

УДК 699.86

*Дударенко Г.В., канд.хим.наук, н. сотр.,  
Институт химии высокомолекулярных  
соединений НАН Украины, г. Киев,*

## К ОЦЕНКЕ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Широкое использование полимерных материалов в различных отраслях строительной индустрии ставит проблему их деструкционной стойкости. В настоящее время только в строительстве используется около 100 наименований полимерных материалов.

Эксплуатационные условия, в которых находятся пластмассы, полимерные изделия и конструкции, защитные покрытия, не всегда бывают благоприятны для устойчивого состояния материала. Трубопроводы в грунте, полы в цехах химических предприятий, антикоррозионные покрытия в морских гидротехнических сооружениях, пленочное экранирование водохранилищ, тентовые конструкции, облицовки кислотных емкостей из железобетона и т. п. — лишь отдельные примеры таких условий работы конструкций и изделий. В сложных эксплуатационных условиях изделия и конструкции из полимерных материалов или изготовленных на основе пластмасс, полимеррастворов и полимербетонов вступают в контакт с газообразными и жидкими агрессивными средами, подвергаются не только механическим напряжениям, но и воздействию тепловой энергии, ветра, солнечной радиации, кислорода и озона, влажного воздуха, паров растворителей или других жидкостей. Ускоренное протекание процессов деструкции и старения полимеров обусловлено совмещением действия активных внешних факторов с механическими напряжениями в материале, особенно на растяжение.

Под воздействием различных активных факторов и при высокой для данного материала температуре в полимере могут развиваться процессы окисления и деструкции с разрывом макромолекул по длине цепи, отрывом отдельных или групп атомов от ее звеньев.

В реакциях деструкции полимеров характерным является снижение молекулярной массы и выделение летучих продуктов — хлористого водорода, оксида и диоксида углерода и др. К наиболее слабым частям молекул, способным реагировать с воздействующей средой, относятся двойные связи и активные в химическом отношении радикалы.

Физико-химические воздействия жидких или газообразных сред, химически активных по отношению к полимерам, вызывает набухание поверхностного слоя. В случае тонких пленок, такое набухание предопределяет практически мгновенное формирование микротрещин и каверн [1]. В свете вышесказанного современная наука о полимерах четко разделяет деструкцию полимеров в зависимости от толщины образцов, называя для так называемых «тонких» образцов (с толщинами менее 0,1 мм) главной причиной снижения эксплуатационной долговечности — окисление, так как разрушение всего 0,1 % углеродных связей приводит к многократному снижению молекулярной массы полимера, что ухудшает эксплуатационных характеристик на десятки процентов [2].

Так, при деструкции полистирола в результате внутримолекулярного замещения с последующим распадом макрорадикалов, образуются низкомолекулярные вещества разнообразного состава — толуол, этилбензол, изопропилбензол, кумол. Продуктами окисления стирола на воздухе являются бензальдегид и формальдегид. Поэтому при санитарно-химических исследованиях пенополистирола нормативные документы в обязательном порядке предписывают осуществлять его проверку на выделения стирола,  $\alpha$ -метилстирола, бензола, толуола, этилбензола, кумола, метанола и формальдегида.

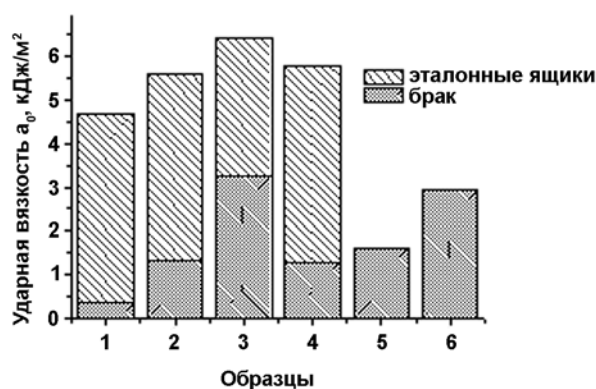
Полиэтилен высокого и низкого давления, широко употребляемый в строительстве, характеризуется в целом высокой стойкостью при температурах до 60°C, но он не стоек к действию окислителей при повышенных температурах. Вода не вступает с этим неполярным полимером в химическое взаимодействие и не пластифицирует его, но в среде ПАВ (например, эмульгатора ОП-10) наблюдается значительное увеличение поглощения водной среды. Полиэтилен подвержен старению и окислительному разрушению под действием активной части солнечной радиации, ионизирующего излучения [3].

Приводя к существенному загрязнению окружающей среды, полимерный материалы в процессе деструкции значительно ухудшают свои физико-механические характеристики, что приводит к разрушению изделий и конструкций [4, 5].

В нашем институте разработаны методы оценки деструкционной стойкости полимерных материалов и установка для их ускоренного старения. Характер деструктивных изменений исследуется методами ИК-спектроскопии, полного внутреннего отражения, эксклюзионной хроматографии, динамического механического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и т.п. Методы ИК-спектроскопии и полного внутреннего отражения позволяют обнаружить структурные изменения в материале, эксклюзионной хроматографии – оценить изменения молекулярных характеристик, динамического механического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии – термические и термо-механические характеристики. Кроме того, стоит учитывать, что в связи с несовершенством систем контроля производства и продажи строительной продукции, на современных строительных рынках до сих пор можно приобрести контрафактную продукцию.

В последнее время в наш институт участились обращения производителей различной продукции из полимерных материалов на предмет исследования отличия составов сырья от заявленного в сертификатах качества. Как показывает накопленная нами статистика, практически в 30% обращений заявленный состав не соответствует реальному.

Одним из последних было обращение фирмы «Агромарс» по вопросу исследования качества полиэтиленовой тары (ящики). Большая приборная база и владение методами и методиками исследования полимеров позволило определить, что вместо заявленного в сертификате полиэтилена среднего давления была использована смесь полиэтиленов высокого и низкого давлений. Это привело к увеличению хрупкости тары, снижению ударной вязкости и широкому распределению по молекулярным массам.

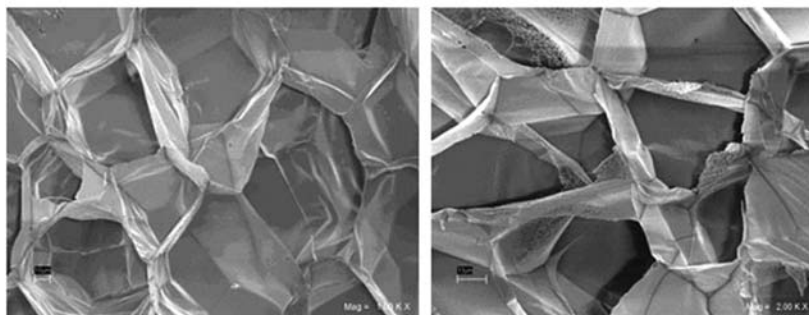


**Рисунок 1** – Сравнение ударно-вязкостных характеристик для бракованных образцов ящиков

На основе нашего заключения о несоответствии состава сырья были предъявлены претензии производителю и возмещен ущерб фирме «Агромарс».

Технологии использования пенопластов в жилом строительстве широко распространены. Особенно часто применяются экструдированный и вспененный полистиролы. Большая часть пенополистирола производится на импортных линиях из зарубежного сырья.

Пенопласты представляют собой дисперсные полимерные системы [6]. Это означает, что в структуре пенопласта взаимно распределены в пространстве собственно полимер и газовая среда, которая вне зависимости от начального состава со временем неизбежно замещается на воздух. На рис. 2 представлена фотография типичной структуры пенополистирольного пенопласта (левая фотография). Хорошо видно, что ячейки воздуха разделены тонкими пленками полимерного материала. Очевидно, что в связи с незначительной толщиной пленок, значительная доля материала полимера всегда доступна для газовой фазы. Но особенно интересно посмотреть, что случается с пенополистиролом даже после незначительного искусственного старения. Для этого материал выдержали в термостате при 60°C всего 10 часов (правая фотография). Хорошо видно, что многие пленки превратились в ажурную сетку-паутину. Естественно, что такое изменение необратимо и не улучшает теплоизоляционные свойства материала. То есть даже при таком незначительном и непродолжительном тепловом воздействии полимерная пена изменила свою структуру, начался процесс разрушения, который со временем будет только усиливаться.



**Рисунок 2** – Фотографии структуры пенополистирола: свежего и искусственно состаренного

Кроме того, пенопласты не только являются органическими соединениями, но и имеют весьма высокую поверхность контакта поверхности с кислородом воздуха. Если органическое соединение находится на воздухе, то оно будет неизбежно окисляться кислородом. Так как пенопласты имеют максимально возможную поверхность, то и окисляться они будут с максимальной скоростью по сравнению с аналогичными, но монолитными массивными полимерами. Поэтому для любого пенопласта неизбежно следует предположить конечное и ограниченное время эксплуатации, когда его эксплуатационные свойства будут еще в допустимых пределах. Естественно, что с ростом температуры скорость окисления будет только возрастать [5, 7, 8]. Поэтому все пенопласты являются пожароопасными материалами. И, наконец, если пенопласты окисляются даже при комнатных температурах, то продукты такого окисления негативно воздействуют на окружающую среду. Исходя из изложенного, все пенопласты неизбежно обладают тремя негативными эксплуатационными свойствами: недолговечностью, пожароопасностью и экологической небезопасностью.

Поэтому процесс старения и деструкции полимеров является неизбежным и необратимым вследствие того, что в основе его лежат естественные процессы, в первую очередь окисление. Естественно, что в таком случае продукты такой деструкции должны выделяться в окружающую среду, причем такой «окружающей средой» будут являться жилые помещения.

Вопросы экологической опасности пенопластов с теоретической точки зрения непосредственно вытекают из возможности их окислительной деструкции, чему способствует высокая удельная поверхность пен и выделения в ходе этого процесса различных продуктов, преимущественно органического типа.

Гигиене и токсикологии полимерных материалов вообще и пенопластов в частности посвящено много монографий [9]. Все авторы обсуждают состав и количество выделяемых продуктов, но сам факт обязательного газовыделения из полимерных материалов вообще не ставится под сомнение.

Одной из основных причин выделения токсичных компонентов из пенополистирола является окислительная деструкция органических соединений на поверхности полимерной пены. Естественно, что в полном соответствии с законами химии, с ростом температуры скорость окисления растет, не просто быстро, а по экспоненте. Поэтому всегда при определенной температуре любое органическое соединение, и полимер в том числе, начнет окисляться самопроизвольно, а, попросту говоря, – гореть. В рекламе пенопластов производители, описывая данное свойство, несколько лукавят, утверждая, что какой-либо пенопласт не горит или самостоятельно затухает. Факт такого поведения пенопласта не говорит о пожарной безопасности данного материала. Согласно определениям Европейского комитета стандартизации (СЭВ 383-76) под горючестью веществ и материалов подразумевается исключительно их способность к воспламенению и горению от источника зажигания, а не длительность самостоятельного горения, после устранения первичного источника огня.

Если суммировать те проблемы, которые возникают при использовании пенопластов в качестве теплоизоляционных материалов в строительстве, то их можно свести к ограниченному сроку эксплуатации, неопределенности с экологической безопасностью и высокой пожарной опасностью в случае возникновения экстремальной ситуации.

Таким образом, первым этапом технологии применения полимерных материалов в строительстве на предприятиях-производителях должен стать жесткий входной контроль соответствия характеристик сырья, заявленных в сертификате. Вторым и третьим этапом является контроль продукции на выходе из предприятия и периодический промежуточный контроль в условиях эксплуатации полимеров. Это позволит обеспечить долговечность и стабильность характеристик полимерных изделий.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кауш Г. Разрушение полимеров. Перевод с английского. – М., Мир, 1981 г.
2. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. Учебное пособие. - М., «Химия», 1968
3. Деструкция. Энциклопедия полимеров. Том 1 (А-К) Под ред. В. А. Каргин. Справочник: в 3-х т. - М., «Советская энциклопедия», 1972., с.685-688
4. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. Перевод с английского.- М., «Издательство иностранной литературы», 1959.
5. Морфологические параметры и свойства пенопластов.//Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров.- М., «Наука», 1980. с.207-240
6. Пособие по физико-механическим характеристикам строительных пенопластов и сотовых. - М., Стройиздат, 1977.
7. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезев В.П., Файдель Г.И. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. –М., «Химия», 1975
8. Д. Клемпнер, В. Сенджаревич Полимерные пены и технологии вспенивания. Справочник. Перевод с англ. под ред. А. М. Чеботаря, «Профессия», 2009
9. «Токсикологическая характеристика самозатухающего пенополистирола» И.Л. Крынская; «Токсикология высокомолекулярных материалов и сырья для их синтеза» под ред. профессора С. Л. Данишевского. М. Л.: Химия 1966.