

ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
“ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ”

УДК 543.544

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИЗА ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ
КАМНЕЙ. ЧАСТЬ 2. АКРИЛОВЫЕ КАМНИ РАЗНОГО СОСТАВА¹

© 2024 г. А. В. Ульянов^а, И. А. Полунина^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 27.12.2023 г.

Принята к публикации 29.12.2023 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследован термолиз образцов акриловых искусственных камней различных марок. Дана оценка энергетики наблюдаемых процессов. Обнаружено, что термолиз исследованных материалов при температурах 350–700 К сопровождается выделением метилметакрилата с разной степенью интенсивности. В области 460 К наблюдается максимальное выделение вспомогательных веществ, используемых при синтезе полимеров, в том числе токсичных фталатов. Дана оценка термостойкости различных образцов акрилового камня.

Ключевые слова: акриловые искусственные камни, масс-спектрометрия, термодесорбция

DOI: 10.31857/S0044453724070093, **EDN:** PVBE0V

ВВЕДЕНИЕ

Акриловый камень — искусственный композиционный материал, имитирующий природный камень. В 1967 году его состав был запатентован фирмой DuPont [1]. Основными компонентами этого искусственного камня являются акриловые смолы на основе метилметакрилата (ММА) и полиметилметакрилата (ПММА), гидроксид алюминия, натуральные минеральные наполнители с добавлением минеральных красящих пигментов. Термопластичный ПММА допускает горячее формование изделий нужной формы. Отсутствие в материалах микротрещин и микропор очень важно для их применения в медицине, так как изначально акриловый камень предполагалось использовать в качестве костных имплантатов [2]. Широко известность этот камень приобрёл как конструкционный и строительный материал: он прочнее многих натуральных материалов, легко ремонтируется, влагостоек, не подвержен воздействию ультрафиолета и радиации [3]. Материал рекламируется как экологически безопасный продукт, подлежащий вторичной переработке и утилизации без выделения вредных веществ при нагревании и горении [2]. Однако научных исследований процессов термопереработки акриловых камней почти не

проводилось. Цель данного исследования — изучение термолиза акриловых камней различных марок и исследование состава продуктов, образующихся при нагревании композиционных материалов в процессе их эксплуатации или утилизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

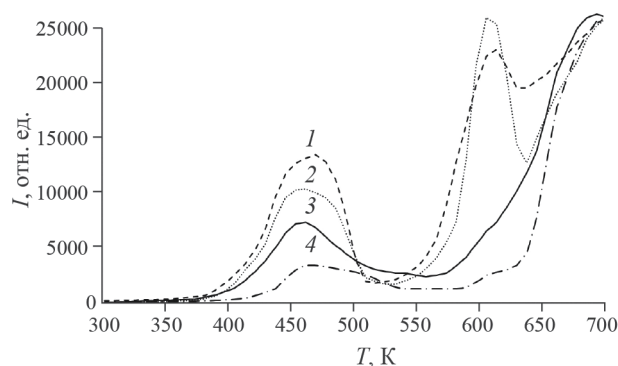
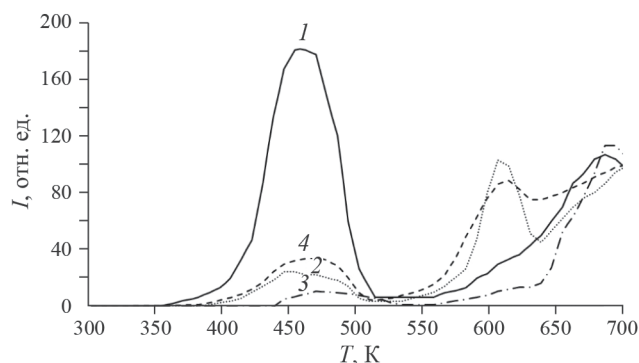
Исследованы четыре образца акрилового камня: № 1 — Corian Glacier White, и № 2 — Corian Beige Fieldstone (DuPont, США), № 3 — Montelli Ultra (DuPont Montelli, КНР), № 4 — TriStone (Lion Chemtech, Корея). В таблице 1 приведен элементный состав исследованных образцов, определенный методом рентгеноспектрального микроанализа [4]. Основные заявленные компоненты акриловых камней — ПММА и гидроксид алюминия. Наличие примесей натрия, кальция, кобальта, серы и фосфора обусловлено присутствием их соединений в качестве эмульгаторов, стабилизаторов, отвердителей, ускорителей и пластификаторов при производстве полимеров. В незначительных количествах могут присутствовать соединения Ti и Mg, различные добавки.

Для исследования процессов термолиза акриловых камней и изучения продуктов их термодеструкции был использован метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентификацию выделяющихся веществ и давать оценку энергетических параметров протекающих процессов.

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 акрилового 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	57.68	35.84	5.85	0.10	0.09	0.04	0.08	0.14	0.09
№ 3	59.38	33.70	5.99	0.09	0.12	0	0.24	0.26	0.04
№ 4	43.67	44.94	10.76	0.12	0.21	0.05	0	0.23	0.06

**Рис. 1.** Термодесорбционные кривые продуктов выделения (по полному ионному току, ПИТ) из образцов акрилового камня при их термолитзе: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4.**Рис. 2.** Термодесорбционные кривые выделения метилметакрилата ММА (по иону с m/z 69) из образцов акрилового камня при их термолитзе: 1 — № 1, 2 — № 2, 3 — № 3, 4 — № 4.

Использовали масс-спектрометр JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония) вместе с нагревателем [4]. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [5]. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [6], который может использоваться даже при частичном наложении десорбционных пиков.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены термодесорбционные кривые (по полному ионному току, ПИТ) продуктов, выделяющихся при термолитзе акриловых камней №№ 1–4. Минимальное выделение продуктов распада обнаружено при термолитзе образца акрилового камня № 4.

Разрушение образцов акрилового камня, приводящее к выделению органических соединений, начинается при температурах выше 370 K. Максимумы первого пика на термодесорбционных кривых всех образцов (рис. 1) приходятся на 460–470 K.

Второй пик на термодесорбционных кривых в области 615 K наблюдается только при термолитзе образцов №№ 1–2. Термолитз всех образцов при 650–700 K сопровождается деструкцией органических соединений и увеличением количества выделяющихся продуктов.

Анализ состава продуктов термолитза методом масс-спектрометрии позволил установить, что первый и второй пики на термодесорбционных кривых во многом обусловлены выделением ММА ($C_5H_8O_2$, основные характеристические ионы с m/z 41, 69, 100). Известно, что ММА является основным продуктом термодеструкции ПММА [7]. На рис. 2 приведены термодесорбционные кривые выделения ММА (по иону с m/z 69) из образцов акрилового камня №№ 1–4 при их термолитзе. Больше всего ММА при 460 K выделяется из классического образца акрилового камня № 1, при дальнейшем повышении температуры идет плавное увеличение интенсивности его выделения. Образцы №№ 2 и 3 содержат почти то же количество углерода, что и № 1, но выделение ММА из них при 460 K меньше, чем из образца № 4, где количество C на 10% меньше. Второй пик выделения ММА при 615 K наблюдается только из образцов №№ 2 и 4.

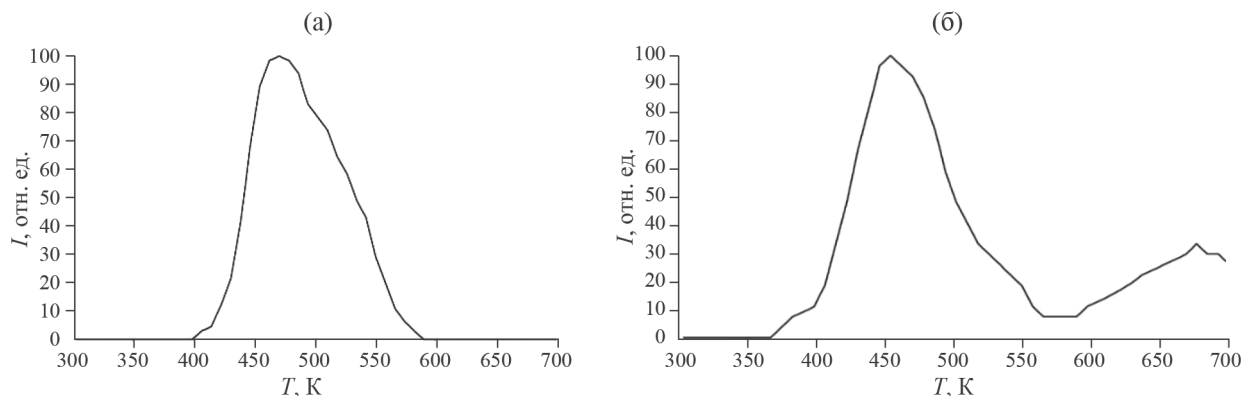


Рис. 3. Масс-термограммы выделения: а — бис(2-этилгексил)фталат (по иону с m/z 149) из образца № 2, б — диэтилфталат (m/z 149) из образца № 3.

Низкотемпературный максимум выделения ММА из образцов акриловых камней наблюдается при температуре выше $T_{\text{кип}}$ чистого ММА (373 К) и ПММА (433 К). Расчет кинетических параметров выделения ММА при $T_{\text{макс}}$ 460–470 К показал, что значения энергии активации E_a процессов выделения из всех акриловых камней составляют 55–65 кДж/моль (порядок реакции $n=1$). Такие величины кинетических параметров характерны для процессов десорбции. По-видимому, в этой области выделяется ММА (изначально присутствующий в полимере и образовавшийся при распаде ПММА), который слабо связан с минеральными наполнителями и пигментами.

Значения E_a (160–200 кДж/моль) процессов выделения ММА из акриловых камней при $T_{\text{макс}}$ 605–615 К характерны для процессов деструкции органических соединений. В этой области также выделяются низкомолекулярные органические продукты, оксиды углерода и вода.

Помимо выделения ММА при термоллизе акриловых камней в области $T_{\text{макс}}$ 460–470 К обнаружено выделение и других органических соединений, в основном, вспомогательных веществ, использовавшихся при синтезе полимеров и оставшихся в них в виде примесей [8]. 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); из образца № 2 — 2-метилвый эфир-2-пропеновой кислоты (характеристические ионы с m/z 41, 69, 100), 1,2-циклогександион (характеристические ионы с m/z 112, 70, 83, 55) и бис(2-этилгексил)фталат (характеристические ионы с m/z 149, 167, 279); из образца № 3 — диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (характеристические ионы с m/z 149, 177, 222) в количествах, сопоставимых с ММА, и 1,2-циклогександион; из образца

№ 4 — изоалканы (характеристические ионы с m/z 43, 71, 83, 111). Масс-спектры соединений, полученные экспериментально, подтверждены литературными данными и результатами библиотечного поиска [5, 6].

Выделение бис(2-этилгексил)фталата (основной интенсивный ион с m/z 149) из образца № 2 начинается при 420 К с максимумом при 485 К (рис. 3а) и продолжается до 600 К, когда разрушаются полимерные смолы ($E_a = 60$ кДж/моль, $n=1$). Из образца № 3 диэтиловый эфир 1,2-бензолдикарбоновой кислоты (диэтилфталат) выделяется при температурах от 400 до 700 К (рис. 3б) с максимумом при 470 К ($E_a = 80$ кДж/моль, $n=2$).

Фталаты широко применяются в нашей стране и за рубежом как пластификаторы полимерных материалов. Это токсичные соединения, которые относятся ко второму классу опасности (предельно допустимая концентрация (ПДК) в воздухе рабочей зоны 0.5 мг м^{-3}) [9, 10]. Общетоксическое действие фталатов характеризуется политропностью: нарушаются трофические процессы, функции печени, почек, системы крови, центральной нервной системы. Выделение фталатов и других вспомогательных веществ происходит в результате их десорбции из разрушающихся полимеров.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что акриловый камень № 4 обладает лучшей термостойкостью, чем другие образцы камня, и при его термоллизе до 500 К выделяется наименьшее количество продуктов распада. Причем в отличие от образцов №№ 1–3 среди них не обнаружено токсичных фталатов.

Больше всего ММА выделяется при термоллизе от 373 до 520 К акрилового камня № 1. Большое количество дорогого ПММА и ММА обуславливает высокие эксплуатационные характеристики этого камня, однако по данным [9], ММА относится к 3 классу опасности (ПДК 10 мг м^{-3}) и оказывает

угнетающее действие на центральную нервную систему, вызывает раздражение слизистых оболочек и кожи, аллергические реакции [10].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что акриловый камень № 4 обладает лучшей термостойкостью, чем другие образцы камня, и при его термоллизе до 500 К выделяется наименьшее количество продуктов распада. Причем в отличие от образцов №№ 1–3 среди них не обнаружено токсичных фталатов. Больше всего слабо токсичного ММА выделяется при термоллизе от 373 до 520 К акрилового камня № 1. Большое содержание дорогого ПММА и ММА обуславливает высокие эксплуатационные характеристики акрилового камня № 1, однако его утилизация и переработка не безопасна, как и использование вблизи нагревательных приборов.

Таким образом, масс-спектрометрическое изучение состава продуктов, выделяющихся при термоллизе акриловых камней, не позволяет рекомендовать высокотемпературную утилизацию и переработку их отходов, а также эксплуатацию искусственных камней при температурах выше 373 К.

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование и кандидата физ.-мат. наук Р. Х. Залавутдинова за проведение элементного анализа акриловых камней.

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

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИФХЭ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. DuPont™ в России.
<http://www.dupont.ru/products-and-services/construction-materials/surface-design-materials>.
2. The Birth Of Solid Surface.
<https://web.archive.org/web/20141026014004/http://njquartz.com/the-birth-of-solid-surface>.
3. Баранова Е.В. // Университетская наука. 2023. № 1. С. 15.
4. Ульянов А.В., Полунина И.А., Залавутдинов Р.Х., Бурак А.К. // Журн. физ. химии. 2024. № 7. С. 69.
5. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: Техносфера, 2015.
6. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
7. Добский В. Полиметилметакрилат. М.: Химия, 1972.
8. Шефтель В.О. Вредные вещества в пластмассах. М.: Химия, 1991.
9. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны. Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.3532–18. М.: РРПОХБВ Минздрава России, 2018.
10. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В.С. Кушневой, Р.Б. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999.