

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ И СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ ПИРОЛИЗА ПОЛИЭТИЛЕНА

© 2019 г. П. Н. Бревнов^{1*}, Л. А. Новокшенова¹, В. Г. Крашенинников¹, М. В. Гудков¹,
Е. В. Коверзанова¹, С. В. Усачев¹, Н. Г. Шилкина¹, С. М. Ломакин²

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: pbrevnov@rambler.ru

Поступила в редакцию 22.03.2019;

после доработки 10.04.2019;

принята в печать 22.04.2019

В работе исследовано влияние наноразмерных наполнителей разного типа на механизм термодеструкции полиэтилена. Состав продуктов пиролиза композиционных материалов был определен методом хромато-масс-спектрометрии. Установлено, что введение в полиэтилен углеродных нанонаполнителей (углеродные нанотрубки, нанопластины графита, восстановленный оксид графита) приводит к повышению в продуктах пиролиза фракции тяжелых углеводородов. Различное влияние углеродных наполнителей на процесс пиролиза объяснено с точки зрения различия в дефектности поверхности наполнителей и их специфическим влиянием на сегментарную подвижность макрорадикалов полиэтилена в рамках предложенной ранее теории. Использование в качестве наполнителя слоистого силиката монтмориллонита приводит к качественному изменению состава продуктов пиролиза, что обусловлено наличием каталитических кислотных центров и ионным характером механизма термодеструкции полиэтилена.

Ключевые слова: пиролиз, термодеструкция, хромато-масс-спектрометрия, нанокompозиты, полиэтилен, монтмориллонит, углеродные нанотрубки, нанопластины графита, оксид графита.

DOI: 10.1134/S0207401X19090024

ВВЕДЕНИЕ

В современных исследованиях по изучению свойств полимерных материалов существует ряд актуальных задач, связанных с изучением закономерностей пиролиза, таких как создание труднотопящихся полимерных материалов, целенаправленная утилизация полимерных отходов путем пиролиза с целью получения различного энергетического сырья и др. В рамках решения этих задач проводятся работы по изучению термических и горючих характеристик полимерных материалов, а также исследования качественного и количественного состава продуктов пиролиза полимеров.

Значительная доля используемых полимерных материалов представляет собой композиты, содержащие наполнители различной природы, которые могут оказывать значительное влияние на процессы термической деструкции и горения полимеров. Активно развивающимся направлением в настоящее время является разработка нанокompозиционных полимерных материалов различного назначения. Применение наноразмерных наполнителей (далее — нанонаполнителей) дает воз-

можность значительно модифицировать свойства полимерных материалов [1, 2]. Большой интерес вызывает применение нанодисперсных наполнителей, таких как слоистые силикаты и различные углеродные нанонаполнители, в качестве антипиренов и соединений, повышающих термическую стабильность полимеров [3, 4]. Важной характерной особенностью нанокompозиционных материалов является малая концентрация (не более 5–7 мас.%) нанодисперсных наполнителей, приводящая к качественному росту уровня термических характеристик [5, 6]. В ряде работ указывалось на снижение горючести полимерных нанокompозитов, обусловленное образованием защитного слоя на поверхности горящего материала [7–11]. С другой стороны, в исследованиях незначительное внимание уделялось изучению состава летучих продуктов пиролиза полимерных композитов, который характеризует влияние нанонаполнителей на механизм термических превращений в полимерных матрицах. В процессе пиролиза полимерных композиций различные наполнители, в зависимости от химического

строения, могут оказывать каталитическое действие на процесс термодеструкции полимеров или быть химически инертными. В то же время даже химически инертные наполнители могут оказывать существенное влияние на протекание пиролитических процессов за счет физической адсорбции полимерных макрорадикалов на поверхности частиц наполнителей [11].

Настоящая работа посвящена анализу влияния различных нанонаполнителей на механизм термодеструкции полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

В качестве наполнителей применяли следующие материалы: нанопластины графита (НПГ) с удельной поверхностью $25.6 \text{ м}^2/\text{г}$, толщиной 20 нм и продольными размерами $1\text{--}10 \text{ мкм}$, полученные путем термического расширения интеркалированного графита и последующего размола ультразвуком [12]; восстановленный оксид графита (ВОГ) с $S_{\text{уд}} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный путем термического восстановления оксида графита [13]; многослойные углеродные нанотрубки (Shenzhen Nanotechnologies Co. Ltd, Китай) двух типов: МУНТ 1 с размерами $d < 10 \text{ нм}$, $L = 5\text{--}15 \text{ мкм}$ и $S_{\text{уд}} = 290 \text{ м}^2/\text{г}$ и МУНТ 3 с размерами $d < 40 \text{ нм}$, $L = 5\text{--}15 \text{ мкм}$ и $S_{\text{уд}} = 57 \text{ м}^2/\text{г}$; монтмориллонит марки $\text{Na}^+\text{-Cloisite (CNa)}$ производства фирмы “Southern Clay Products” (США) с $S_{\text{уд}} = 26 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером частиц в 8 мкм ; органомодифицированный монтмориллонит Cloisite 20A (C20A) производство фирмы “Southern Clay Products” (США) со средним размером исходных частиц в 8 мкм , $S_{\text{уд}} = 9.5 \text{ м}^2/\text{г}$.

Композиты на основе полиэтилена (ПЭ) синтезировали методом полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*). Синтез композиционных материалов на основе ПЭ и углеродных наполнителей осуществляли путем закрепления катализатора (тетрахлорида ванадия) на поверхности частиц наполнителя и последующей полимеризации этилена. Методика синтеза композитов на основе ПЭ и углеродных наполнителей описана в работе [12].

Методика синтеза композитов на основе монтмориллонита описана в работе [14]. В случае использования органомодифицированного монтмориллонита C20A в процессе синтеза композитов достигается расслоение (эксфолиация) исходных частиц на отдельные слои толщиной около 1 нм , при использовании монтмориллонита марки CNa эксфолиации исходных частиц на нанослой не происходит [14].

Пиролиз композитов

Пиролиз образцов композитов ($6\text{--}10 \text{ мг}$) осуществляли в горизонтальном трубчатом реакторе (диаметр — 3 мм , длина — 50 мм) в токе аргона (15 мл/мин) при температуре $(500 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 15 мин . Продукты пиролиза конденсировали в 1 мл гексана, охлажденного до 4°C .

Хромато-масс-спектрометрический анализ

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на комплексе приборов, включающих газовый хроматограф Trace-1310, масс-спектрометрический детектор ISQ (Thermo Fisher Scientific Inc.) и систему обработки данных на базе персонального компьютера. Разделение проводили на кварцевой капиллярной колонке TR-5MS длиной 15 м и внутренним диаметром 0.32 мм . Температуру колонки повышали от 40 до 290°C со скоростью 15°C/мин , температура инжектора составляла 250°C . В качестве газа-носителя применяли гелий; использовался режим с делением потока при соотношении $1 : 40$. Масс-спектры регистрировали при ионизации электронным ударом с энергией 70 эВ в диапазоне сканирования $30\text{--}450 \text{ а.е.м.}$

Масс-спектры продуктов деструкции были идентифицированы соотношением результатов с библиотекой масс-спектров NIST 2011 и литературными данными [15–18]. Для каждого идентифицированного соединения была определена относительная площадь пика (ОПП_i) в соответствии с уравнением

$$\text{ОПП}_i = \frac{\text{ПП}_i}{\sum \text{ПП}_i} \cdot 100\%,$$

где ПП_i — площадь i -го пика индивидуального продукта, $\sum \text{ПП}_i$ — сумма площадей пиков всех продуктов.

Относительная площадь пиков фракции f углеводородов (ОПП_f) является суммой ОПП_i соответствующей фракции.

Анализ методов дифференциальной сканирующей колориметрии

Анализ композитов осуществляли методом ДСК на приборе Netzsch DSC 204 F1. Образцы нагревали до 190°C и охлаждали до 20°C со скоростью 10°C/мин в токе аргона.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроматограммы продуктов пиролиза ПЭ и его композиций с различными наполнителями представлены на рис. 1. Результаты показывают, что наноразмерные наполнители оказывают значительное влияние на состав продуктов пиролиза ПЭ. На рис. 2 представлены зависимости относи-

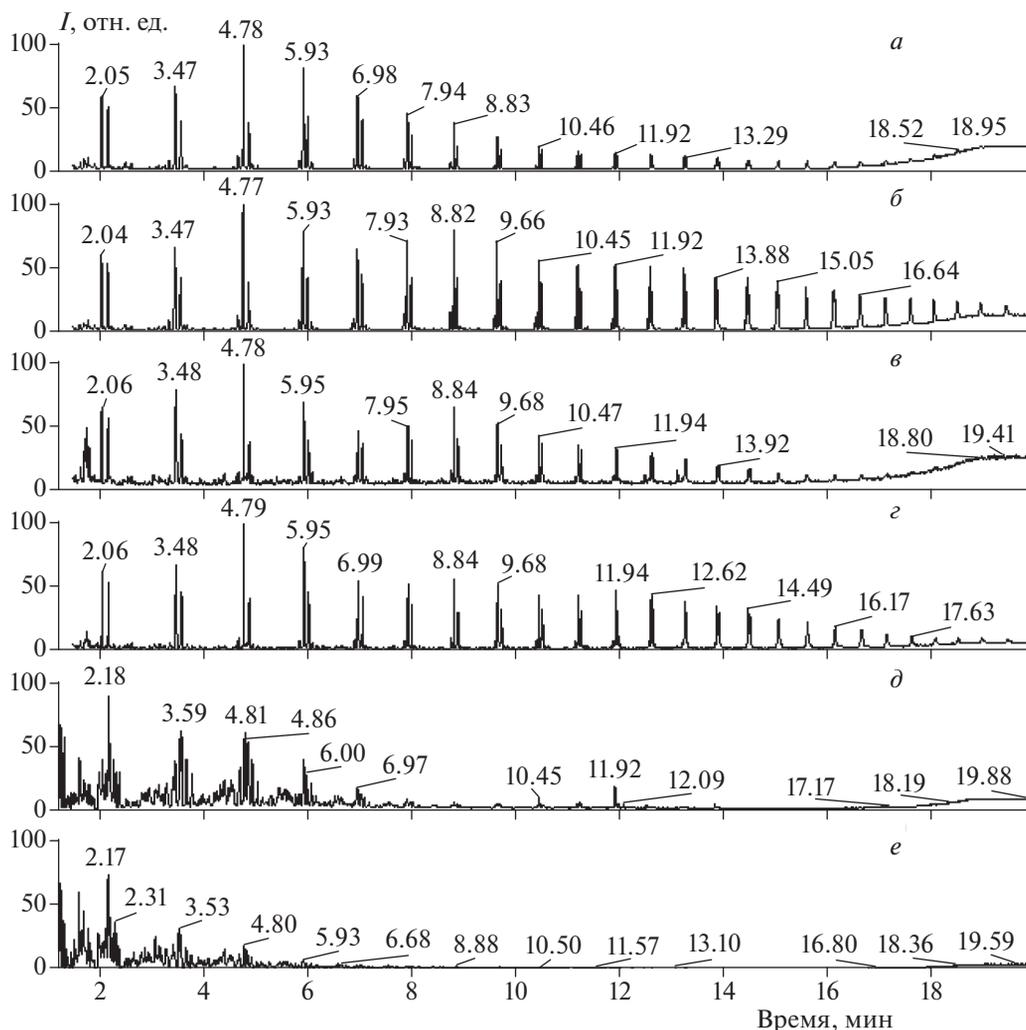


Рис. 1. Хроматограммы гексановых растворов продуктов пиролиза ПЭ (а) и его композиций: б – 14 мас.% НПГ, в – 20 мас.% БОГ, г – 20 мас.% МУНТ 1, д – 15.5 мас.% С20А, е – 31 мас.% СNa.

тельного содержания в продуктах пиролиза углеводородных фракций С8–С17 и С18–С35 от содержания наполнителей в композициях с ПЭ. Содержание терминальных и нетерминальных алкенов, терминальных и нетерминальных диенов, алканов, изоалканов и алкилбензолов в продуктах пиролиза представлено в табл. 1. Приведенные на рис. 1 и в табл. 1 данные позволяют оценить влияние наполнителей разного типа на механизм термодеструкции ПЭ.

Введение в ПЭ углеродных нанонаполнителей приводит к повышению в продуктах пиролиза содержания фракции тяжелых углеводородов, в то время как введение слоистого силиката монтмориллонита приводит к повышению содержания фракции легких углеводородов. Изменение состава продуктов пиролиза можно объяснить с точки зрения влияния наполнителей на скорость элементарных стадий процесса термодеструкции

ПЭ. Термодеструкция полиэтилена протекает по радикально-цепному механизму, причем вклад реакции деполимеризации является незначительным и состав продуктов пиролиза главным образом определяется реакциями внутри- и межмолекулярной передачи цепи [18–21].

В работе [11] мы предложили объяснение влияния НПГ на состав продуктов пиролиза ПЭ, согласно которому НПГ способствуют снижению вклада внутримолекулярной передачи цепи в процесс термодеструкции, что приводит к усреднению количественного состава углеводородных продуктов деструкции (широкое распределение), в отличие от термодеструкции исходного ПЭ, с преобладающим низкомолекулярным распределением углеводородных продуктов. Причиной уменьшения вклада внутримолекулярной передачи цепи является снижение сегментарной подвижности макромолекул (макрорадикалов) в

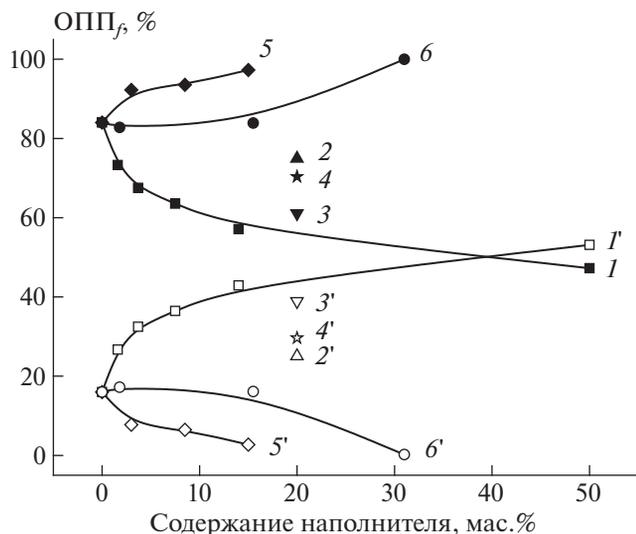


Рис. 2. Зависимость относительной площади пиков фракций С8–С17 (темные символы) и С18–С35 (светлые символы) от содержания наполнителя для композитов на основе ПЭ и наполнителей: 1, 1' – НПП; 2, 2' – ВОГ; 3, 3' – МУНТ 1, 4, 4' – МУНТ 3, 5, 5' – С20А, 6, 6' – СNa.

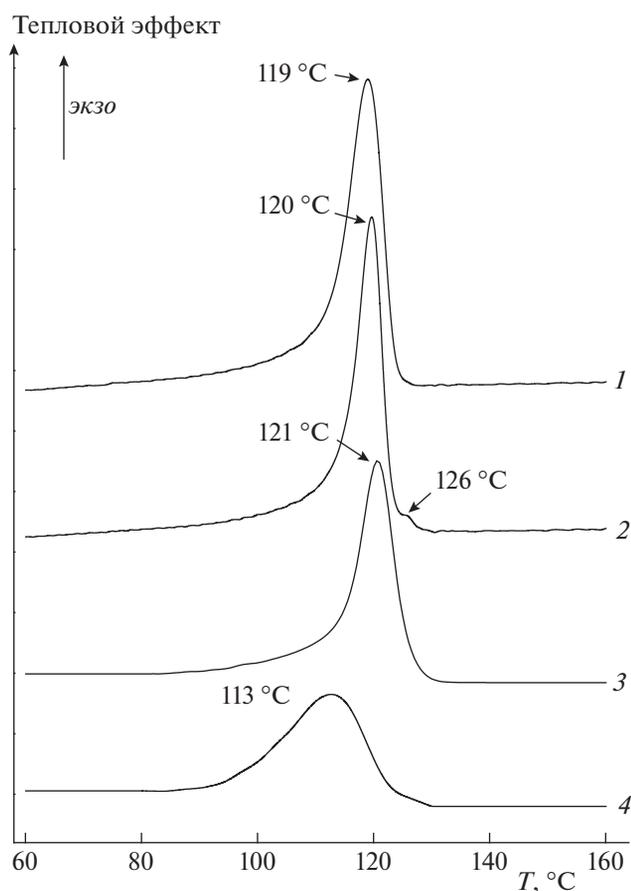


Рис. 3. Кривые ДСК кристаллизации для ПЭ (1) и его композиций: 2 – 14 мас.% НПП, 3 – 20 мас.% МУНТ 3, 4 – 20 мас.% ВОГ.

присутствии нанопластин графита в результате их физической адсорбции на поверхности нанопластин. Косвенным подтверждением физической адсорбции макрорадикалов на поверхности НПП являются результаты исследования методом ДСК процесса кристаллизации композитов ПЭ/НПП, которые показали наличие высокотемпературного пика кристаллизации приповерхностного ПЭ [11], а также результаты работ по адсорбции алканов и ПЭ на пиролитическом графите [22–24], в которых были установлены факты эпитаксиальной кристаллизации на поверхности графита и существование упорядоченных структур макромолекул при температуре, значительно превышающей температуру плавления ПЭ.

В данной работе нами проведено сопоставление влияния на процесс термодеструкции ПЭ ряда углеродных наполнителей, значительно различающихся формой частиц и величиной удельной поверхности. Результаты показывают, что применение ВОГ, МУНТ 1 и МУНТ 3 также приводит к повышению доли тяжелой фракции углеводородов в продуктах пиролиза (см. рис. 2). Однако, несмотря на более высокую по сравнению с НПП удельную поверхность, влияние этих наполнителей на состав продуктов пиролиза ПЭ менее выражено. По-видимому, это связано с тем, что планарная поверхность НПП в большей мере способствует физической адсорбции макрорадикалов ПЭ, чем искривленная цилиндрическая поверхность МУНТ. Незначительная эффективность ВОГ является результатом высокой дефектности поверхности частиц, содержащих большое количество кислородсодержащих функциональных групп.

Косвенным подтверждением снижения эффекта физической адсорбции макрорадикалов ПЭ на поверхности углеродных нанонаполнителей (МУНТ и ВОГ) вследствие нарушения ее планарной структуры являются результаты исследований методом ДСК процессов кристаллизации ПЭ в нанокompозитах (рис. 3). На кривой ДСК композита ПЭ/НПП (кривая 2 рис. 3) наряду с основным пиком кристаллизации (120 °C) присутствует высокотемпературный пик (126 °C), соответствующий кристаллизации приповерхностного полиэтилена, в то время как на кривых ДСК композитов ПЭ/МУНТ 3, ПЭ/ВОГ (кривые 3, 4 рис. 3) аналогичный высокотемпературный пик кристаллизации отсутствует.

Существенным образом отличается влияние алюмосиликатных наполнителей С20А и СNa на процесс термодеструкции ПЭ. В таких композитах с увеличением содержания наполнителя наблюдается заметное повышение доли легкой фракции углеводородов (кривые 5 и 6 рис. 2). В отличие от углеродных наполнителей, введение которых практически не изменяет соотношения летучих углеводородных продуктов деструкции

Таблица 1. Фракционный состав продуктов пиролиза композитов

Наполнитель	Содержание наполнителя, мас. %	ОПП, %						изоалканы	алкил-бензолы
		терминальные алкены	нетерминальные алкены	терминальные диены	нетерминальные диены	алканы			
—	0	55.42	2.68	5.95	0	35.96	0	0	
НПГ	1.6	55.03	2.59	6.95	0	35.43	0	0	
НПГ	3.7	55.89	2.62	5.80	0	35.69	0	0	
НПГ	7.5	56.70	2.48	7.20	0	33.62	0	0	
НПГ	14	58.53	2.06	6.91	0	32.50	0	0	
НПГ	50	60.73	3.47	5.25	0	30.56	0	0	
ВОГ	20	51.37	4.93	7.47	0	36.22	0	0	
МУНТ 1	20	53.07	2.16	5.91	0	38.85	0	0	
МУНТ 3	20	53.21	3.85	6.72	0	36.23	0	0	
C20A	3.0	16.08	56.42	6.9	3.47	14.86	0.37	1.9	
C20A	8.5	17.94	53.73	5.06	4.62	14.67	1.42	2.56	
C20A	15	15.59	54.45	3.92	6.12	15.46	0.82	3.64	
CNa	1.8	51.35	6.15	6.94	0.68	36.55	0	0	
CNa	15.5	38.18	20.28	4.48	1.59	34.34	1.20	2.73	
CNa	31	6.52	57.81	0.3	5.98	19.74	5.69	3.96	

(алканов, алкенов и диенов), при пиролизе композитов с монтмориллонитом наблюдается значительное увеличение доли нетерминальных алкенов и диенов, появляются изоалканы и алкилбензолы, отсутствующие в продуктах пиролиза ПЭ и его композитов с углеродными наполнителями.

Изменение состава продуктов пиролиза в присутствии наполнителей С20А и СNa свидетельствует об ионном механизме термодеструкции ПЭ в композитах ПЭ/С20А и ПЭ/СNa. Известно, что алюмосиликаты оказывают каталитическое влияние на термодеструкцию полиэтилена [25, 26]. Алюмосиликатные каталитические центры (кислотные центры брэнстедового и льюисового типов) инициируют образование макромолекулярных карбокатионов ПЭ, что приводит к ионному механизму процесса термодеструкции, в отличие от классического радикально-цепного процесса термодеструкции ПЭ. При этом наблюдаются процессы изомеризации двойной связи, изомеризации углеродного скелета, циклизации и образования ароматических производных в продуктах термодеструкции ПЭ [25, 26].

Наиболее ярко выражено каталитическое влияние органомодифицированного монтмориллонита С20А, эксфолиированного до нанослоев в полиэтиленовой матрице. Значительное изменение состава продуктов пиролиза происходит уже при содержании наполнителя 3 мас.% (кривая 5 рис. 2, табл. 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сравнительное исследование продуктов пиролиза композитов на основе ПЭ и наноразмерных наполнителей разного типа показало различный характер влияния на механизм пиролиза углеродных и алюмосиликатных наполнителей. Углеродные нанонаполнители (нанопластины графита, восстановленный оксид графита, многослойные углеродные нанотрубки) способствуют образованию тяжелой фракции углеводородов в продуктах пиролиза. Степень влияния углеродных наполнителей на состав продуктов пиролиза определяется влиянием на физическую адсорбцию макрорадикалов ПЭ и зависит от формы частиц и дефектности поверхности наполнителя. Использование в качестве наполнителя слоистого силиката монтмориллонита приводит к повышению доли легких углеводородов в составе продуктов пиролиза и качественному его изменению (значительному увеличению доли нетерминальных алкенов и диенов, образованию изоалканов и алкилбензолов), что обусловлено наличием каталитических кислотных центров и ионным характером механизма термодеструкции полиэтилена.

Работа выполнена за счет субсидии, выделенной на выполнение государственного задания по

темам 0082-2014-0014, АААА-А17-117111600093-8, № государственной регистрации 0120125305.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Müller K., Bugnicourt E., Latorre M. et al. // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. P. 74.
2. Hussian V., Hojjati M., Okamoto M., Gorga R.E. // *J. Compos. Mater.* 2006. V. 40. № 17. P. 1511.
3. Mittal V. *Thermally Stable and Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Cambridge University Press, 2011.
4. Mittal V. *Advances in Polyolefin Nanocomposites*. 1st ed. Boca Raton, USA: CRC Press, 2010.
5. Gilman J.W. // *Appl. Clay Sci.* 1999. V. 15. P. 31.
6. Gilman G.W., Jackson C.L., Morgan A.B. et al. // *Chem. Mater.* 2000. V. 12. P. 1866.
7. Burnside S.D., Giannelis E.P. // *Chem. Mater.* 1995. V. 7. P. 1596.
8. Zanetti M., Bracco P., Costa L. // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. V. 85. P. 657.
9. Rakhimkulov A.D., Lomakin S.M., Dubnikova I.L. // *J. Mater. Sci.* 2010. V. 45. № 3. P. 633.
10. Ломакин С.М., Дубникова И.Л., Березина С.М., Заиков Г.Е. // *Высокомолекуляр. соединения. А*. 2005. Т. 47. № 12. С. 1.
11. Lomakin S., Brevnov P., Koverzanova E., Usachev S., Shilkina N., Novokshonova L., Krasheninnikov V. et al. // *J. Anal. and Appl. Pyrolysis*. 2017. V. 128C. P. 275.
12. Бревнов П.Н., Курсанкина Г.П., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г. и др. // *Высокомолекуляр. соединения. С*. 2016. Т. 58. № 1. С. 42.
13. Kryazhev Yu.G., Volfkovich Yu.M., Mel'nikov V.P. et al. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2017. V. 53. № 3. P. 422.
14. Бревнов П.Н., Заболотнов А.С., Крашенинников В.Г., Покидько Б.В., Бакиров А.В., Бабкина О.Н., Новокшонова Л.А. // *Кинетика и катализ*. 2016. Т. 57. № 4. С. 484.
15. Poutsma M.L. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 8931.
16. Paabo M., Levin B.C. // *Fire Mater.* 1987. V. 11. P. 55.
17. Lattimer R.P. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1995. V. 31. P. 203.
18. Soják L. // *Petroleum & Coal*. 2006. V. 48. P. 1.
19. Bamford C.H., Tipper C.F.H. *Degradation of Polymers*. V. 14. Amsterdam—Oxford—New York: Elsevier Sci. Publ., 1975. P. 33.
20. Kuroki T., Sawaguchi T., Niihuni S., Ikemura T. // *Macromolecules*. 1982. V. 15. P. 1460.
21. Bockhorn H., Hornung A., Hornung U., Schawaller D. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1999. V. 48. P. 93.
22. Rabe J.P., Buchholz S. // *Science*. 1991. V. 253. P. 424.
23. Magonov S., Yerina N. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. P. 5637.
24. Tracz A., Jeszka J.K., Kucińska I. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2002. V. 86. P. 1329.
25. Kumar S., Panda A.K., Sing R.K. // *Resources, Conservation and Recycling*. 2011. V. 55. P. 893.
26. Breen C., Last P.M., Taylor S., Komadel P. // *Thermochim. Acta*. 2000. V. 363. P. 93.