

Changes in Expanded Polystyrene EPS 100F under a Thermal Load up to 200 °C

Zmeny expandovaného polystyrénu EPS 100F pri tepelnom zaťažení do 200 °C

Tatiana Bubeníková^{1*}, Martin Bednár¹, František Kačík^{1,2}

¹ Department of Chemistry and Chemical Technologies, Faculty of Wood Sciences and Technology, Technical University in Zvolen, T.G. Masaryka 24, 960 53 Zvolen, Slovakia; bubenikova@tuzvo.sk, bednar.mtn@gmail.com, kacik@tuzvo.sk

² Department of Wood Processing, Czech University of Life Sciences in Prague, Kamýcká 1176, Praha 6 - Suchbátka, 16521 Czech Republic; kacik@fd.czu.cz

* Corresponding author: bubenikova@tuzvo.sk

Original scientific paper

Received: November 29, 2018; Accepted: December 05, 2018; Published: December 31, 2018

Abstract

Polystyrene belongs to the category of widely used materials, mainly as building insulation and packing material, for its excellent thermo-insulating properties and low price. The aim of our work was to characterize the behavior of expanded polystyrene EPS 100F under a thermal load ranging between 20 °C to 200 °C. Changes in weight, volume, degree of polymerization (by Size Exclusion Chromatography - SEC) and formation of volatile products (by Headspace Gas Chromatography – Mass Spectrometry – HS-GC-MS) were investigated. The decrease in volume occurred at temperatures above 80 °C, the degree of polymerization decreased at temperatures above 120 °C. In volatile products, mainly styrene, toluene, ethylbenzene and xylenes were identified. At the temperature of 200 °C the main degradation product was styrene (81 mg·kg⁻¹).

Keywords: polystyrene; thermal degradation; GC-MS; size exclusion chromatography

1 Introduction

The importance of plastic substances and their use in everyday life has steadily increased in recent years. Polymer products are generally complex materials which consist of polymers or copolymers supplemented with additives of varying volatility [1]. Expanded polystyrene (EPS) has become recently very widespread and has become the most widely used plastic material in several countries. Due to its low density and excellent mechanical properties, it is used as packaging material, in the furniture industry and in production of home appliances [2]. Due to its characteristic thermal insulating properties, moisture resistance, minimum weight, excellent mechanical properties and a favorable price, EPS

1 Úvod

Význam plastických hmôt a ich použitie v každodennom živote v posledných rokoch neustále narastá. Výrobky z polymérov sú zvyčajne komplexné materiály, ktoré sa skladajú z polymérov, alebo kopolymérov, doplnených aditívami s rôznou prchavosťou [1]. Expandovaný polystyrén (EPS) je v poslednej dobe veľmi rozšírený a v niekoľkých krajinách sa stal najpoužívanejším plastovým materiálom. Vďaka jeho nízkej hustote a výborným mechanickým vlastnostiam sa používa ako obalový materiál, v nábytkárskom priemysle a pri výrobe domácich potrieb [2]. EPS vďaka svojim charakteristickým tepelno-izolačným vlastnostiam, odolnosti voči vlhkosti, minimálnej hmot-

is one of the most frequently used thermal insulators. It is used for thermal insulation of building claddings; it is used for different purposes in industrial buildings, in insulation of ceilings, partitions, roofs, as well as floors with reduced load bearing capacity. More than 30 countries have signed an international agreement to maximize its reuse and recycling [3, 4].

EPS products are obtained by polymerizing the styrene monomer with the addition of pentane as a blowing agent [3]. A very common material used to enhance the energy efficiency of buildings is polystyrene EPS 100F. The currently relevant topic is the modification of polystyrene to increase its the long-term thermal load, its lifetime, to improve its fire characteristics and to use more efficient flame retardants with less impact on the environment.

Generally, polystyrene is non-toxic. Nevertheless, it may cause mechanical irritation, its inhalation poses a certain danger, in particular that of powdered dispersants [5]. However, less attention is paid to the release of volatile products in course of its long-term use. Residual styrene can be gradually released from polystyrene, where it can be found in trace amounts in the final product, even at relatively low temperatures and also under thermal degradation of polystyrenes together with other products [5,6]. Styrene is toxic, carcinogenic and mutagenic. The International Agency for Research on Cancer (IARC) placed it in the 2B category, among possible carcinogens [7]. It also causes burning of the skin and eyes, it is tear inducing. It is harmful to inhale and ingest it, as is its absorption through skin, and long-term exposure may affect the central nervous system [6].

Knowledge of changes taking place in materials during aging, photo-oxidation, thermal loading and burning are important from a safety and health point of view as well as from the point of view of fire protection. The aim of this work was to detect the changes in the properties of EPS 100F facade polystyrene at temperatures starting with the one stated by the manufacturer for long-term thermal load up to 200 °C, focusing on the changes in weight, volume, molar weight, and especially the formation and composition of volatile degradation products, as these data are missing in available scientific literature.

nosti, výborným mechanickým vlastnostiam a vyhovujúcej cene, patrí medzi často používanú tepelnú izoláciu. Používa sa na tepelnú izoláciu obvodových plášťov budov, má rôzne účely použitia v priemyselných objektoch, na izoláciu stropov, priečok, striech, ako aj podláh so zníženým zaťažením. Viac ako 30 krajín podpísalo medzinárodnú dohodu pre maximalizáciu jeho opätovného použitia a recyklácie EPS-IA [3, 4, 23].

EPS produkty sa získavajú polymerizáciou monoméru styrénu s prídavkom pentánu ako nadúvadla [3]. Veľmi častým materiálom používaným na zníženie energetickej náročnosti budov je polystyrén EPS 100F. Aktuálnou témou je modifikácia polystyrénu za účelom zvýšenia dlhodobej tepelnej zaťažiteľnosti, životnosti, zlepšenie protipožiarnej charakteristik, ako aj používanie účinnejších retardérov horenia s menšími vplyvmi na životné prostredie.

Polystyrén sa vo všeobecnosti považuje za netoxický. Môže spôsobiť mechanické podráždenie a určité nebezpečenstvo predstavuje aj jeho vdýchnutie, najmä zložiek dispergovaných v práškovej forme [5]. Menšia pozornosť je však venovaná uvoľňovaniu prchavých produktov pri dlhodobom používaní. Z polystyrénu môže prchať zvyškový styren nachádzajúci sa v stopových množstvách vo výslednom produkte aj pri relatívne nízkych teplotách a tvorí sa aj pri tepelnej degradácii polystyrénov spolu s inými produktmi [5, 6]. Styren je toxický, karcinogénny a mutagénny. Bol zaradený medzinárodnou agentúrou pre výskum rakoviny (IARC) do kategórie 2B, možných karcinogénov [7]. Spôsobuje tiež popálenie kože a očí, je slzotvorný. Škodlivá je jeho inhalácia, požitie aj vstrebávanie kožou a dlhodobá expozícia môže pôsobiť na centrálnu nervovú sústavu [6].

Poznatky o zmenách materiálov pri starnutí, fotooxidácii, tepelnom zaťažení a horení, sú z hľadiska pohľadu požiarnej ochrany dôležité. Cieľom našej práce bolo zistiť zmeny vlastností fasádneho polystyrénu EPS 100F pri teplotách od výrobcov udávanej teploty pre dlhodobú tepelnú zaťažiteľnosť až po teplotu 200 °C, so zameraním sa na zmenu hmotnosti, objemu, mólovej hmotnosti a hlavne na tvorbu a zloženie prchavých degradačných produktov, keďže tieto údaje chýbajú v dostupnej vedeckej literatúre.

2 Material and Methods

A 50 mm EPS 100F facade polystyrene from Isover (Saint-Gobain Construction Products) in self-extinguishing rendering with a polymer-based retarder, designated especially for outside systems of thermal insulation (ETICS) with enhanced insulating capability, was tested. The qualitative and quantitative analyses of volatile organic compounds were performed on an Agilent 7890A GC / 5975C MSD system with an Agilent Headspace Autosampler 7697A. Analyses were performed on 0.1 g polystyrene samples. Samples were placed in a 20 mL headspace vial and the vials were tightly closed with an aluminum crimp cap with PTFE / silicone septum. Vials with samples were thermal loading in the temperature range from 80 °C to 200 °C and compared with the sample treated at the temperature of 20 °C. The long-term heat resistance of EPS 100F has been established by technical letter of producer to be at 80 °C, therefore we chose this temperature as the lower limit.

The experimental GC-MS conditions: Headspace: Carrier gas – He, pressure 7.5 psi, oven temperature – seven experiments with increasing incubation temperature from 80 to 200 °C in 20 °C increments, i.e. 80, 100, 120, 140, 160, 180, and 200 °C, loop temperature 10°C more than oven, transfer line temperature 10°C more above loop, vial equilibration time 60 min. GC conditions: column - HP-5MS (30 m × 0.250 mm × 0.25 μm), carrier gas: Helium (constant flow 1.0 ml min⁻¹), temperature program: 40 °C (1 min) to 220 °C at 6 °C min⁻¹, 220 °C (5 min) to 270 °C (15 °C min⁻¹), injection – headspace (150 °C, split 10:1), transfer line 280 °C. The substances were identified by comparing the measured spectra with the NIST05 mass spectra library and the retention times of standards from the reference material Aromatic VOC-MIX 3 (Dr. Ehrenstorfer GmbH).

Changes in weight and volume, were investigated, after thermal loading. Density was determined by immersion into the liquid and consequently by calculation.

Molar weights, polydispersity and molecular weight distribution of polystyrene samples were analysed by size exclusion chromatography (SEC) using Agilent 1200 series equipment with two PLgel 10 μm MIXED B, 300 × 7.5 mm columns preceded PLgel 10μm Guard column 50 × 7.5 mm (Agilent), mobile phase tetrahydrofuran

2 Materiál a metódy

Testoval sa fasádný polystyrén EPS 100F hrúbky 50 mm od firmy Isover (Saint-Gobain Construction Products) v samozhášavej úprave s retardérom na báze polyméru, ktorý je určený najmä pre vonkajšie tepelnoizolačné systémy (ETICS) so zvýšenou izolačnou schopnosťou. Kvalitatívna a kvantitatívna analýza zloženia prchavých organických zlúčenín prebiehala v zariadení Agilent 7890A GC / 5975C MSD s Agilent Headspace Autosampler 7697A. Vzorky s hmotnosťou 0,1 g sa navažovali do 20 mL Headspace vialiek, uzatvorených jednorazovým PTFE / silikónovým septom. Vialky so vzorkami boli tepelne zaťažované v teplotnom rozsahu 80 °C až 200 °C a porovnané s referenčnou vzorkou zaťažovanou pri 20 °C. Dlhodobá tepelná odolnosť EPS 100F je podľa technického listu výrobcu stanovená na 80 °C, preto táto teplota bola zvolená ako dolná hranica.

Podmienky GC-MS experimentu: Headspace: nosný plyn – He, tlak 7,5 psi, teplota zaťaženia – bolo vykonaných 7 experimentov v teplotnom rozmedzí 80 °C – 200 °C s rozdielom 20 °C, čiže: 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 °C; teplota na slučke o 10 °C viac ako teplota zaťaženia, transfer o 10 °C viac ako na slučke. Vzorky sa pri danej teplote zaťažovali 60 min. Podmienky GC: kolóna - HP-5MS (30 m × 0.250 mm × 0.25 μm), nosný plyn: Hélium (konštantný prietok 1.0 ml·min⁻¹), teplotný program: 40 °C (1 min) do 220 °C (6 °C·min⁻¹) 220 °C (5 min) do 270 °C (15 °C·min⁻¹), teplota injektora 150 °C, split 10:1, transfer 280 °C. Jednotlivé látky boli identifikované porovnávaním nameraných hmotnostných spektier s knižnicou hmotnostných spektier NIST05 a retenčnými časmi štandardov z referenčného materiálu Aromatic VOC-MIX 3 (Dr. Ehrenstorfer GmbH).

Po tepelnom zaťažení sa zistili zmeny hmotnosti, objem ponorením do kvapaliny a hustota výpočtom.

Mólové hmotnosti, polydispersita a distribúcia molekulových hmotností polystyrénových vzoriek sa analyzovali rozmerovo vylučovacou chromatografiou (SEC) na zariadení Agilent 1200 s dvoma PLgel 10 μm MIXED B, 300 x 7,5 mm kolónami, s PLgel 10 μm Guard 50 x 7,5 mm predkolónou (Agilent), mobilná fáza tetrahydrofurán (prietok 1 ml·min⁻¹), teplota 35 °C, DAD detektor. Systém bol kalibrovaný polystyrénovými štandardmi s mólovou hmotnosťou od 500 do 1 110 000 g·mol⁻¹ [8]. Každé meranie bolo vykonané dvakrát.

(flow rate $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), temperature $35 \text{ }^\circ\text{C}$, DAD detector. System was calibrated with polystyrene standards with molar weights from 500 to $1\,110\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ [8]. Measurements were performed in duplicate.

3 Results and discussion

No volumetric or structural changes are seen in samples loaded at $20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 1). Visible shrinkage, loss of volume and reduction of the "ball" structure occurs at temperatures above $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Kan and Demirboga [9] found out the highest rate of change in EPS volume at $107 \text{ }^\circ\text{C}$, while our measurements showed the fastest rate of change in EPS 100F between 100°C and 120°C , which is a very good agreement. At $160 \text{ }^\circ\text{C}$ and $180 \text{ }^\circ\text{C}$, not only the volume, but also the color (from white to yellowish) and the structure have changed, the latter significantly. At $200 \text{ }^\circ\text{C}$, the structure of expanded polystyrene is completely lost, and, after cooling, it is changed to a solid substance of yellowish color. The density was practically unchanged at temperatures up to $100 \text{ }^\circ\text{C}$, above this temperature, the density substantially increased (Tab. 1). Kan and Demirboga [9] found that the EPS density continued to increase up to the temperature of $140 \text{ }^\circ\text{C}$ and with further increase in temperature, it did not change again. This difference can be due to different method of exposure of sample (15 min).

Thermal degradation of most polymers passes through the classic radical chain mechanism [10].

3 Výsledky a diskusia

Medzi vzorkami zaťaženými pri teplotách $20 \text{ }^\circ\text{C}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nie sú viditeľné objemové ani štruktúrne zmeny (Obr. 1). Viditeľné zmrštenie, strata objemu a zmenšenie „guličkovej“ štruktúry nastáva pri teplotách nad $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Kan and Demirboga [9] zistili najväčšiu rýchlosť zmeny objemu EPS pri teplote $107 \text{ }^\circ\text{C}$, pričom naše merania preukázali najväčšiu rýchlosť zmeny objemu EPS 100F medzi teplotami $100 \text{ }^\circ\text{C}$ až $120 \text{ }^\circ\text{C}$, čo je veľmi dobrá zhoda. Pri teplotách $160 \text{ }^\circ\text{C}$ a $180 \text{ }^\circ\text{C}$ sa zmenil nielen objem, farba (z bielej na žltkastú), ale výrazne aj štruktúra. Pri teplote $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sa úplne stráca štruktúra expandovaného polystyrénu a po ochladení ju nahrádza tuhá látka žltkastej farby. Hustota sa prakticky nemenila pri teplotách do $100 \text{ }^\circ\text{C}$, nad touto teplotou dochádza k jej výraznému nárastu (Tab. 1). Kan a Demirboga [9] zistili, že hustota EPS vzrastala do teploty $140 \text{ }^\circ\text{C}$ a pri ďalšom zvyšovaní teploty sa už nemenila. Tento rozdiel môže byť spôsobený rozdielnou metodikou zaťažovania vzorky (15 min.).

Tepelná degradácia väčšiny polymérov prechádza klasickým radikálovým reťazovým mechanizmom [10].

Hlavným prchavým produktom tepelného rozkladu polystyrénu za rôznych podmienok je styrén. Ďalšie často identifikované produkty sú oligoméry styrénu, toluén, benzén, etylbenzén, α -metylstyren a benzaldehyd [11].



Fig. 1 EPS 100F samples after loading at particular temperature. (left to right: original sample, 20, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 $^\circ\text{C}$)

Obr. 1 Vzorky EPS 100F po tepelnom zaťažení pri konkrétnych teplotách (zľava doprava: pôvodná vzorka, 20, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 $^\circ\text{C}$)

Tab. 1 Change of mass, volume and density of EPS 100F after thermal load

Tab. 1 Zmena hmotnosti, objemu a hustoty EPS 100F po tepelnom zaťažení

Characteristics	Temperature (°C)							
	20	80	100	120	140	160	180	200
Δm (%)	0.49	7.81	8.8	10.60	8.35	10.08	9.71	11.45
ΔV (%)	0	1.82	52.73	87.27	89.09	90.91	92.73	94.55
Density (kg·m ⁻³)	18.64	18.80	38.65	141.00	168.33	198.00	248.75	324.67

The main volatile product of thermal decomposition of polystyrene under various conditions is styrene. Other frequently identified products are styrene oligomers, toluene, benzene, ethylbenzene, α -methylstyrene and benzaldehyde [11]

The formation and composition of degradation products depends on temperature and also on the presence of a flame retardant, which causes changes in combustion products such as a reduction in styrene, benzaldehyde and an increase in phenol content [12]. Although volumetric changes of the EPS 100F under thermal load are visible only after the temperature exceeds 100 °C, gaseous volatile products form at lower temperatures already (Tab. 2). The blowing agent (pentane) is released from EPS 100F already at the temperature of 20 °C. Although the producer states long-term heat stability at 80 °C, at this temperature, the degradation products contained not only styrene, but also toluene, ethylbenzene, xylenes, cyclopropylbenzene, α -methylstyrene, and even fewer oxidizing products such as benzaldehyde and acetophenone. With increasing temperature, additional volatile products such as 1-propenylbenzene, (1-methylenpropyl)-benzene were detected, and at temperatures above 140 °C, the presence of oxidation products such as benzoic acid, benzeneacetaldehyde, phenol and other increases rapidly, which points to accelerated thermal degradation at higher temperatures and to the onset of oxidation processes.

Chen and Vyazovkin [13] reported differences in the mechanism of polystyrene degradation in an inert and oxidative atmosphere. In oxidative atmosphere, polystyryl radicals react with oxygen to form peroxide radicals, whose thermal degradation generates various oxidative degradation products such as benzaldehyde, acetophenone, phenol, styrene oxide, and the like. At the highest temperature exposure, styrene dimers were also identified in degradation products.

Tvorba a zloženie degradačných produktov závisí od teploty a tiež od prítomnosti retardéra horenia, ktorý spôsobuje zmeny produktov horenia ako napríklad zníženie obsahu styrénu, benzaldehydu a zvýšenie obsahu fenolu [12]. Aj keď viditeľné objemové zmeny pri tepelnom zaťažení EPS 100F sú až pri teplotách nad 100 °C, plynné prchavé produkty sa tvorili už pri nižších teplotách (Tab. 2). Pri 20 °C sa z EPS 100F uvoľňuje hlavne nadúvadlo (pentán). Napriek tomu, že výrobca udáva dlhodobú tepelnú stálosť pri 80 °C, pri tejto teplote sa v degradačných produktoch stanovil nielen styren, ale aj toluén, etylbenzén, xylény, cyklopropylbenzén, α -metylstyren a dokonca sa tvorili v menšej miere aj oxidačné produkty ako benzaldehyd a acetofenón. So stúpajúcou teplotou tepelného zaťaženia pribúdajú ďalšie prchavé produkty ako napríklad 1-propenylbenzén, (1-metylénpropyl)-benzén a pri teplotách nad 140 °C výrazne pribúdajú oxidačné produkty ako kyselina benzoová, benzénacetaldehyd, fenol a ďalšie, čo poukazuje na zintenzívnenie degradácie pri vyšších teplotách a nástup oxidačných procesov.

Chen and Vyazovkin [13] zistili rozdiely v mechanizme degradácie polystyrénu v inertnej a oxidačnej atmosfére. Polystyrénové radikály v oxidačnej atmosfére reagujú s kyslíkom za vzniku peroxidových radikálov, z ktorých tepelnou degradáciou vznikajú rôzne oxidačné degradačné produkty, práve ako benzaldehyd, acetofenón, fenol, styrenoxid a ďalšie. Pri najvyššej teplote pôsobenia boli v degradačných produktoch identifikované aj diméry styrénu. Podobné zloženie prchavých produktov pri tepelnej degradácii, prípadne pyrolýze polystyrénu, uvádzajú aj [10, 11, 14].

Kusch a Knupp [15] zistili, že pri teplotách 60 a 80 °C sa u EPS uvoľňovali podobné látky ako v našom experimente, napr. pentán, toluén, xylény,

Similar composition of volatile products in thermal degradation or pyrolysis of polystyrene is also cited by [10, 11, 14].

Kusch a Knupp [15] found that at temperatures of 60 and 80 °C, EPS released similar substances as were released in our experiment, e.g. pentane, toluene, xylenes, ethylbenzene, acetophenone, benzaldehyde, etc. In course of 30 min of the EPS thermal exposure, styrene, ethylbenzene, benzaldehyde, isocumene, etc. were identified in volatile products already at 55 °C [16].

etylbenzén, acetofenón, benzaldehyd ap. Pri pôsobení tepla na EPS počas 30 min zistili už pri teplote 55 °C v prchavých produktoch styrén, etylbenzén, benzaldehyd, izokumén ap. [16].

Tab. 2 Volatile gaseous products identified at the thermal loading of EPS 100F.

Tab. 2 Prchavé plynné produkty identifikované pri tepelnom zaťažení EPS 100F

R _t (min)	MW (g·mol ⁻¹)	Compound	Temperature (°C)								
			20	80	100	120	140	160	180	200	
1.67	72.15	Pentane	+	+	+	+	+	+	+	+	+
2.38	78.05	Benzene							+	+	+
3.53	92.06	Toluene		+	+	+	+	+	+	+	+
5.19	106.08	Ethylbenzene		+	+	+	+	+	+	+	+
5.36	106.08	Xylenes		+	+	+	+	+	+	+	+
5.72	114.10	3-Heptanone						+	+	+	+
5.83	104.06	Styrene		+	+	+	+	+	+	+	+
7.07	118.08	Benzene, cyclopropyl-		+	+	+	+	+	+	+	+
7.50	106.04	Benzaldehyde		+	+	+	+	+	+	+	+
8.19	118.08	Benzene, 1-propenyl-			+	+	+				
8.24	94.04	Phenol								+	+
9.14	130.14	1-Hexanol, 2-ethyl-		+	+	+	+	+	+	+	+
9.42	108.06	Benzyl Alcohol									+
9.49	120.06	Benzeneacetaldehyde							+	+	+
9.81	132.09	Benzene, (1-methylenepropyl)-					+	+	+	+	+
10.09	120.06	Acetophenone		+	+	+	+	+	+	+	+
10.56	118.08	alpha-Methylstyrene		+	+	+	+	+	+	+	+
10.65	150.10	Benzene, (1-methoxy- 1-methylethyl)-							+	+	+

Tab.2 continue
Tab. 2 pokračovanie

R _t (min)	MW (g·mol ⁻¹)	Compound	Temperature (°C)							
			20	80	100	120	140	160	180	200
10.96	134.07	Benzeneacetaldehyde, alpha-methyl-				+	+	+	+	+
11.60	134.07	Benzyl methyl ketone								+
12.47	134.07	1-Propanone, 1-phenyl-						+	+	+
12.56	148.05	1,2-Propanedione, 1-phenyl-								+
13.65	122.04	Benzenecarboxylic acid					+	+	+	+
14.11	134.07	Benzeneethanol, beta-methylene-					+	+	+	+
14.97	132.06	2-Propenal, 3-phenyl-								+
22.91	196.13	Benzene, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-							+	+
23.09	198.07	Benzoic acid, phenyl ester								+
23.81	222.14	Benzene, 1,1'-[1-(2-propenyl)-1,2-ethanediyl]bis-								+
26.25	210.07	Ethanedione, diphenyl-								+
27.07	210.10	beta-Phenylpropionophenone								+
27.42	224.12	3-Phenylbutyrophe- none								+
30.19	208.09	2-Propen-1-one, 1,3-di- phenyl-								+
30.56	222.10	2-Buten-1-one, 1,3-di- phenyl-								+

Increasing temperature causes higher concentrations of selected degradation products, especially styrene (Fig. 2). Ethylbenzene significantly increases at temperatures up to 160 °C (28.9 mg·kg⁻¹). At higher temperatures, its content in degradation products does not grow significantly unlike that of benzene, which may be due to ethylbenzene degradation. At 200 °C, we found 81.1 mg·kg⁻¹ of styrene in degradation products.

Vzrastajúca teplota spôsobuje väčšie koncentrácie vybraných degradačných produktov, najmä styrenu (Obr. 2). Etylbenzén výrazne narastá pri teplotách do 160 °C (28,9 mg·kg⁻¹). Pri vyšších teplotách jeho obsah v degradačných produktoch už výrazne nerastie, ale narastá obsah benzénu, ktorý môže vznikáť jeho degradáciou. Pri 200 °C sa v degradačných produktoch stanovilo 81,1 mg·kg⁻¹ styrenu.

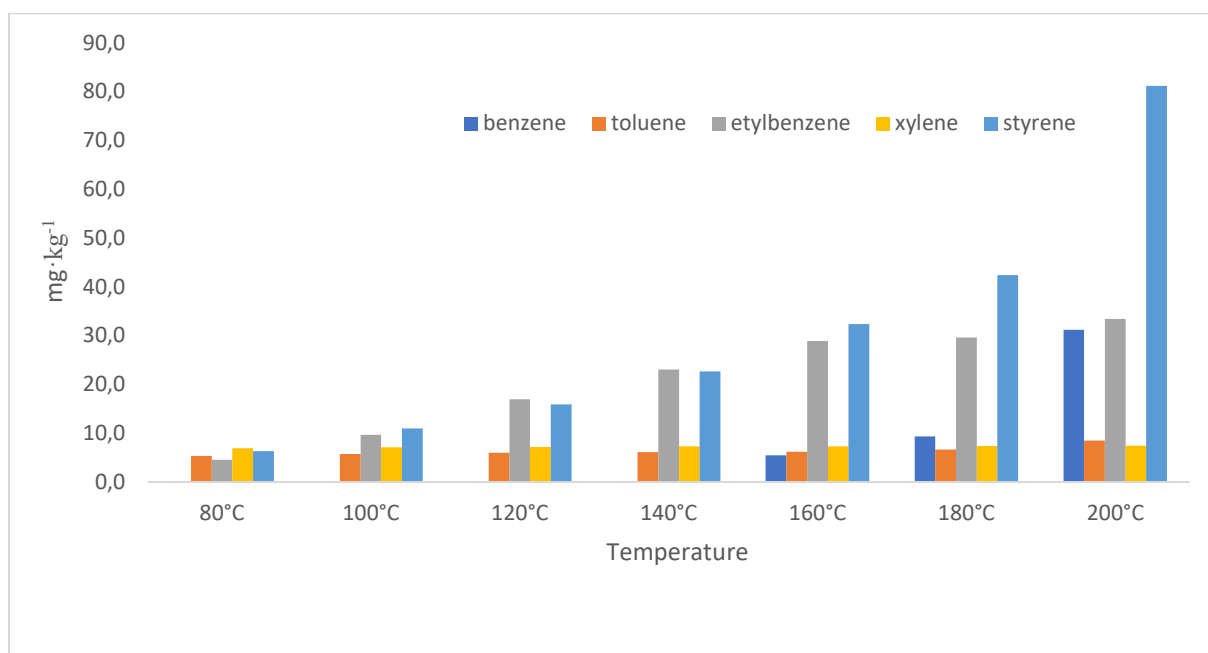


Fig. 2 Amount of selected volatile degradation products produced at individual temperatures of thermal exposure

Obř. 2 Mnořstvo vybraných prchavých degrađačných produktů vzniknutých při zařaření jednotlivými teplotami

Tab. 3 Changes of molar weights (MW) (M_n number-average MW; M_w weight-average MW; M_z z-average MW, M_{z+1} z+1 MW), polydispersity index ($PDI=M_w/M_n$), and degree of polymerization ($DP=M_w/M_w$ styrene)

Tab. 3 Zmeny mólových hmotností (MW) (M_n číselná MW, M_w hmotnostná MW, M_z zetová MW, M_{z+1} z+1 MW), ($PDI=M_w/M_n$) index polydisperzity a ($DP=M_w/M_w$ styřénu) stupeň polymerizácie

T (°C)	M_n (g·mol ⁻¹)	M_w (g·mol ⁻¹)	M_z (g·mol ⁻¹)	M_{z+1} (g·mol ⁻¹)	PDI	DP
20	77 283	190 234	371 634	585 829	2.46	1829
	(2 076)	(1 087)	(251)	(3 678)	(0.05)	(10)
80	74 958	186 761	371 256	597 834	2.49	1795
	(226)	(374)	(630)	(328)	(0.01)	(4)
100	71 892	183156	368 960	606 855	2.55	1761
	(669)	(931)	(5599)	(20 283)	(0.04)	(9)

Tab. 3 continue
Tab. 3 pokračovanie

T (°C)	M_n ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_w ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_z ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_{z+1} ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	PDI	DP
120	73 911	179 694	348 346	549 220	2.43	1727
	(1 169)	(1 347)	(8402)	(3 008)	(0.02)	(13)
140	61 422	155 733	302 536	478 324	2.55	1497
	(7672)	(4 871)	(3263)	(6 255)	(0.24)	(47)
160	36 705	86 377	156 860	242 601	2.35	830
	(101)	(943)	(4997)	(16 628)	(0.02)	(9)
180	17 319	44 257	86 270	138 853	2.56	426
	(13)	(247)	(739)	(2 470)	(0.01)	(2)
200	6 931	18 563	38 173	60 828	2.68	178
	(389)	(309)	(240)	(236)	(0.11)	(3)

Note: Data in brackets represent standard deviation.

Poznámka: Dáta v zátvorke znázorňujú smerodajnú odchýlku.

In contrast to the formation of volatile products that are produced already at 80 °C, more pronounced changes in EPS 100F polystyrene molar weights occur only at temperatures above 120 °C (Fig. 3). Molar weight of the original sample is 193 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, which is consistent with data published for EPS 100 polystyrene, in the range of 150 000 to 300 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [17]. At 200 °C, this weight dropped to about 18,500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, i.e. it changed by 90% (Tab. 3). Reduction in the polystyrene molar weight has been observed by several authors, whereas the changes depended on its initial molar weight and thermal exposure (temperature, time). Because of random cleavage of bonds, polystyrene degradation is initially rapid, slowing down as it progresses, with the monomers cleaving off of the ends of the chain predominating [18, 19, 20, 21, 22]. This agrees with results of molar weight determination and concentrations of volatile products in our work.

Na rozdiel od tvorby prchavých produktov, ktoré vznikajú už pri teplote 80 °C, výraznejšie zmeny v mólových hmotnostiach polystyrénu EPS 100 F nastávajú až pri teplotách vyšších ako 120 °C. Mólová hmotnosť pôvodnej vzorky je 193 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, čo je v súlade s publikovanými údajmi pre polystyrén EPS 100, ktoré sa pohybujú v rozsahu 150 000 až 300 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [17] a pri teplote 200 °C klesla na hodnotu cca 18 500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, čo je zmena o 90% (Tab. 3). Pokles mólových hmotností polystyrénu pozorovali viacerí autori, pričom zmeny záviseli od jeho počiatkovej mólovej hmotnosti a podmienok pôsobenia (teplota, čas). Degradácia polystyrénu je spočiatku rýchla v dôsledku náhodného štiepenia väzieb, neskôr sa spomaľuje a prevláda odštiepovanie monomérov z koncov reťazca [18, 19, 20, 21, 22]. Uvedené je v súlade s výsledkami stanovenia mólových hmotností a koncentrácií prchavých produktov v našej práci.

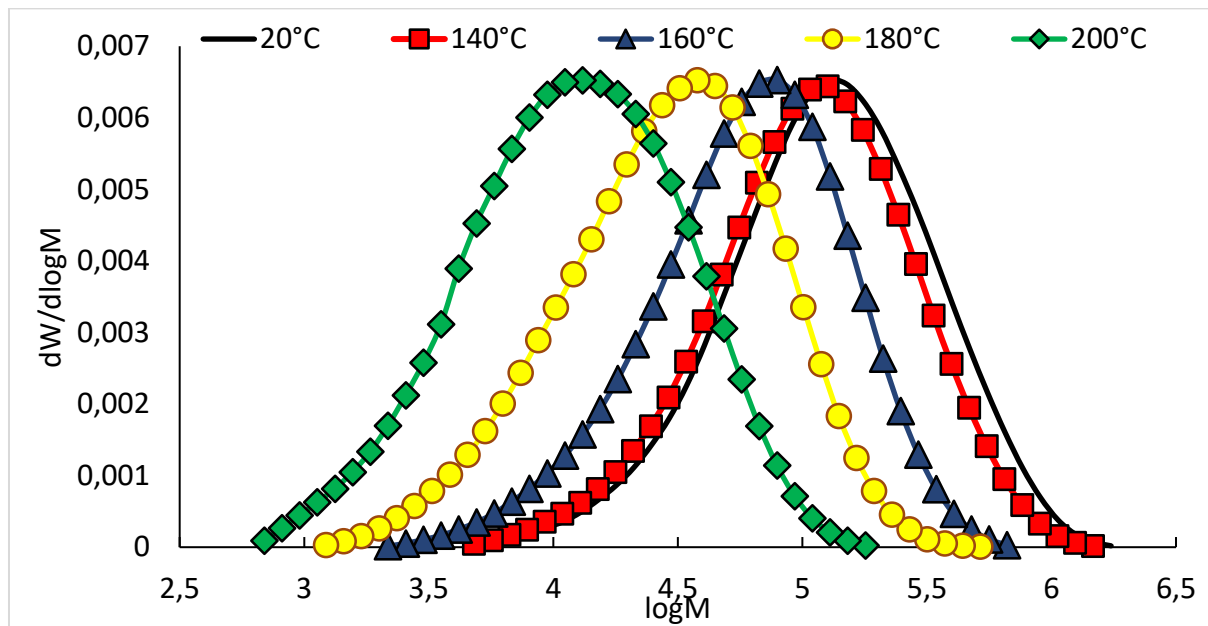


Fig. 3 Influence of thermal loading on molar weight distribution of EPS 100F

Obr. 3 Vplyv tepelného zaťaženia na distribúciu mólových hmotností EPS 100F

5 Conclusions

The EPS 100F expanded polystyrene was exposed to temperatures of 20, 80, 100, 120, 160, 180 and 200 °C for 1 hour in oxidative atmosphere.

The results show that changes in volume, density, weight, degree of polymerization occur at temperatures of 80 °C or, alternatively above 100 °C. Due to thermal degradation of polystyrene, volatile products are released as early as 80 °C temperature is reached, many of which are harmful to the human organism, e.g. styrene, toluene, ethylbenzene, xylenes, etc. Analysis of volatile organic compounds can therefore be considered as the most suitable method for monitoring the degradation of expanded polystyrene in course of thermal degradation. From the health protection point of view, it is advisable to minimize the use of polystyrene in environments with elevated temperature.

Acknowledgement

This work was supported by the Slovak Grant Agency VEGA projects 1/0493/18 (50%) and 1/0806/2017 (50%).

5 Záver

Expandovaný polystyrén EPS 100 F bol tepelne zaťažovaný v oxidačnej atmosfére počas 1h pri teplotách 20, 80, 100, 120, 160, 180 a 200 °C.

Z výsledkov vyplýva, že zmeny objemu, hustoty, hmotnosti, polymerizačného stupňa nastávajú už pri teplotách 80 °C, resp. 100 °C. Pri teplote 80 °C dochádza v dôsledku tepelnej degradácie polystyrénu k uvoľňovaniu prchavých produktov, z ktorých viaceré sú škodlivé pre ľudský organizmus, napr. styrén, toluén, etylbenzén, xylény ap. Analýzu prchavých organických zlúčenín možno teda považovať za najvhodnejšiu metódu na sledovanie degradácie expandovaného polystyrénu pri tepelnom zaťažení. Z hľadiska ochrany zdravia je vhodné minimalizovať používanie polystyrénu v prostredí so zvýšenou teplotou.

Podakovanie

Táto práca bola podporená slovenskou grantovou agentúrou VEGA č. projektu 1/0493/18 (50%) a 1/0806/2017 (50%).

References / Literatura

- [1] Buchberger W, Stiftinger M, (2012) , Analysis of Polymer Additives and Impurities by Liquid Chromatography/Mass Spectrometry and Capillary Electrophoresis/Mass Spectrometry, Mass Spectrometry of Polymers - New Techniques 248:39-67
- [2] L. Chen, F. Wu, Y.L. Li, Y.D. Wang, L.P. Si, K.I. Lee, B. Fei, (2018) , Robust and elastic superhydrophobic breathable fibrous membrane with in situ grown hierarchical structures, Journal of Membrane Science 547 93-98.
- [3] Kusch P, Knupp G (2002) Analysis of residual styrene monomer and other volatile organic compounds in expanded polystyrene by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography and gas chromatography/mass spectrometry. J Sep Sci 25(8):539-542
- [4] Pereira PAD, de Oliveira RFS, de Andrade JNB (2004) Determination of styrene content in polystyrene cups by purge-and-trap followed by HRGC-FID. Am Lab 36(15):16-18.
- [5] Figge K (1972) Migration of additives from plastics films into edible oils and fat simulants. Food Cosmet Toxicol 10(6):815-828
- [6] Dowty BJ, Laseter JL, Store J (1976) The transplacental migration and accumulation in blood of volatile organic constituents. Pediatr Res 10(7):696-701
- [7] Council of European Union (2014) Union Guidelines on Regulation No 10/2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food
- [8] Kacik F, Podzimek S, Vizarova K, Kacikova D, Cabalova I (2016) Characterization of cellulose degradation during accelerated ageing by SEC-MALS, SEC-DAD, and A4F-MALS methods. Cellulose 23(1):357-366
- [9] Kan A, Demirboga R (2009) A new technique of processing for waste-expanded polystyrene foams as aggregates. J Mater Process Tech 209(6):2994-3000
- [10] Faravelli T, Pincioli M, Pisano F, Bozzano G, Dente M, Ranzi E (2001) Thermal degradation of polystyrene. J Anal Appl Pyrol 60(1):103-121
- [11] Jang BN, Wilkie CA (2005) The thermal degradation of polystyrene nanocomposite. Polymer 46(9):2933-2942
- [12] Xing WY, Wang X, Song L, Hu Y (2016) Enhanced thermal stability and flame retardancy of polystyrene by incorporating titanium dioxide nanotubes via radical adsorption effect. Compos Sci Technol 133:15-22
- [13] Chen K, Vyazovkin S (2006) Mechanistic differences in degradation of polystyrene and polystyrene-clay nanocomposite: Thermal and thermo-oxidative degradation. Macromol Chem Phys 207(6):587-595
- [14] Gurman JL, Baier L, Levin BC (1987) Polystyrenes - a review of the literature on the products of thermal-decomposition and toxicity. Fire Mater 11(3):109-130
- [15] Kusch P, Knupp G (2004) Headspace-SPME-GC-MS identification of volatile organic compounds released from expanded polystyrene. J Polym Environ 12(2):83-87
- [16] Pajaro-Castro N, Gallardo KC, Verbel JO (2014) Identification of volatile organic compounds (VOCs) in plastic products using gas chromatography and mass spectrometry (GC/MS). Rev Ambient Agua 4:610-620

- [17] Sonnenberg F (2003) Recent Innovations with EPS Lost Foam Beads. Transactions of the American Foundrymen's Society 111:1213-1229
- [18] Woo OS, Broadbelt LJ (1998) Recovery of high-valued products from styrene-based polymers through coprocessing: Experiments and mechanistic modeling, Catal Today 40(1):121-140
- [19] Beyler CL., Hirschler MM., (2002) Thermal decomposition of polymers, SFPE handbook of fire protection engineering 2:111-131
- [20] Kruse TM, Woo OS, Wong HW, Khan SS, Broadbelt LJ (2002) Mechanistic modeling of polymer degradation: a comprehensive study of polystyrene, Macromolecules 35(20):7830-7844
- [21] Kruse TM, Wong HW, Broadbelt LJ (2003) Modeling the evolution of the full polystyrene molecular weight distribution during polystyrene pyrolysis, Ind Eng Chem Res 42(12):2722-2735
- [22] Beachell HC, Smiley LH (1967) Oxidative degradation of polystyrene. J Polym Sci A1, 5: 1635-1643
- [23] EPS Recycling International [online]. [cit. 2018-11-25]. Available online: <https://epsrecycling.org/eps-recycling>