

УДК 699.812.2

**ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПЕНОПОЛИСТИРОЛА****А. В. Федотов, М. П. Красновских, И. Г. Мокрушин**

Пермский государственный национальный исследовательский университет

614600, г. Пермь, ул. Букирева, 15

E-mail: ivan@mokrushin.info

*Проведено исследование термического поведения промышленных изделий из пенополистирола (потолочных плит и утеплителя) и анализ продуктов их пиролиза в атмосфере азота и воздуха на приборе NETSCH STA 449F7 Jupiter® с масс-спектрометром Aeolos QMS 403C. Установлено, что все образцы подвергаются термической деструкции с образованием токсичных хлорорганических производных независимо от наличия окислительной атмосферы.*

**Ключевые слова:** синхронный термический анализ; пенополистирол; пиролиз; полистирол; антипирены.

**Введение**

Пенополистирол – один из самых популярных и недорогих материалов, используемых в строительстве, но мало кто задумывается о последствиях такого строительства для собственного здоровья. При горении теплоизоляционных материалов из пенополистирола образуются токсичные газы. Все чаще сообщается о возгораниях утеплительных плит, ведущих к пожарам и гибели людей. Два последних и самых громких случая – это пожар в клубе «Хромая лошадь», г. Пермь, Россия, 2009 г. и г. Санта-Мария, Бразилия, 2013 г. В обоих случаях возгорание происходило из-за грубого нарушения правил пожарной безопасности.

Деструкция промышленных изделий из пенополистирола включает не только непосредственно разложение полистирола, но и пиролиз добавленных антипиренов, который вносит порой более существенный вклад в токсичность продуктов горения. В состав газонаполненного полистирола – пенополистирола – в качестве антипиренов добавляют различные хлор- и броморганические соединения [1]. Как правило, производители изделий из ППС не раскрывают химический состав и концентрации применяемых антипиренов из коммерческих соображений.

Полистирол относится к той группе полимеров, которые практически нацело деструктурируют при высоких температурах (300–600 °С) с разрывом связей в основной цепи и обра-

зованием низкомолекулярных газообразных и жидких летучих продуктов и образуют очень небольшое количество нелетучего остатка (кокса) [2]. Большинство галогенсодержащих полимеров также характеризуется невысокой термической стабильностью [3]. Различные добавки и наполнители тоже ведут к увеличению разнообразия продуктов пиролиза, поскольку сами могут подвергаться деструкции и быть источниками новых радикалов. Горение каждого из образующихся соединений имеет свои особенности и закономерности. Ситуация тем более усложняется, когда происходит горение смеси подобных соединений [4].

Для снижения горючести полимерных материалов чаще всего применяют галогенсодержащие соединения трех типов: производные соединений алифатической, ароматической и циклоалифатической структуры. Используют как низко-, так и высокомолекулярные соединения. К таким замедлителям горения относятся хлорированные парафины, гексахлорбензол, гексахлорэтан, гексабромциклододекан, тетрабромпаракилол. 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 [5].

В зависимости от строения, галогенсодержащие соединения либо подвергаются пиролизу в конденсированной фазе, либо испаряются и деструктурируют уже в газовой фазе.

Свободные радикалы могут образовываться в процессе термического разложения пенополистирола с галогенорганическими добавками чаще всего при разрыве связи С-С как в полимере, так и в антипирене. Разрывом связи С-Н в качестве первичного акта пиролиза можно пренебречь. Радикалы могут образовываться как при мономолекулярных, так и при бимолекулярных реакциях.

Соотношение энергий разрыва различных связей С-С и С-Н в молекулах реагирующих соединений определяет скорость реакций радикалов по тем или иным направлениям, количество образующихся различных радикалов и в итоге – состав продуктов реакции. Далее в процессе пиролиза может проходить ряд реакций, ведущих к разнообразию конечных продуктов: реакции замещения, присоединения, распада, изомеризации, рекомбинации и диспропорционирования.

Первичные реакции пиролиза галогенсодержащих соединений приводят, как правило, к образованию  $\text{HX}$  и  $\text{RX}_n$ , реже –  $\text{X}_2$ , где  $\text{X}$  – атом галогена. Низкомолекулярные соединения  $\text{HX}$ ,  $\text{RX}_n$  ( $\text{X}_2$ ) переходят в газовую фазу, принимают участие в цепных реакциях.

Для объяснения эффекта ингибирования горения производными галогенов предлагаются различные механизмы. Ниже приведем один из них.

Принято считать, что важную роль в ингибировании газофазного горения играет галогенводород  $\text{HX}$ .

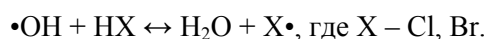
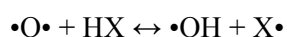
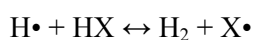
В том случае, когда в газовую фазу попадает галогенуглеводородный осколок  $\text{RX}$  первичной реакцией образования является:



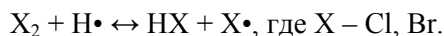
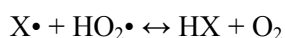
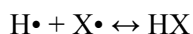
При попадании  $\text{X}_2$  – реакция  $\text{X}_2 + \text{H}\cdot \leftrightarrow \text{HX} + \text{X}\cdot$ , где  $\text{R}$  – органический радикал, а  $\text{X}$  –  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ .

Эти реакции сами по себе отражают реакции ингибирования с образованием менее активных радикалов.

Галогенводород снижает концентрацию активных центров ( $\text{H}\cdot$ ,  $\cdot\text{O}\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2\cdot$ ) в пламени. Прямые реакции обрыва цепи:



Таким образом, соединение  $\text{HX}$  можно рассматривать как своего рода гомогенный катализатор рекомбинации атомов  $\text{H}$ , препятствующий участию  $\text{H}\cdot$  в разветвлении цепи окисления. Образование же  $\text{HX}$  происходит в результате реакций:



В приведенной схеме ингибирования не учтена природа углеводородного радикала  $\text{R}$ , образующегося из  $\text{RX}$ . Между тем, она определяет не только прочность связи  $\text{C-X}$  в соединении, молекулярный или радикальный характер дегалогенирования, но и вероятность последующего участия радикала в процессе горения.

Таким образом, при термо- и термоокислительной деструкции замедлители горения разлагаются с образованием галогенов, галогеноводородов и галогенированных углеводородных частиц, которые, в свою очередь, ингибируют процессы горения материалов за счет дезактивации свободных радикалов и разрушения образующихся перекисей.

Целью работы является исследование термической деструкции декоративных изделий из пенополистирола и определение возможности образования высокотоксичных соединений в результате его разложения.

### Экспериментальная часть

Для исследования изделий из пенополистирола было взято десять образцов: пять образцов потолочной плитки из материала прессового типа (образцы **2, 3, 4, 7, 9**), три – беспрессового (образцы **1, 5, 6**), два экструзионного (образцы **8** (плинтус), **10** (утеплительная плита)).

Для воспроизведения одного из возможных составов антипиреновых добавок в пенополистироле самозатухающем была проведена полимеризация стирола в массе. Полимеризация проводилась при температуре 80°C в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты (ДАК) по известной методике [6]. В полимер также была введена смесь «Хлорпарафин ХП-66Т», представляющая собой смесь хлорированных углеводородов с длиной цепи C<sub>12</sub>–C<sub>30</sub> с общей массовой долей хлора не менее 70 %. В образце полистирола заданное содержание хлора составило 10 % массы (образец *II*).

Пиролиз образцов изделий из пенополистирола проводили на приборе синхронного термического анализа NETSCH STA 449F7 Jupiter® при нагревании с постоянной скоростью 10°C/мин. в атмосферах азота и воздуха. Масс-спектры продуктов разложения регистрировались прибором NETSCH Aeolos QMS 403C в режимах сканирования – «Bargraph» и «MID». Обработку полученных результатов осуществляли на сопутствующем прибору программном обеспечении.

По результатам пиролиза (табл. 1) *в инертной атмосфере* можно сделать ряд выводов: все образцы в интервале температур 90–140°C имеют экзотермический эффект, отвечающий процессу стеклования. Температура стеклования определяется химическим составом и строением цепи полимера и не является жестко определенной величиной, поскольку переход в стеклообразное состояние обычно происходит в довольно широком диапазоне температур. Литературная температура стеклования для полистирола 100 – 105°C [7]. Термическое разложение образцов пенополистирола термогравиметрически фиксируется с 320–400°C, максимум скорости деструкции достигается при 400–430°C.

Потеря массы образцов *I–7, 9, 10* составляет около 95 %. Образец *8* практически полностью разлагается – потеря массы в условиях анализа составила 99,56 %. Меньшая потеря массы образца говорит о наличии неорганической фазы в анализируемом изделии и/или об образовании коксового остатка. Увеличение массы последнего объясняется добавлением в ППС синергической смеси, состоящей из галогенсодержащих веществ (основных замедлителей горения) и аллиловых эфиров (синергической добавки), для снижения горючести.

Синтезированный нами образец полистирола *II*, в инертной атмосфере разлагается с 270°C, вследствие, по-видимому, неполной полимеризации стирола, а также значительного различия в количестве добавленного антипирена. Потеря массы составила 92,51 %.

*В воздушной атмосфере*, в отличие от инертной, в интервале температур 320–420°C происходит экзотермическое окисление образцов (*I–9*), сопровождающееся значительным выделением вредных веществ (стирол, бензол, алкилхлориды и проч.), фиксируемых масс-спектрометрически. Термогравиметрически разложение фиксируется с 280–305° С потеря массы при 600°C составила от 91,98 до 99,6 %.

СТА образца **10** в окислительной атмосфере (рис. 1) наглядным образом подтверждает приведенное Р.М. Асеевой и Г.Е. Заиковым описание роли антипиренов в ингибировании цепных реакций разложения за счет разрушения образующихся перекисей и дезактивации свободных радикалов, что отражается скачками на ДСК кривой в процессе термической деструкции. При этом разложение антипирена приводит к интенсивной деструкции и самого полимера – резким падениям на кривой ТГ.

Таблица 1.

**Результаты термогравиметрического анализа образцов пенополистирола**

№	Инертная атмосфера (Азот 20мл/мин.)			Воздушная атмосфера (Воздух 20 мл/мин.)		
	Тепловые эффекты, Т пика°С	Т нач. разл.,°С	Потеря массы на 600°С, %	Тепловые эффекты, Т пика°С	Т нач. разл.,° С	Потеря массы на 600°С, %
1	110 экзо-, 134 экзо-, 420 эндо-	380	96,33	134 экзо-, 397 экзо-	281	96,51
2	134 экзо-, 357 экзо-, 441 экзо-, 412 эндо-	381	96,30	135 экзо-, 358 экзо-	279	91,98
3	90 экзо-, 336 экзо-, 426 эндо-	397	95,27	115 экзо-, 409 экзо-	291	91,15
4	64 экзо-, 132 экзо-, 421 эндо-	396	90,73	118 экзо-, 410 экзо-	298	90,98
5	118 экзо-, 427 эндо-	392	92	131 экзо-, 388 экзо-	279	96,14
6	79 экзо-, 136 экзо-, 371 экзо-, 423 эндо-	365	95,03	135 экзо-, 370 экзо-	280	95,30
7	111 экзо-, 419 эндо-, 429 экзо-	363	88,67	127экзо-, 380экзо-	305	96,51
8	165 экзо-, 366 эндо-, 416 эндо-, 433 эндо-	326	99,3	130 экзо-, 313 эндо-, 410 экзо- 519 экзо-	299	98,99
9	131 экзо-, 403 эндо-, 417 эндо-	326	95,73	133 экзо-, 324 экзо-	273	94,79
10	108 экзо-, 370 экзо-, 428 эндо-	368	97,84	110 экзо-, 307- 408 экзо-/эндо- (рис. 1)	303	95,38
11	110 экзо-, 396 эндо-	270	92,51	109 экзо-, 332 экзо-, 546 экзо-	275	98,89

Разложение синтезированного нами полистирола (**11**) в выбранных условиях эксперимента происходит в температурном интервале 288 – 407°С и имеет экзотермический характер.

### Результаты масс-спектрометрических экспериментов

Термическая деструкция синтезированного полистирола без антипиреновых добавок в инертной и окислительной атмосферах при высоких температурах приводит к ряду органических продуктов, таких как метан, ацетилен, этилен, этан, пропилен, бензол, стирол и др.

При добавлении антипиренов многообразие продуктов пиролиза возрастает [8].

Пиролиз образцов пенополистирола самозатухающего, содержащих в своем составе хлорорганические антипирены, в воздушной атмосфере может приводить к образованию высокотоксичных хлорсодержащих соединений: хлорметана, хлорэтана. Среди продуктов разложения образца сравнения **10** – утеплительной плите – были обнаружены (помимо хлорметана и хлорэтана) хлороводород, хлорфуран. Таким образом, окислительная деструкция синтезированного полистирола **11** ведет к образованию аналогичных хлорорганических продуктов.

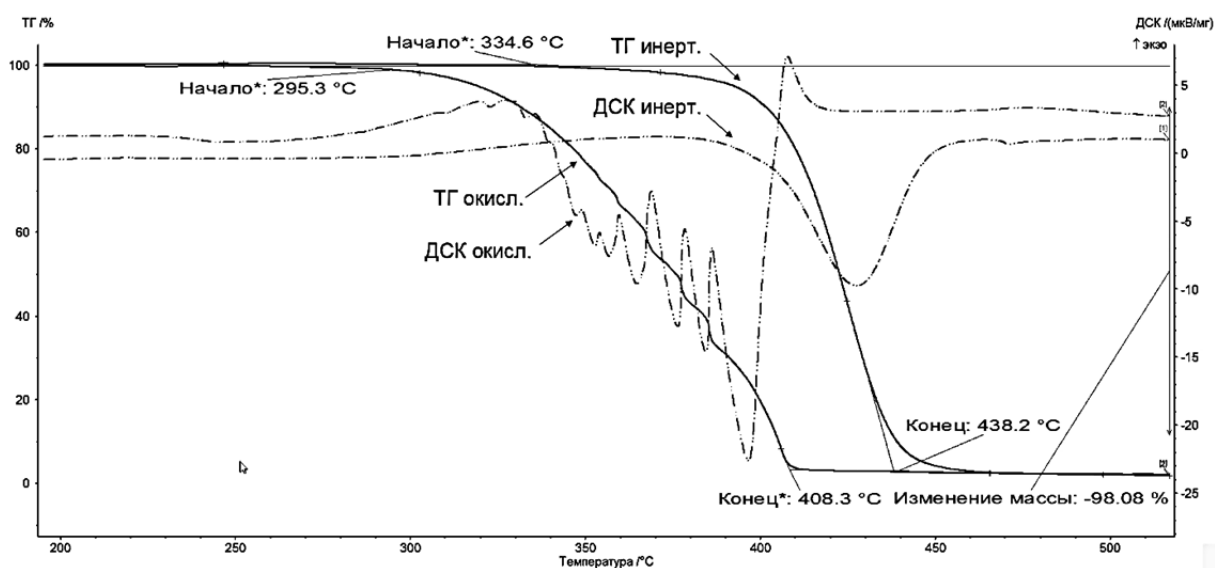


Рис. 1. Результат СТА анализа образца **10** в инертной и окислительной средах

### Выводы

1. Пенополистирол является пожароопасным, экологически опасным, недолговечным материалом, выделяющим при окислительной термической деструкции токсичные вещества, что было подтверждено масс-спектрометрически.
2. При разложении синтезированного и промышленных образцов полистирола масс-спектрометрически фиксируются следующие органические соединения: ацетилен, хлороводород, хлорметан, хлорэтан, дихлорметан, бензол, толуол, стирол.
3. Выделение стирола при деструкции изделий из пенополистирола инструментально фиксируется при температуре 320–340°C. Необходимо отметить, что в синтезированном нами полистироле выделение стирола начинается с 270°C.

4. Все образцы изделий из пенополистирола вне зависимости от способа получения: прессовый, беспрессовый, экструзионный, – имеют схожий состав, сходные температуры разложения и соответственно имеют примерно одинаковые температуры выделения токсичных веществ.

5. Необходимо снижать применение галогенсодержащих антипиренов и разрабатывать новые способы снижения горючести пенополистирола, используя более безопасные безгалогенные антипирены.

#### Библиографический список

1. *Кодолов В.И.* Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия, 1980.
2. *Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А и др.* Пиролиз пиростирола в каменноугольном и пиролизном пеках // Журнал прикладной химии. Т. 85, № 1. С. 93–102.
3. *Глазырин А.Б., Абдуллин М.И., Сидоров А.В.* Термическая деструкция галогенпроизводных синдиотактического 1,2-полибутадиена. // Журнал прикладной химии. 2012. Т.85, вып. 7 С.1145–1150.
4. *Асеева Р.М., Заиков Г.Е.* Горение полимерных материалов. М: «Наука», 1981. 280 с.
5. *Кетов А.А., Красновских М.П., Максимович Н.Г., Жуков Д.Д.* Продукты термической деструкции самозатухающего пенополистирола // Современные материалы, Строительный рынок № 02 (328) март-апрель 2014 г.
6. *Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л: Изд-во «Химия», Ленинградское отделение, 1972. 426 с.
7. *Нильсен Л.* Механические свойства полимеров и полимерных композиций /пер. П. Г. Бабаевского. М.: Изд-во. «Химия», 1978. 312 с.
8. *Кетов А.А. , Красновских М.П., Максимович Н.Г.* Превращения хлорорганических добавок в полистироле при окислительном пиролизе // Журнал прикладной химии. 2013. Т.86, вып. 10 С.1610–1616.

## **THERMAL DECOMPOSITION OF FOAMED POLYSTYRENE ITEMS**

**A.V. Fedotov, M.P. Krasnovskih, I.G. Mokrushin**

Perm State University

15, Bukirev st., Perm, 614990

E-mail: [ivan@mokrushin.info](mailto:ivan@mokrushin.info)

Thermal behavior of manufactured foamed polystyrene items (decorative ceiling and heat-insulation panels) examined. Pyrolysis in oxidative and inert atmosphere using NETSCH STA 449F7 Jupiter® and mass-spectrometer Aeolos QMS 403C was described. All tested samples undergo thermal decomposition giving toxic chlororganic compounds both in oxidative and inert atmospheres.

**Keywords:** simultaneous thermal analysis; pyrolysis; polystyrene, foamed polystyrene; fire retardants.