

В.Т. Липик, ассистент; В.Н. Марцуль, доцент; Ю.В.Полянская, студентка

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА НА СТАДИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ И ПЕРЕРАБОТКИ

In this work the results of researches on oxidizing thermodestruction of polystyrene are submitted. The structure of destruction products is established at different temperatures, probable mechanisms of destruction of a polymeric circuit are offered.

Недостатком полимерных композиций из полистирола является эмиссия вредных веществ в сопредельные с материалом среды, что ограничивает его применение [1]. Полистирол даже при незначительном нагревании способен претерпевать термодеструкцию, в результате которой выделяются мономер и другие токсичные вещества.

Имеются данные по термодеструкции полистирола в результате пиролиза. Известно, что при разложении полистирола в бескислородной среде при температуре 1200⁰С в газовой фазе содержатся 41,1% мономера, 0,1% водорода, 4,2% ацетилена, 5% этилена, 7,1% бензола от общей массы летучих компонентов [2]. Многочисленные исследования посвящены изучению санитарно-гигиенических характеристик полистирола и эмиссии или миграции из него вредных веществ. Так, например, авторы [3] определяли содержание вредных примесей в полимере на разных стадиях технологического процесса, используя различное сырье. В источнике [4] приводятся сведения о содержании вредных примесей в различных типах полистирола, экстрагированных и проанализированных с помощью масс-спектрометрии. Методика измерения содержания остаточного мономера и других примесей в полимере заключается в растворении полимера в различных растворителях и определении содержания мономера во всей массе полимера. Но при этом сложно сказать, сколько этих примесей диффундирует из полимера в окружающую среду. Несмотря на наличие многочисленных работ по исследованию механизма термодеструкции полистиролов, до сих пор не существует убедительной схемы разложения даже для линейного полимера. Процессы окислительной деструкции с определением эмиссии вредных веществ из полистирола на стадии использования также мало изучены.

При нагревании полимера в среде воздуха при температурах от 20⁰С до температуры плавления имеет место окислительная термодеструкция. При горении деструкция происходит за счет разложения полимера под воздействием тепла и, как установлено, без участия кислорода, который лишь окисляет продукты деструкции [5]. Поэтому продукты окислительной термодеструкции и термической деструкции отличаются коренным образом, и между ними невозможно проводить экстраполяции. Малые концентрации, широкий спектр продуктов окисления, появление межмолекулярных сшивок еще более усложняет задачу описания процесса окислительной деструкции. Определение эмиссии из полимерных материалов при воздействии на стадии использования актуально в плане определения как механизма деструкции полимера под влиянием атмосферных факторов, так и их воздействия на организм человека. Представляет интерес изучить также эмиссию вредных веществ из полистирола на стадии переработки, поскольку вещества, выделяемые из полимера при переработке, возможно, будут содержаться и в затвердевшем полимере, а затем мигрировать из него с течением времени.

В качестве объекта исследований применялся ударопрочный полистирол, используемый для изготовления пластиковых стаканчиков и другой тары, содержащий бутадиен-стирольный каучук. Данный объект был выбран в связи с широким применением в пищевой промышленности в качестве упаковочного материала. Целью исследований было установить эмиссию вредных веществ при окислительной термодеструкции полистирола

в диапазоне температур 50–200⁰С, охватывающем его использование и переработку. Исследования проводили путем нагревания полистирола в герметичной стеклянной емкости в течение 30 мин с шагом в 20⁰С, для каждого эксперимента использовали новую партию полистирола. Для исследования состава продуктов окислительной термодеструкции применяли газовый хроматограф Цвет-800 с капиллярной колонкой длиной 60 м с фазой SE-71. Для идентификации веществ использовали хроматомасс-спектрометр HP 6890 SERIES GC System с капиллярной колонкой длиной 30 м, диаметром 0,25 мм, со стационарной фазой HP-5MS (Crosslinked 5% PH ME Siloxan).

Наличие в полимерной композиции бутадиенстирольного каучука накладывает значительный отпечаток на состав продуктов окислительной термодеструкции. Очевидно, что именно с этого компонента начинается окисление и деструкция данной полистирольной композиции. Очевидно, именно он является первоочередной причиной выделения бутена, бутадиена, а также продуктов их окисления, содержащих четыре атома углерода. В результате исследований установлено, что до 50⁰С не наблюдается существенного выделения вредных веществ в газовую фазу при нагревании полистирола, которые можно определить количественно. Однако присутствуют следовые количества бензола, толуола, стирола.

При повышении температуры выше 60⁰С в продуктах окислительной термодеструкции полистирола помимо бензола, толуола и фенола появляется стирол, очевидно, являющийся остаточным мономером, поскольку его массовая доля составляет всего лишь 0,001% мас. от массы полимерного образца. В незначительных количествах в продуктах термодеструкции присутствует этилен. При нагревании полимера до 100⁰С происходит значительное увеличение эмиссии вредных веществ в газовую фазу, состав которой представлен на рис. 1.

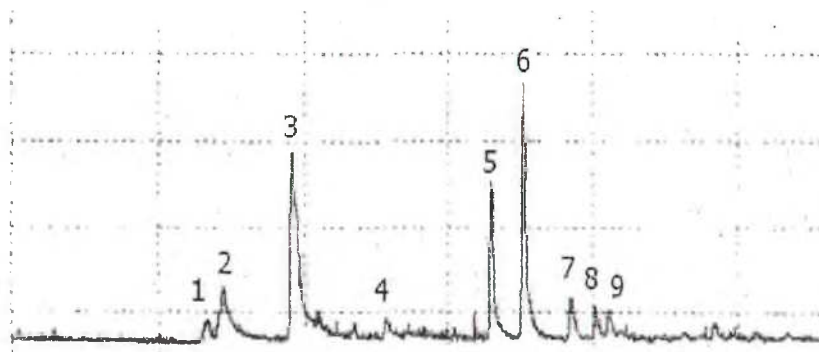


Рис. 1. Состав газовой фазы при нагревании полистирола до 100⁰С:
1 – бутен; 2 – пентан; 3 – бензол; 4 – толуол; 5 – стирол; 6 – кумол;
7 – метилстирол; 8 – 2-фенилпропен; 9 – фенол

При повышении температуры выше 100⁰С деструкция полимера происходит в выраженной степени с выделением в основном стирола. Полимерная цепь разрывается хаотично, и в газовой фазе появляется изопропилбензол, вероятно, обязанный своим выходом тем участкам, от которых уже ранее отщепилось ароматическое кольцо. Возможно, именно по причине его распада в продуктах деструкции появляется в следовых количествах ацетон. В продуктах деструкции присутствуют также несколько изомеров различного строения с тремя (фенилпропен) и четырьмя атомами углерода – 2,4-дифенил-1-бутен, 3-фенил-1-бутен и др.

Эмиссия вредных веществ из полистирола в диапазоне температур 100–200⁰С представлена в таблице.

Интерес представляют продукты окисления полистирола, содержащие кислород, изменение содержания которых отражено на рис. 2. По составу продуктов окисления можно утверждать, что окисляется связь между ароматическим кольцом и углеводородной цепью с образованием фенола и фенетола. Бензиловый спирт и бензальдегид – продукты

окисления стирола. Можно предположить, что бутанол является продуктом окисления бутадиенстирольного каучука -- компонента полимерной композиции.

Таблица

Эмиссия веществ из полистирола при разных температурах, мкг/кг полимера

Вещества	Температура, °C					
	100	120	140	160	180	200
Этилен	0,008	0	0	0	0	0
Бутен	0,005	0,005	0,006	78,598	122,959	398,545
Пентан	0	0,812	0,916	39,494	56,872	64,232
Бутадиен	0	0	0	1,426	8,095	8,817
Ацетальдегид	0,12	2,286	1,012	0	0	0
Бутанол	0	1,513	1,635	5,686	12,821	18,24
Бензол	0,005	0,005	0,009	0,021	0,028	0,032
Толуол	7,257	27,784	30,022	68,536	68,537	68,838
Этилбензол	0,01	0,055	0,093	1,453	4,583	8,352
м,п-Ксилол	0	0,002	0,009	0,02	0,037	0,054
Стирол	1,136	4,618	5,322	5,662	9,785	18,086
Изопропилбензол	0,023	0,055	0,088	1,23	4,744	8,733
Бензальдегид	0	2,282	13,694	14,996	34,227	45,972
Метилстирол	0	0	0,232	0,336	1,057	2,28
2-фенилпропен	0,133	0,322	0,102	1,252	1,854	2,72
Фенол	0,866	12,083	39,842	136,932	359,454	477,175
Диэтилбензол	0	0	0,022	0,022	0,075	0,087
Бензиловый спирт	0	0,014	0,028	0,06	0,237	0,312
3-фенил-1-бутен	0	0	0,073	0,213	0,884	1,325
Фенетол	0	0	7,964	68,433	307,262	377,944
Дифенилпропан	0	0	0,024	0,024	0,086	0,131
Дифенилбутены	0	0,033	0,033	0,098	0,181	0,233

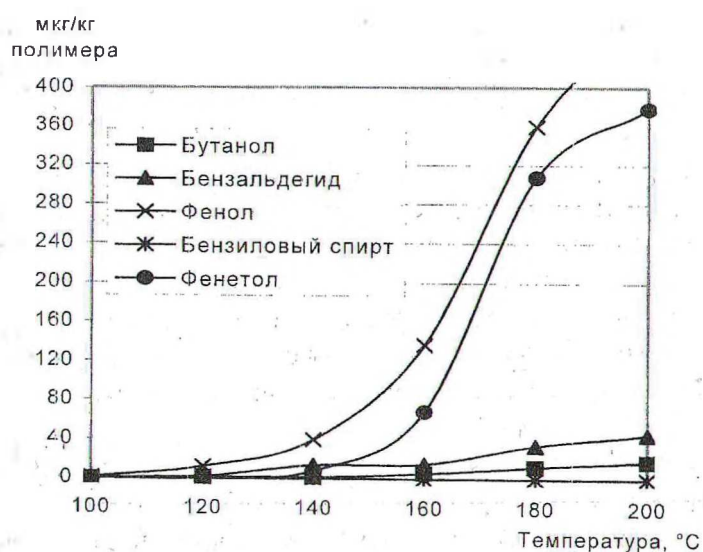


Рис. 2. Продукты окисления полистирола при различных температурах

При температурах близких к температурам переработки полистирола в состав газовой фазы входит широкий спектр продуктов деструкции полимера. Хроматограмма продуктов деструкции полистирола при нагревании до 200⁰С представлена на рис. 3.

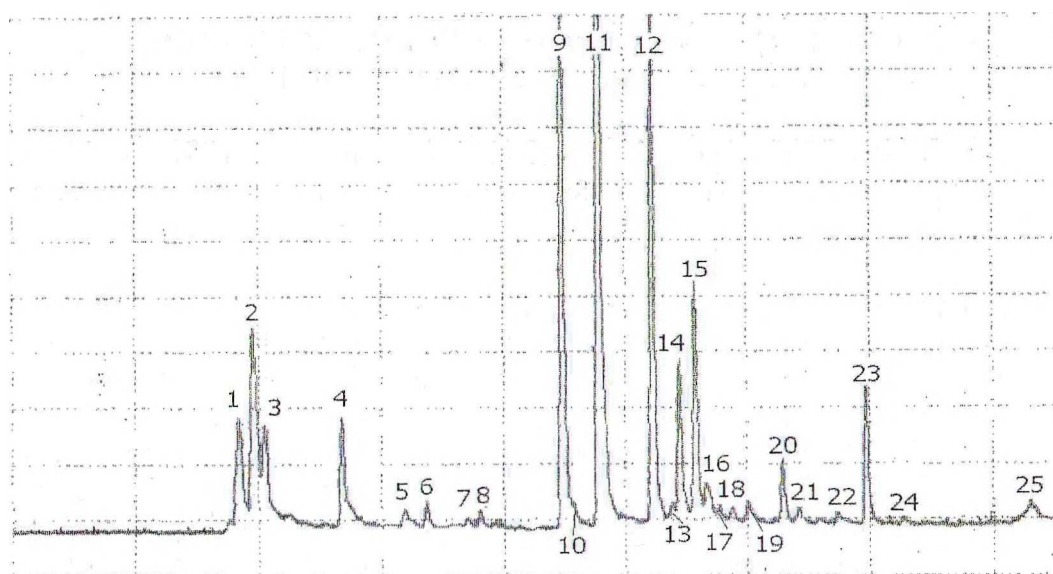


Рис. 3. Хроматограмма продуктов окислительной термодеструкции полистирола при 200⁰С:

1 – бутен; 2 – пентан; 3 – бутadiен; 4 – бутанол; 5 – бензол; 6 – толуол; 7 – не идентифицирован; 8 – не идентифицирован; 9 – этилбензол; 10 – ксилолы; 11 – стирол; 12 – кумол; 13 – бензальдегид; 14 – метилстирол; 15 – 2-фенилпропен; 16 – фенол; 17 – не идентифицировано; 18 – диэтилбензол; 19 – бензиловый спирт; 20 – 3-фенил-1-бутен; 21 – не идентифицирован; 22 – не идентифицирован; 23 – фенетол; 24 – дифенилпропан; 25 – дифенилбутены

В результате проведенных исследований установлено, что полимерная цепь полистирола разрушается постадийно, в зависимости от температуры проведения процесса. При температуре до 100⁰С преобладает деструкция полимерной цепи по местам слабых связей [6] и нерегулярных полимерных структур, а также происходит диффузия из полимера продуктов деструкции. При повышении температуры процессы разрушения полимерной цепи начинают преобладать, и состав продуктов газовой фазы усложняется присутствием стирола, кумола, а также фенилпропенов-пропанов, фенилбутенов-бутанов и фенилбутадиенов.

Полученные данные необходимо учитывать для оценки суммарного воздействия продуктов деструкции полимера на стадии использования на организм человека, для разработки мероприятий по охране труда на производстве, а также санитарно-гигиенических нормативов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология пластических масс / Под ред. В.В. Коршак. – М.: Химия, 1985. – 560 с.
2. Булгаков В.К., Кодолов В.И., Липанов А.М. Моделирование горения полимерных материалов. – М.: Химия, 1990. – 240 с.
3. Прокопчук Н.Р., Ревяко М.М., Полуянович В.Я., Маркина А.Я., Зюськович М.М. Вредные вещества в изделиях из ударопрочного полистирола // Труды БГТУ. Вып. 1. Сер. «Химия и технология органических веществ». – Мн.: БТИ, 1993. – С. 68–72.
4. Peter Kusch, Gerd Knupp. Headspace-SPME-GC-MS Identification of Volatile Organic Compounds Released from Expanded Polystyrene // Journal of Polymers and the Environment №12 (2): 83–87, April 2004.
5. Фадеев С.С., Данилович В.Д. Ингибирование горения полиолефинов галогенсодержащими антипиренами. Механизм действия. – М.: НИИТЭХИМ, 1982. – 37 с.
6. Аристархов Д.В., Егоров Н.Н. Паровой термолиз органических отходов. – Мн.: Институт тепло- и массообмена НАНБ, 2001. – 150 с.