

Сумарний індекс небезпеки інтумесцентної фарби на основі органічного розчинника (ОР2) за розрахунком складає $K_{\sum} = 18$, що відповідає IV класу небезпеки. Таким чином, на основі порівняння сумарного індексу небезпеки можна стверджувати, що фарба ОР2, в яку введено замість хлорпарафіну органоглину ТЕМ-ММТ в кількості 1%, більш безпечна, ніж фарба ОР1 ($K_{\sum} = 18{,}8$ проти $K_{\sum} = 12{,}1$ відповідно).

Таблиця 10. Рецептури органорозчинних вогнезахисних фарб

№	Компонент	Фарба ОР1	Фарба ОР2
1	Розчинник	26,3	28,3
2	Поліфосфат амонію	25,5	25,5
3	Меламін	8,5	11
4	Пентаеритрит	8,5	11
5	Співполімер СА	10,5	10,5
6	Діоксид титану	9,5	9,5
7	Хлорований парафін	8	-
8	Органоглина ТЕМ-ММТ	-	1
9	Інші домішки	3,2	3,2

Суттєвою перевагою фарби ОР2 є відсутність у продуктах горіння інтумесцентного покриття на її основі високотоксичної суміші речовин піролізу хлорпарафіну. Крім того, за літературними даними виділення СО при горінні покриття без глини складає 0,04 кг на кг фарби, в той час як при горінні покриття с додаванням глини – 0,03 кг на кг фарби [21].

Таблиця 11. Фізико-хімічні та токсикологічні характеристики інгредієнтів інтумесцентної фарби на основі органічного розчинника (ОР2)

Інгредієнт	Маса інгредієнта, г/г	Тиск насиченого пару, мм рт. ст.	Розчинність інгредієнта у воді, г/100 г	LD_{50}, мг/кг Rat Oral *(in silico)*	Клас небез-пеки [22]	Індекс токсичності, K
Толуол	0,283	28,4	0,0526	2531,00	III	11,8
Поліфосфат амонію	0,255	0	0,24	-	III	-
Меламін	0,110	$3.59x10^{-10}$	0,323	1424,00	IV	27,9
Пентаеритрит	0,110	$2,53x10^{-8}$	0,00723	11780,0	III	37,0
Співполімер СА	0,105	0	0,13	-	IV	-
Діоксид титану	0,095	-	-	-	IV	-
Органогли-на ТЕМ-ММТ	0,010	0	$14,26 \times 10^{-5}$	1169,00	IV	306,8
Інші домішки	0,032	-	-	-	-	-

Таким чином, вперше за допомогою програмного забезпечення QSAR було проведено розрахунок ендотоксичності компонентів інтумесцентної фарби на щурах при чотирьох типах введення та екологічної токсичності компонентів інтумесцентних покриттів і продуктів їх термолізу у присутності та відсутності наноглин. Одержано параметри гострої токсичності для щурів та токсикологічні характеристики компонентів інтумесцентної фарби і інгредієнтів піролізу хлорпарафіну ХП-70, представлені у вигляді LD_{50} та класу токсичності за класифікацією відповідно до вимог ОЕСР. Визначено сумарний індекс небезпеки водної та органорозчинної інтумесцентних фарб та доведено, що фарби обох типів відносяться до IV класу небезпеки. Встановлено, що заміна хлорпарафіну на органоглину в інтумесцентному складі поліфосфат амонію/пентаеритрит/меламін/співполімер СА майже в 2 рази зменшує сумарний індекс небезпеки.

Публікація містить результати досліджень, проведених при грантовій підтримці Держаного фонду фундаментальних досліджень за конкурсним проектом Ф71/55-2016.

Библиографический список

1. Ravindra, G. P. Intumescent coatings: A review on recent progress / G.P. Ravindra, A.S. Khanna // J. Coat Technol Res. – 2016. – № 8. – P. 1–20.

2. Aziz, H. Effect of Titanium Oxide on Fire Performance of Intumescent Fire Retardant Coating / H. Aziz, F. Ahmad, M. Zia-ul-Mustafa // Advanced Materials Research. - 2014. – № 935. – P. 224-228.

3. Fundamental flame spread and toxicity evaluation of fire retarded polymers/ M. Su-zanne, S. Ukleja, M. Delichatsios, J. Zhang, B. Karlsso//Fire Safety Science-Proceedings of the eleventh international symposium. – 2014. –№ 3, - P. 846-859.

4. Lai, X. Effect of Polyborosiloxane on the Flame Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Polypropylene / X.Lai, X. Zeng, H. Li, H. Zhang //Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.–2014.-V. 53, №4.-P. 721–734.

5. Morgan, A.B. Flame retardant polymer nanocomposites / A.B. Morgan, C.A. Wil-kie // Wiley. - 2007. – 429 p.

6. Шафран, Л.М. Токсикология горения. Основные задачи и перспективы развития/ Л.М. Шафран //Актуальные проблемы транспортной медицины. –№4.–2006. –С.25–28.

7. Еналеев, Р.Ш. Моделирование предельных состояний элементов строительных конструкций при высокоинтенсивном нагреве / Р.Ш. Еналеев, Э.Ш.Теляков, О.А. Тучкова, М.А. Закиров, О.Ю.Харитонова // Вестн. Казан.технол. ун-та. –2010. –Т.13. № 8. –С.41–50.

8. Пат. 46475 UA МПК СО9 D 5/00. Теплоізоляційна, антикорозійна та вогнезахисна фарба [Електронний ресурс] / Л.П. Дріжд, Л.Н. Вахітова, К.В. Калафат, М.П. Лапушкін, А.А. Завьортаний (UA) : заявник Дріжд Леонід Петрович (UA). – № 200906489; заявл. 22.06.2009 ; опубл. 25.12.2009. – 3 с. – Режим пу: http://base.ukrpatent.org/.

9. Пат. 2410348 РФ, МПК С04 В 28/26. Состав для получения огнезащитного покрытия [Электронный ресурс] / И.А. Абдуллин, Н.Х. Валеев (RU); заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Казанский государственный технологический университет" (RU). - №2009137047/03; заявл. 06.10.2009; опубл. 27.01.2011. - 8с. - Режим доступа: www.fips.ru.

10. Пат. 2425069 РФ, МПК С 08 J 11/16. Антипирен, способ его получения, способ огнезащитной обработки материалов и способ тушения очага горения [Электронный ресурс] / С.Д. Варфоломеев, С.М. Ломакин (RU); заявитель Учреждение Российской академии наук Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН (ИБХФ РАН) (RU). - № 2009125336/05; заявл. 02.07.2009; опубл. 10.01.2011. - 7 с. - Режим доступа : www.fips.ru.

11. Пат. **2326915**РФ, МПК**C09D183/04. Состав для огнезащитного покрытия древесины [**Электронный ресурс] **/ Т.С. Тимофеева, В.П. Эндюськин (RU); з**аявитель **Открытое акционерное общество "Химпром" (RU). -№ 2007107737/04**; заявл. 01.03.2007; опубл. 20.06.2008. - 11 с.- Режим доступа : www.fips.ru.

12. Пат. 2225423, РФ МПК С 09 D 5/18. Огнезащитная вспучивающая краска [Электронный ресурс] / Т.Е. Гузяева, В.Б. Манеров **(RU)**; заявитель «НПК «ЯрЛИ»**(RU).** - № 2002133948/04;заявл. 18.12.02; опубл. 10.03.04.- 9 с.- Режим доступа : www.fips.ru.

13. Пат. 1994432ЕР, МПК G 02 B 5/122. Flame retardant retroreflective film structure [Electronic resource] / Moreau Leo (US); заявник Reflexite Corp. (US). - № 20070752814; заявл. 03.09.2007:опубл. 26.11.2008. -10 р. - Mode of access :http://worldwide.espacenet.com.

14. Пат. 7851532 США, МПК С08К 5/357. Flame retardant thermoplastic polyester resin composition [Electronic resource] / Lim Jong Cheol (KR); заявникCHEIL INDUSTRIES(KR).- № 12/476273; заявл. 02.06.2009 ;опубл. 14.12.2010. - 7 р.- Mode of access : uspto.gov/patft

15. Pub Chem [Electronic resource]. – Available at:http//pubchem.ncbi.nlm.nih.gov

16. Lagunin, A. QSAR Modelling of Rat Acute Toxicity on the Basis of PASS Prediction / A. Lagunin, A. Zakharov, D. Filimonov, V. Poroikov // Molecular Informatics. – 2011. – Vol. 30, Issue 2-3. – P. 241–250.

17. Poroikov V.V. Robustness of biological activity spectra predicting by computer program pass for noncongeneric sets of chemical compounds / V.V. Poroikov, D.A. Fili-monov, Y.V. Borodina, A.A. Lagunin, A. Kos // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. - 2000. - Vol. 40. № 6. - P. 1349-1355.

18. Poroikov V.V. Pass biological activity spectrum predictions in the enhanced open nci database browser / V.V. Poroikov, D.A. Filimonov, T.A. Gloriozova, A.A. Lagunin, Y.V. Borodina, A.V. Stepanchikova, W.D. Ihlenfeldt, M.C. Nicklaus// Journal of Chemical Information and Computer Sciences. - 2003. - Vol. 43. № 1. - P. 228-236.

19. Стокгольмська конвенція про стійкі органічні забруднювачі [Електронний ресурс]. - Режим доступу: http://zakon3.rada.gov.ua.

20. Державні санітарні правила та норми ДСанПіН 2.2.7. 029-99. Гігієнічні вимоги щодо поводження з промисловими відходами та визначення їх класу небезпеки для здоров'я населення. К.:МОЗ України, 1999. – 40 с.

21. Fundamental flame spread and toxicity evaluation of fire retarded polymers/ M. Suzanne, S. Ukleja, M. Delichatsios, J. Zhang, B. Karlsso.//Fire Safety Science-Proceedings of the eleventh international symposium. – 2014. –№ 3, - P. 846-859.

22. ГОСТ 12.1.007-76* «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» [Электронный ресурс] - Режим доступа: http://ohranatruda.ru/ot biblio/normativ.

Надійшла до редакції 19.03.2017

В.И. Бессарабов
Киевский национальный университет технологий и дизайна, Украина, г. Киев
Л.Н. Вахитова
Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Киев
Н.А. Таран, А.П. Прудченко, С.П. Придатько
Индустриальный институт ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет» МОН Украины, г. Покровск

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОГНЕЗАЩИТНЫХ ИНТУМЕСЦЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ НАНОГЛИН

Выполнен расчет эндо- и экзотоксичности компонентов интумесцентных покрытий и продуктов их термолиза, проанализировано влияние добавок наноглины на эти показатели. Определен суммарный индекс опасности водной и органорастворимой интумесцентных красок и доказано, что краски обоих типов относятся к IV классу опасности. Установлено, что замена хлорпарафина на наноглину в интумесцентном составе полифосфат аммония / пентаэритрит / меламин / полимер почти в 2 раза уменьшает суммарный индекс опасности.

Ключевые слова: интумесцентное покрытие, эндотоксичность, экзоток-сичность, суммарный индекс опасности, наноглина

V. Bessarabov
Kyiv national university of technology and design, Ukraine, Kyiv
L. Vahytova
The L.M. Litvinenko Institute of physical organic and coal chemistry of National academy of sciences of Ukraine, Ukraine, Kyiv
N. Taran, A. Prudchenko, S. Prydatko
Industrial institute of state higher educational establishment Donetsk national technical university, Ukraine, Pokrovsk

DETERMINATION OF THE ENVIRONMENTAL CHARACTERISTICS OF FIRE PROTECTIVE INTUMESCENT COATINGS WITH THE ADDITION OF NANOCLAY

The endo- and exotoxicity of the intumescent coatings components and the products of their thermolysis have been calculated, and the effect of nanoclay additives on these parameters has been analyzed. A summary hazard index of water and organically soluble intumescent paints was determined and it was proved that the paints of both types belong to the IV class of hazard. It was found that the replacement of chloroparaffin by nanoclay in the intumescent composition of ammonium polyphosphate / pentaerythritol / melamine / polymer reduces the total hazard index almost 2 times.

Keywords: intumescent coating, endotoxicity, exotoxicity, summary hazard index, nanoclay