

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА В КОМПОЗИЦИЯХ С ПОЛИОКСИДОМ БОРА. Ч. 2. АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

© 2019 г. Е. В. Коверзанова^{1*}, С. В. Усачев¹, С. М. Ломакин²,
Н. Г. Шилкина¹, А. Ю. Шаулов¹, Ал. Ал. Берлин¹

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: koverlena@list.ru

Поступила в редакцию 28.11.2018;

после доработки 28.11.2018;

принята в печать 20.12.2018

В работе изучено влияние борной кислоты (БК) на термическую деструкцию поливинилового спирта (ПВС). Выбор температур пиролиза был осуществлен на основе результатов термогравиметрического анализа. Определен состав основных продуктов пиролиза. Предложены механизмы термической деструкции для ПВС и его композиции с БК. Даны объяснения наблюдаемым явлениям, связанным с влиянием наполнителя на изменение состава продуктов пиролиза ПВС.

Ключевые слова: термическая деструкция, пиролиз, полиоксид бора, хромато-масс-спектрометрия, поливиниловый спирт.

DOI: 10.1134/S0207401X19050066

ВВЕДЕНИЕ

Смесевые композиции полимеров представляют собой особый вид гибридных составов, объединяющих в себе свойства входящих в них компонентов. Так, АБС-пластики, представляющие собой термопластичный аморфный сополимер акрилонитрила, бутадиена и стирола (АБС), являются широко востребованными, что связано с широким диапазоном приобретенных свойств — ударная прочность, устойчивость к перепадам температуры. В свою очередь, чистые полиакрилонитрил и полистирол (ПС) хрупкие, малоустойчивы к истиранию, и это делает их малопригодными для широкого применения в производстве изделий, получаемых литьевой экструзией. Этот пример показывает, как сочетание различных мономерных звеньев позволяет получать полимеры с высокими потребительскими свойствами. Другим вариантом придания полимерам новых полезных свойств является добавление в их состав других полимеров с получением смесевых композиций. Подбор таких смесей — кропотливая задача, поскольку образующиеся смеси могут обладать совершенно уникальными свойствами. Наибольший эффект ожидается при смешении термопластов и эластомеров. Такие смесевые композиции приобретают жесткость термопласта и эластичность эла-

стомера, а их процентное сочетание позволяет создавать материалы с заданными свойствами.

Одно из фундаментальных направлений изучения полимеров и полимерных смесей — исследование их температурной устойчивости, особенно при повышенных температурах, когда начинается термическая деструкция с образованием различных продуктов. Следует отметить, что в ходе термического распада образующиеся компоненты не всегда покидают зону пиролиза. В определенных условиях они участвуют в реакциях рекомбинации, когда происходит либо ретро-гомолитический распад, либо взаимодействие двух радикалов с образованием соединения, отличающегося по структуре от исходного полимера. В работе [1] нами были проведены исследования термодеструкции смесевой композиции ПС и полидиметилсилоксана (ПДМС) в соотношении 80 : 20 соответственно. Было обнаружено, что происходят стабилизация ПС и дестабилизации ПДМС, а образующиеся два основных продукта являются результатом кросс-полимерной рекомбинации. При этом термическая устойчивость смеси, по данным ТГА, увеличивается на 30 градусов.

Еще одним классом обсуждаемых композиций могут быть *гибридные смеси* органических и неорганических полимеров (НП). Наибольший интерес представляют НП, обладающие температурами

размягчения, близкими к аналогичным характеристикам большинства органических полимеров: например, рассмотренной выше смеси ПС/ПДМС. Другими перспективными неорганическими соединениями являются структуры, обладающие полиоксидным строением. К таким образованиям можно отнести продукты, образующиеся при термоллизе борной кислоты (БК). К тому же как борная кислота, так и ее продукты хорошо совместимы с полиолами, к которым относится и поливиниловый спирт. Введение БК в матрицу поливинилового спирта позволит получать гибридные материалы, которые, помимо родительских признаков образующих их соединений, проявляли бы комплекс полезных свойств.

В предыдущем сообщении было показано [2], что при термической деструкции композиции борная кислота–поливиниловый спирт (ПВС) наблюдалось значительное влияние производных БК (полиоксидные соединения бора) на скорость термической деструкции органического полимера, а также изменение характера сопутствующих реакций, сопровождающихся возрастанием скорости ароматизации и карбонизации. В настоящей работе приводятся результаты исследования продуктов высокотемпературного пиролиза смесевых композиций БК/ПВС, а также возможные механизмы термической деструкции ПВС и его композиции с борной кислотой, позволяющие детально оценить процесс высокотемпературных превращений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования и материалы

Объектами исследования служили порошкообразные смеси БК/ПВС 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

Пиролиз образцов проводили в трубчатой проточной пиролитической ячейке при температурах 300 и 500 °С в потоке азота с расходом ~40 мл/мин. Летучие продукты деструкции улавливали в хлороформе, охлажденном до 5 °С (тающий лед). Для идентификации низкокипящих альдегидов использовали 2,4-динитрофенилгидразин.

Хромато-масс-спектрометрический анализ осуществляли с помощью газового хроматографа (ГХ) Varian 3300 и масс-спектрометрического (МС) детектора Finnigan MAT ITD 800. Разделение продуктов в хроматографе проводили на кварцевой капиллярной колонке длиной 30 м и внутренним диаметром 0.32 мм с неподвижной фазой

DB-5 (фенилметилсилоксан); толщина пленки составляла 0.25 мкм. Температура колонки повышалась с 50 до 270 °С со скоростью 10 °С/мин, температура инжектора составляла 200 °С. В качестве газа-носителя использовали гелий при давлении на входе 0.1 МПа. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ, скорость сканирования — 1 масс-спектр/с, диапазон сканирования — 40–650 а.е.м. Идентификацию и обработку данных проводили с помощью библиотеки масс-спектров WILEY275. Для сравнительной оценки количественного содержания отдельных компонентов использовался метод нормализации. Содержание каждого компонента в пробе рассчитывали по упрощенной формуле:

$$X_i = \frac{S_i}{\sum S_i} \cdot 100, \quad (1)$$

где X_i — содержание i -того компонента в пробе в %, S_i — площадь пика i -того компонента, $\sum S_i$ — сумма площадей всех пиков на хроматограмме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе проведен хромато-масс-спектрометрический анализ продуктов пиролиза ПВС и его композиции с БК в атмосфере азота при температурах 300 и 500 °С. Выбор температурных условий отражал специфику основных процессов, происходящих при термодеструкции ПВС и его композиции [2].

Термическая деструкция полимеров подразумевает образование целого ряда продуктов, образующихся в ходе этого процесса. Формально эти продукты можно поделить на два вида — нелетучие (твердые или жидкие), остающиеся в зоне пиролиза, и летучие (газообразные), покидающие зону пиролиза. В работах, посвященных термическому разложению ПВС [3, 4], отмечается, что в качестве основных характерных продуктов пиролиза выступают полиеновые структуры, являясь основой твердой фазы. Их образование связано с элиминированием воды, что и приводит к формированию сопряженных углеродных связей на углеводородном скелете ПВС. Эти процессы исследовались с использованием термогравиметрического анализа, ИК-фурье-спектроскопии твердого остатка и газообразных продуктов [5]. Состав последних был идентифицирован в основном как насыщенные и ненасыщенные альдегиды и кетоны.

В своих экспериментах мы показали, что состав продуктов значительно шире. Среди основных идентифицированных продуктов пиролиза можно выделить следующие: ацетальдегид и другие алифатические альдегиды, метилциклогексен, стирол, бензальдегид, алкилбензолы, 2-фенилоксиран, нафталин. Это может указывать на то, что деструк-

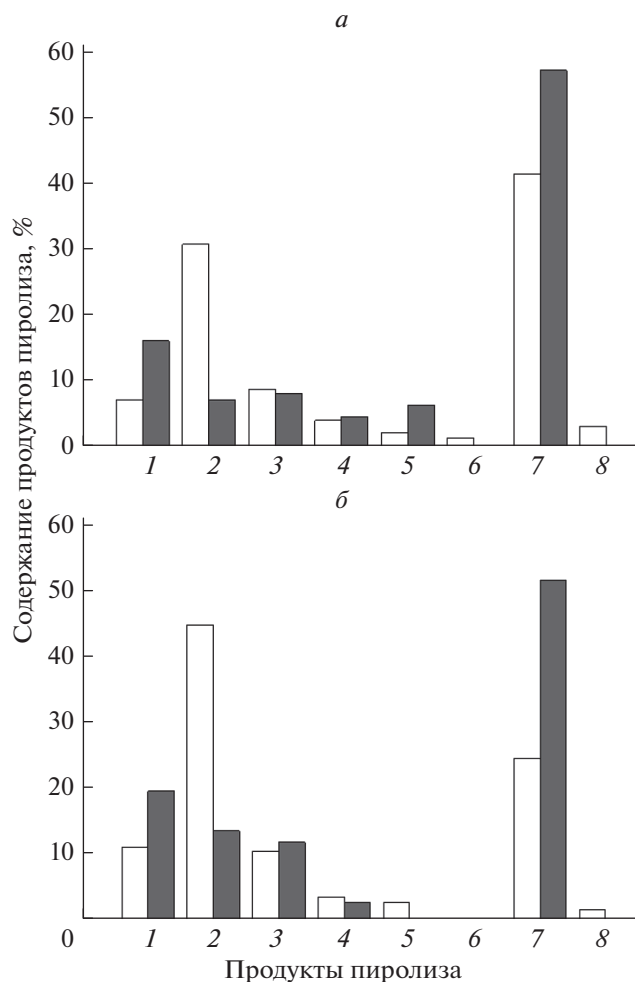


Рис. 1. Состав продуктов термодеструкции ПВХ (светлые фигуры) и его композиции с БК (темные) в атмосфере азота при 300 (а) и 500°C (б): 1 – стирол, 2 – метилциклогексен, 3 – бензальдегид, 4 – алкилбензолы, 5 – 2-фенилоксиран, 6 – нафталин, 7 – ацетальдегид, 8 – алифатические альдегиды.

ция ПВХ разнообразна и не ограничивается предложенными направлениями.

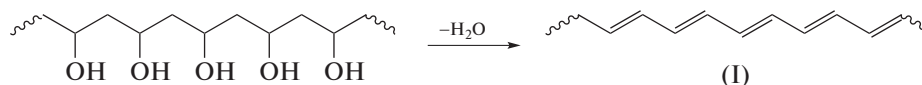
На рис. 1 представлены диаграммы, отражающие соотношение перечисленных продуктов пи-

ролиза ПВХ и смеси БК/ПВХ при 300 и 500°C соответственно. Процентное содержание каждого продукта, рассчитанное по формуле (1), приведено в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что основными газообразными продуктами термораспада чистого ПВХ при температуре пиролиза 300°C являются метилциклогексен и ацетальдегид. В присутствии БК наблюдается качественное и количественное изменения состава компонентов пиролитических газов. Содержание метилциклогексена уменьшается, и одновременно с этим увеличивается количество стирола и ацетальдегида. Содержание других детектируемых продуктов практически не изменяется. Такая же ситуация наблюдается и при температуре пиролиза 500°C. Это может указывать на то, что БК влияет не на весь механизм термического распада ПВХ, а только на отдельные его направления.

Не вызывает сомнения тот факт, что механизм реакций, проходящих при термическом распаде, достаточно сложен. Однако, исходя из состава детектируемых продуктов, можно сделать предположение о некоторых закономерностях, которым подчиняется этот процесс. Из полученных данных видно, что при распаде чистого ПВХ при обеих температурах наблюдается закономерность образования основных продуктов пиролиза (табл. 1). Это может указывать на некоторую согласованность процессов, происходящих при термодеструкции ПВХ. Так, можно предполагать, что параллельно начинает проходить сразу несколько реакций, среди которых – образование полиеновых структур, их циклизация, распад σ -связей (C–C, C–O, C–H), миграция связей, находящихся в sp^2 -гибридном состоянии, и создание благоприятных условий для реакций сочетания, например диенового синтеза по механизму Дильса–Альдера (Diels–Alder). Некоторые из этих реакций приведены на схемах. На *Схеме 1* отражен доминирующий процесс, отвечающий за образование полиеновых структур (I). Впоследствии эти полиены или участки цепи ПВХ, их содержащие, являются прекурсорами для образования ароматических цепей и кокса [5].

Схема 1. Образование полиеновых структур



Элиминирование воды с образованием двойных связей носит случайный характер и может происходить на любом участке молекулы при наступлении подходящих условий. На это указывает разнообразие детектируемых соединений. На *Схеме 2* рассмот-

рено образование ацетальдегида. В работе [6] отмечается, что в случае образования изолированной двойной связи происходит ослабление взаимодействия между атомами C–C и C–H в α -метиленовой группе, что связано с выигрышем в энергии сопря-

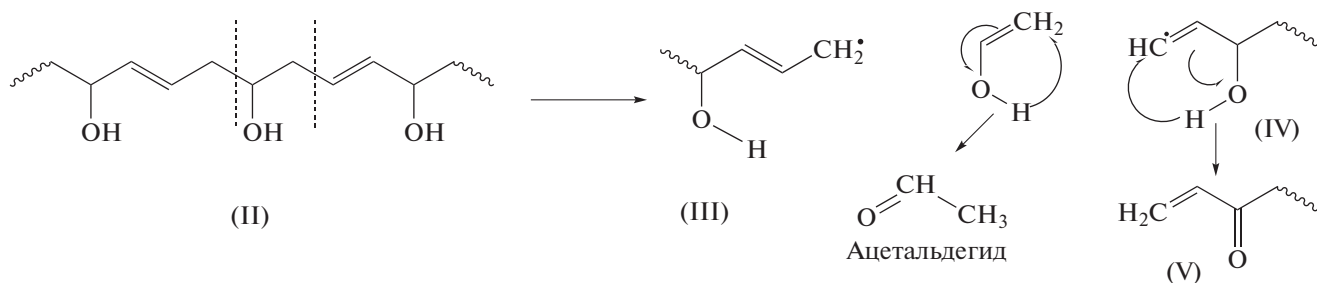
Таблица 1. Состав и содержание продуктов термодеструкции ПВХ и его композиции с БК

№ п/п	Соединение	Содержание продуктов пиролиза в % от суммарной площади пиков			
		300 °С		500 °С	
		ПВС	ПВС/БК	ПВС	ПВС/БК
1	Стирол	7.4	16.2	11.3	19.7
2	Метилциклогексен	30.7	7.3	45.0	13.7
3	Бензальдегид	9.0	8.3	10.6	12.0
4	Алкилбензолы	4.3	4.8	3.7	2.8
5	2-Фенилоксиран	2.4	6.6	2.9	—
6	Нафталин	1.6	—	—	—
7	Ацетальдегид	41.2	56.9	24.7	51.7
8	Алифатические альдегиды	3.4	—	1.8	—

жения при образовании аллильного радикала при разрыве связей С—С или С—Н (Схема 2). В случае образования двух двойных связей вблизи группы

С—ОН происходит разрыв связей С—С, в результате чего образуется виниловый спирт, мгновенно изомеризующийся в молекулу ацетальдегида.

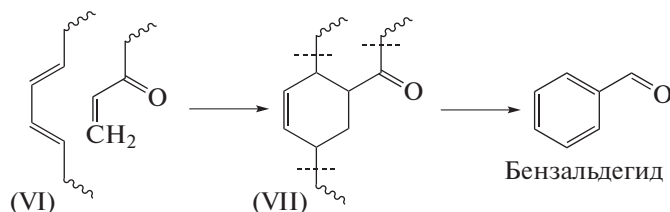
Схема 2. Образование ацетальдегида



В ходе распада (II) помимо ацетальдегида образуется аллильный радикал (III) и неустойчивый винильный радикал (IV), который мгновенно преобразуется в ненасыщенный кетон (V). Предполагаемый путь изомеризации может облегчаться *цис*-состоянием фрагмента (IV). Аллильный радикал (III), изначально находясь в *транс*-положении и будучи более устойчивым, чем (IV), ме-

нее склонен к подобным превращениям. Скорее всего, стоит ожидать, что он стабилизируется за счет присоединения к полиеновым структурам или рекомбинирует с другим радикалом. Ненасыщенный кетон (V) является активным диенофилом и может вступить в реакцию Дильса—Альдера с подходящим диеном (VI) (Схема 3).

Схема 3. Реакция Дильса—Альдера и образование бензальдегида



После образования структуры (VII) она может превратиться в бензальдегид по пути, аналогичному Схеме 2, поскольку также содержит аллильный фрагмент. Однако по данным ГХ—МС бен-

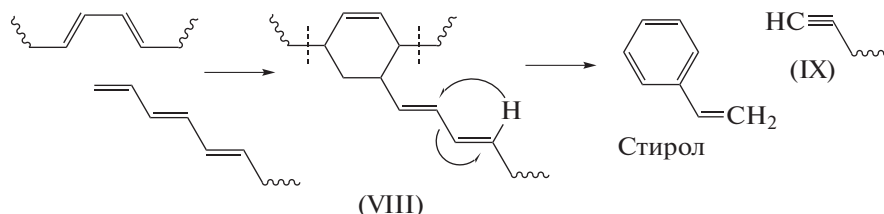
зальдегид детектировался в небольших количествах. Это можно объяснить как небольшой вероятностью реализации предложенного направления, так и высокой реакционной способностью

ненасыщенного кетона (V), реакционная способность двойной связи которого очень высока.

Теоретически в ходе пиролиза полиола, каким является ПВС, сложно ожидать соединений, не содержащих атомов кислорода. Однако в ходе анализа были обнаружены такие углеводороды,

как метилциклогексен и стирол. Образование этих соединений можно объяснить реакцией диенового синтеза. Особенно хорошо это направление объясняет образование сшитого коксового остатка. Наиболее вероятным является механизм, отраженный на *Схеме 4*.

Схема 4. Реакция диенового синтеза полиенов и образование стирола



Одновременно с этим коксовый остаток уже не содержит атомов кислорода. Его основу составляют остатки сопряженных углеводородных фрагментов. При этом высокотемпературные реакции продолжают, а их характерной особенностью является гомолитический распад углеродных связей. При этом наиболее вероятное направление таких реакций — дегидрирование с образованием ароматических соединений. Этот путь отражен на *Схеме 4*, когда происходит разрыв связей С—С, находящихся в α -положении к аллильному фрагменту, принадлежащему циклу (VIII); при этом шестичленный цикл перестает составлять единое целое с коксовым остатком. По всей видимости, реакции образования метилциклогексена и стирола являются конкурирующими направлениями. Можно предполагать, что метилциклогексен образуется на ранних этапах формирования кокса, а образование стирола происходит на завершающих этапах пиролиза. Это предположение подтверждается при проведении пиролиза смеси ПВС/БК (300 °С). В этом случае содержание стирола в пиролизных газах увеличивается, а количество метилциклогексена уменьшается. Борная кислота, как и другие кислоты Льюиса, катализирует образование ненасыщенных связей, особенно ароматических, и, как следствие, приводит к ускорению образования коксового остатка. А как было сказано выше, по нашему предположению, именно коксовый остаток является источником ненасыщенных и ароматических углеводородов в процессе пиролиза ПВС. Еще одна особенность поведения ненасыщенных двойных связей в присутствии кислоты — это способность миграции двойной связи вдоль остова молекулы таким образом, что в ходе этого происходит ее раскрытие. При этом атом водорода переходит к атому углерода, ранее участвовавшему в образовании этой связи. Можно полагать, что такое поведение кратных связей приводит к ускорению формирования коксового остатка. Такая же

разница наблюдается и при проведении пиролиза ПВС и смеси ПВС/БК при 500 °С. Это может указывать на справедливость высказанного предположения и схожесть происходящих процессов, влияющих на механизм образования коксового остатка и образование углеводородов.

В заключение следует отметить большую разницу в концентрации ацетальдегида при пиролизе ПВС в присутствии борной кислоты по сравнению с пиролизом чистого ПВС (рис. 1). Увеличение образования ацетальдегида происходит при обеих температурах. Это явление можно объяснить тем, что борная кислота, хоть и является “слабой” кислотой, способна образовывать сложные эфиры со спиртами. В условиях, когда в реакционной среде присутствует водоотнимающий реагент, происходит замещение по всем трем группам БК. Однако образование сложного эфира с участием первой кислотной группы происходит легко, и при этом выделяется молекула воды. В случае с ПВС стоит ожидать такого же результата. Этому может способствовать повышение температуры пиролиза. Также известно, что рост температуры до 180 °С и выше приводит к деструкции таких сложных эфиров, что вызывает элиминирование кислотной группы и образование двойной связи С=С (синтез алкенов). Особенно легко такие реакции проходят у вторичных и третичных атомов углерода. Поэтому стоит ожидать увеличенного образования двойных связей на углеводородном скелете ПВС. После образования достаточного количества двойных связей начинает реализовываться *Схема 2*. Одновременно с этим начинает ускоряться реакция образования коксового остатка. Это направление способствует реализации направления образования стирола (*Схема 4*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом хромато-масс-спектрометрии исследованы продукты высокотемпературного пироли-

за ПВС и его композиции с борной кислотой. Установлены характерные особенности протекающих процессов, заключающихся в том, что борная кислота обладает каталитическими способностями, выражающимися в ускорении дегидратации поливинилового спирта и коксоборазования. Установлено, что ускорение дегидратации изменяет соотношение основных компонентов пиролизных газов, при этом образование углеводородов происходит в объеме коксового остатка.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России по темам 0082-2014-0009 № АААА-А17-117040610309-0, 0082-2014-0011, № АААА-А17-117111600093-8 и № 0120125305.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lomakin S.M., Koverzanova E.V., Usachev S.V., Shilkin N.G., Zaikov G.E.* // J. Appl. Polym. Sci. 2002 .V. 86. P. 3300.
2. *Шаулов А.Ю., Ломакин С.М., Зархина Т.С. и др.* // ДАН. 2005. Т. 403. № 6. С. 1.
3. Polyvinyl Alcohol. Properties and Applications / Ed. Finch C.A. London. John Wiley, 1973.
4. *Gilman J.W., Vander Hart D.L., Kashiwagi T.* // Proc. ACS Sympos. Ser. 599: Fire and Polymers II. 1995. P. 161.
5. *Yang H., Xu S., Jiang L., Dan Y.* // J. Macromol. Sci., Part B: Physics. 2012. V. 51. № 3. P. 464; doi: 10.1080/00222348.2011.597687
6. *Ушаков С.Н.* Поливиниловый спирт и его производные. Т. 1. М.—Л.: АН СССР, 1960.