

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Зубкова О.А., кандидат технических наук, доцент,
Сергеева О.А., кандидат физико-математических наук, доцент,
Томский государственный архитектурно-строительный университет*

КОНТРОЛЬ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОВРЕМЕННЫХ ОТДЕЛОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация: представлены результаты газохроматографического определения токсичных органических веществ, выделяющихся из отделочных полимерных строительных материалов (ПСМ). Изучены продукты термического и термоокислительного разложения образцов ПСМ на основе полистирола и поливинилхлорида. Разработаны методики контроля экологической опасности продуктов деструкции таких полимеров с пределом обнаружения в 0,3 – 0,5 значений ПДК по основным экотоксикантам.

Ключевые слова: полимерные строительные материалы, термоокислительная деструкция, полистирол, поливинилхлорид, экотоксиканты, колонка-концентратор

Введение

Экологичность строительного материала представляется одним из важнейших его качеств наряду с прочностью, теплопроводностью и другими физико-техническими и механическими характеристиками, а отделочные материалы на основе полимеров, являются потенциально опасными для живых организмов, т.к. в процессе эксплуатации, подвергаясь внешним физическим и химическим воздействиям, выделяют в окружающую среду токсичные органические вещества, от которых существенно зависит продолжительность жизни человека, которая находится в прямой зависимости от эколого-гигиенических характеристик обитаемых помещений [1]. В соответствии с вышеизложенным, представляются актуальными исследования, направленные на разработку и совершенствование средств контроля, оценки и прогнозирования экологических качеств полимерных материалов, применяемых в строительстве [2].

Поскольку до сих пор, отсутствуют исчерпывающие, четкие данные и представления о деталях механизма процесса термического разложения высокомолекулярных соединений, входящих в состав отделочных ПСМ, о различной химической природе и строении веществ образующихся в условиях чрезвычайных ситуаций, а точный качественный и количественный состав продуктов пиролиза полимерных строительных материалов, не всегда известен, – то эту корреляцию (тип и строение полимера – продукты деструкции, загрязняющие воздух), – главным образом, устанавливают эмпирическим путем. Изучение механизма деструкции различных высокомолекулярных соединений и состава, образующихся при этом продуктов позволило бы существенно улучшить выбор техниче-

ских средств контроля, аналитических параметров и режимов определения токсичных загрязнителей воздуха обитаемых помещений [3].

Характер разложения, органических полимеров даже точно известного химического строения, весьма существенно зависит от условий проведения термической деструкции и поэтому накопленная информация о составе продуктов, образующихся в результате разложения образцов при классических исследованиях процесса термовоздействия, не отражает в полной мере состава смесей веществ, реально выделяющихся из отделочных материалов, в условиях чрезвычайных ситуаций.

Если температуры существенно превышают 500°C, то разложение большинства высокомолекулярных соединений будет сопровождаться образованием мелких осколков макромолекул, за счет протекания вторичных реакций, и в основном, в результате крекинга и окисления первичных продуктов пиролиза. Однако при термодеструкции, наряду с распадом полимера по случайному закону, происходит и процесс отщепления мономера – деполимеризация. Это можно представить себе как свободно-радикальный химический процесс, обратный полимеризации. Кроме этого, в результате термического и/или термоокислительного разложения происходят многочисленные последующие внутри- и межмолекулярные превращения, приводящие к образованию новых веществ.

Таким образом, при деполимеризации высокомолекулярных соединений, под температурным воздействием, состав продуктов пиролиза весьма и весьма сложен, но при этом всегда образуются заметные количества мономеров, иногда приближающиеся к 100%.

Таблица 1

Выход мономера при пиролизе полимерных строительных материалов		
№	Полимер	Выход мономера, % масс
1	Полиэтилен	0,1
2	Полипропилен	2,0
3	Полиизобутилен	20-50
4	Поливинилциклогексан	0,1
5	Цис-полиизопрен-1,4 (каучук)	12-15
6	Полистирол	40-60
7	Полиметилметакрилат	95
8	Политетрафторэтилен (фторопласт)	95
9	Полиакрилонитрил	1
10	Полиметакрилонитрил	85

Примечание: данные по выходу мономеров, получены методом аналитической пиролитической газовой хроматографии на модельных (т. е. чистых) полимерах

Анализ продуктов термической деструкции полимерных строительных материалов на основе полистирола и его сополимеров:

Полистирольные полимеры широко применяют для изготовления строительных материалов - как конструкционные материалы, для производства пленок, труб и других изделий технического или бытового назначения, для отделочных работ из полистирола и его сополимеров изготавливают декоративные и облицовочные плиты, а также пенопласты (пенополистиролы). Для повышения теплостойкости полистирола стирол сополимеризуют с другими мономерами: α -метилстиролом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, на основе которых выпускаются сополимеры САМ, СН, МС и сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом (МСН).

Полистиролы легко перерабатываются в изделия литьем под давлением, экструзией, вакуум - и пневмопрессованием. Наиболее распространенным методом переработки полистирола и его сополимеров является литье под давлением. Однако уже при переработке полистиролов могут происходить процессы термической и термоокислительной деструкции макромолекул сополимеров. Деструкция обусловлена реакциями разрыва, замещения, диссоциации основной цепи полимера и элементарные реакции могут протекать как последовательно, так и параллельно. В зависимости от воздействия внешних факторов какие-то реакции могут оказаться преобладающими и будут определять механизм процесса и состав продуктов разложения в целом.

При термическом воздействии на полистиролы в интервале температур 150-200°C обнаруживают такие загрязнители воздушной среды, как стирол, этилбензол, метанол, формальдегид, пропионовый альдегид, оксиды углерода, ароматические и непредельные углеводороды. В случае сополимеров

стирола спектр выделяющихся веществ значительно сложнее. Наиболее распространенным из сополимеров стирола являются АБС-пластики, при термическом разложении которых в воздух обитаемых помещений поступают не только мономеры (стирол, акрилонитрил, бутадиен), но и токсичные продукты термоокислительной деструкции, дивинил и бензальдегид.

Токсикологические свойства веществ и высокая вероятность их выделения в воздух при термическом воздействии на отделочные материалы из полистирола и его сополимеров, показывают, что подлежащими обязательному контролю, загрязнителями являются следующие: акрилонитрил, стирол, циановодород, метилметакрилат, ацетальдегид, бензальдегид, толуол, бензол и предельные углеводороды, которые и следует определять при экологической и санитарно-химической оценке полимерных строительных материалов и технологий их изготовления [4].

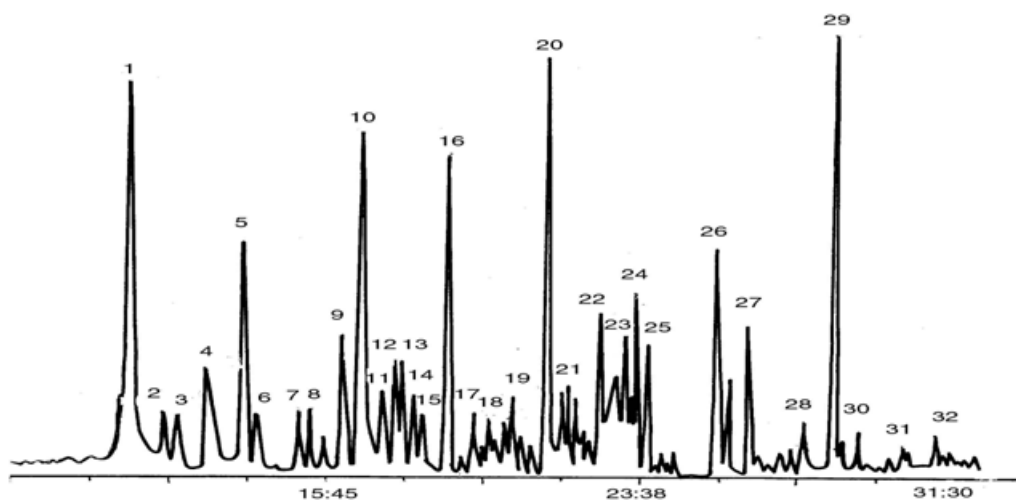
Авторами, методом газовой хроматографии, были исследованы продукты термического разложения полистирола и ряда его сополимеров с акрилонитрилом, метилметакрилатом и акриламидом.

Материалы и методы исследования

Пиролиз и газохроматографический анализы проводили на хроматографе «Цвет-500», оснащенным серийной пиролитической приставкой туннельного типа. Детектор пламенно-ионизационный, температура пиролиза 600±2°C, температура анализа в начале устанавливалась 80°C, затем через 25 мин. программировалась со скоростью 5°C/мин до 150°C, на изотермических участках температуру термостата поддерживали с точностью ±1°C. Использовали стеклянные и кварцевые капиллярные колонки (0,25 мм x 25 м) с SE-30, динилфталатом или Ucone -LB-550 x. На входе в капиллярную колонку осуществляли деле-

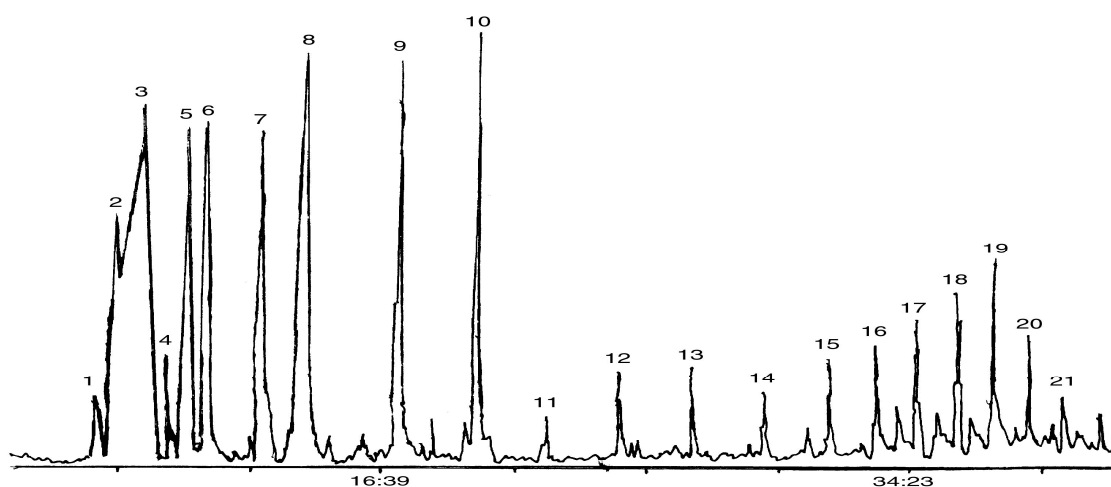
ние потока в отношении 1:100, что позволяло работать с навесками полимеров массой 0,1-2,0 мг. Время пиролиза устанавливалось 60 ± 1 с, а общее время газохроматографического анализа составля-

ло 80-90 мин. Типичные хроматограммы продуктов термического разложения полимеров (пирограммы) для навесок образцов 0,15-0,2 мг приведены на рис. 1-3.



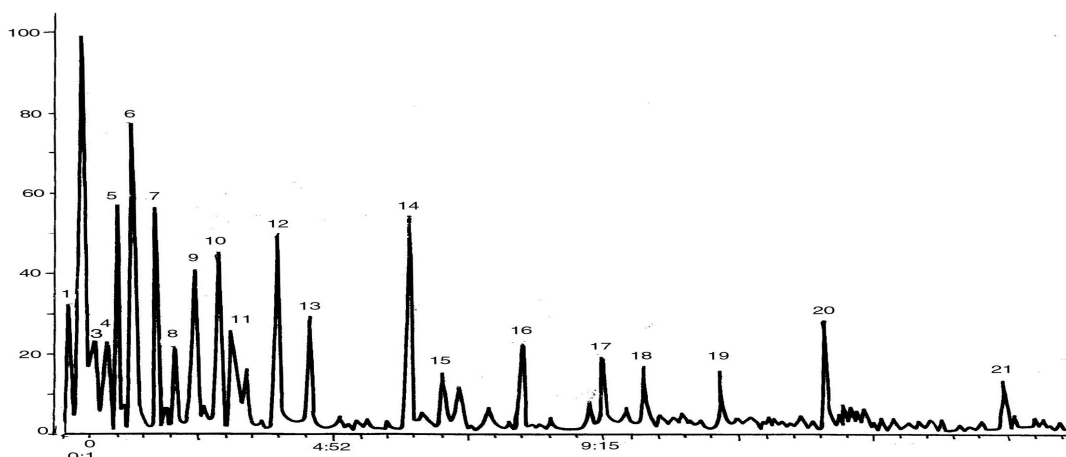
1 – метан, этан, этилен, пропан; 2 – метанол; 3 – ацетальдегид; 4 – бензол; 5 – толуол; 6 – диметилбензол; 7 – этилбензол; 8 – *n*-ксилол; 9 – *m*-ксилол; 10 – стирол; 11 – *n*-пропилбензол; 12 – *m*-этилтолуол; 13 – *p*-этилтолуол; 14 – диметилгептан; 15 – триметилгептан; 16 – *p*-метилстирол; 17 – *o*-метилстирол; 18 – *m*-метилстирол; 19 – *n*-метилстирол; 20 – индан; 21 – *m*-диэтилбензол; 22 – *p*-диэтилбензол; 23 – *o*-диэтилбензол; 24 – *o*-этилстирол; 25 – инден; 26 – *m*-этилстирол; 27 – *p*-этилстирол; 28 – *o*-дивинилбензол; 29 – *m*-дивинилбензол; 30 – *p*-дивинилбензол; 31 – нафталин; 32 – деканаль

Рис. 1. Хроматограмма продуктов термического разложения полистирола



1 – метанол; 2 – этанол; 3 – метилакрилат; 4 – метилпропионат; 5 – метилизобутират; 6 – метилметакрилат; 7 – ацетальдегид; 8 – бензол; 9 – толуол; 10 – диметилбензол; 11 – этилбензол; 12 – *m,n*-ксилолы; 13 – стирол; 14 – этилтолуол; 15 – *p*-диметилстирол; 16, 17 – *o,m,p*-метилстиролы; 18 – инданы; 19-21 – *o,m,p*-диэтилстиролы

Рис. 2. Хроматограмма легкокипящих продуктов пиролиза сополимера с метилметакрилатом марки МСН



1 – ацетон; 2 – метилхлорид; 3 – хлорэтан; 4 – изопентан; 5 – дихлорэтан; 6 – трихлорэтилен; 7 – винилхлорид; 8 – хлороформ; 9 – метилциклопентан; 10 – бензол; 11 – изогептен; 12 – толуол; 13 – ксилол; 14 – октен; 15 – метилциклогексан; 16 – дихлорбензол; 17 – тетрахлорбензол; 18 – нонан; 19 – стирол; 20 – дихлорнонан; 21 – нонаналь

Рис. 3. Хроматограмма продуктов термического разложения поливинилхлорида

Из рисунков видно, что продукты термического (и термоокислительного) разложения полистирола и его сополимеров с акрилонитрилом и метилметакрилатом представлены довольно сложными смесями предельных, ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений, принадлежащих в основном ко II и III классам опасности с сильно выраженными резорбтивным и рефлекторным биологическими воздействиями на организм человека, даже в концентрациях много ниже ПДК с.с. Необходимо также иметь в виду, что при присутствии в воздухе паров воды и оксидов углерода, азота и серы, эти вещества обладают эффектом суммации действия.

Результаты количественных измерений концентраций методом внешнего стандарта (т. е. введением эталонных веществ с известной концентрацией) показывают, что пределы обнаружения зарегистрированных токсичных загрязнителей воздуха находятся в пределах 0,4-0,5 значений ПДК с.с., т.е. достаточных для надежного обнаружения в объектах окружающей среды. Предел определения (диапазон определения концентраций или диапазон линейности детектора) составляет, в среднем, для этих же соединений 120...150 единиц ПДК с.с., что вполне позволяет использовать газохроматографическую методику для определения экотоксикантов в дымах и дымовых газах при горении ПСМ при соответствующем контролируемом разбавлении смесей или делении потока газаносителя перед вводом смеси в аналитическую газохроматографическую колонку [5].

Анализ продуктов термического разложения полимерных строительных материалов на основе поливинилхлорида:

В общем объеме производства полимеров-термопластов доля поливинилхлорида (ПВХ)

весьма велика и составляет до 25%. Получаемые из него изделия (трубы, пленки, листы, фасонные детали) применяются для производства отделочных строительных материалов.

Ценными свойствами ПВХ являются: электро- и теплоизоляционная способность, высокая химическая стойкость при обычных температурах, и до 60°C он практически инертен по отношению к растворам солей всех металлов, к промышленным газам, действию смазочных масел, бензинов и спиртов.

Обладая многими достоинствами, поливинилхлорид неустойчив к энергетическим воздействиям, таким как свет, ионизирующее излучение, электрический разряд, повышенные температуры. С целью улучшения и стабилизации свойств ПВХ модифицируют, получая его в виде сополимеров с винилацетатом, винилиденхлоридом, акрилонитрилом, метилметакрилатом, бутилакрилатом и другими соединениями.

Повышение устойчивости ПВХ к различного рода физическим, химическим и биологическим факторам достигается путем введения стабилизаторов, роль которых обычно выполняют различные металлсодержащие и органические соединения: оксиды, соли металлов органических и неорганических кислот, спирты, эфиры, алкоголяты, металлоорганические соединения. Среди упомянутых к наиболее эффективным относятся свинец- и кадмийсодержащие соединения, использование которых, ограничено из-за их высокой токсичности.

Ранее было показано, что уже при температуре 110-120°C разложение ПВХ протекает с заметной скоростью и даже частичная деструкция полимера сопровождается выделением хлорида водорода.

Дегидрохлорирование ПВХ резко возрастает с повышением температуры и вплоть до 350°C, основным летучим продуктом деструкции является хлороводород, а сопутствующими продуктами (до 3-5% об.) – бензол и другие ароматические углеводороды.

Методами газовой хроматографии, инфракрасной и масс-спектрометрии в продуктах термической и термоокислительной деструкции обнаружены такие соединения, как: ксилол, толуол, стирол, оксиды углерода, винилхлорид, дихлорбензол, трихлорэтилен, метиленхлорид, хлорэтан и дихлорэтан.

С увеличением производства и применения ПВХ резко обострилась проблема анализа воздуха обитаемых помещений, особенно по определению в нем крайне токсичных веществ – свинецсодержащих соединений, сложных эфиров, органических кислот, а также винилхлорида и хлорида водорода. Большое разнообразие сложноэфирных пластификаторов и их применение в процессе получения ПВХ-композиций и ПВХ-материалов обуславливают объективную необходимость создания автоматизированных спектрально – хроматографических комплексов контроля их качественного и количественного состава в ПСМ, уровня миграции токсичных компонентов в окружающий воздух, особенно при тепловом, ультрафиолетовом, электромагнитном воздействиях или горении.

На рис. 3 представлена типовая хроматограмма продуктов горения образца поливинилхлорида. Как и следовало ожидать, они представлены в основном хлорорганическими, упомянутыми выше соединениями – типичными представителями биоактивных веществ с ярко выраженным рефлекторным и резорбтивным действием, относящимися ко II-III, и даже к I классу опасности (напр. хлорбутан, хлорэтилен). Эти экотоксины представляют серьезную угрозу здоровью и жизни человека, особенно в условиях чрезвычайных техногенных ситуаций (пожары, взрывы, террористические акты). Непредельные и ароматические соединения и их окисленные формы (альдегиды, спирты, кетоны) тоже в массе своей относятся к биологически активным веществам I-II классов опасности, и тоже, соответственно, требуют тщательного контроля их содержания в воздухе производственных помещений и прилегающих территорий, особенно, если персонал не оснащен индивидуальными и коллективными защитными системами и средствами [6].

Разработанная и примененная нами методика позволяет анализировать компоненты-продукты термического и термоокислительного разложения

ПСМ из поливинилхлорида и его сополимеров на уровне 0,3-0,5 значений ПДК основных токсичных соединений таких смесей. Относительная суммарная погрешность определения находится на уровне $\pm 6-8\%$, а предел обнаружения, например, винилхлорида составил $0,003 \text{ мг/м}^3$. Все это с учетом эффекта суммации экотоксинов дает возможность объективно оценивать степень угрозы жизни человека в бытовых, производственных и чрезвычайных условиях и прогнозировать развитие экологической ситуации.

Диапазон линейности детектора (т. е. предел определения) достигает в среднем для основных соединений 110-150 единиц ПДК м.р., что и определяет возможность надежного детектирования экотоксикантов горения ПВХ в довольно широких концентрационных пределах, и таким образом обуславливает весьма широкую перспективу использования газохроматографических методов контроля, как в строительных технологиях, так и в структуре ведомств гражданской обороны, МЧС, экологической и криминальной прокуратур.

Возможность использования газовой хроматографии в ЧС для контроля качества воздуха обосновывается и определяется достигнутым диапазоном линейности детектирования для этих классов соединений, составившим 100...150 единиц ПДКсс. относительная суммарная погрешность определения не превышает $\pm 7-10\%$.

Выводы

Обобщая, следует особо подчеркнуть, что газохроматографические методики контроля воздуха обитаемых помещений могут и должны быть положены в основу разработки автоматических систем безопасности и жизнеобеспечения. С целью определения аналитических параметров контроля полимерных строительных материалов, авторами были изучены на эталонных веществах минимально определяемые методом ГХ – ХМС количества токсичных микропримесей и диапазоны определяемых концентраций. Исследования показали, что использованные технические средства, позволяют в достаточно широком диапазоне концентраций, с требуемой чувствительностью метода обнаружения и диапазона концентраций, детектировать достаточно малые количества экотоксинов, выделяемых из ПСМ в воздух обитаемых помещений.

Колонки-концентраторы [7-9], с полученными сорбентами могут найти широкое применение при анализе микропримесей токсичных органических веществ, выделяющихся из отделочных полимерных строительных материалов в объекты окружающей среды.

Литература

1. Крушанов А.А. Универсальная парадигма экологии // *Философия науки*. Вып. 7. Формирование современной естественнонаучной парадигмы. М.: 2001. С. 124 – 148.
2. Асеева И.А. Философские и биоэтические аспекты развития новых конвергентных технологий как фактора трансформации среды обитания человека. Новосибирск, 2016. №2. С. 85 – 96.
3. «Зеленые» технологии в строительстве и в строительном материаловедении. Дмитриев А.Г., Рахманова И.А., Солоницина Н.О. В сборнике: Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: Материалы VII Международной научно-практической конференции. В 2-х частях / Под редакцией Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор, 2017. С. 251 – 255.
4. Мукин Т.Д., Жетписбаева Л.Г. К вопросу внедрения зеленого строительства как системы (на примере проблем Восточной Сибири). В сборнике: Инвестиции, строительство, недвижимость как материальный базис модернизации и инновационного развития экономики: Материалы VII Международной научно-практической конференции. В 2-х частях. Под редакцией Т.Ю. Овсянниковой, И.Р. Салагор. 2017. С. 272 – 275.
5. Сакодынский К.И. Панина Л.Н. Пористые полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: НИИ ТЭХИМ, 1987. С. 38.
6. Lukas J. Reactive polymers. XIV Surface-modified polymeric sorbents based on glycidil esters // *J. Chromatogr.* 1978. V. 153. P. 373 – 380.
7. Пат. 64379 Российская Федерация, МПК G01N 30/02. Колонка-концентратор с привытым азотсодержащим сополимером / Зубкова О.А., Зибарев П.В. и др. №2006145652/22; заявл. 21.12.2006; опубл. 27.06.2007. Бюл. №18.
8. Пат.56641 Российская Федерация, МПК G01N 30/02, 30/04. Колонка-концентратор для газовой хроматографии / Зибарев П.В., Зубкова О.А., Шепеленко Т.С. № 2005137998/22; заявл. 06.12.2005; опубл. 10.09.2006. Бюл. №25.
9. Пат.80958 РФ, МПК G01N 30/02 Колонка-концентратор для контроля микропримесей, выделяющихся из строительных материалов на основе поливинилхлорида / Зубкова О.А., Зибарев П.В., Зубкова Т.П. 2008. Бюл. №16.13 с.

References

1. Krushanov A.A. Universal'naya paradigma ehkologii // *Filosofiya nauki*. Vyp. 7. Formirovanie sovremennoj estestvennonauchnoj paradigmy. M.: 2001. S. 124 – 148.
2. Aseeva I.A. Filosofskie i bioehticheskie aspekty razvitiya novyh konvergentnyh tekhnologij kak faktora transformacii sredy obitaniya cheloveka. Novosibirsk, 2016. №2. S. 85 – 96.
3. «Zelenye» tekhnologii v stroitel'stve i v stroitel'nom materialovedenii. Dmitriev A.G., Rahmanova I.A., Solonitsina N.O. V sbornike: Investicii, stroitel'stvo, nedvizhimost' kak material'nyj bazis modernizacii i inovacionnogo razvitiya ehkonomiki: Materialy VII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. V 2-h chastyah / Pod redakciej T.YU. Ovsyannikovoj, I.R. Salagor, 2017. S. 251 – 255.
4. Mukin T.D., ZHetpisbaeva L.G. K voprosu vnedreniya zelenogo stroitel'stva kak sistemy (na primere problem Vostochnoj Sibiri). V sbornike: Investicii, stroitel'stvo, nedvizhimost' kak material'nyj bazis modernizacii i inovacionnogo razvitiya ehkonomiki: Materialy VII Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii. V 2-h chastyah. Pod redakciej T.YU. Ovsyannikovoj, I.R. Salagor. 2017. S. 272 – 275.
5. Sakodynskij K.I. Panina L.N. Poristye polimernye sorbenty dlya molekulyarnoj hromatografii. M.: NII TENKhim, 1987. S. 38.
6. Lukas J. Reactive polymers. XIV Surface-modified polymeric sorbents based on glycidil esters // *J. Chromatogr.* 1978. V. 153. P. 373 – 380.
7. Pat. 64379 Rossijskaya Federaciya, MPK G01N 30/02. Kolonka-koncentrator s privyтым азотсодержащим сополимером / Zubkova O.A., Zibarev P.V. i dr. №2006145652/22; zayavl. 21.12.2006; opubl. 27.06.2007. Byul. №18.
8. Pat.56641 Rossijskaya Federaciya, MPK G01N 30/02, 30/04. Kolonka-koncentrator dlya gazovoj hromatografii / Zibarev P.V., Zubkova O.A., SHepelenko T.S. № 2005137998/22; zayavl. 06.12.2005; opubl. 10.09.2006. Byul. №25.
9. Pat.80958 RF, MPK G01N 30/02 Kolonka-koncentrator dlya kontrolya mikroprimesej, vydelyayushchihся iz stroitel'nyh materialov na osnove polivinilhlorida / Zubkova O.A., Zibarev P.V., Zubkova T.P. 2008. Byul. №16.13 s.

*Zubkova O.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.), Associate Professor,
Sergeeva O.A., Candidate of Physical and Mathematical Sciences (Ph.D.) Associate Professor,
Tomsk State University of Architecture and Building*

**CONTROL OF ENVIRONMENTAL HAZARDS OF THERMAL-SOUGH PRODUCTS
DETERMINING MODERN FINISHING POLYMERIC BUILDING MATERIALS**

Abstract: the results of gas-chromatographic determination of current-toxic organic substances released from finishing polymeric building materials (PBM) are presented. The products of thermal and thermo-oxidative decomposition of PBM samples based on polystyrene and polyvinyl chloride were studied. Methods for controlling the environmental hazard of degradation products of such polymers with a detection limit of 0.3-0.5 MPC values for the main ecotoxicants are developed.

Keywords: polymeric building materials, thermo-oxidative destruction, polystyrene, polyvinyl chloride, ecotoxicants, column-concentrator