



Исследование механизма и кинетики пиролиза карбоксилсодержащих соединений, адсорбированных на поверхности нанодисперсной твердой фазы

Полунин К.Е., Дзарданов Д.В., Буряк А.К., Ульянов А.В., Полунина И.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва

Аннотация

Методами хромато-масс-спектрометрии и термодесорбционной масс-спектрометрии изучен механизм и кинетика пиролиза карбоновых кислот с коротко- и длинноцепочечным алифатическим радикалом, адсорбированных на нанодисперсных порошках оксида титана и алюминия. Полученные результаты сопоставлены с термостойкостью индивидуальных органических соединений. Показано, что иммобилизация высокомолекулярных карбоксилсодержащих соединений на поверхности нанодисперсного алюминия снижает их термостойкость

Введение

Исследование взаимодействий на границе раздела фаз проводится, как правило, с использованием комплекса различных физико-химических методов [1]. Изучение процессов десорбции и деструкции, пиролиза и катализа органических соединений, адсорбированных на поверхности твердой дисперсной фазы, удобно проводить с помощью методов хромато-масс-спектрометрии и термодесорбционной масс-спектрометрии. Это существенно расширяет возможности идентификации образующихся продуктов, позволяет детально исследовать механизмы и энергетику межмолекулярных взаимодействий на межфазных границах, устанавливать корреляции между квантово-химическими свойствами молекул и наблюдаемыми макроскопическими изменениями, получать информацию о свойствах модифицирующих слоев [2-5].

При использовании термических методов для исследования пиролиза органических соединений, адсорбированных на поверхности металлов и их оксидов, получают данные, характеризующие кинетику и энергетику наблюдаемых процессов десорбции, деструкции, диспропорционирования, окисления, полимеризации и т.п. [3]. Важность этого направления исследований связана с решением не только структурных задач, но и с возможностью исследования механизма реакций, которые играют значительную роль в органической, биоорганической и координационной химии [2]. Однако, как отмечается в [4], полученные термическим методом кинетические параметры характеризуют не элементарную химическую реакцию, а процесс выделения вещества целом, поэтому имеют несколько иной физический смысл, чем тот, который мог бы быть им приписан на основании кинетики гомогенных реакций. В частности, энергия активации десорбции $E_{A,dec}$ является верхним пределом теплоты адсорбции q_{ads} , а процесс десорбции требует энергии активации, по меньшей мере, равной теплоте адсорбции. Для расчета кинетических параметров процесса

пиролиза предложено несколько методов, из которых наиболее простым является метод Фримена-Кэррола [6], а наиболее теоретически обоснованным – метод характеристических точек [4-5].

Целью данной работы являлось исследование механизма и кинетики пиролиза карбоксилсодержащих алифатических соединений на поверхности металлов и их оксидов методами термодесорбционной масс-спектрометрии (ТДМС) и хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС).

Эксперимент

В качестве объектов исследования были выбраны карбоксилсодержащие соединения с различной длиной алифатического радикала: ледяная уксусная кислота CH_3COOH , стеариновая кислота $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$ марки х.ч. («Химпром») и дивинильный олигомер ($M_n = 3000$) с двумя концевыми карбоксильными группами марки СКД-КТР, синтезированный методом радикальной полимеризации.

В качестве адсорбентов использовались: аэрогель TiO_2 марки P-25 (Degussa) с размером первичных частиц до 12 нм, а также нанодисперсный порошок алюминия, синтезированного методом испарения – конденсации [7], с размером первичных частиц до 8 нм. По данным рентгенографии и электронной микроскопии, на воздухе порошок Al в основном содержит агрегаты частиц размером до 45 мкм. Удельная поверхность адсорбентов, определенная по низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ), составляет 55 и 7 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно, для TiO_2 и Al.

Модифицирование порошков карбоксилсодержащими соединениями осуществлялось из 1% растворов в октане в расчете на монослойное покрытие. Модифицированные порошки высушивались на воздухе при 22°C. Спектры ТДМС регистрировались в интервале температур 30 – 800°C на масс-спектрометре Varian MAT-311A с пиролитической ячейкой и на хромато-масс-спектрометре JMS-D 300 (Jeol, Япония) в интервале 30 – 400°C. В обоих случаях энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ, ускоряющее напряжение – 3 эВ, температура ионизационной камеры – 150°C. Образцы массой 1–5 мг помещались в кварцевый пиролизер, непосредственно соединенный с ионным источником масс-спектрометра, и нагревались с постоянной скоростью v , величина которой варьировалась от 2 до 50 град/мин. Время регистрации спектров составляло от 2 до 10 с в диапазонах массовых чисел 10 – 300 m/z или 40 – 800 m/z , где m/z (M/z) – отношение массы осколочных (молекулярных) ионов к их заряду. Масс-спектры расшифровывали, опираясь на основные закономерности фрагментации органических соединений под электронным ударом [8-9]. Полученные результаты были представлены в виде кривых полного ионного тока, масс-спектров всех продуктов термодесорбции и масс-хроматограмм по отдельным, характерным для исследуемого вещества ионам. Из кривой полного ионного тока были выделены кривые термодесорбции для основных фрагментных ионов различных веществ, присутствующих на поверхности, а также продуктов их взаимодействия и пиролиза.

Результаты и их обсуждение

Изучению адсорбции карбоксилсодержащих соединений на поверхности дисперсных металлов и оксидов посвящено довольно много исследований [1, 10, 11]. Ранее в [12-13] нами был изучен механизм формирования адсорбционных слоев алифатических карбоновых кислот и изучена кинетика их адсорбции на оксиде титана рутильной модификации. Показано, что модифицирующий слой кислоты неоднороден, состоит из молекул, образующих физические и химические связи с поверхностью оксидов, при этом часть поверхностных карбоксилатов (хемосорбированных молекул кислоты) разрушается при воздействии паров воды и спирта. В настоящее время установлено, что в результате

хемосорбции карбоновых кислот образуются несколько форм поверхностных карбоксилатов – монодентатные, бидентатные и хелатные, которые имеют несколько отличающееся поглощение в ИК-спектре модифицированной поверхности [10, 11].

На рис. 1 приведены некоторые результаты исследования десорбции уксусной кислоты с поверхности TiO_2 , полученные методом ТДМС. Полный масс-спектр продуктов пиролиза кислоты намного сложнее. Представленные на рисунке масс-термограммы характеризуют зависимость интенсивности выделения ионизированных продуктов десорбции и деструкции от температуры модифицированного образца, нагреваемого с линейной скоростью 10 градусов в минуту.

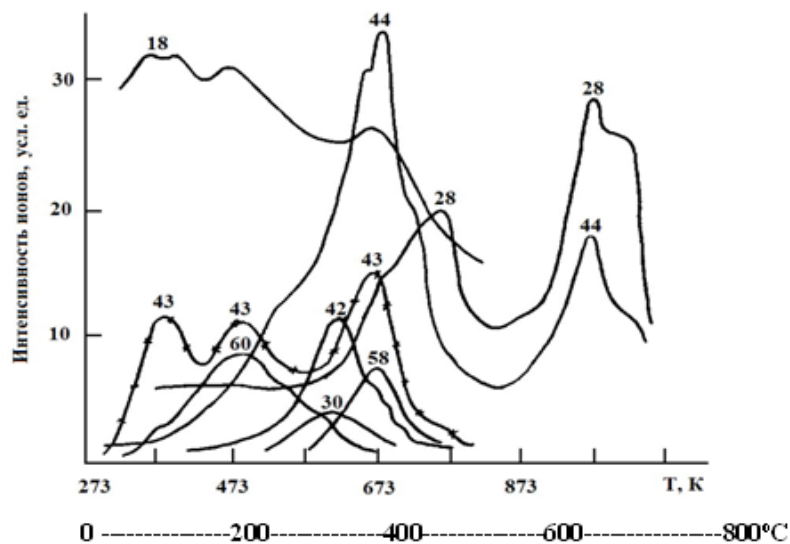


Рис. 1. Масс-термограммы продуктов пиролиза уксусной кислоты на TiO_2 . Цифры на масс-линиях характеризуют M/z – отношение массы ионов к их заряду

По данным ТДМС, основным продуктом десорбции с поверхности TiO_2 , модифицированного уксусной кислотой, в широком интервале температур является вода (M/z 18), на масс-линии которой фиксируется несколько пиков при 100, 200 и 400°C. В области 100 - 200°C наблюдается интенсивное выделение молекул уксусной кислоты (на рис. 1 приведены ее молекулярный и основной осколочный ионы $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ с M/z 60 и CH_3CO с m/z 43, соответственно). Первый максимум выделения кислоты при 130°C приходится на десорбцию физически адсорбированных молекул, что подтверждается данными ИК-спектроскопии и значением кинетических параметров процесса, рассчитанных по уравнению Фримена-Кэррола [6]: энергии активации десорбции $E_d = 20$ кДж/моль и порядка реакции $n = 1$.

Второй максимум при 200°C на термограмме десорбции уксусной кислоты, по данным ИК-спектроскопии, соответствует состоянию монослоя, когда физически адсорбированные молекулы кислоты практически полностью десорбированы и на поверхности присутствуют только хемосорбированные молекулы [12]. Поскольку при той же температуре наблюдается максимум на масс-термограмме десорбции воды с поверхности TiO_2 , можно предположить, что имеет место термогидролиз поверхностных ацетатов. Энергия активации десорбции уксусной кислоты в этой области составляет 45 кДж/моль, порядок реакции $n = 1$.

Как было установлено в [13], при воздействии воды разрушается до 25% монослоя из хемосорбированных молекул уксусной кислоты. По данным авторов [11], изучавших особенности различных форм поверхностных ацетатов на TiO_2 , наименее прочная связь с поверхностью у монодентатно связанных форм. По-видимому, именно они подвергаются термогидролизу и десорбируются с поверхности TiO_2 при 200°C в молекулярной форме.

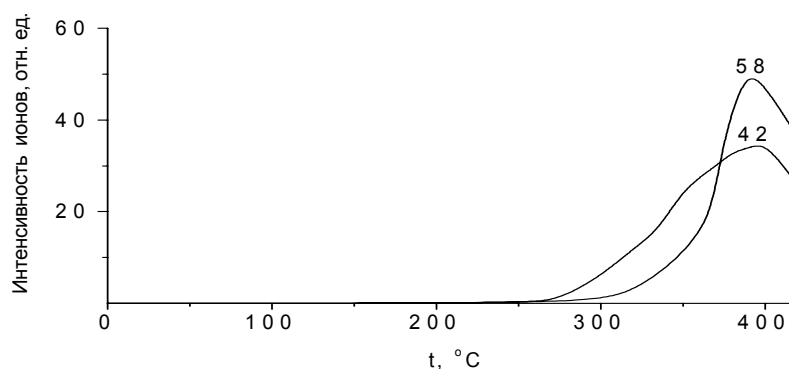
Ацетаты, образующие более прочные связи с поверхностью TiO_2 – бидентатные и хелатные формы – не подвержены гидролизу [12, 13]. При повышении температуры до 300 -

450°C эти соединения подвергаются деструкции. Методом ТДМС идентифицированы такие продукты пиролиза, как формальдегид CH_2O (M/z 30, $T_{\text{max}} = 613 \text{ K}$, $E_A = 120 \text{ кДж/моль}$, $n = 2$); кетен CH_2CO (M/z 42, $T_{\text{max}} = 633 \text{ K}$, $E_A = 125 \text{ кДж/моль}$, $n = 2$) и ацетон CH_3COCH_3 (M/z 56, осколочный ион m/z 43, $T_{\text{max}} = 673 \text{ K}$, $E_A = 140 \text{ кДж/моль}$, $n = 2$). По-видимому, ацетон образуется при взаимодействии двух соседних поверхностных ацетатов. Высокие значения энергии активации выделения формальдегида, кетена и ацетона (120-140 кДж/моль) свидетельствуют о том, что в этой температурной области происходит деструкция, каталитическое окисление и димеризация поверхностных соединений. Образование кетонов ранее наблюдалось при разложении карбоксилатов переходных металлов [14].

Бидентатные и хелатные формы ацетатов удерживаются на поверхности TiO_2 вплоть до 450°C, что значительно выше температуры разложения чистой уксусной кислоты [15]. При 500°C каталитические превращения органических соединений практически полностью завершаются. Интенсивное образование CO (M/z 26) и CO_2 (M/z 44) при 700°C связано с окислением остаточной органики кислородом, выделяющимся при разрыве титоксановых связей и термовосстановлении ионов Ti^{4+} в Ti^{3+} [16].

Известно, что карбоновые кислоты химически взаимодействуют со многими металлами и оксидами, при этом центрами хемосорбции карбоновых кислот могут быть как основные OH группы, так и координационно-ненасыщенные ионы металлов [10, 13, 16]. Оба типа этих центров присутствуют на поверхности Al и его оксида, пассивирующего поверхность металла [17, 18].

а



б

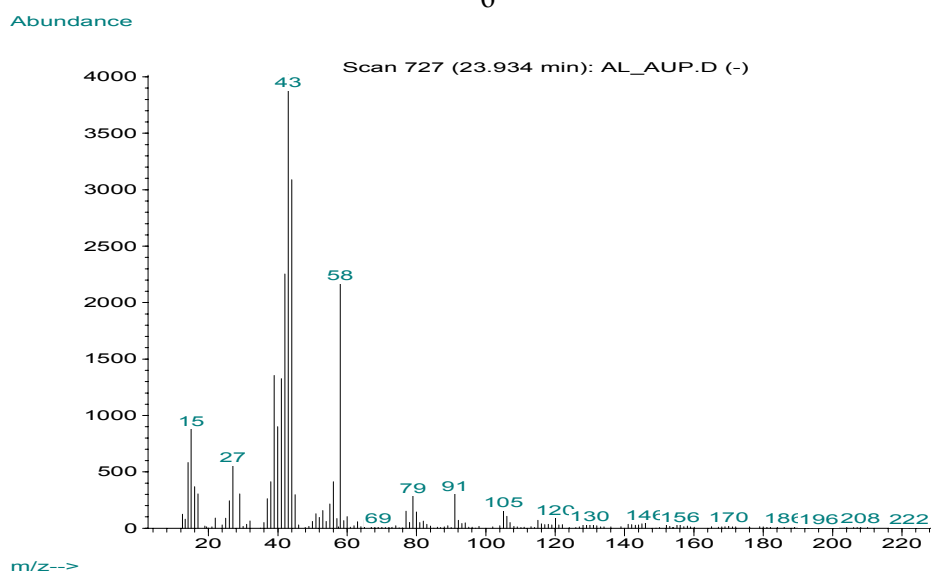


Рис. 2. а – Масс-термограммы продуктов пиролиза уксусной кислоты на поверхности алюминия: ацетона (M/z 58) и кетена (M/z 42); б – Полный масс-спектр продуктов пиролиза уксусной кислоты на поверхности алюминия

На рис. 2 представлены результаты исследования методом ТДМС десорбции уксусной кислоты с поверхности нанодисперсного алюминия, а также анализа методом ГХ-МС продуктов пиролиза хемосорбированной кислоты. В масс-спектре продуктов термодесорбции были обнаружены характерные ионы уксусной кислоты (M/z 60 и m/z 43), а также ионизированные продукты деструкции и катализа – ацетон (M/z 58, m/z 43) и кетен (M/z 42). Полный масс-спектр продуктов пиролиза монослоя уксусной кислоты на Al (рис. 2б) содержит заметное количество ионов с массой, большей 60, что возможно в результате каталитической изомеризации и полимеризации поверхностных соединений [14]. Процесс завершается полным сгоранием органических продуктов при 500-700°C и образованием CO (M/z 28), CO₂ (M/z 44), воды (M/z 18).

Сравнение результатов исследования пиролиза уксусной кислоты на оксиде титана и алюминии показывает, что в обоих случаях наблюдаются практически одинаковые превращения: разрушение монослоя поверхностных ацетатов начинается при температуре выше 100°C и заканчивается при 500°C, сопровождаясь деструкцией поверхностных соединений, их каталитическим окислением, изомеризацией и полимеризацией, но на алюминии заметно интенсивнее процессы полимеризации и образования ионизированных продуктов с большими массами.

Влияние длины углеводородного радикала карбоновых кислот на механизм и кинетику пиролиза их адсорбционных слоев на алюминии исследовалось на примере стеариновой кислоты.

На рис. 3а приведены масс-термограммы некоторых ионизированных продуктов деструкции стеариновой кислоты на нанодисперсном алюминии. Сама кислота практически нелетуча и разлагается при 150°C [15], поэтому молекулярного иона с M/z 298 не обнаружено. Максимальное образование характерных ионов карбоновых кислот с m/z 60 и 73 наблюдается при 100°C, а максимум выделения осколочного иона углеводородного фрагмента с m/z 57 приходится на 150°C. По-видимому, при этой температуре начинается деструкция алифатического радикала C₁₈. Масс-спектрометрический анализ показывает, что после удаления с поверхности алюминия физически адсорбированных молекул кислоты максимум выделения продуктов пиролиза поверхностных стеаратов приходится на 390°C (рис. 3б).

Полный масс-спектр продуктов пиролиза стеариновой кислоты при 400°C (рис. 3в) содержит значительное количество молекулярных, осколочных и перегруппировочных ионов различных предельных и непредельных углеводородных соединений. Он намного сложнее масс-спектра продуктов пиролиза уксусной кислоты (рис. 2б) в связи с протеканием каталитических реакций диспропорционирования, дегидрирования, изомеризации, циклизации, полимеризации и т.д., сопровождающих процесс крекинга углеводородов на поверхности алюминия [14].

Увеличение длины алифатического радикала карбоновой кислоты, по данным [19], не сказывается на механизме ее адсорбционного взаимодействия с поверхностью металлов и оксидов, поэтому адсорбция олигомеров и полимеров преимущественно определяется химическим взаимодействием активных функциональных групп макромолекул с адсорбционными центрами поверхности. Но наличие нескольких карбоксильных групп делает адсорбцию кислот многоцентровой и может повлиять на их деструкцию [19, 20]. Поэтому в качестве третьего исследуемого модификатора был выбран дивинильный олигомер с двумя концевыми карбоксильными группами – дикарбоновая кислота с молекулярной массой 3000.

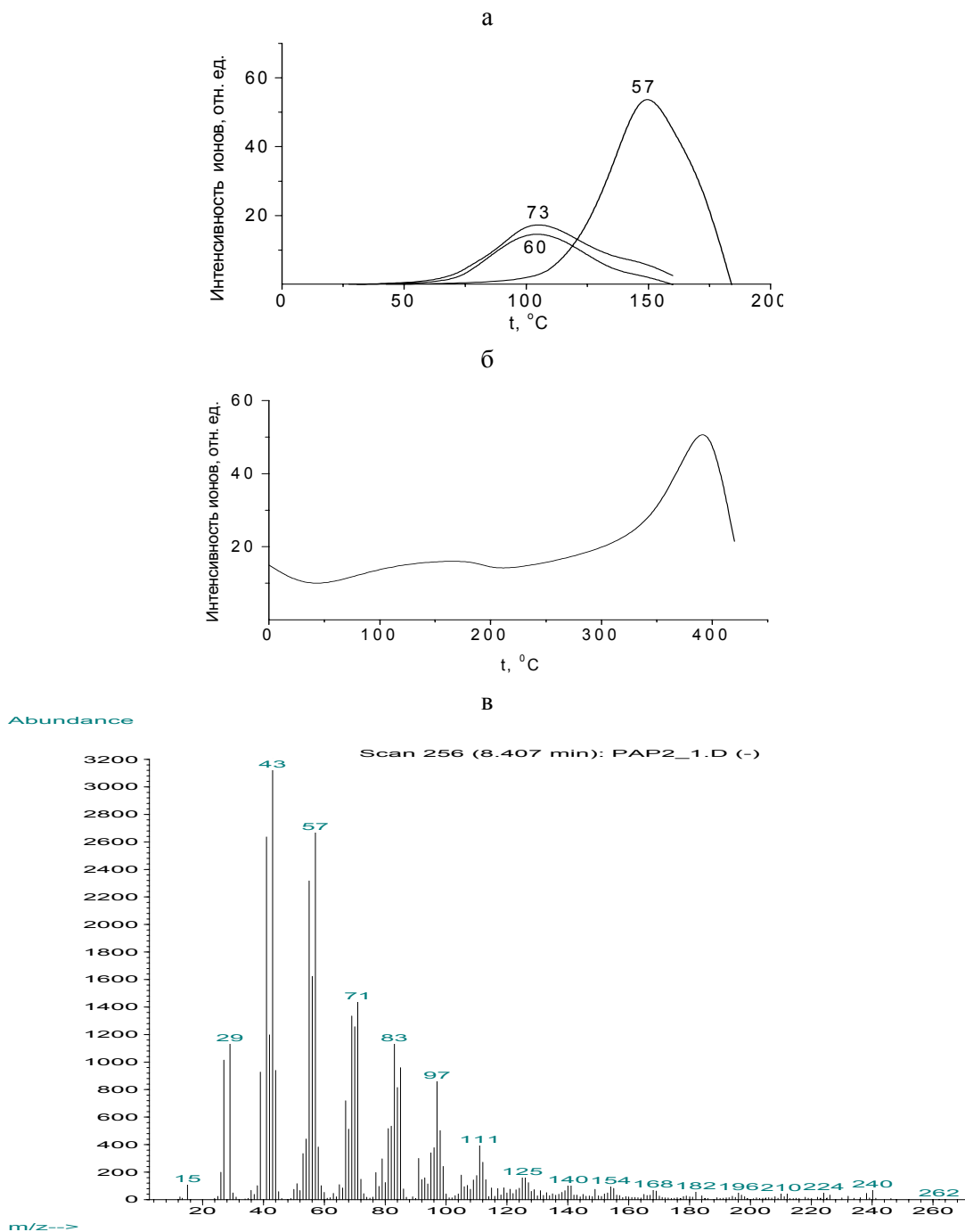


Рис. 3. а – Масс-термограммы продуктов пиролиза стеариновой кислоты на поверхности алюминия: ацетона (M/z 58), кетена (M/z 42), углеводорода (M/z 57).

б – Полный ионный ток, характеризующий интенсивность процесса пиролиза

в – Полный масс-спектр продуктов пиролиза стеариновой кислоты на поверхности алюминия при 400°C

На рис. 4 приведены масс-термограммы продуктов пиролиза чистого карбоксилированного олигомера и его монослоя на поверхности нанодисперсного алюминия.

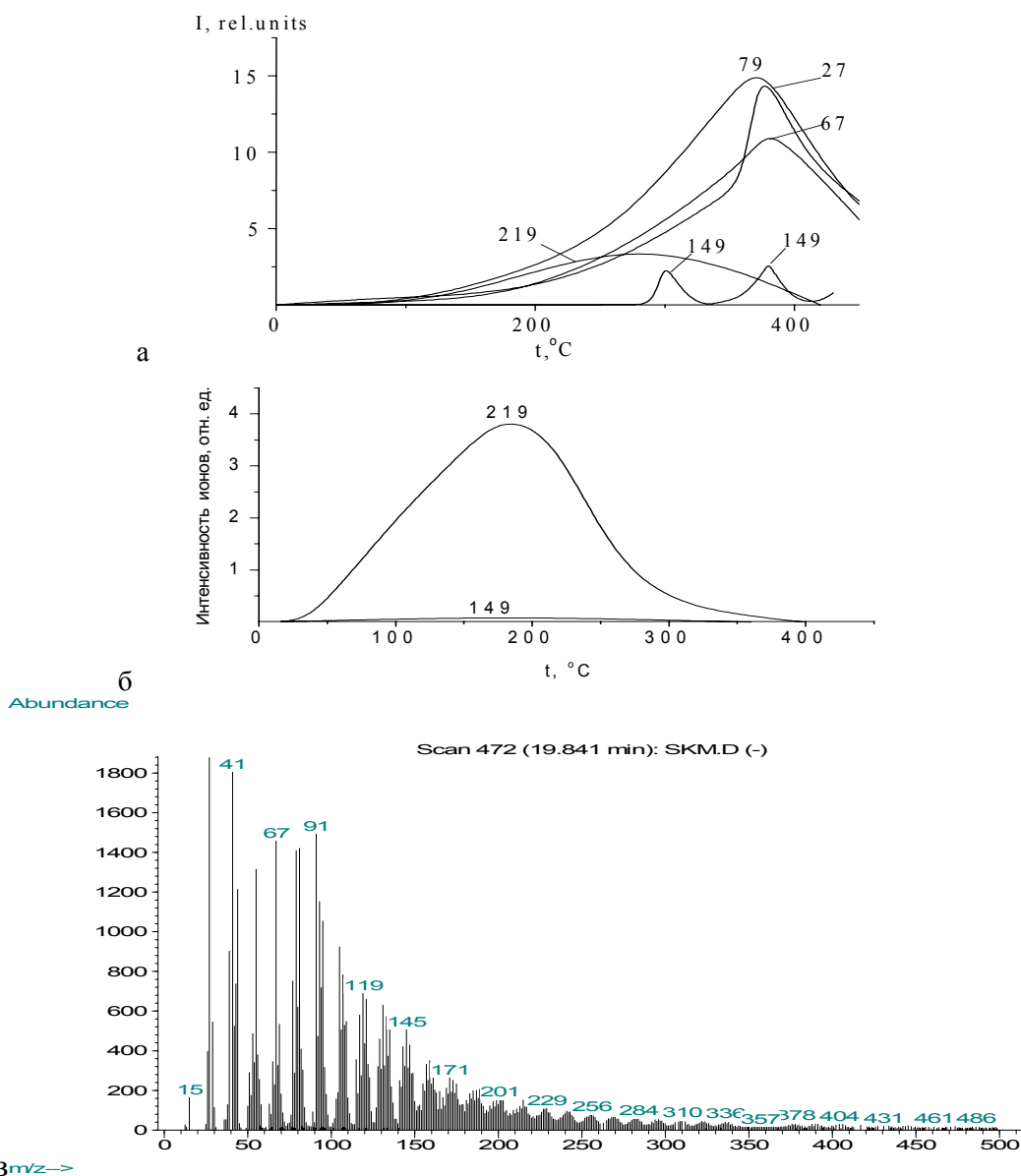


Рис. 4. Масс-термограммы продуктов пиролиза карбоксилированного дивинильного олигомера (б) и его монослоя на поверхности алюминия (а). Полный масс-спектр продуктов пиролиза олигомера на алюминии при 400°C (в).

Пиролиз карбоксилированного олигомера начинается при температурах выше 400°C. На его масс-термограмме (рис. 4б) во всей области исследуемых температур 50 – 400 °C обнаружено выделение лишь небольшого количества стабилизатора – N-фенил- α -нафтиламина (характерный осколочный ион с m/z 219) и следов пластификаторов – ди-*n*-бутил- и ди(этилгексил)-фталатов (характерный ион с m/z 149) [20]. Известно, что химически активные молекулы стабилизаторов и пластификаторов способны к сильному взаимодействию с функциональными группами и дивинильными радикалами, однако воздействие высоких температур приводит к испарению этих летучих соединений – максимум выделения амина и фталатов наблюдается при 180-200 °C (рис. 4б). Удаление стабилизатора снижает термостойкость олигомера.

Адсорбция карбоксилированного дивинильного олигомера на нанодисперсном алюминии приводит к образованию монослоя, состоящего из молекул, образующих физические и химические связи с поверхностью [21]. Деструкция адсорбированного олигомера начинается при более низких температурах, чем чистого олигомера. В частности, появление некоторых продуктов деструкции становится заметным уже при 200°C (рис. 4а).

Интересно отметить, что интенсивность выделения N-фенил- α -нафтиламина (m/z 219) из олигомера, адсорбированного на поверхности, значительно меньше, чем из исходного олигомера (рис. 4 а,б), в отличие от выделения фталатов (m/z 149). Максимум выделения амина и фталатов из адсорбированного олигомера смещен в сторону более высоких температур, причем выделение фталатов описывается масс-термограммой с двумя пиками при температурах 300 и 380°C, относительная интенсивность которых сравнима с интенсивностью пика с m/z 219 в этом интервале температур.

Значительное увеличение температуры выделения N-фенил- α -нафтиламина и ди-*n*-бутил-, ди(этилгексил)-фталатов из адсорбированного карбоксилсодержащего олигомера при одновременном снижении температуры его деструкции позволяет предположить, что молекулы стабилизатора и пластификаторов, выделяясь из дивинильного олигомера, одновременно адсорбируются на поверхности алюминия. Высокие температуры, необходимые для десорбции этих соединений, свидетельствуют об образовании химических связей с поверхностью алюминия. Полный масс-спектр продуктов пиролиза олигомера на алюминии при 400°C (рис. 4в) содержит характерные ионы карбоновых кислот, а также большое количество осколочных и перегруппировочных ионов.

Заключение

Таким образом, методами хромато-масс-спектрометрии и термодесорбционной масс-спектрометрии изучен механизм и кинетика пиролиза карбоновых кислот с коротко- и длинноцепочечным алифатическим радикалом, адсорбированных на нанодисперсных порошках оксида титана и алюминия. Полученные результаты сопоставлены с термостойкостью индивидуальных органических соединений. Показано, что деструкция уксусной кислоты, хемосорбированной на оксидах титана и алюминии, наблюдается при 300-400°C и сопровождается каталитическим окислением поверхностных ацетатов, их изомеризацией и полимеризацией (энергия активации выделения продуктов $E_A = 120-140$ кДж/моль, $n = 2$). В отличие от оксида титана, на алюминии заметно интенсивнее протекают процессы полимеризации и образования продуктов с большими массами.

Деструкция стеариновой кислоты на алюминии начинается при 100-150°C, максимум выделения продуктов пиролиза поверхностных стеаратов приходится на 390°C. Полный масс-спектр продуктов пиролиза содержит значительное количество молекулярных, осколочных и перегруппировочных ионов различных предельных и непредельных углеводородных соединений.

Иммобилизация карбоксилсодержащего дивинильного олигомера на поверхности нанодисперсного алюминия снижает термостойкость высокомолекулярного соединения.

Работа поддержана грантами РФФИ (№ 06-03-33185) и Фонда содействия отечественной науке.

Список литературы

1. Флиер Г., Ликлема Я. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1986. С.184.
2. Складов А.В. Реакции на поверхности катализаторов в условиях программированного нагрева // Успехи химии. 1986. Т.LV. В 3. С. 450-481.
3. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1980. 280 с.
4. Павлова С.-С.А., Журавлев И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений. (Методы аналитической химии.) М.: Химия. 1983. 120 с.

5. Буряк А.К. Применение молекулярно-статистических методов расчета термодинамических характеристик адсорбции при хромато-масс-спектрометрической идентификации органических соединений // Успехи химии 2002. Т. 71. № 8. С. 788-800.
6. Freeman E.C., Carroll B. // J.Phys.Chem. 1958. V.62. P.394-402.
7. Натансон Э.М., Ульберг З.Р. Коллоидные металлы и металлополимеры. Киев: Наукова думка, 1971.
8. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений М.: Химия. 1986.
9. Каталог сокращенных масс-спектров. / Под ред. А.М.Колчина. Новосибирск: Химия. 1981. С.187.
10. Parfitt G.D. Surface chemistry of metallic oxides // Pure and Appl. Chem. 1976. V.48. P. 415-417.
11. Griffiths D.M., Rochester N.I. Infrared study of adsorption of acetic acid on rutile surface // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1977. V.73. P. 1998-1997.
12. Polunina I. A., Isirikyan A. A., Mikhailova S.S. Polounine K.E. Double chemical modification of the rutile surface // Colloids and Surfaces. A. 1995. V.105. P.159-165/
13. Исирикян А.А., Михайлова С.С., Полунина И.А. и др. Модифицирование поверхности двуокиси титана карбоновыми кислотами и строение адсорбционных слоев // Известия АН СССР. Сер. хим.1981. № 11. С.2452-2456.
14. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. Пер. с англ./ Под ред. Платэ А.Ф. М.: Мир. 1981.
15. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. Т.1. М.: Химия, 1974. С.152-153.
16. Diebold U. The surface science of titanium dioxide // Surface Sci. Reports. 2003. V.48. N.5-8. P.53-229.
17. Karlsson F., Palmqvist A., Holmberg K. Surface modification for aluminium pigment inhibition // Adv. Colloid Interface Sci. 2006. V.128-130. N.3. P. 121-134.
18. Липпенс Б.К., Стеггерда Й.Й. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Пер. с англ./ Под ред. Линсена Б. Г. М.: Мир, 1973. С. 190.
19. Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова Думка, 1972.
20. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. С. 192.
21. Колесникова Т.П., Полунина И.А., Ролдугин В.И. Адсорбционное модифицирование дисперсного алюминия. Влияние адсорбции ПАВ и полимеров на коллоидные и физико-механические свойства органосуспензий // Коллоид.журн. Т.64. № 3. С.354-362.