

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КАМНЕЙ. ЧАСТЬ 1. ПОЛИЭФИРНЫЕ И АКРИЛОВЫЕ КАМНИ¹

© 2024 г. А. В. Ульянов^а, И. А. Полунина^а, Р. Х. Залавутдинов^а, А. К. Буряк^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН 119071 Москва, Россия

*e-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г.

После доработки 20.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Методами термодесорбционной масс-спектрометрии и рентгеноспектрального микроанализа исследованы образцы искусственных полимерных камней с различным содержанием акрилатов. Обнаружено, что при температурах до 100 °С акриловый и полиэфирный искусственные камни обладают примерно одинаковой термостойкостью. При нагревании материалов выше 100 °С состав продуктов их термолитического разложения отличается: из полиэфирного камня помимо метилметакрилата (третий класс опасности), продукта распада полиметилметакрилата, выделяются небольшие количества токсичных соединений второго класса опасности (диэтилфталат, стирол), которые были использованы при производстве и формовании полиэфирного камня. Дана оценка энергетических наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: искусственные камни, акриловая и полиэфирная смолы, масс-спектрометрия, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070086, EDN: PVGWUT

ВВЕДЕНИЕ

Полимерные композиционные материалы получили большое распространение в различных областях современной техники, так как обладают эксплуатационными характеристиками, выгодно отличающимися их от традиционных конструкционных материалов. Благодаря сочетанию легкости, прочности, низкой теплопроводности и гигроскопичности, такие материалы открывают широкие возможности как для совершенствования уже существующих конструкций, так и для разработки новых. Кроме того, технологические процессы формования изделий из полимерных композитов обладают существенно меньшей энергоемкостью по сравнению с технологиями обработки конструкционных природных материалов [1, 2]. Одним из перспективных видов композитов являются искусственные полимерные камни, имитирующие природный камень. Акриловый камень на основе полиметилметакрилата (ПММА), наполненного гидроксидом алюминия, был запатентован в 1967 г. фирмой DuPont под брендом *Corian* [3]. ПММА обеспечивает прочность композита, его термопластичность, долговечность и эстетические

качества. Но ПММА, минеральный наполнитель, полученный из бокситов, и пищевые красители, входящие в состав *Corian* – повышают цену акрилового камня [4]. Более дешевыми материалами являются полиэфирные камни с заменой большей части ПММА на полиэфирные смолы (например, изофталевою и ортофталевою) и с использованием не только минеральных, но и органических пигментов [5]. В отличие от термопластичного твердого ПММА, допускающего горячее формование нужных изделий [4–7], жидкая полиэфирная смола отверждается в процессе изготовления композиционных материалов. При этом из смолы выделяется токсичный стирол, испарение которого из готового камня может продолжаться более двух недель [5, 6]. Полиэфирный камень, как утверждает производители, по декоративным качествам почти не уступает акриловому и даже более устойчив к высоким температурам [5–7].

Искусственные камни широко применяются в быту, медицине, строительстве и производстве мебели, так как они непористые, прочнее натуральных материалов и легко ремонтируются [5]. Однако при производстве этих композитов и последующей переработке в отходы происходит их нагревание до 200 °С и выше. В процессе эксплуатации полимерных камней в качестве корпусов телевизоров и компьютеров, светильников, каминов,

¹ Доклад на конференции, посвященной 125-летию со дня рождения академика АН СССР П. А. Ребиндера (Москва, ИФХЭ РАН, 2–6 октября 2023 года)

Таблица 1. Состав образцов искусственного полимерного камня (по данным рентгеноспектрального микроанализа)

Образец	Элемент, мас. %								
	C	O	Al	Si	Na	S	Ca	Co	P
№ 1	53.49	40.70	4.73	0.09	0.72	0.06	0.06	0.15	0
№ 2	49.09	39.73	10.28	0.42	0.20	0.05	0	0.14	0.09

операционного оборудования, столов и кухонных столешниц возможен их контакт с горячими предметами и пищей.

Цель данного исследования – изучение особенностей термолитиза искусственных полимерных камней и исследование состава продуктов, образующихся при нагревании данных композиционных материалов, так как в литературе отсутствуют экспериментальные доказательства отсутствия выделения токсичных соединений из полимерных композитов в процессе их эксплуатации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы два образца искусственного камня: № 1 – Corian Glacier White (DuPont, США) и № 2 – Montelli Elba (DuPont Montelli, КНР). Примерный заявленный состав композиционных материалов [3, 5]: наполнители – гидроксид алюминия $Al(OH)_3$, полученный из боксита, и аэросил (более 50%), полимерные связующие – ПММА и полиэфирные смолы с добавкой метилметакрилата (ММА) (более 48%), минеральные пигменты и различные добавки. В таблице 1 приведен элементный состав исследованных образцов, определенный методом рентгеноспектрального микроанализа на микроанализаторе Camebax (Camesa, Франция) с использованием энергодисперсионного твердотельного детектора Si(Li). Режим съемки: ускоряющее напряжение 15 кВ, ток 5 нА, время набора спектра 100 с, угол 40° , остаточный вакуум в колонне 10^{-5} Торр.

Результаты исследования показали, что образец № 2 отличается от образца № 1 несколько меньшим содержанием органических веществ, но значительно большим содержанием наполнителей (соединений алюминия и кремния). Наличие микропримесей кобальта, серы и фосфора обусловлено присутствием в полимерах остатков отвердителей, ускорителей, пластификаторов, эмульгаторов и стабилизаторов.

Для исследования термостабильности образцов и изучения образовавшихся продуктов их термолитиза использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентификацию выделяющихся веществ и давать оценку

энергетических параметров протекающих процессов. Образцы массой 1 мг помещались в кварцевую ампулу, которая вводилась в область источника ионов масс-спектрометра JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) вместе с нагревателем. Скорость нагрева образца 20 град мин^{-1} в диапазоне $30\text{--}430^\circ\text{C}$. Масс-спектры электронной ионизации получены в режиме положительных ионов в диапазоне масс $40\text{--}450 \text{ Да}$ с прямым вводом образца. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [8]. Данные о количественном составе получали, используя стандарты, либо предполагая, что сечения ионизации стандартов и близких к ним по структуре веществ одинаковы. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [9], который может использоваться даже при частичном наложении десорбционных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены термодесорбционные кривые по полному ионному току (ПИТ), полученные при нагревании исследованных образцов полимерных камней. На термодесорбционной кривой образца № 1 (рис. 1, 1) наблюдаются два пика с максимумами при 470 и 615 К. Энергия активации выделения E_a продуктов термообработки в области 470 К составляет 70 кДж/моль (порядок реакции $n=1$), при 615 К $E_a = 150 \text{ кДж/моль}$ ($n=1$), что характерно для процессов десорбции и деструкции молекул.

На термодесорбционной кривой образца № 2 (рис. 1, 2) также наблюдается два пика с максимумами при 460 и 695 К. Величина E_a выделения продуктов термолитиза в области 460 К составляет 65 кДж/моль ($n=2$), при 695 К $E_a = 160 \text{ кДж/моль}$ ($n=1$).

Масс-спектры продуктов выделения из исследованных образцов искусственных камней

в максимуме низкотемпературных пиков на их термодесорбционных кривых (460–470 К) приведены на рис. 2. Методом масс-спектрометрии установлено, что при комнатной температуре и нагревании до 273 К из акрилового и полиэфирного камней практически не выделяется органических соединений. Но при дальнейшем повышении температуры начинается интенсивное выделение ММА ($C_5H_8O_2$, основные характеристические ионы с m/z 41, 69, 100). Низкотемпературный максимум выделения ММА из обоих образцов наблюдается при температуре выше $T_{кип}$ чистого ММА (373 К) и $T_{кип}$ ПММА (433 К). Величина E_a выделения ММА из обоих образцов составляет 65 кДж/моль ($n=1$), т.е. практически одинакова (рис. 3).

По-видимому, в этой области выделяется свободный ММА и ММА, образующийся при термодеструкции ПММА, который в разных количествах присутствует в обоих образцах искусственного камня [5].

Кроме ММА в области 373–550 К из образца № 1 в незначительных количествах выделяется изобутиловый эфир 2,2,4-триметил-3-карбоксипропилпентановой кислоты (характеристические ионы с m/z 71, 43, 159), а из образца № 2 – диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты, т.е. диэтилфталат (характеристические ионы с m/z 149, 177, 222), и 1,2-циклогександион (характеристические ионы с m/z 112, 70, 83, 55). Масс-спектры этих соединений, полученные экспериментально, подтверждены литературными данными и результатами библиотечного поиска [8, 9]. Кроме того, в масс-спектре образца № 2 обнаружены ионы, характерные для стирола ($T_{кип}$ 418 К) и других ароматических соединений с m/z 104–106 [8, 9].

Выделение диэтилфталата (основной интенсивный ион с m/z 149) из образца № 2 начинается уже при 380 К с максимумом при 455 К (рис. 4а). Величина E_a выделения диэтилфталата составляет 65 кДж/моль ($n=1.5$). В небольших количествах выделение диэтилфталата продолжается до 700 К с максимумом при 695 К, когда разрушаются полимерные смолы. Фталаты широко применяются в нашей стране и за рубежом как пластификаторы полимерных материалов, это токсичные соединения [10, 11]. Выделение диэтилфталата, изобутилового эфира триметилкарбоксипропилпентановой кислоты, циклогександиона и стирола происходит в результате их десорбции из разрушающихся полимерных смол, содержащих эти добавки в виде пластификаторов, стабилизаторов, регуляторов молекулярной массы и остатков растворителей [6, 10].

Интенсивность выделения ММА из акрилового камня значительно выше, чем из полиэфирного.

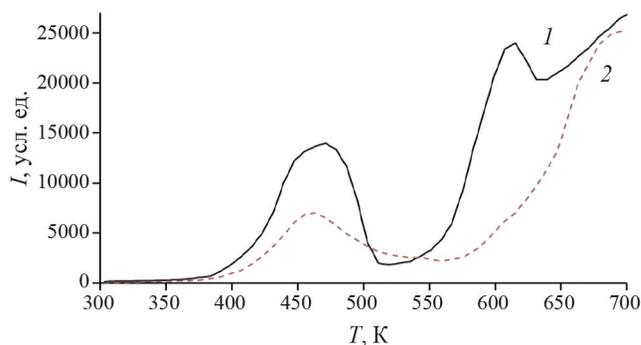


Рис. 1. Термодесорбционные кривые (по полному ионному току) продуктов выделения из акрилового и полиэфирного камней: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

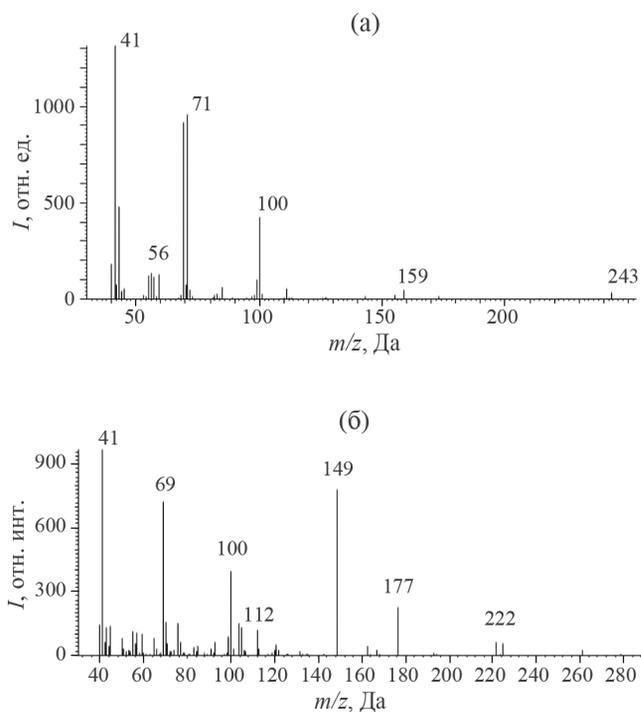


Рис. 2. Масс-спектры продуктов выделения из акрилового и полиэфирного камней в максимуме низкотемпературных пиков на их термодесорбционных кривых: а – образец № 1, б – образец № 2.

Особенно это заметно при высоких температурах, когда разлагается основная масса полимерных смол (рис. 3). При 607 К интенсивность выделения ММА из образца № 1 почти в 15 раз выше, чем из образца № 2. В области 373–550 К из образца № 1 выделяется ММА почти в 1.5 раза больше, чем из образца № 2. Кривая термодесорбции ММА из образца № 1 (рис. 3, 1) практически идентична кривой термодесорбции по ПИТ (рис. 1, 1), что

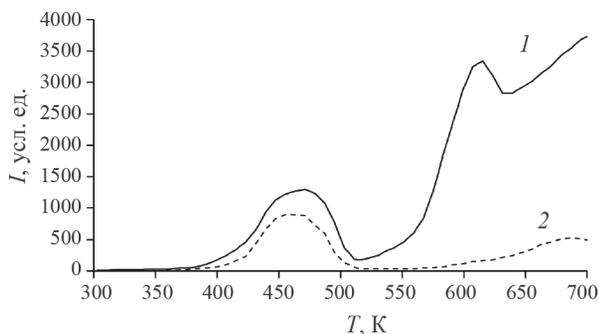


Рис. 3. Масс-термограммы выделения ММА при нагревании акрилового и полиэфирного камней: 1 – образец № 1, 2 – образец № 2.

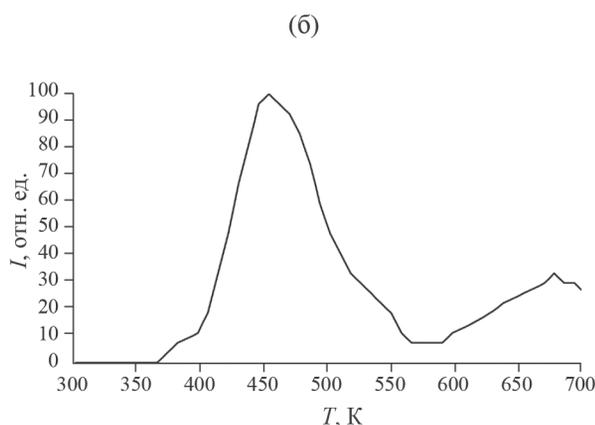
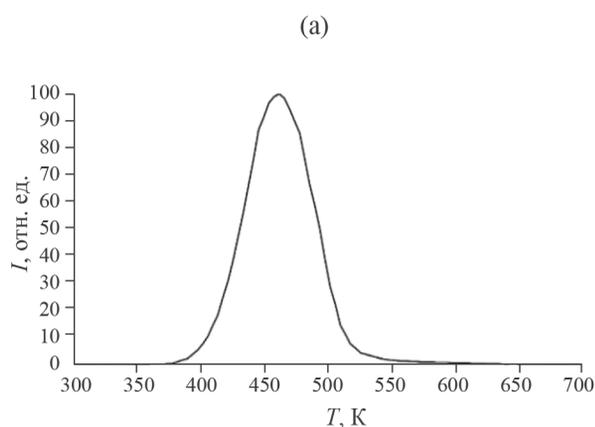


Рис. 4. Масс-термограммы выделения: а – изобутилового эфира 2,2,4-триметил-3-карбоксипропилпентановой кислоты (m/z 71) из образца № 1, б – диэтилового эфира 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (m/z 149) из образца № 2.

объяснимо, так как известно, что основной продукт термолитза акрилового камня – ММА [4]. При пиролизе образца № 2 выделение ММА значительно меньше, чем выделение продуктов термолитза

полиэфирных смол – углеводов, воды и оксидов углерода (рис. 1, 2 и 3, 2 соответственно) [9].

Таким образом, при небольших температурах акриловый и полиэфирный камень обладают примерно одинаковой термостойкостью, но состав продуктов выделения несколько различается. При нагревании выше 373 К из обоих образцов выделяется ММА, который, по данным [11], относится к третьему классу опасности. Его предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны составляет 10 мг м^{-3} . ММА чрезвычайно легко диффундирует через пластики [4] и оказывает угнетающее действие на центральную нервную систему, вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, аллергические реакции [12]. Из полиэфирного камня (№ 2) при 380 К и до 700 К выделяется еще более токсичный диэтилфталат, который относится ко второму классу опасности (ПДК 0.5 мг м^{-3}) [11]. Общетоксическое действие диэтилфталата характеризуется политропностью: нарушаются трофические процессы, функции печени, почек, системы крови, центральной нервной системы. Интенсивное выделение стирола (второй класс опасности) регистрируется даже по запаху при производстве полиэфирного камня. Стирол, влияющий на функции эндокринной и центральной нервной системы [11], выделяется при термолитзе этого композита даже спустя большое количество времени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что акриловый и полиэфирный искусственные камни при температурах до 500 К обладают примерно одинаковой термостойкостью. При нагревании выше 273 К из обоих камней выделяется токсичный метилметакрилат (третий класс опасности). Термолитз полиэфирного камня сопровождается дополнительным выделением еще более токсичных соединений второго класса опасности – диэтилфталата и стирола.

Проведенное исследование термолитза полимерных искусственных камней и масс-спектрометрическое изучение состава продуктов, выделяющихся при нагревании данных материалов, не позволяет рекомендовать высокотемпературную утилизацию их отходов и эксплуатацию искусственных камней, особенно полиэфирных, при температурах выше 373 К.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранова Е.В. // Университетская наука. 2023. № 1. С. 15.
2. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. М.: Техносфера, 2004.
3. DuPont™ в России.
<http://www.dupont.ru/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials>.
4. Добский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972.
5. The Birth Of Solid Surface.
<https://web.archive.org/web/20141026014004/http://njquartz.com/the-birth-of-solid-surface>.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.
7. Коршак В.В. Технологии пластических масс. М.: Химия, 1985.
8. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015.
9. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
10. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. М.: Химия, 1991.
11. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532-18. М.: РРПОХБВ Минздрава России, 2018.
12. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.