

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ
ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В КОМПОЗИЦИЯХ С ПОЛИОКСИДОМ
БОРА. Ч. 1. КИНЕТИКА ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ**

© 2019 г. С. М. Ломакин¹, А. Ю. Шаулов², Е. В. Коверзанова^{2*},
С. В. Усачев², Н. Г. Шилкина², Ал. Ал. Берлин²

¹Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: koverlena@list.ru

Поступила в редакцию 01.08.2018;

после доработки 26.09.2018;

принята в печать 22.10.2018

В работе изучено влияние полиоксида бора на термическую деструкцию поливинилового спирта. На основании результатов термогравиметрического анализа предложена кинетическая модель термодеструкции композиции борной кислоты и поливинилового спирта, учитывающая каталитический характер процесса дегидратации и ускоренную карбонизацию. Установлены характерные особенности механизма протекающих процессов.

Ключевые слова: термическая деструкция, термогравиметрический анализ, пиролиз, полиоксид бора, поливиниловый спирт.

DOI: 10.1134/S0207401X19040083

ВВЕДЕНИЕ

Гибридные смеси неорганических и органических полимеров, обладающих близкими температурами размягчения, представляют интерес с точки зрения возможности получения материалов, в которых могли бы сочетаться свойства обоих классов полимеров. Наиболее перспективными неорганическими составляющими гибридных смесей являются неорганические полиоксиды, обладающие комплексом полезных свойств и вместе с тем являющиеся химически активными, что открывает дополнительные возможности в регулировании свойств материалов.

Ранее было показано, что при термической деструкции композиций полиоксидов бора с такими полиуглеводородными полимерами, как полиэтилен и поливиниловый спирт (ПВС), наблюдалось значительное влияние полиоксида бора на скорость термической деструкции органических полимеров, а также на изменение характера сопровождающих ее реакций [1, 2]. Было установлено, что в процессе термоокислительной деструкции полиэтилена добавки полиоксида бора приводят к общему замедлению процесса за счет того, что неорганический полиоксид бора выступает в роли высокотемпературного термостабилизатора окисления полиэтилена [1]. С другой стороны, в аналогичной композиции с ПВС полиоксид бора ускоряет процесс его термодеструкции посред-

ством каталитической дегидратации, в результате чего возрастает скорость последующих реакций ароматизации и карбонизации [2].

В настоящей работе рассмотрены кинетические особенности и возможные механизмы термической деструкции ПВС и его композиций с борной кислотой, позволяющие детально оценить процесс высокотемпературных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и материалы

Объектами исследования служили порошкообразные смеси борной кислоты (БК) и поливинилового спирта в массовом соотношении 1 : 1. В экспериментах использованы борная кислота марки “х. ч.” фирмы “Реахим” и поливиниловый спирт фирмы “Du Pont” с $M_n = 300\,000$ и содержанием ацетатных групп не более 2%.

Методы исследования

Термическую деструкцию ПВС и его композиций с БК исследовали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на термоаналитических весах Mettler TG 3000 в инертной среде аргона и на воздухе. Навески образцов составляли 5–10 мг.

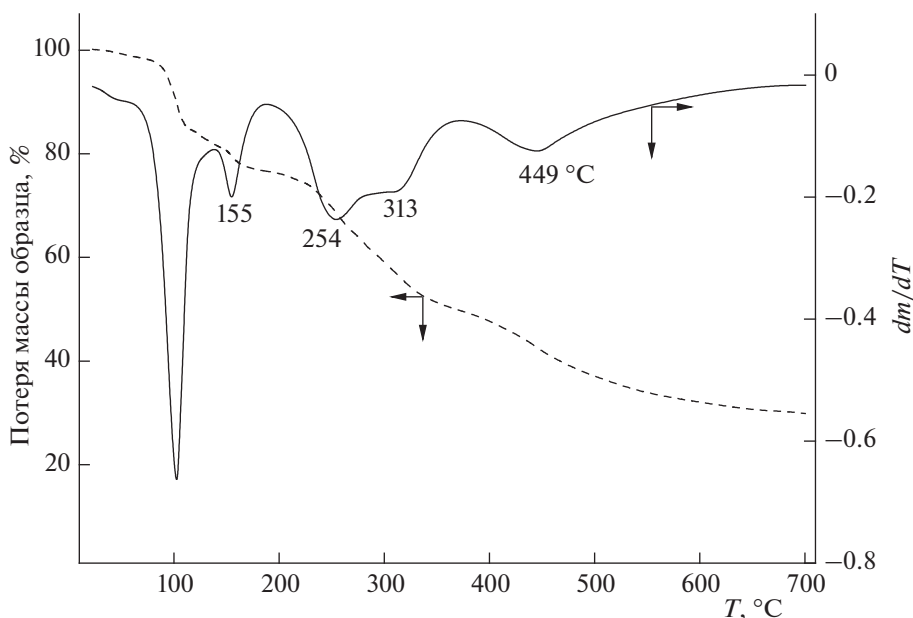


Рис. 1. Кривые ТГ и ДТГ для композиции ПВС с БК (1 : 1).

Кинетический анализ термической деструкции ПВС и композиций с ними был выполнен с использованием программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Gerätebau GmbH (Германия). В основе алгоритма программы кинетического анализа лежит вычисление значения регрессии посредством метода Рунге–Кутта (Runge–Kutta) 5-й степени с использованием встроенной формулы Prince-Dormand для автоматической оптимизации количества значащих цифр [3].

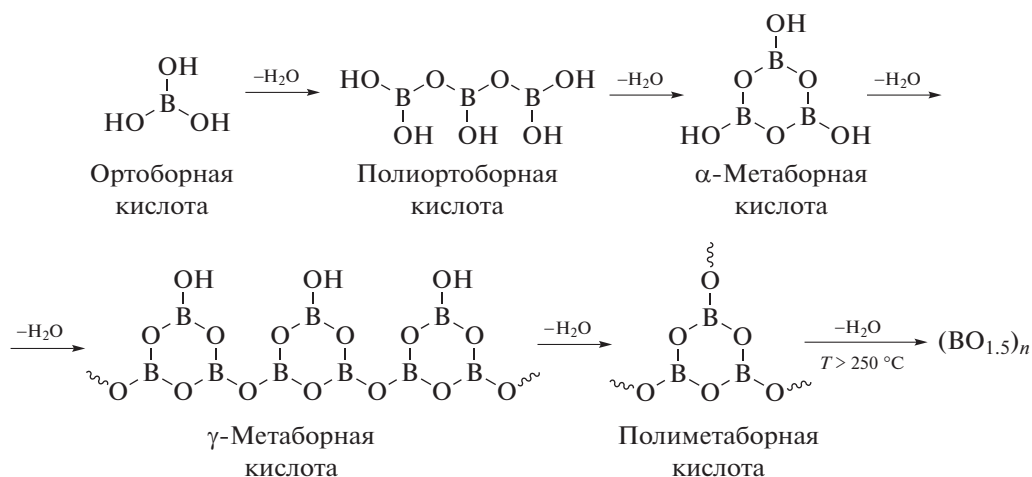
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Главная цель работы состояла в исследовании влияния борной кислоты на термическую деструк-

цию ПВС в композиции ПВС : БК в соотношении 1 : 1. На рис. 1 представлены типичные ТГ- и ДТГ-кривые термодеструкции этой композиции в аргоне при скорости нагрева 10 град/мин, из вида которых следует, что термическая деструкция представляет собой сложный процесс, состоящий по крайней мере из пяти стадий.

Две первые, низкотемпературные, стадии (120–155 °С) относятся к последовательным процессам первичной дегидратации ортоборной кислоты и ее превращения в метаборную, являющуюся циклическим оксигоратым “прекурсором” полимерного борного ангидрида (Схема 1).

Схема 1. Термические превращения борной кислоты



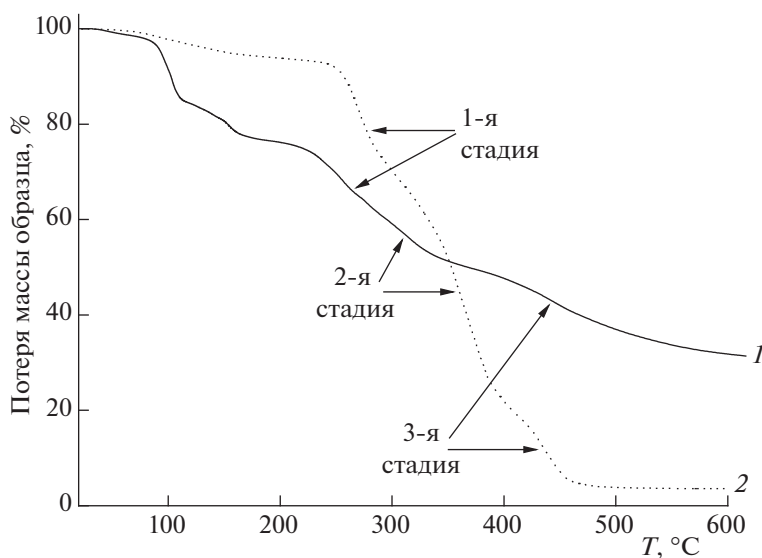


Рис. 2. Зависимость потери массы (ТГ) при термической деструкции ПВС и композиции ПВС с БК в аргоне от температуры: 1 – ПВС/БК (1 : 1), 2 – ПВС.

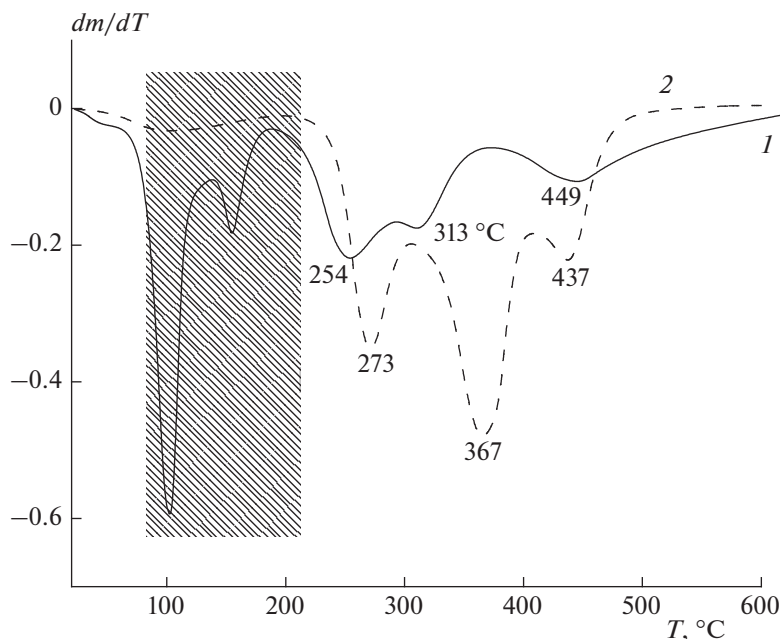


Рис. 3. Зависимость скорости потери массы (ДТГ) при термической деструкции ПВС и композиции ПВС/БК в аргоне от температуры: 1 – ПВС/БК (1 : 1), 2 – ПВС. Заштрихованная область относится к процессу дегидратации БК.

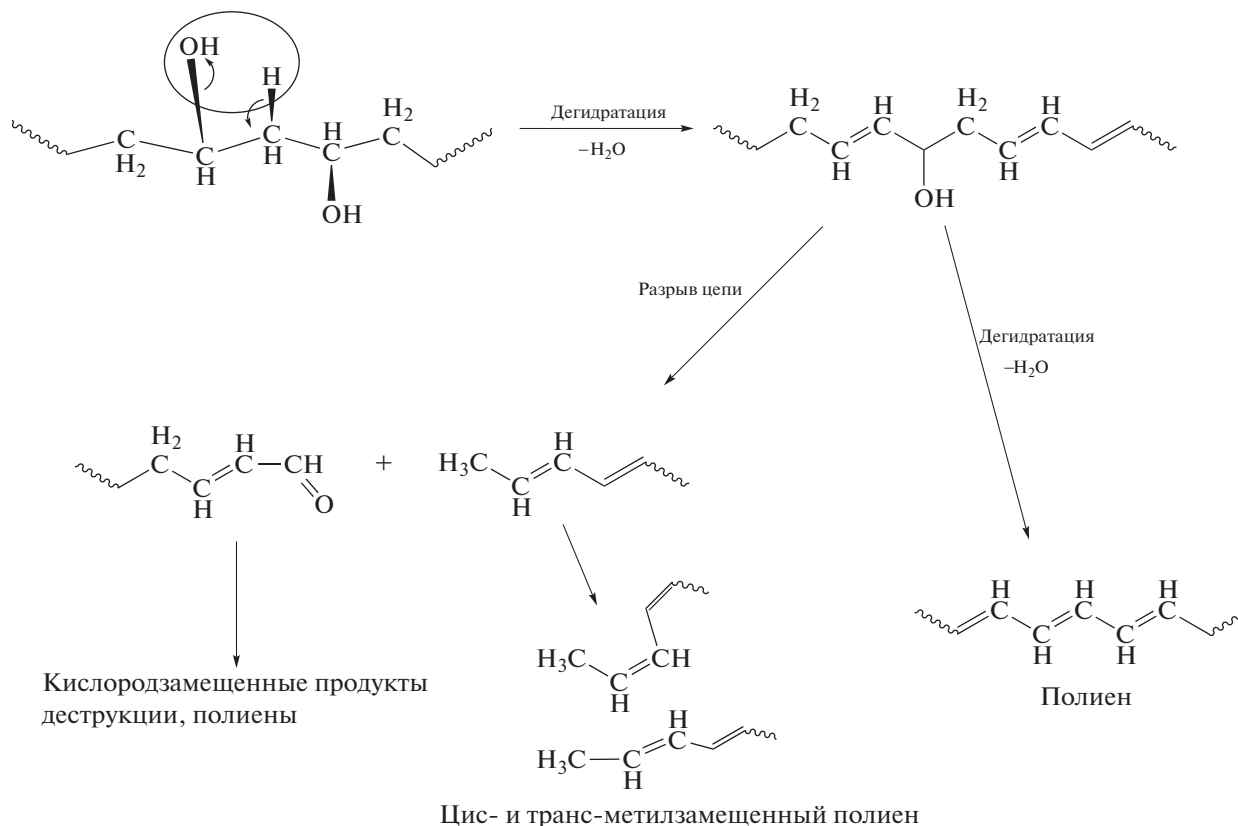
Последующие три стадии термодеструкции композиции ПВС : БК в соотношении 1 : 1 относятся уже к разложению поливинилового спирта, что детально обсуждалось в работе [1] (рис. 1). Известно, что классическая схема термической деструкции поливинилового спирта в инертной среде также включает три стадии (рис. 2), и, как видно, разложение ПВС в композиции осуществляется строго в соответствии с процессом его термодеструкции. Однако температуры, характеризующие

максимальные скорости разложения отдельных стадий (T_{max} при условии $d^2m/dT^2 = 0$), отличаются от аналогичных значений для ПВС. Из графиков видно, что на третьей и четвертой стадиях разложения композиции происходит ускорение как дегидратации, так и последующего распада по сравнению с исходным ПВС. В то же время последняя стадия разложения композиции ПВС с БК смещается в область более высоких температур (449 °C, рис. 3).

Хорошо известно, что термическая деструкция ПВС начинается с реакции дегидратации, сопровождающейся образованием сопряженных полиеновых структур [1, 4, 5]. При дальнейшем развитии процесса ненасыщенные полиеновые структуры, содержащие остаточные гидроксильные группы, подвергаются реакции разрыва цепи в α-положении у третичного атома углерода, в результате чего образуются полиеновые макрорадикалы раз-

личного химического строения (300–400 °С) [5]. Термодеструкция образовавшихся макрорадикалов с концевыми гидроксильными группами приводит к выделению низкомолекулярных кислородсодержащих продуктов: ацетальдегида, ацетона, акролеина и т.д., а термодеструкция полиеновых – к цис- и транс-замещенным производным – предшественникам ароматических структур [5] (Схема 2).

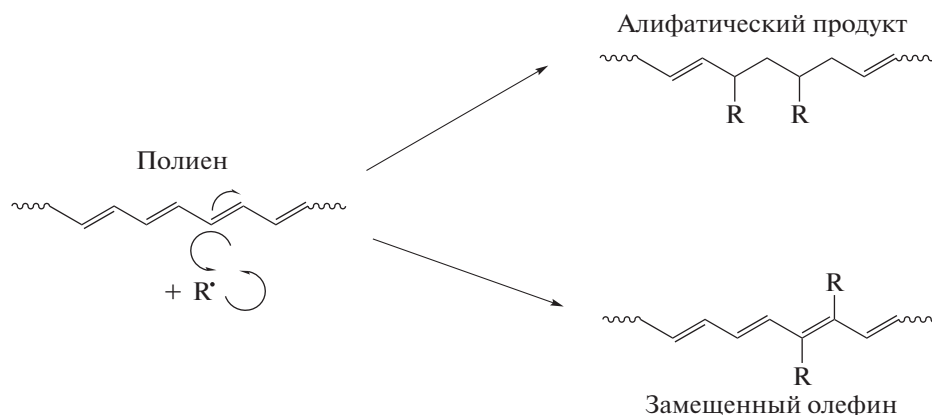
Схема 2. Первичный процесс термодеструкции ПВС



Альтернативным источником цис- и транс-замещенных полиенов служат продукты дальнейшей

дегидратации первичных полиеновых структур (400–480 °С) по Схеме 3.

Схема 3. Трансформация полиенов в реакциях передачи цепи

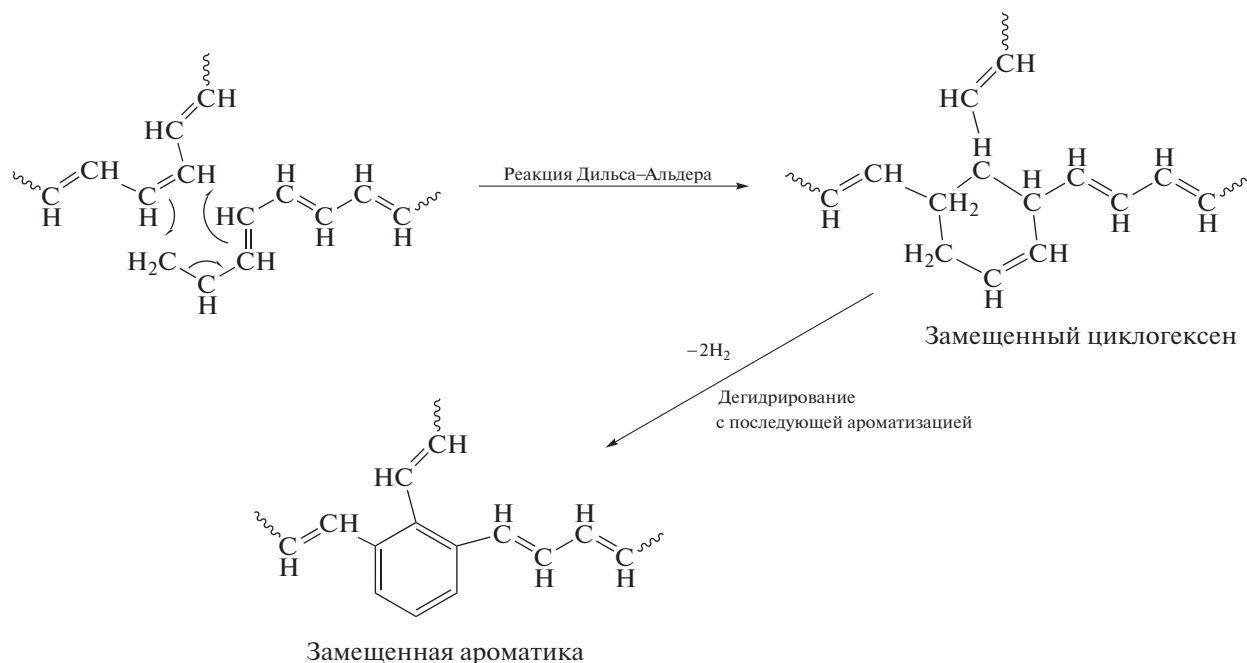


Образовавшиеся в таких условиях линейные фрагменты по механизму Дильса–Альдера (Diels–Alder) (Схема 4а) и в результате внутримолекулярной циклизации (Схема 4б) приводят к формированию полисопряженных ароматических

структур – прекурсоров термостойкого кокса. На финальной стадии термической деструкции ПВС происходит конденсация полиароматических структур с их последующей карбонизацией ($T > 430\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Схема 4. Реакции образования полисопряженных ароматических структур

а



б



Как отмечалось выше, термическая деструкция композиции ПВС/БК (1 : 1) принципиально не отличается от деструкции ПВС. Однако ускорение дегидратации ПВС в композиции с БК и термодеструкции цепных концевых гидроксилсодержащих макрорадикалов, а также торможение

процессов распада коксового остатка на последней стадии разложения указывают на различный характер кинетических процессов для ПВС и его композиций с БК. Для сравнительной характеристики термостойкости и прогнозирования поведения в широком температурном интервале в на-

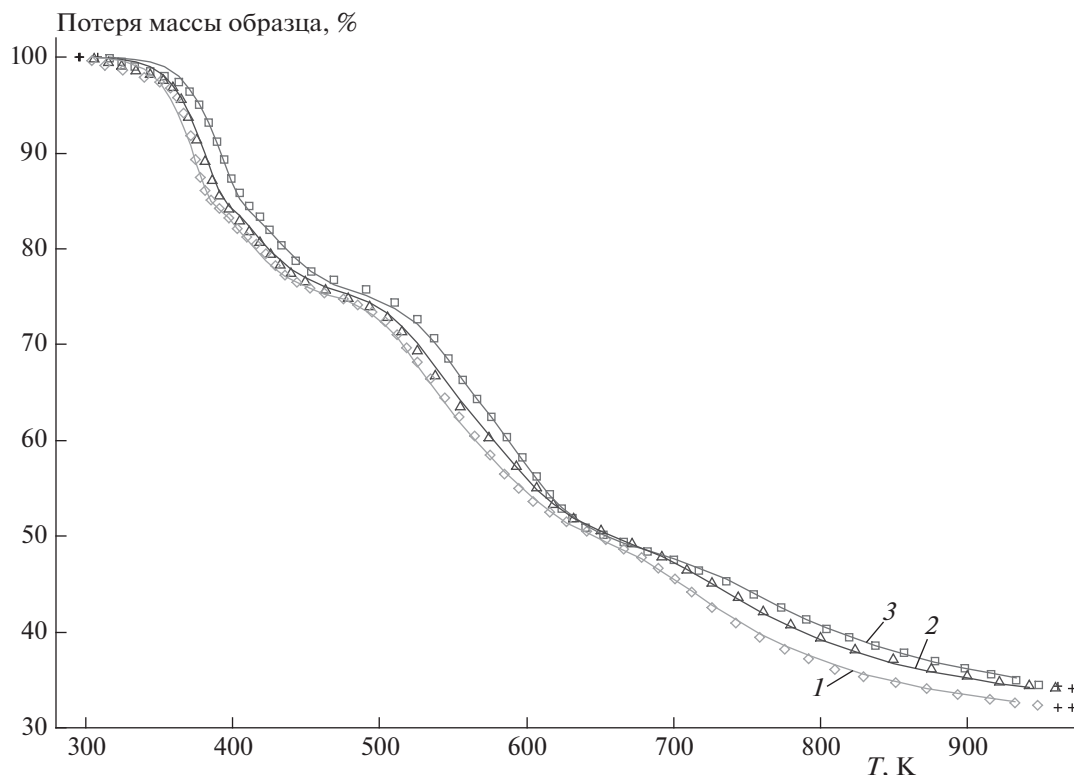


Рис. 4. Моделирование термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1) с использованием нелинейного регрессионного анализа по трем скоростям: 3 (1), 5(2) и 10 К/мин (3). Точки — экспериментальные значения ТГА, а кривые — результат нелинейного регрессионного анализа.

стоящей работе был выполнен кинетический анализ термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1) и исходного ПВС по данным ТГА при различных скоростях нагревания. Термогравиметрические исследования деструкции композиции ПВС/БК (1 : 1) проводились в динамических условиях при скоростях нагрева 3, 5 и 10 К/мин в инертной среде аргона (рис. 4).

Общепринято, что термическое разложение полимерных материалов удовлетворяет условиям основного кинетического уравнения [6]:

$$dc_f/dt = -F(t, T, c_0, c_f), \quad (1)$$

где t — время, T — температура, c_0 — концентрация реагента, c_f — концентрация конечного продукта. Уравнение $F(t, T, c_0, c_f)$ может быть представлено в виде двух отдельных функций, $k(T)$ и $f(c_0, c_f)$:

$$F(t, T, c_0, c_f) = k(T) f(c_0, c_f). \quad (2)$$

Согласно основному уравнению Аррениуса,

$$k(T) = A \exp(-E/RT), \quad (3)$$

следовательно

$$dc_f/dt = -A \exp(-E/RT) f(c_0, c_f). \quad (4)$$

Для одностадийных реакций $f(c_0, c_f)$ уменьшается до известной формы, т.е. $f(x)$, где $c_0 = 1 - x$ и

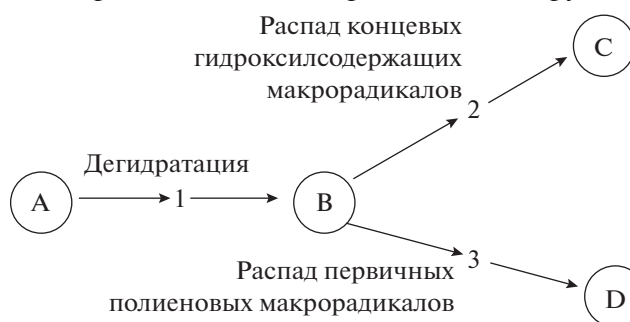
$c_f = x$ (x — степень конверсии). Полное разделение переменных в уравнении (2) является возможным только для одностадийных реакций. Таким образом, аналитическое решение дифференциального уравнения (1) может также быть получено для одностадийных реакций. Для сложных многостадийных процессов дифференциальное уравнение (1) приводит к системе дифференциальных уравнений, для которой нет простого аналитического решения. В этом случае может применяться метод нелинейной регрессии, позволяющий выполнить прямое приближение к экспериментальным данным [7]. Кинетический анализ может быть основан на моделях, содержащих многостадийные процессы, описываемые независимыми, параллельными, конкурирующими или последовательными реакциями. Каждая стадия может быть связана с одним из следующих из табл. 1 типов классических гомогенных или гетерогенных реакций, рассматриваемых в условиях моделирования термической деструкции (табл. 1) [6, 7].

Выбор кинетической модели многостадийного процесса термодеструкции ПВС был основан на данных ТГА. Исходя из этих данных, а также из характера протекающих процессов (Схемы 2, 3, 4), предпочтение было отдано моделям термодеструкции, учитывающим протекание конкурирующих и последовательных стадий.

Таблица 1. Рассматриваемые типы реакционных моделей, удовлетворяющих условиям основного кинетического уравнения $dc/dt = -A \exp(-RT)f(c_0, c_f)$

Обозначение реакции	$f(c_0, c_f)$	Реакционная модель
F ₁	c	реакция первого порядка
F ₂	c^2	реакция второго порядка
F _n	c^n	реакция n -го порядка
R ₂	$2c^{1/2}$	двумерная реакция на границе раздела фаз
R ₃	$3c^{2/3}$	трехмерная реакция на границе раздела фаз
D ₁	$0.5/(1 - c)$	одномерная диффузия
D ₂	$-1/\ln c$	двумерная диффузия
D ₃	$1.5e^{1/3}(c^{-1/3} - 1)$	трехмерная диффузия Яндера (Jander)
D ₄	$1.5/(c^{-1/3} - 1)$	трехмерная диффузия (Ginstling–Brounstein)
D _{1F}	–	одномерная диффузия (закон Фика)
D _{3F}	–	трехмерная диффузия (закон Фика)
V ₁	$c_0 c_f$	автокаталитическая реакция, описываемая уравнением Праута–Томкинса
V _{na}	$c_0^n c_f^a$	реакция автокатализа степени a с реакцией n -го порядка, описываемая уравнением Праута–Томкинса
C _{1-X}	$c(1 + K_{cat}X)$	реакция автокатализа первого порядка
C _{n-X}	$c^n(1 + K_{cat}X)$	реакция автокатализа n -го порядка
A ₂	$2c(-\ln c)^{1/2}$	двумерная нуклеация, уравнение Авраами–Ерофеева
A ₃	$3c(-\ln c)^{2/3}$	трехмерная нуклеация, уравнение Авраами–Ерофеева
A _n	$nc(-\ln c)^{(n-1)/n}$	n -мерная нуклеация, уравнение Авраами–Ерофеева

Схема 5. Формальная модель термической деструкции ПВХ



Процесс термической деструкции ПВХ в инертной среде удовлетворительно описывается трехстадийной схемой (Схема 5). Методом многовариантной нелинейной регрессии был проведен расчет эффективных кинетических параметров термодеструкции ПВХ в инертной среде и на воз-

духе. Кинетические параметры термодеструкции ПВХ представлены в табл. 2.

Выбор модели термической деструкции композиции ПВХ с БК (1 : 1) был в первую очередь основан на данных ТГА (рис. 1, 3). В связи с этим предполагалось, что суммарная модельная систе-

Таблица 2. Кинетические параметры термодеструкции ПВС

Реакционная модель	Параметр	Значение	Коэффициент корреляции
$F_n \longrightarrow F_n \begin{cases} \longrightarrow F_n \\ \longrightarrow F_n \end{cases}$	$\lg A_1, \text{c}^{-1}$	8.8	0.99898
	$E_1, \text{кДж/моль}$	136.9	
	n_1	1.43	
	$\lg A_2, \text{c}^{-1}$	12.3	
	$E_2, \text{кДж/моль}$	148.4	
	n_2	1.56	
	$\lg A_3, \text{c}^{-1}$	14.0	
	$E_3, \text{кДж/моль}$	247.3	
	n_3	0.54	

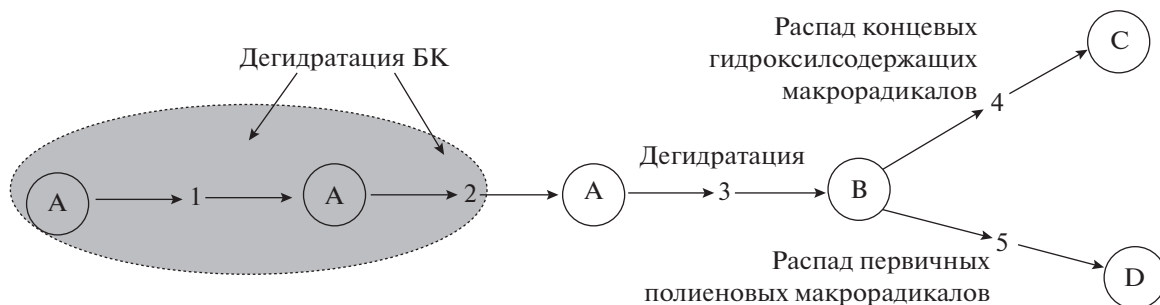
Таблица 3. Кинетические параметры термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1)

Реакционная модель	Параметр	Значение	Коэффициент корреляции
$F_n \longrightarrow F_n \longrightarrow C_n \begin{cases} \longrightarrow F_n \\ \longrightarrow F_n \end{cases}$	$\lg A_1, \text{c}^{-1}$	7.3	0.99982
	$E_1, \text{кДж/моль}$	69.7	
	n_1	0.58	
	$\lg A_2, \text{c}^{-1}$	7.6	
	$E_2, \text{кДж/моль}$	79.3	
	n_2	2.16	
	$\lg A_3, \text{c}^{-1}$	6.7	
	$E_3, \text{кДж/моль}$	148.4	
	n_3	3.02	
	$\lg A_4, \text{c}^{-1}$	9.0	
	$E_4, \text{кДж/моль}$	119.2	
	n_4	2.59	
	$\lg A_5, \text{c}^{-1}$	13.5	
	$E_5, \text{кДж/моль}$	210.7	
	n_5	2.65	

ма должна включать пять стадий, две начальные из которых описывают сложный процесс дегидратации БК. В результате этого в момент инициирования терморазложения ПВС в системе присутствует полиоксид бора, который выступает в

роли кислотного катализатора дегидратации ПВС. При расчете кинетических параметров термодеструкции композиции ПВС с БК (1 : 1) использовалась кинетическая модель, представленная *Схемой б*.

Схема 6. Модель термодеструкции композиции ПВС/БК



В этой модели учитывалось ускорение процесса карбонизации системы в “мягких” условиях нагревания за счет каталитического влияния полиоксида бора на дегидратацию ПВС (реакция автокатализа n -го порядка, C_n).

Расчет эффективных кинетических параметров термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1) в инертной среде аргона был проведен по методу многовариантной нелинейной регрессии, как и для ПВС. Результаты нелинейного регрессионного анализа с учетом набора реакционных моделей $f(c_0, c_p)$ из табл. 1 для многостадийного процесса позволили определить значения эффективных

кинетических параметров, отвечающие наилучшей аппроксимации экспериментальных значений ТГА рассчитанными значениями (рис. 4, табл. 3).

В дополнение к этому кинетические параметры термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1), рассчитанные в настоящей работе, использовали для прогнозирования поведения композиции при изотермическом нагреве в температурном диапазоне 300–400 °С (рис. 5). Из рис. 5 видно, что в изотермических условиях пиролиза этой композиции в указанном температурном диапазоне характер зависимости потери массы от времени значи-

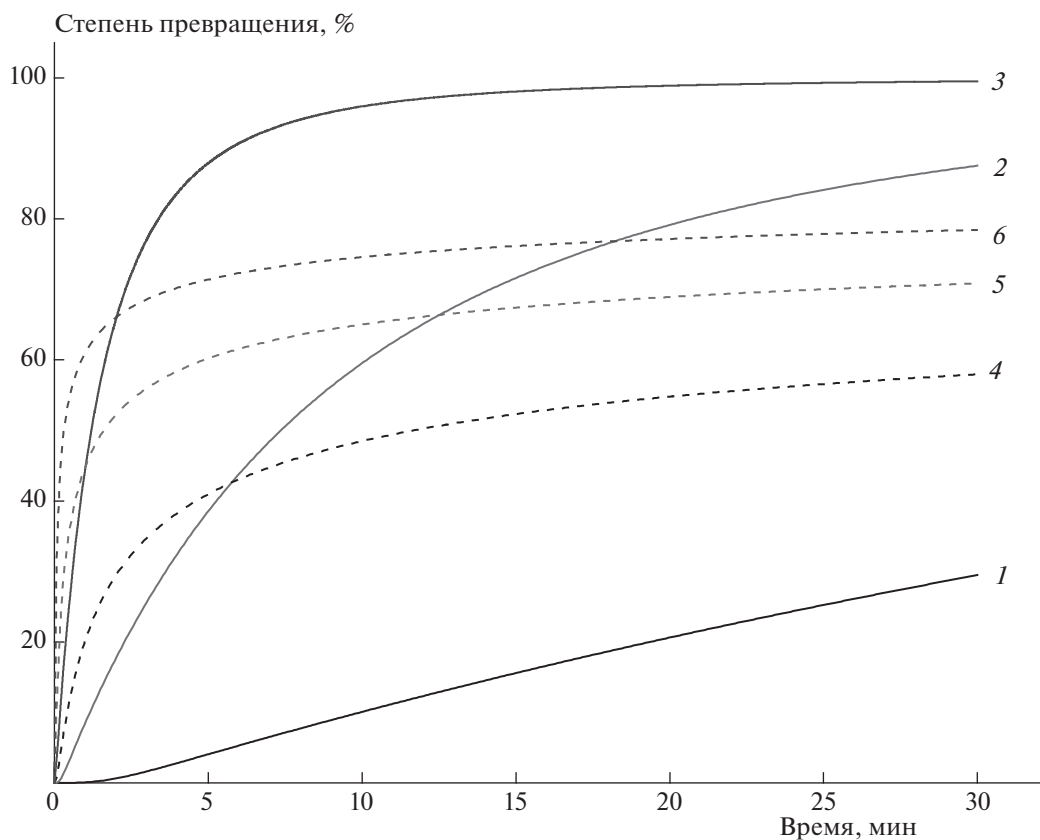


Рис. 5. Расчетные зависимости степени превращения от времени в условиях изотермической термодеструкции ПВС — кривые 1–3 и композиции ПВС/БК (1 : 1) — кривые 4–6: 1, 4 — 300 °С, 2, 5 — 350 °С, 3, 6 — 400 °С.

тельно отличается от данных для чистого ПВС. Очевидно, что в присутствии полиоксида бора ускоряется процесс дегидратации гидроксилсодержащей компоненты ПВС, что не только приводит к более раннему формированию полиеновых структур (рис. 2), но также способствует ускорению распада концевых гидроксилсодержащих фрагментов (макрорадикалов). В итоге карбонизованный остаток формируется на ранних стадиях термодеструкции композиции ПВС/БК (1 : 1) и представляет собой более термостойкую систему, чем в случае ПВС (рис. 2). Это подтверждается результатами ТГА, из которых следует, что ПВС в условиях динамического нагрева в инертной среде до 500 °С разлагается практически без остатка, тогда как при термодеструкции композиции ПВС с БК (1 : 1) в аналогичных условиях коксовый остаток составляет примерно 10 мас.% (рис. 1, 2).

Вне всякого сомнения, модельный кинетический анализ термодеструкции системы ПВС–БК является существенным инструментом для изучения механизма термодеструкции и прогнозирования поведения системы в различных температурных условиях. Однако формальный кинетический подход к механизму без подробного изучения химического состава продуктов деструкции не позволяет перейти к глубокому пониманию существа происходящих при термодеструкции процессов. В последующей работе с помощью метода пиролитической хромато-масс-спектрометрии, позволяющего проводить количественный анализ летучих продуктов пиролиза, предполагается детально рассмотреть влияние БК на механизм термодеструкции ПВС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведено кинетическое моделирование термодеструкции композиции борной кислоты с поливиниловым спиртом, учитывающее каталитический характер процесса дегидратации и ускоренную карбонизацию. Установлены характерные особенности протекающих процессов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по темам 0082-2014-0009 № АААА-А17-117040610309-0 и № 0120125305.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Рахимкулов А.Д., Ковверзанова Е.В., Глушенко П.Б., Шеголихин А.Н., Шилкина Н.Г., Берлин Ал.Ал. // ДАН. 2004. Т. 398. № 1. С. 231.
2. Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Зархина Т.С., Рахимкулов А.Д., Шилкина Н.Г., Муравлев Ю.Б., Берлин Ал.Ал. // Там же. 2005. Т. 403. № 6. С. 1.
3. *Opfermann J.* // *Rechentechnik/Datenverarbeitung.* 1985. В. 22. № 1. S. 26.
4. *Polyvinyl Alcohol. Properties and Applications* / Ed. Finch C.A. London: John Wiley, 1973.
5. *Gilman J.W., Vander Hart D.L., Kashiwagi T.* // *Proc. ACS Sympos. Ser. 599: Fire and Polymers II.* 1995. P. 161.
6. *Opfermann J.* // *J. Thermal Anal. Cal.* 2000. V. 6. № 3. P. 641.
7. *Opfermann J., Kaisersberger E.* // *Thermochim. Acta.* 1992. V. 11. № 1. P. 167.