

Влияние термического воздействия на физико-химические характеристики термопластов

Influence of thermal exposure on physical and chemical characteristics of thermoplastics

И.В. КЛАПТЮК, М.Ю. ПРИНЦЕВА, Ю.Н. БЕЛЬШИНА, Ю.Н. ЕЛИСЕЕВ

I.V. KLAPTYUK, M.Y. PRINTSEVA, YU.N. BELSHINA, YU.N. ELISEEV

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия
St. Petersburg State Fire Service University of EMERCOM of Russia, Saint Petersburg, Russia
printseva75@mail.ru

В работе был изучен процесс термической деструкции ряда термопластичных полимерных материалов на основе полиамида, полистирола и акрилонитрилбутадиенстирола для определения температурных диапазонов информативности, в рамках которых по физико-химическим характеристикам возможно определение температуры их нагрева после внешнего теплового воздействия. В ходе исследования с применением синхронного термического анализа были определены основные термоаналитические характеристики рассмотренных материалов, а методом инфракрасной спектроскопии выявлены характеристические полосы, позволяющие судить об изменении молекулярного состава в зависимости от температуры нагрева. Проведена корреляция между термогравиметрическими показателями, тепловыми эффектами и изменением химического состава твердого остатка полимерного материала в процессе термической деструкции. Показано, что для всех рассмотренных материалов температурный диапазон информативности находится в диапазоне от 300°C до 550°C. Полученные результаты могут также применяться в целях диагностики неизвестных полимерных материалов, исходных и подвергнутых термической деструкции, и для оценки их пожарной опасности

Ключевые слова: полимерные материалы, термопласты, термодеструкция, термический анализ, инфракрасная спектроскопия, пожарная опасность

This work examined the thermal degradation of several thermoplastic polymeric materials based on polyamide, polystyrene and acrylonitrile butadiene styrene to identify the temperature ranges of informativeness, within which the heating temperature following external thermal exposure can be determined from their physicochemical properties. In this study, simultaneous thermal analysis was used to determine the key thermoanalytical characteristics of the materials investigated, while infrared spectroscopy revealed characteristic absorption bands that indicate changes in molecular composition as a function of heating temperature. A correlation was drawn between the thermogravimetric indicators, thermal effects, and the chemical composition changes of the solid residue of the polymer material occurring during thermal degradation. It has been shown that for all the materials considered, the temperature range of information content extends from 300°C to 550°C. The results obtained can also be used for the diagnosis of unknown polymer materials, both initial and subjected to thermal destruction, and for assessing their fire hazard.

Keywords: polymeric materials, thermoplastic, thermal design, thermal analysis, infrared spectroscopy, fire hazard

DOI: 10.35164/0554-2901-2026-03-9-12

Введение

Изучение поведения полимерных материалов под воздействием высоких температур может представлять интерес с разных точек зрения. В первую очередь, исследование изменения физико-химических характеристик полимерных материалов в процессе их термического разложения позволяет создавать полимерные материалы с заданными свойствами (теплостойкость, химическая инертность и пр.). С другой стороны, изучение данных характеристик, а также токсичных продуктов их термического разложения, напрямую связано с вопросами пожарной безопасности и защиты критически важных объектов с массовым пребыванием людей [1, 2].

Создание новых полимерных материалов с требуемыми эксплуатационными свойствами востребовано в связи с развитием различных высокотехнологичных отраслей промышленности, таких как автомобилестроение, приборостроение, 3D-печать и т.д. [3–5]. В то же время нормативные требования в сфере обеспечения пожарной безопасности в таких отраслях, как строительство и транспорт, с каждым годом ужесточаются, что делает исследования в этой области актуальными.

Направления исследований, для которых изучение поведения пластмасс при нагреве является важным, не ограничиваются только перечисленными выше. Исследование поведения полимерных материалов под воздействием высоких температур играет важную роль в области пожарно-технических исследований, к основным задачам которых относится установление очага и причины пожара,

а также установление причинно-следственных связей между нарушениями норм пожарной безопасности и последствиями пожара (фактического или потенциального) [6, 7].

Полимерные материалы, присутствующие повсеместно, представляют значительную часть элементов вещной обстановки места пожара. Исследование степени их термического поражения позволяет получать информацию о температурно-временных параметрах развития горения на пожаре, которая является основой реконструкции его возникновения и развития.

Термостойкость полимерного материала зависит от природы высокомолекулярной основы, ее состава и структуры, а также от типа и количества функциональных добавок [8–10]. Принятая классификация полимеров на термопластичные и термореактивные определяет не только поведение материалов при нагреве, но и влияние их присутствия в составе горючей нагрузки на развитие горения из очага пожара, а также его динамику [11–13].

Термопластичные полимеры (термопласты) обладают высокой пожарной опасностью, при нагреве на месте пожара они начинают плавиться и растекаться, образуя часто вторичные очаги горения, которые способствуют быстрому распространению пламени и переходу горения в зоны, расположенные ниже места его первоначального возникновения, что искажает следовую картину пожара.

Термореактивные полимеры (реактопласты), по сравнению с термопластами, характеризуются повышенной механической прочностью и большой химической и теплостойкостью. В отличие от

термопластов, реактопласты могут образовывать твердый углистый остаток, что определяет их склонность к гетерогенному горению – тлению, и, как следствие, возможности возгорания от мало-мощных источников зажигания и участия в формировании скрытых вторичных очагов горения на пожаре.

Целью данного исследования являлось выявление температурных диапазонов информативности ряда полимерных материалов, т.е. диапазонов температур, в рамках которых в материале происходят заметные преобразования, подлежащие исследованию современными аналитическими методами и позволяющие оценить температуру его нагрева.

Объекты и методы исследования

Объектами исследования были выбраны материалы на основе таких термопластичных полимеров, как полиамид (ПА), полистирол (ПС) и акрилонитрилбутадиенстирол (АБС-пластик). Данные материалы, применяемые в строительстве, часто могут быть обнаружены на месте пожара в виде листов теплоизоляции, элементов электроустановочных изделий (розеток, выключателей и т.д.) и др. Это обстоятельство делает их интересными объектами при проведении исследований с целью зонирования места пожара по температуре воздействия на конструкции. Следует отметить, что при исследовании после пожара таких образцов перед специалистами задача групповой идентификации (установление марки материала или изделия) не ставится, обычно ограничиваются диагностическими исследованиями, то есть определением типа полимерного связующего. В рамках данного исследования в качестве объектов были выбраны именно такие изделия, их компонентный состав до проведения исследования известен не был. Были рассмотрены: защитная пластина электрической розетки (накладка) из наполненного ПА, образец полистирольного пластика, представляющий собой вспененный лист теплоизоляционного материала, и корпус электрической розетки из АБС.

Для изучения процесса термической деструкции исследуемых полимерных материалов применяли совмещенный (синхронный) термический анализ, сочетающий термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК). Параллельно методом инфракрасной спектроскопии проводили анализ коксовых остатков (твердых продуктов термоокислительной деструкции), образовавшихся при разных температурах нагрева. Молекулярный состав материалов, подвергшихся нагреву на пожаре, является источником информации о степени их термического поражения, которая, в свою очередь, позволяет выявлять признаки развития горения из места первоначального возникновения и оценивать максимальную температуру, достигнутую в конкретной точке на месте пожара.

Совмещенный термический анализ (ТГ/ДСК) проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Германия) при нагреве в диапазоне от 30°C до 900°C со скоростью 20°C/мин. Исследование проводили в окислительной атмосфере с расходом воздуха 100 мл/мин до полного разложения образцов.

Инфракрасные спектры исходных и термодеструктированных образцов исследуемых полимерных материалов были получены на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201 (ООО «Инфраспек», г. Санкт-Петербург) в диапазоне частот 4000–400 см⁻¹ с числом сканов 4, используя предварительную пробоподготовку методом таблетирования с бромидом калия (KBr) предварительно измельченных проб. Для получения термодеструктированных образцов исходные материалы подвергали нагреву в муфельной печи при температурах 100, 200, 300, 400, 500 и 600°C в течение 20 минут.

Результаты и обсуждение

Результаты исследования полиамидного материала представлены в виде термоаналитических кривых на рис. 1 и ИК-спектров на рис. 2.

Фиксируемый на ДСК-кривой эндотермический эффект с экстремумом при температуре 216°C связан с плавлением материала, что подтверждается отсутствием изменения массы образца при этой температуре и, соответственно, отсутствием экстремума на ДТГ-кривой, полученной путем дифференцирования кривой ТГ (рис. 1) [7]. В интервале от 216°C до 300°C заметных изменений на термоаналитических кривых полимерного материала и в характере его

ИК-спектров не происходит (рис. 2). Деструкция данного образца, судя по термоаналитическим кривым, начинается при температуре около 370°C, о чем свидетельствует потеря массы (Δm) на 3%. Интенсивное разложение материала происходит в одну стадию в температурном диапазоне от 370°C до 560°C, при этом потеря массы составляет 64,6%.

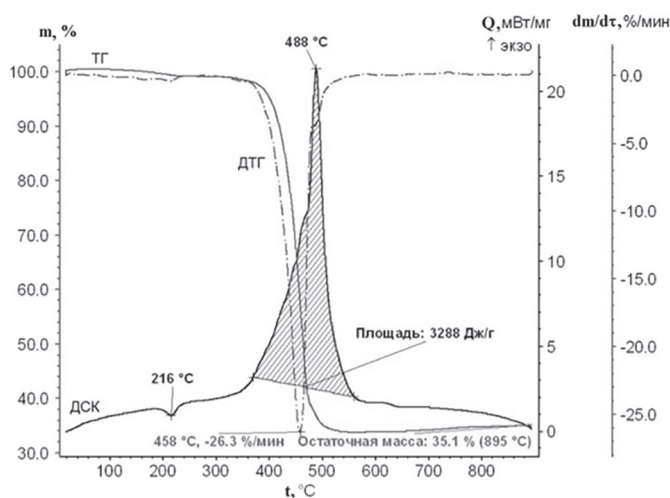


Рис. 1. Термоаналитические кривые ТГ, ДСК и ДТГ полимерного материала на основе ПА.

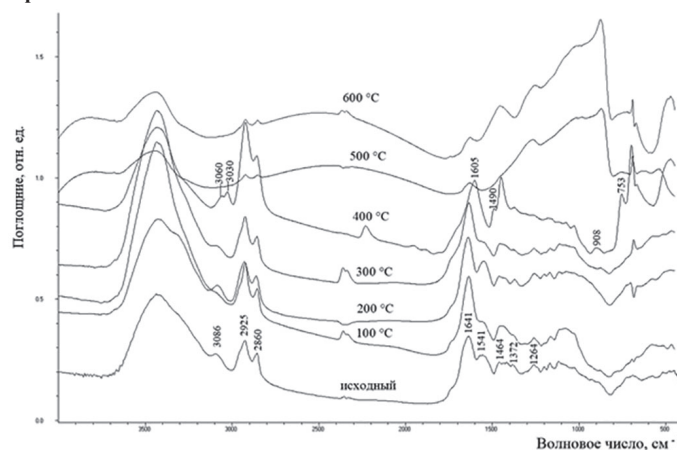


Рис. 2. ИК-спектры полимерного материала на основе ПА, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

На кривой ДТГ образца ПА в указанном интервале температур наблюдается экстремум при 458°C с максимальной скоростью потери массы (dm/dt) образца около 26,3%/мин, а на ДСК-кривой в данной области присутствует интенсивный экзотермический максимум при 488°C. Данные, полученные методом термического анализа, согласуются с данными инфракрасной спектроскопии. При температурном воздействии на полимерный материал порядка 400°C в спектрах наблюдаются значительные изменения. Практически исчезают полосы поглощения, относящиеся к амид-I (плечо 1640 см⁻¹), амид-II (1541 см⁻¹) и амид-III (1264 см⁻¹). Также исчезают полосы валентных колебаний связи N–H (плечо 3300–3100 см⁻¹). Это связано с тем, что в результате термической деструкции полиамидов происходит разрыв связей, сопровождающийся выделением свободного аммиака и других газов [14, 15]. Кроме того, при температуре 400°C на ИК-спектрах появляются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к ароматическим соединениям (полосы поглощения 3060, 3030, 1605 и 1495 см⁻¹), а также к окисленным формам различных органических соединений (область поглощения 1000–900 см⁻¹), что говорит о начале термической деструкции полимерного материала. При нагреве до 600°C органическая составляющая полностью выгорает и остается минеральный остаток, относящийся к наполнителю, содержание которого значительно, о чем свидетельствует фиксируемая по ТГ-кривой остаточная масса материала при температуре 895,2°C, которая составляет 35,1%.

Таким образом, при температуре 216°C происходит плавление материала, а в диапазоне температур от 370°C до 560°C возникает пламенное горение полимера, о чем свидетельствует высокая скорость

разложения, вероятнее всего, связанная с выделением большого количества газообразных продуктов термической деструкции [7] и выделением большого количества тепла (около 3288 Дж/г).

При исследовании поведения пенополистирола при нагреве было установлено, что его термическая деструкция имеет более сложный характер.

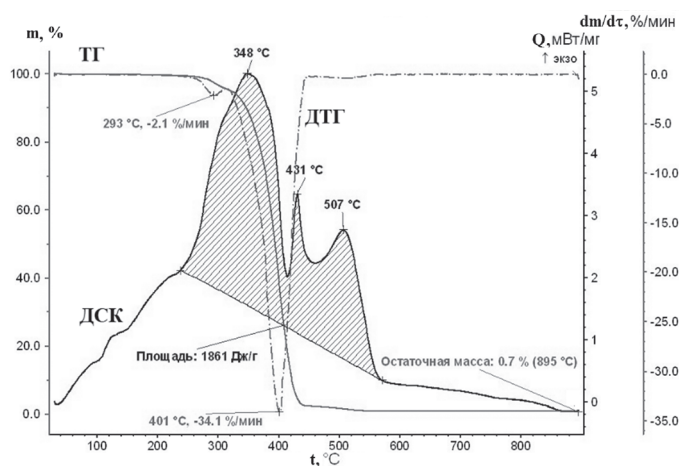


Рис. 3. Термоаналитические кривые пенополистирола.

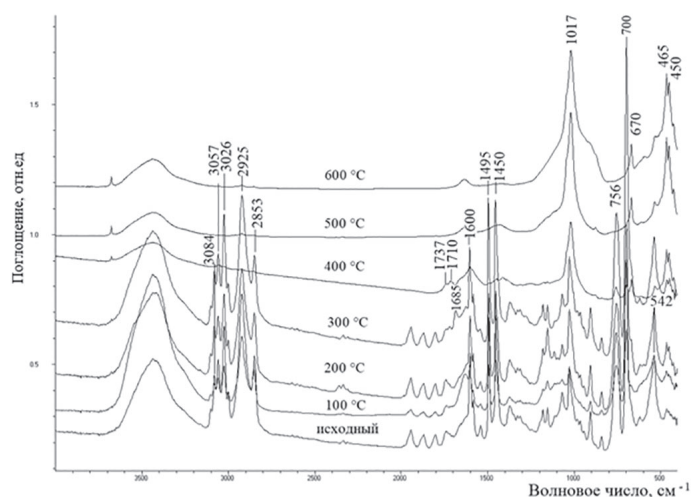


Рис. 4. ИК-спектры пенополистирола, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

Термическое разложение ППС начинается при температуре около 270°C (рис. 3). На ДТГ-кривой присутствует экстремум при температуре 293°C (скорость потери массы 2,1%/мин). Присутствие данного экстремума может быть связано с разложением входящей в полимерный материал функциональной добавки (пластификатора – эфира ароматической карбоновой кислоты, например, диоктилфталата). Это подтверждается появлением на ИК-спектре пенополистирола при температуре порядка 300°C полосы поглощения 1685 см⁻¹, которая относится к ароматическим концевым группам (рис. 4).

По термическим кривым основная термодеструкция пенополистирола происходит в диапазоне от 300 до 550°C (рис. 3). В данном интервале на кривой ДТГ наблюдается экстремум при 401°C с максимальной скоростью потери массы образца около 34,1%/мин, а на кривой ДСК присутствуют экзотермические максимумы при 348, 431 и 507°C. Эти данные подтверждаются и изменениями, происходящими в ИК-спектрах пенополистирола при нагревании его до 400°C и выше (рис. 4). На спектрах появляется полоса в области 1710–1780 см⁻¹, отвечающая за образование карбонилсодержащих соединений за счет процессов термоокислительной деструкции [14, 15]. Снижается вплоть до полного исчезновения интенсивность валентных колебаний связи С–Н в ароматическом кольце в области 3000–3100 см⁻¹, валентных и деформационных колебаний связи С–Н в линейных углеводородных фрагментах в области 2750–2950 см⁻¹, обертонов (полосы поглощения 1750–2000 см⁻¹), а также полос 1600, 1495, 760 см⁻¹, относящихся к колебаниям С–Н различных типов замещения бензольного кольца, и полос 700 и

542 см⁻¹, отвечающих колебаниям углеродного скелета (С–С). При этом, начиная с 400°C, существенно возрастает интенсивность полос поглощения 1017, 465 и 450 см⁻¹, относящихся к неорганическому наполнителю.

Учитывая данные инфракрасной спектроскопии и термического анализа в температурном диапазоне от 300°C до 550°C, можно предположить возникновение пламенного горения полимера с выделением большого количества тепла (около 1861 Дж/г) [7].

Исследование образцов АБС-пластика показало, что разложение данного материала начинается при температуре выше 300°C и имеет многоступенчатый характер (рис. 5).

На первом этапе разложения в интервале температур от 330°C до 470°C на кривой ДТГ присутствует экстремум при температуре 427°C с максимальной скоростью потери массы образца около 33,3%/мин, а на кривой ДСК в этой области наблюдается экзотермический максимум при 470°C (рис. 5).

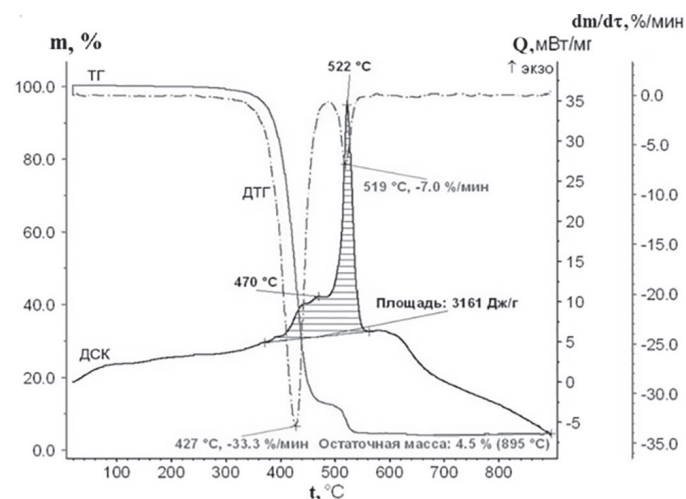


Рис. 5. Термоаналитические кривые материала на основе сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола.

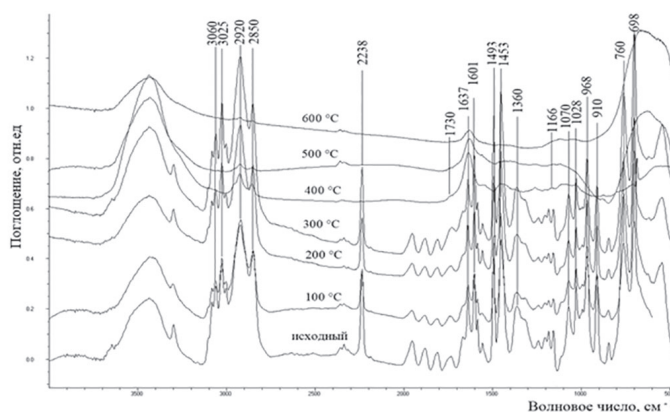


Рис. 6. ИК-спектры полимерного материала на основе АБС-пластика, исходного и подвергнутого нагреву при разных температурах.

На ИК-спектрах при нагреве образца от 300°C до 400°C (рис. 6) наблюдается исчезновение многих полос поглощения, в частности, полос, относящихся к различным колебаниям в ароматическом кольце (в областях 3080–3003 см⁻¹ и 1100–800, 1601, 1492, 759 и 700 см⁻¹), полос поглощения, относящихся к обертонам (полосы в области 2000–1700 см⁻¹), а также полос связи С=С в группах СН₂=СН (1637 см⁻¹) и СН=СН (966 см⁻¹) [14, 15]. Происходит уменьшение интенсивности полосы нитрильной (–С≡N) группы 2238 см⁻¹ (рис. 6). При этом при температуре 400°C и выше появляются полосы поглощения 1730 и 1166 см⁻¹, отвечающие колебаниям различных кислородсодержащих групп (С=О, С–О), образующихся в результате термоокислительной деструкции. Картина спектра выглядит смазанной, присутствуют лишь полосы поглощения, относящиеся к остаточным окисленным формам.

На втором этапе, в интервале температур от 470°C до 560°C, происходит дальнейшее разложение материала с образованием примерно 4,5% зольного остатка. На кривой ДТГ в этой области наблюдается экстремум при 519°C с максимальной скоростью потери

массы образца около 7,0%/мин, а на кривой ДСК в данной области присутствует экзотермический максимум при 522°C (рис. 5). При температуре, близкой к 500°C и выше, на ИК-спектре АБС-пластика органическая составляющая полностью выгорает и остается неорганический остаток, включающий различные неорганические оксиды, имеющие поглощение в области 800–450 см⁻¹.

Указанные термоаналитические характеристики, а также выделение большого количества тепла (около 3161 Дж/г) (рис. 5) с вероятным выделением газообразных продуктов термической деструкции в диапазоне температур от 330°C до 560°C, свидетельствуют о пламенном горении [7].

Выводы

В ходе комплексного исследования процессов термической деструкции полимерных материалов на основе ПА, ППС и АБС были определены их ключевые термоаналитические характеристики (температура начала деструкции, максимальные скорости разложения и величина коксового остатка) и установлена прямая корреляция между температурными интервалами интенсивного разложения и изменением молекулярного состава, фиксируемого с помощью анализа ИК-спектров твердого полимерного остатка.

Для всех рассмотренных образцов температурный диапазон информативности был установлен в интервале от 300°C до 550°C. В пределах данного диапазона можно определять степень термического поражения указанных выше материалов, а также устанавливать температуру нагрева, воздействовавшую на образец.

При анализе ИК-спектров образцов исследованных полимерных материалов, подвергнутых термическому разрушению, выявлены наиболее информативные характеристические полосы поглощения, анализ которых позволит при исследовании проб, изъятых с места пожара, оценить характер и глубину протекающих в материале термоокислительных процессов. На начальном этапе разложения материалов при нагреве до 350°C преобладают процессы деполимеризации, что подтверждается исчезновением (уменьшением интенсивности) соответствующих полос поглощения на ИК-спектрах. На конечной стадии термической деструкции (температурное воздействие от 400°C до 500°C) происходит образование карбонизованного остатка, состав которого определяется природой полимерного связующего и неорганических компонентов в составе материала. Для материала на основе ПА дополнительной температурной реперной точкой при оценке степени его термического поражения на пожаре может служить температура плавления, фиксируемая по результатам синхронного термического анализа.

Таким образом, установлена взаимосвязь между исходными свойствами полимерного материала, его термогравиметрическими характеристиками и составом твердых продуктов деструкции (коковского остатка). Полученные результаты могут служить основой для идентификации образцов полимерных материалов неизвестной природы, изымаемых при исследовании пожара, а также для оценки их пожарной опасности и, как следствие, влияния на динамику развития горения из очага.

Литература

1. Ляшенко С.М., Аносова Е.Б. Пожарная и токсическая опасность современных синтетических материалов. М.: Академия гражданской защиты МЧС России. 2019. 193 с. EDN: DPMYEN.
2. Зубкова О.А., Сергеева О.А. Контроль экологической опасности продуктов термической деструкции современных отделочных полимерных строительных материалов // *Chemical Bulletin*. 2018. Т. 1, №2. С. 31–37. EDN: ASKYVU.
3. Shanmugam V., Babu K., Kannan G., Mensah R.A., Samantaray S.K., Das O. The thermal properties of FDM printed polymeric materials: A review // *Polymer Degradation and Stability*. 2024. V. 228. P. 110902. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2024.110902.
4. Berry N., Arshad M., Arshad M. Overview of polymer nanocomposites in aerospace and automotive application // *Polymer and Biopolymer Nanocomposites. Recent Advances and Applications*. Woodhead Publishing in Materials. 2026. P. 463–495. DOI:10.1016/B978-0-443-26625-6.00016-4.
5. Wu W., Wang J., Li G. 3D/4D printing of stimuli-responsive polymers in biomedical engineering: Materials, stimulations, and applications // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2025. V. 166. P. 101071. DOI: 10.1016/j.mser.2025.101071.
6. Беззапонная О.В., Глухих П.А., Елфимова М.В., Макаркин С.В. Диагностика формирования вторичных очагов пожара при исследовании полимерных материалов методом синхронного термического анализа // *Техносферная безопасность*. 2025. №1(46). С. 67–77. EDN: RBFCLP.
7. Андреева Е.Д., Принцева М.Ю., Кондратьев С.А., Чешко И.Д. Применение термического анализа при исследовании и экспертизе пожаров: методические рекомендации. М.: ВНИИПО, 2013. 60 с. EDN: FSBVKH.
8. Lyon R.E. Physical Chemistry of Polymer Burning // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. V. 234. P.111244. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111244.
9. Бревнов П.Н., Новокшенова Л.А., Крашенинников В.Г. и др. Влияние химической природы и структурных особенностей наноразмерных наполнителей на механизм пиролиза полиэтилена // *Химическая физика*. 2019. Т. 38, №9. С. 54–59. DOI: 10.1134/S0207401X19090024.
10. Kandola B.K., Roberts L., Ebdon J., Erskine E. Identification of volatiles during thermal degradation of epoxy resins for detection of incipient fire conditions in composites // *Polymer Degradation and Stability*. 2025. V. 233, P. 111184. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2025.111184.
11. Крыжановский В.К. Инженерный выбор и идентификация пластмасс. СПб.: Научные основы и технологии. 2009. 204 с. ISBN: 978-5-91703-012-8.
12. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В. Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве. СПб.: Научные основы и технологии. 2010. 350 с. ISBN: 978-5-91703-019-7.
13. Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. СПб.: Научные основы и технологии. 2011. 416 с. ISBN: 978-5-91703-021-0.
14. Инфракрасная спектроскопия полимеров / Под ред. И. Деханта. М.: Химия, 1976. 472 с.
15. Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. М.: Мир. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 438 с. ISBN: 5-94774-572-0.