

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ

УДК 547.64

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2019 г. А. Ж. Сарсенбекова^а, Г. К. Кудайберген^{а,*}, М. Ж. Буркеев^а, Г. К. Буркеева^а

^а Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, 100028 Караганда, Казахстан

* e-mail: gulshahar90@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2018 г.

После доработки 11.09.2018 г.

Принята к публикации 11.11.2018 г.

Исследовано термическое разложение сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в среде кислорода и азота. Кинетическими методами Фридмана и Флинна–Озавы–Уолла оценены энергии активации при различных степенях превращения. Методами непараметрической кинетики установлена зависимость скорости реакции от температуры и степени превращения в инертной среде и на воздухе.

Ключевые слова: термическое разложение, кинетика, сополимеры

DOI: 10.1134/S0044453719060281

В настоящее время усилия исследователей направлены на поиск новых соединений для синтеза полимеров с практически ценными свойствами. С этой точки зрения, ненасыщенные полиэферы на основе фумаровой кислоты интересны для теоретического и практического исследования, так как нашли применение при получении биоразлагаемых полимеров с широким спектром использования. Известно, что при деградации таких соединений образуется фумаровая кислота — природное вещество, обнаруженное в цикле трикарбоновой кислоты (цикл Кребса), и 1,2-диол, который обычно используется разбавителем в лекарственных препаратах. Наряду с простотой, экономичностью получения, ненасыщенные полиэферы содержат в своем составе ненасыщенные двойные связи, которые могут быть использованы для реакций сшивания с различными ионогенными мономерами и, следовательно, открывают путь к получению материалов с заданным комплексом свойств. Подобные материалы должны сохранять свои свойства при воздействии высоких температур, агрессивных сред, влаги и иных деструктивных факторов. Методы динамической термогравиметрии позволяют определить энергию активации термического разложения, которая используется для характеристики механизмов термической деструкции и стабильности полимеров [1–4].

Изучение термической стабильности веществ обычно проводят двумя путями: исследование

термической стабильности вещества [5–8] и оценки комплекса кинетического анализа [9, 10].

Актуальна постановка вопроса о том, с помощью какой методики определять кинетические параметры деструкции полимеров и композиционных материалов.

Ранее нами была показана возможность применения неизотермических методов расчета для определения термодинамических сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриловой кислотой [11]. В продолжение этих работ в настоящей статье нами исследована кинетика термического разложения сополимеров на основе полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в среде кислорода и азота при различных скоростях нагрева.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали синтезированные нами ранее сополимеры полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ) с акриловой кислотой (АК) 7.9:92.1 и 89.1:10.9 мольных составов [12]. Термический анализ проводили методом дифференциальной термогравиметрии (DTG) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) с использованием дифференциального сканирующего калориметра DTA/DSC фирмы “Setaram”. Термограммы снимали в следующих условиях: тигель Al_2O_3 , атмосфера — азот, воздух, температурный интервал 30–800°C, ско-

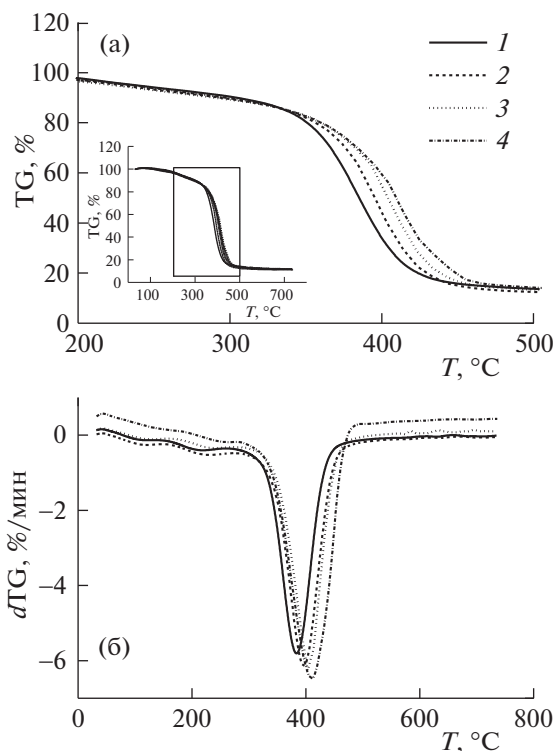


Рис. 1. TG/DTG кривые сополимеров п-ЭГФ:АК при различных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20 К/мин.

рость нагрева образцов от 5 до 20 К/мин, масса навесок 12–16 мг. Все вычисления выполняли с помощью программы Mathcad.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Термоаналитические показатели разложения сополимеров п-ЭГФ:АК представлены термоаналитическими кривыми TG/DTG (рис. 1). Необходимо отметить, что общие потери массы при пяти скоростях нагревания составили 74.9–81.6% (рис. 1а). Во всех зависимостях изменения относительной массы при различных скоростях нагревания проявляются при температурах в области 200–500 °С. Изменение скорости нагрева исследуемых образцов не повлияло на ход кривых TG и DTG (рис. 1а и 1б), и новых пиков не было обнаружено. Увеличение скорости нагрева приводит лишь к незначительному изменению температур начала пиков, минимума пиков и окончания отклонения кривой от базовой линии.

Математическая обработка термогравиметрических кривых, представленных на рис. 1, позволяет определить величину E_a с использованием изоконверсионных методов Фридмана (ФР) [13], Флинна–Озавы–Уолла (ФОУ) [14]. Для объективной оценки сложных процессов, протекающих параллельно термической деструкции, ис-

пользовали метод непараметрической кинетики (НПК) [15].

Графический вид кинетической модели, полученной по дифференциальному методу Фридмана, приведен на рис. 2а и 2в. Для кинетического анализа обрабатывался набор точек с одинаковой степенью превращения, и на графике получалась серия из нескольких прямых, характеризующихся каждой своей энергией активации (рис. 2а и 2в). Аналогичным образом проводили расчет выходных параметров (E , $\lg A$) по методу Флинна–Озавы–Уолла (рис. 2б и 2г). В результате термодеструкции сополимеров п-ЭГФ с АК происходит развитие цепи в результате гетерогенной реакции на границе полимер–газообразные продукты термолитиза (CO_2 , CO , H_2O и др.): частицы диффундируют к слою золы, накапливающейся по мере сгорания фумарата, что указывает на лимитирующую стадию процесса, так как он требует большой энергии активации (рис. 3 и 4). Результаты математической обработки TG-кривых представлены на рис. 3 и 4.

Для кинетического анализа процесса термической деструкции исследуемых образцов также использовали метод непараметрической кинетики (НПК) [15, 16] – особый подход для обработки кинетических данных. Экспериментальные значения скорости реакций располагали в матрице, которая выражалась как произведение двух векторов, содержащих информацию по $k(T)$ и $f(\alpha)$. Фактически, эта математическая модель является следствием уравнения:

$$r_{i,j} = f(\alpha_i)k(T_j). \quad (1)$$

Модель реакции $f(\alpha)$ учитывает зависимость степени преобразования, $k(T)$ учитывает температурную зависимость.

Метод НПК использует алгоритм сингулярного разложения (SVD) для разложения матрицы M на два вектора [17]. Матрица M анализируется следующим образом:

$$M_{i,j} = f(\alpha_i)k(T_j). \quad (2)$$

Наиболее важная особенность данного метода – он способен разложить подматрицу в отношении температуры (v) и функции преобразования (u) без необходимости каких-либо предположений относительно их функциональности:

$$u = \{f(\alpha_1)f(\alpha_2)\dots f(\alpha_i)\}, \quad (3)$$

$$v = \{k(T_1)k(T_2)\dots k(T_j)\}. \quad (4)$$

Для определения кинетической модели мы предлагаем использовать уравнения Шестака–Бергррена [18]: $f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n$, где α^m определяется влиянием физического явления, связанного с присутствием продукта реакции, и $(1 - \alpha)^n$

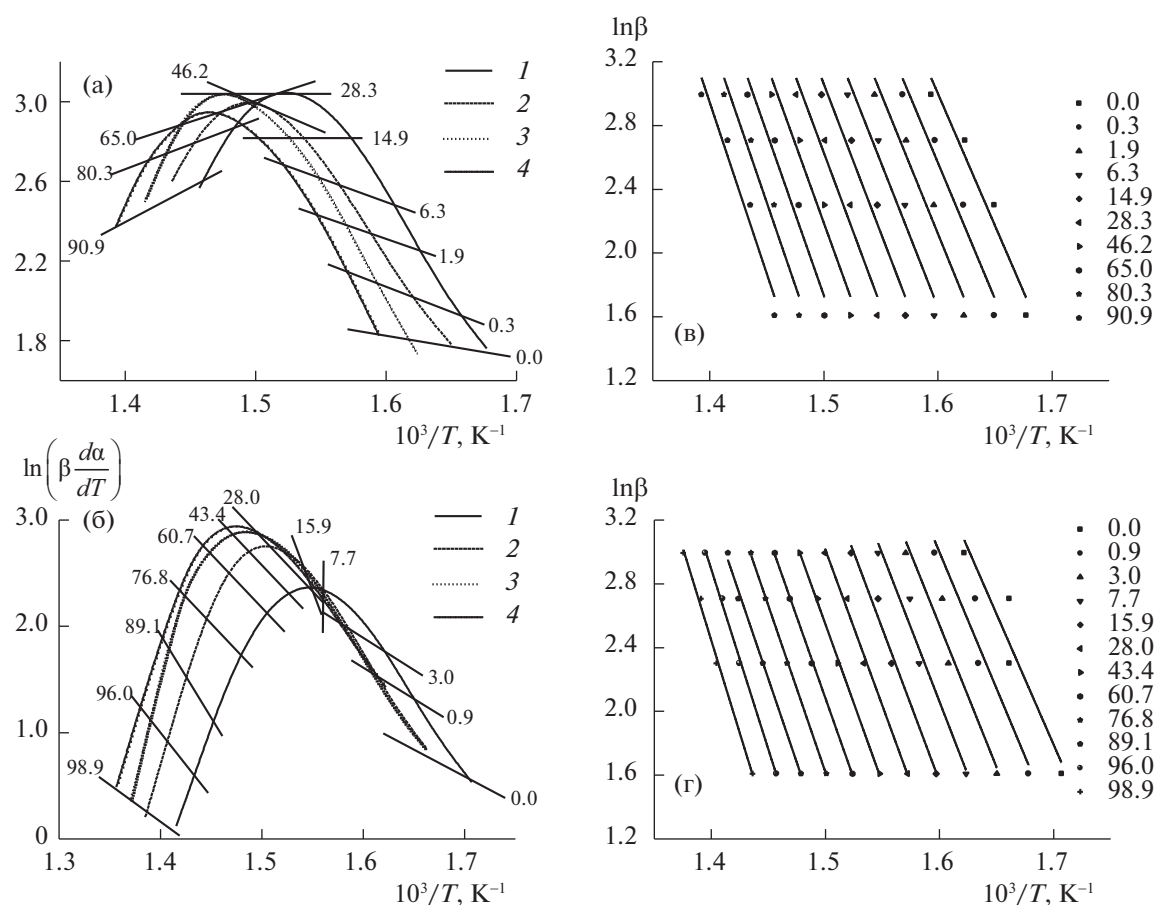


Рис. 2. Графические результаты анализа, определенные методами Фридмана (а, б), Флинна—Озавы—Уолла (в, г) для сополимеров п-ЭГФ:АК при различных скоростях нагрева: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 15, 4 – 20 К/мин.

обусловлено химическим явлением, которое включает в себя остаточный реагент $(1 - \alpha)$, тогда как температурная зависимость — уравнением Аррениуса. Значение объясняемой вариации, λ , выражает вклад каждого из одновременных шагов для всего процесса термического разложения, таким образом, $\sum \lambda = 100\%$.

Скорость реакции ($\beta d\alpha/dT$) разложения сополимеров п-ЭГФ:АК, полученная эксперимен-

тально при различных скоростях нагрева, было интерполировано как поверхность в 3D-пространстве $(\beta d\alpha/dT, \alpha, T)$. Данная поверхность организована как матрица $i \times j$, где строки соответствуют различным степеням преобразования, от α_1 к α_j , а столбцы соотносятся с различными температурами от T_1 к T_j (рис. 5).

Результаты метода НПК сополимеров п-ЭГФ:АК (7.9 : 92.1 и 89.1 : 10.9 мол.) систематизированы в табл. 1. Можно отметить, что основной

Таблица 1. Кинетические параметры термического разложения сополимеров п-ЭГФ:АК рассчитанные методом непараметрической кинетики (НПК)

п-ЭГФ : АК	λ , %	$\bar{E}_a$, кДж/моль	$\bar{A}$, с ⁻¹	m	n	$\bar{E}_a$, кДж/моль	$\bar{A}$, с ⁻¹
в атмосфере азота							
7.9 : 92.1	100	153.73	4.30×10^{13}	0	0.5	111.94	6.68×10^9
89.1 : 10.9		210.67	5.67×10^{18}			155.72	5.25×10^9
в атмосфере воздуха							
7.9 : 92.1	100	161.97	6.24×10^{14}	0	0.5	117.43	1.52×10^8
89.1 : 10.9		194.67	1.07×10^{18}			155.67	3.49×10^9

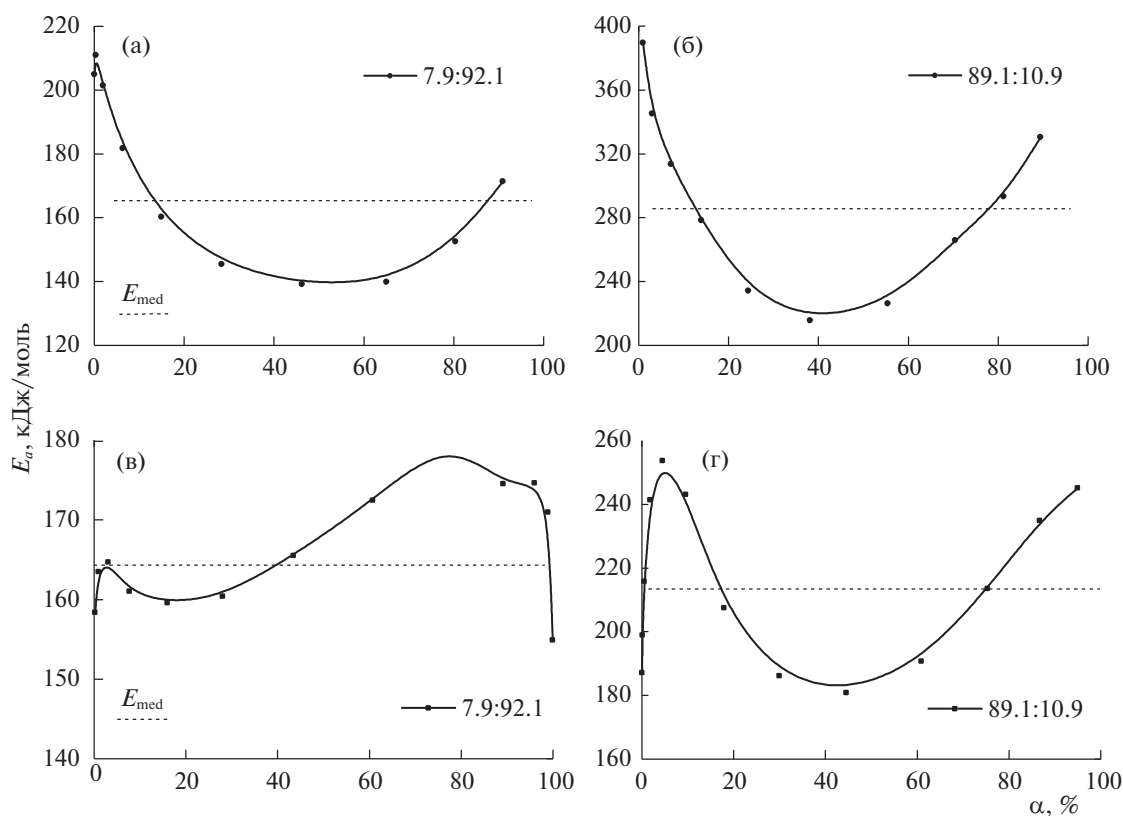


Рис. 3. Зависимости степени превращения (α) от энергии активации (E_a) для сополимеров п-ЭГФ:АК в атмосфере азота (а, б) и воздуха (в, г), рассчитанные методом Фридмана.

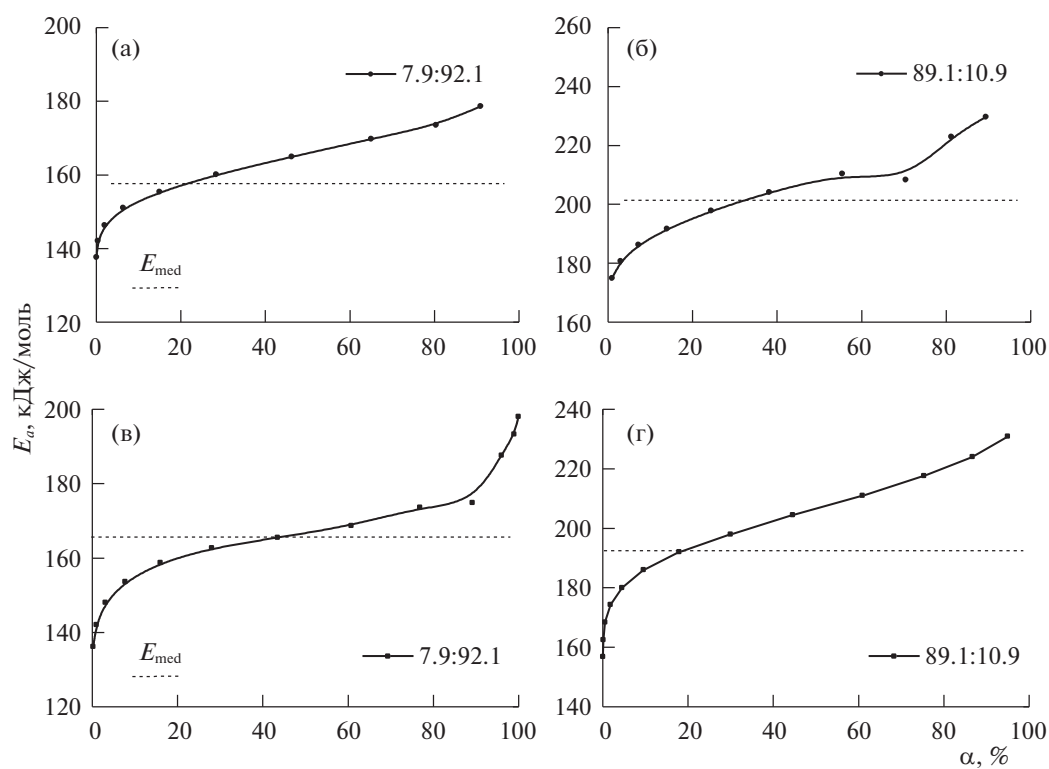


Рис. 4. Зависимости степени превращения (α) от энергии активации (E_a) для сополимеров п-ЭГФ:АК в атмосфере азота (а, б) и воздуха (в, г), рассчитанные методом Флинна—Озавы—Уолла.

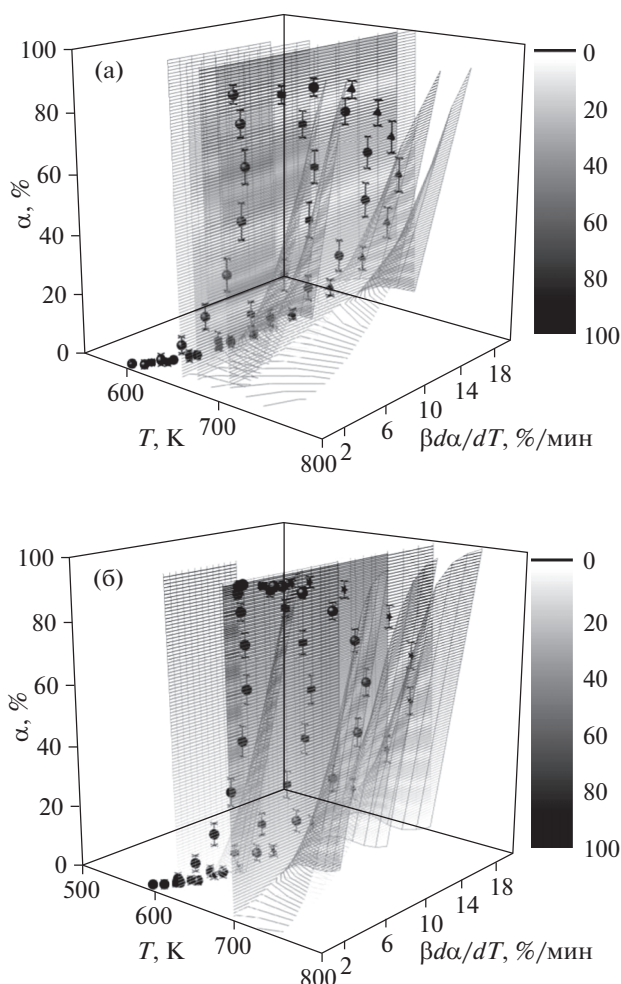


Рис. 5. Поверхность сополимеров п-ЭГФ:АК в трехмерном пространстве: зависимость скорости реакции ($\beta \frac{d\alpha}{dT}$) от температуры (T) и степени превращения (α) в атмосфере азота (а) и воздуха (б).

процесс представляет собой химическую реакцию с порядком реакции $n = 0.5$ и сопровождается физическим процессом ($m = 0$). При анализе

Таблица 2. Средние величины энергии активации, полученные сравниваемыми кинетическими методами (E_a , кДж/моль)

п-ЭГФ : АК	ФР	ФОР	НПК
в атмосфере азота			
7.9 : 92.1	165.20	157.75	153.73
89.1 : 10.9	285.93	201.46	210.67
в атмосфере воздуха			
7.9 : 92.1	164.31	165.82	161.97
89.1 : 10.9	213.47	192.50	194.67

термического разложения был идентифицирован процесс со значениями энергии активации, показанными в табл. 2. Среднее значение энергии активации, полученной методом НПК, сходится с полученными изоконверсионными методами (табл. 2).

Таким образом, при одновременном использовании данных TG/DTG для кинетического анализа получена более полная картина термодеструкции сополимеров п-ЭГФ с АК. Это позволило оценить кинетические параметры, используя три различных кинетических метода, сравнить значения энергии активации, полученные из различных экспериментальных данных – TG и DTG. Кинетические параметры рассчитывали с использованием методов Фридмана, Флинна–Озавы–Уолла а также методом непараметрической кинетики (НПК). Методы Фридмана и Флинна–Озавы–Уолла предлагают инвариантную часть энергии активации, но кинетическое описание чересчур формально. Метод НПК предлагает два главных преимущества: а) возможность разделения двух и более шагов сложной реакции разложения; б) возможность дискриминации между степенями превращения, соответствующими температурными функциями из уравнения скорости реакции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pathiraja A. Gunatillake, Raju Adhikari // European Cells and Materials. 2003. V. 5. P. 1.
2. Thankam F.G., Muthu J. // J. Biomed. Mater. Res. Part A. 2014. V. 102A. P. 2238.
3. Van Vlierberghe S., Dubruel P., Schacht E. // Biomacromolecules. 2011. № 12. P. 1387.
4. Mitha M.K., Jayabalan M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2009. № 20. P. 203.
5. Suta L.M., Vlase G., Vlase T. et al. // Rev. Chim. 2014. V. 67. № 1. P. 84.
6. Ilici M., Bercean V., Venter M. et al. // Rev. Chim. 2014. V. 65. № 10. P. 1142.
7. Ledeti I., Simu G., Vlase G. et al. // Rev. Chim. 2014. V. 65. № 5. P. 556.
8. Jiu H.C.J., Sugahara T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. V. 119. № 1. P. 425.
9. Abdul Mujeeb V.M., Muraleedharan K., Kannan M.P., Ganga Devi T. // J. Therm. Anal. Calorim. 2011. V. 108. № 3. P. 1171.
10. Suta L., Vlase G., Vlase T. et al. // Rev. Chim. 2016. V. 67. № 1. P. 113.

11. *Burkeev M.Zh., Sarsenbekova A.Zh., Tazhbaev E.M.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 12. P. 2183.
12. *Kudaibergen G.K., Burkeyeva G.K., Tazhbayev Y.M. et al.* // Chem. J. Kazakhstan. 2018. V. 61. № 1. P. 215.
13. *Friedman H.L.* // J. Polymer Science Polymer Symposium. 1964. V. 6. P. 183.
14. *Flynn J.H., Wall L.A.* // J. Polymer Science, Part C: Polymer Letters. 1966. V. 5. № 4. P. 323.
15. *Wall M.E. et al.* // A Practical Approach to Microarray Data Analysis. 2003. V. 9. P. 91.
16. *Fedyukhin A.V., Maikov I.L., Sinelshchikov V.A.* // Book of Abstracts of International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter. Moscow: Chernogolovka, Nalchik, 2011. P. 114.
17. *Sempere J., Nomen R., Serra R.* // J. Therm. Anal. Calorim. 1999. V. 56. № 2. P. 843.
18. *Albu P., Bolcu C., Vlase G. et al.* // Ibid. 2011. V. 105. № 2. P. 685.