

УДК 541.64:542.915:547.458.82

© 1991 г. В. К. Скачкова, Г. А. Вахтберг, Л. С. Бехли,
И. М. Бельговский, Р. М. Левит, Ю. Г. Чикишев

О ВЛИЯНИИ ДОБАВОК МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФТАЛОЦИАНИНА НА ПРОЦЕСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПИРОЛИЗА ГИДРАТЦЕЛЛЮЗЫ

Исследована начальная стадия пиролиза гидратцеллюзного волокна в присутствии добавок фталоцианина кобальта и меди. В присутствии модификатора понижается температура начала деструкции, при этом инициируется процесс деструкции элементарного звена целлюлозы, который в присутствии модификатора протекает с образованием промежуточных фурановых циклов. При $T \sim 300^\circ$ модификатор ингибирует процесс деполимеризации. В этом же температурном интервале происходит взаимодействие модификатора с продуктами деструкции и включение его в формирующуюся углеродную структуру.

Термоструктурирование является перспективным направлением получения новых материалов. Введение в термообрабатываемые системы модифицирующих добавок позволяет направленно влиять на процесс пиролиза и свойства конечных продуктов. Настоящая работа посвящена исследованию процесса низкотемпературного пиролиза гидратцеллюзного волокна (ГЦ) в присутствии добавок фталоцианина кобальта и меди (СоФЦ, СиФЦ) с целью разработки условий карбонизации для получения модифицированных металлом углеродных волокон.

На ранней стадии пиролиза целлюлозы среди множества сложнейших конкурирующих процессов можно выделить три основных: дегидратацию, деполимеризацию и более глубокую деструкцию, сопровождающуюся разрушением молекулярного звена и образованием разнообразных продуктов распада. Роль металлокомплекса фталоцианина в ходе этих сложнейших реакций может быть разноплановой. В данной работе предпринята попытка с помощью метода пиролитической масс-спектрометрии, ТГА в аргоне и вакууме, ИК-спектроскопии проанализировать влияние данных модификаторов на названные стадии пиролиза.

В качестве объекта исследования использовали волокно ГЦ, полученное при следующих условиях: фильтра 100/0,07; скорость подачи прядильного раствора 4,8 г/мин; скорость формования 15 м/мин; $N=5000$. Пиролиз волокна осуществляли в свободном состоянии в атмосфере аргона. Скорость подъема температуры 3 град/мин. Модифицирующие добавки вводили в прядильный раствор в виде 10%-ной водной дисперсии (диспергатор НФ), размер частиц 1–2 мкм. Для ТГА в вакууме использовали термовесы ВТВ-1, а в аргоне Q-термограф. В первом случае скорость подъема температуры составляла 3 град/мин, во втором – 2,5 (до 500°) и 10 град/мин (500–1000°). Масс-спектральные измерения осуществляли на приборе MAT 311 фирмы «Varian MAT» (Швейцария) с компьютером 620/1-100 при следующих условиях: ускоряющее напряжение 3 кВ, ток эмиссии катода 300 мА, ионизирующее напряжение 70 эВ, температура источников ионов 200°. Использовали систему прямого ввода образца с нагревом от 20 до 450° со скоростью 5 К/мин. Применили циклическое сканирование масс-спектров со скоростью 5 с/декаду в диапазоне масс от 15 до 1200. Масс-спектры регистрировали с интервалом 30 с. ИК-спектры получали на приборе «Specord IR-75», образцы готовили в виде таблеток с КBr по стандартной методике.

Исследование процесса карбонизации методом пиролитической масс-спектрометрии показало, что присутствие в исходном волокне модифи-

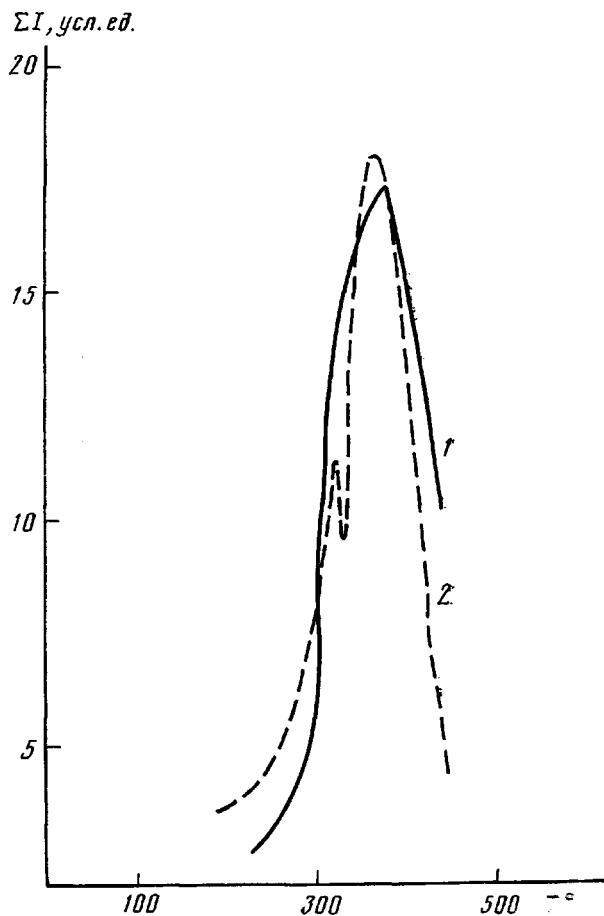


Рис. 1. Масс-термограммы ГЦ (1) и ГЦ+3% СоФЦ (2)

тора приводит к понижению температуры начала деструкции (рис. 1). Как видно из масс-термограмм, приведенных на рис. 1, температура начала интенсивной деструкции ГЦ в присутствии модификатора снижается на $\sim 50^\circ$. На начальном этапе деструкции ($200-250^\circ$), по данным пиролитической масс-спектрометрии, преобладает относительная доля пиков со значением m/e ниже величины m дегидрированного звена целлюлозы. Причем в случае модифицированных образцов относительная доля этих продуктов существенно выше. Так, относительная величина суммарного ионного тока $\sum I_{55} / \sum I_{\text{общ}}$, характеризующая долю фрагментов с величиной $105 > m/e > 55$, в присутствии 0,3% СоФЦ в ~ 2 раза выше, чем в отсутствие модификатора. Эти данные согласуются с результатами ТГА в аргоне и в вакууме (рис. 2), из которых видно, что в указанном температурном интервале в случае модифицированных образцов наблюдается возрастание потери массы. Приведенные результаты позволяют предположить, что введение модификаторов инициирует процессы, приводящие в конечном счете к деструкции элементарного звена с образованием низкомолекулярных продуктов деструкции.

Среди низкомолекулярных продуктов, регистрируемых в данном температурном интервале, идентифицированы следующие соединения: CO, CO_2 , H_2O , формальдегид, ацетальдегид, акролеин, пропионовый и масляный альдегид. В присутствии модификатора в составе низкомолекулярных продуктов кроме названных обнаружены фурфурол и оксиметилфурфурол. Это различие носит принципиальный характер. Как известно, направление процесса в сторону образования в качестве промежуточных соединений фурановых ангидроциклов и производных фурфурола, как

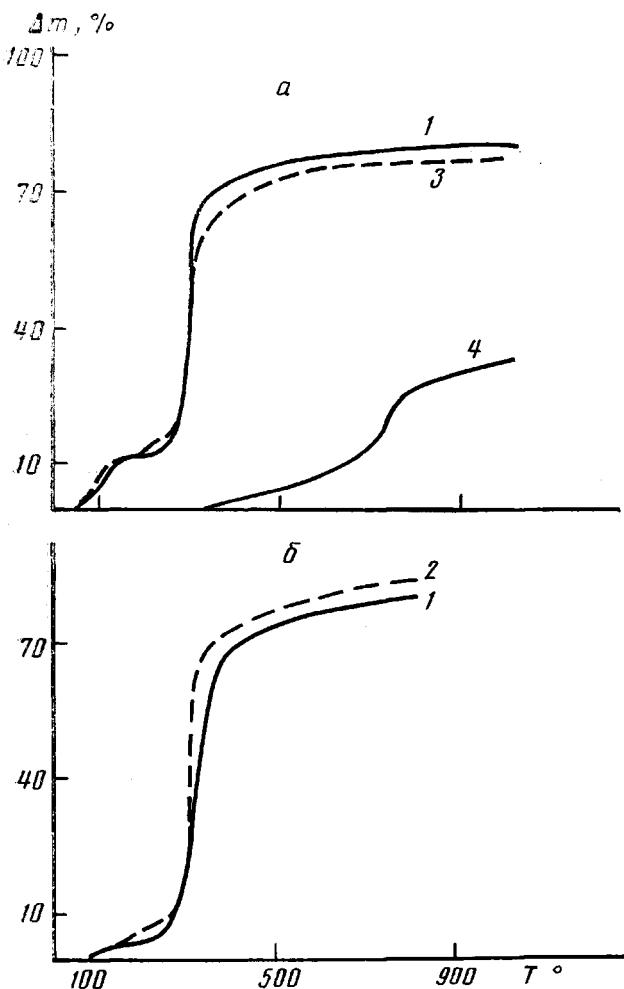


Рис. 2. Кривые ТГА, полученные в аргоне (а) и в вакууме (б) для ГЦ (1), ГЦ+1,3% СоФЦ (2), ГЦ+3% СоФЦ (3) и СоФЦ (4)

правило, способствует повышению выхода углерода и снижению выхода смолы. Такое направление процесса наблюдали ранее в присутствии катализаторов, способствующих переходу элементарных звеньев целлюлозы в СІ-конформацию [1]. Интересно отметить, что в ИК-спектрах твердых продуктов пиролиза ГЦ, полученных в присутствии добавки СоФЦ и СиФЦ при 250°, обнаружено поглощение, характеризующее C=C-связи фурановых циклов (плечо 1510 и 790 cm^{-1}), что согласуется с данными пиролитической масс-спектрометрии (рис. 3).

Из данных пиролитической масс-спектрометрии следует, что рассмотренные модификаторы существенно не влияют на процесс деполимеризации с образованием левоглюкозана, вклад которого в общий процесс в нашем случае незначителен. Вместе с тем при температуре 300–325°, когда в процесс деструкции ГЦ значительный вклад вносит деполимеризация цепи по закону случая с образованием фрагментов достаточно высокой ММ, в присутствии модификатора наблюдается ингибирование данного процесса. Действительно, как видно из таблицы, содержание высокомолекулярных фрагментов в летучих продуктах уменьшается с возрастанием концентрации СоФЦ в исходном ГЦ. Снижение общего ионного тока в интервале 300–325°, наблюдавшееся на масс-термограмме модифицированного образца (рис. 1), по-видимому, также связано с ингибированием деполимеризации.

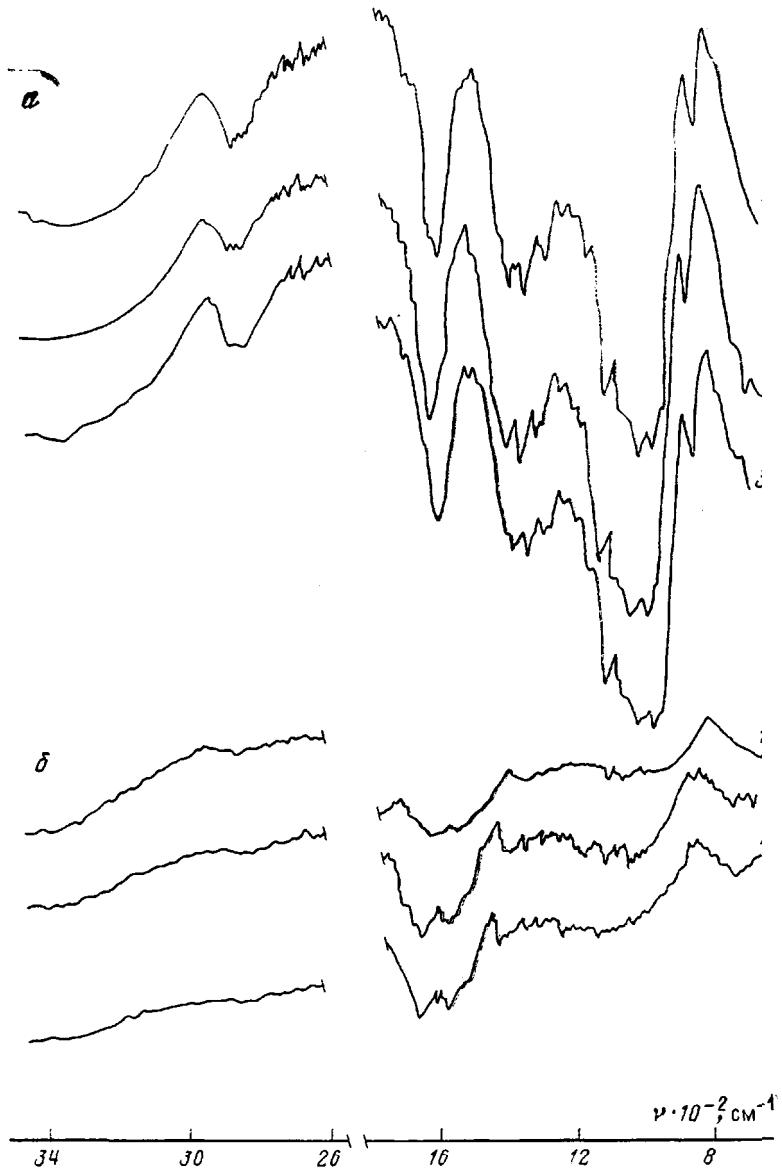


Рис. 3. ИК-спектры образцов ГЦ (1), ГЦ+3% СоФЦ (2), ГЦ+3% СиФЦ (3) и ГЦ+0,3% СоФЦ (4), термообработанных при 150° (а) и 255° (б)

Информацию о влиянии модифицирующей добавки на процесс дегидратации позволяют получить данные ИК-спектроскопии. Как видно из рис. 3, присутствие модификатора практически не влияет на интенсивность полос, относящихся к валентным и деформационным колебаниям групп $-\text{OH}$ и $-\text{CH}-$ ($3450, 2920, 1370, 1320, 1310 \text{ см}^{-1}$), а также полос, характерных для углеводной структуры (1110 и 1160 см^{-1}) и карбонильных групп (1730 и 1710 см^{-1}) [2], что позволяет предположить отсутствие существенного влияния на процесс дегидратации.

Таким образом, изложенные выше экспериментальные факты свидетельствуют об участии металлокомплексов фталоцианина по крайней мере в двух процессах — деполимеризации и деструкции, приводящей к распаду элементарного звена. Исходя из имеющихся данных, можно предположить, что в присутствии СоФЦ и СиФЦ возможна координация звеньев ГЦ за счет неспаренных электронов гликозидных атомов кислорода и атомов металла, в результате могут ослабляться, а затем и разрываться гликозидные связи элементарного звена ГЦ, как это происходит

Влияние добавки СоФЦ на относительную интенсивность пиков в масс-спектрах ГЦ при 325°

m/e	Содержание СоФЦ в исходной ГЦ, %		
	0	0,3	3
211	2,3	0,2	—
226	—	—	0,2
228	2,2	—	—
263	—	0,2	—
283,5	—	0,2	0,3
286	1,0	—	—
287	—	—	0,5
380	2,4	—	—
401	2,4	—	—
525	2,4	—	—
545	2,3	—	—
567	2,3	—	—
616	2,2	—	—
636	2,3	—	—
680	2,4	—	—
702	—	0,2	—
723	—	0,2	—
724	2,3	—	—
747	2,3	—	—
768	—	0,2	—
769	2,2	—	—
793	2,2	—	—
814	2,2	—	—
859	—	0,2	—
860,5	2,2	—	—
931	—	0,2	—

Примечание. Из таблицы исключены пики, относящиеся к молекулярному иону СоФЦ.

при использовании в качестве модификаторов хлоридов металла [3, 4]. Результатом последующих превращений могут быть деструктивные процессы с выделением указанных выше низкомолекулярных продуктов.

Специфическая реакционная способность соединений порфиринового ряда позволяет предположить возможность их взаимодействия с различными нуклеофилами, образующимися при разрыве гликозидных связей как внутри элементарного звена, так и между звенями, а также с макрорадикалами, которые образуются при высокой температуре ($\geq 300^\circ$) [5]. В пользу того, что металлокомплексы фталоцианина выполняют в данном процессе роль своеобразных ловушек, способных взаимодействовать с продуктами деструкции, свидетельствуют приведенные ниже экспериментальные факты. Из сопоставления кривых ТГА, снятых в вакууме и аргоне (рис. 2), видно, что в вакууме в случае модифицированного образца количество летучих больше и соответственно ниже выход твердого остатка, а при проведении анализа в аргоне — наоборот. Это, вероятно, обусловлено тем, что более медленное удаление из зоны реакции реакционноспособных продуктов деструкции способствует протеканию вторичных реакций с участием модификатора.

Пиролитическая масс-спектрометрия позволяет контролировать молекулярный ион модификатора в ходе пиролиза. Однако в масс-спектрах модифицированных образцов, предварительно прогретых до 325° , он не обнаружен, несмотря на то что, по данным элементного анализа, количество модификатора в процессе подобной термообработки сохраняется практически неизменным. Следует отметить, что чистые СоФЦ и СиФЦ, прогретые в тех же условиях, не претерпевают каких-либо заметных изменений, о чем свидетельствует идентичность ИК- и УФ-спектров исходных и прогретых образцов. Приведенные выше данные свидетельствуют о том, что в продуктах карбонизации, полученных при $\geq 325^\circ$, модификатор может быть включен в формирующуюся углеродную структуру. Реакционная способность металлокомплексов по отношению к про-

дуктам деструкции является, по-видимому, причиной отмеченного выше ингибирования процесса деполимеризации ГЦ.

Авторы выражают благодарность Е. Я. Сорокину, принимавшему участие в изготовлении волокна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М., 1974. С. 93, 88.
2. Shindo A., Nakanishi J., Soma J. // Polymer Preprints. 1968. V. 9. № 2. P. 1333.
3. Сарыбаева Р. И., Василькова Т. В., Афанасьев В. А. // Изв. АН КиргССР. 1979. № 2. С. 42.
4. Taylor N. D., Bell A. T. // Fuel. 1980. V. 59. № 7. P. 499.
5. Смирнов Л. Н., Балдина С. Е., Смирнов Р. П. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. по химии и биохимии макроциклических соединений. Иваново, 1988. С. 298.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова АН СССР

Поступила в редакцию
27.04.90

V. K. Skachkova, G. A. Vakhtberg, L. S. Bekhli,
I. M. Bel'govskii, R. M. Levit, Yu. G. Chikishev

ON THE EFFECT OF ADDITIVES OF METAL COMPLEXES OF PHTHALOCYANINE ON THE LOW-TEMPERATURE PYROLYSIS OF CELLULOSE HYDRATE

Summary

The initial stage of pyrolysis of the cellulose hydrate fiber in the presence of cobalt and copper phthalocyanine additives has been studied. In the presence of a modifier temperature of the degradation beginning is decreased, the degradation of the cellulose elementary unit is initiated and proceeds in the presence of a modifier with the formation of intermediate furan cycles. At $\sim 300^\circ$ a modifier inhibites the depolymerization process. In the same temperature range the interaction of a modifier with products of degradation and its incorporation into the formed carbon structure proceed.