

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА  
И КАТАЛИЗ

УДК 543.573

ИНТЕГРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ РАСЧЕТА ПРИ ДЕСТРУКЦИИ  
СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬФУМАРАТА  
С АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2021 г. М. Ж. Буркеев<sup>а</sup>, А. Н. Болатбай<sup>а,\*</sup>, А. Ж. Сарсенбекова<sup>а</sup>,  
С. Ж. Давренбеков<sup>а</sup>, Е. Насихатұлы<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Карагандинский университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

\*e-mail: abylai\_bolatbai@mail.ru, chem\_akmaral@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 05.03.2021 г.

Принята к публикации 19.03.2021 г.

Исследовано термическое разложение сополимера полиэтиленгликольфумарат – акриловая кислота при различных скоростях нагрева. Показано, что рост скорости нагрева увеличивает температуру начала разложения. Интегральным методом Киссинджера–Акахира–Сануза рассчитаны кинетические параметры реакции разложения. Отмечено, что при различных степенях превращения полученные данные энергии активации имеют очень близкие значения  $E = 205–227$  кДж/моль. Показано влияние состава сополимера на результаты кинетических расчетов. С помощью метода Коутса–Редферна определены предэкспоненциальный множитель и модель реакции термического разложения. Построены расчетные термогравиметрические кривые и сопоставлены с экспериментальными.

*Ключевые слова:* сополимер, полиэтиленгликольфумарат, акриловая кислота, кинетические параметры, интегральные методы

DOI: 10.31857/S0044453721100034

Интерес науки в получении и производстве новых материалов на основе ненасыщенных полиэфирных смол с каждым годом все больше возрастает. Ненасыщенными полиэфирными смолами называются продукты реакции поликонденсации многоатомных спиртов с ненасыщенными многоосновными кислотами или ангидридами [1]. Их особенность в том, что в растворе мономеров при добавлении пероксидного инициатора они способны отверждаться как при комнатной, так и при низкой температуре без выделения побочных продуктов. С другой стороны, ненасыщенные полиэфирные предоставляют широчайшую возможность в направленной модификации за счёт проведения полимеризационных реакций с различными ионогенными мономерами и, следовательно, открывают путь к получению материалов с заранее заданным ценным комплексом свойств [2].

Сополимеры ненасыщенных полиэфирных смол с гидрофобными мономерами, имеющие пространственно-сшитое строение, отличаются термической устойчивостью в широком интервале температур [3]. В результате проведенных исследований было выявлено, что состав ненасыщенного полиэфира и мономеров, используемых для сшивки, оказывает существенное влияние на

термическую стабильность продуктов сополимеризации. Результаты термогравиметрического анализа показали, что данные сополимеры термоустойчивы до 250–300°C, после чего наступает термическая деструкция, которая протекает в несколько этапов [4, 5]. В работе [6] изучены термическое разложение и кинетические параметры сополимеров полипропиленгликольмалеината с акриловой кислотой, установлена зависимость процесса деструкции от соотношения компонентов. Ранее нами также исследовано термическое разложение сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой [7]. 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 настоящей работе представлялось интересным оценить кинетические параметры термического разложения сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в соответствии с рекомендациями (ICTAC) комитета по кинетике [8, 9].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали синтезированные ранее сополимеры полиэтиленгликольфумарата (п-ЭГФ) с акриловой кислотой (АК) 7.95 : 92.05 и 89.05 : 10.95, полученные при температуре 293 К [10]. Исследование термических свойств сополимеров осуществляли на приборе для синхронного термического анализа LabSYS evo TG/DSC (Setaram, Франция) в динамическом режиме в интервале температур 30–1000°C при скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в атмосфере азота и воздуха в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Расход газа 30 мл/мин. Масса навесок 10–12 мг. Обработку экспериментальных данных выполняли с использованием программ Microsoft Excel и Processing.

Для определения энергии активации ( $E$ ) и предэкспоненциального множителя ( $A$ ) использовали интегральные методы. Приблизительная аппроксимация интеграла температуры приводит к неточному значению  $E$ . Более точное приближение Мюррея и Уайта приводит к известному уравнению, часто называемому уравнением Киссинджера–Акахиры–Саноуза [11, 12]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = \text{const} - \frac{E}{RT}. \quad (1)$$

Метод Киссинджера–Акахиры–Саноуза предлагает значительное улучшение точности значений энергии активации. Построив зависимость  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$  от  $1/T$ , получим прямую линию, по которой можно определить  $E$ .

Путем подбора можно найти подходящую модель для описания зависимости относительного изменения массы от температуры и одновременно определить энергию активации  $E$  и предэкспоненту  $A$ . Существует несколько методов подбора неизотермических моделей. Один из наиболее известных – метод Коутса–Редферна [13]. В этом методе применяется асимптотическое разложение для аппроксимации интеграла показательной функции в уравнении:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \begin{cases} -\ln(1-\alpha) \leftarrow n = 1, \\ \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \leftarrow n \neq 1, \end{cases}$$

что дает

$$\ln\left[\frac{g(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (2)$$

Зависимость  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  от  $1/T$  представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона ( $-E/R$ ), что позволяет определить энергию активации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Одна из важнейших прикладных задач химии высокомолекулярных соединений – создание термостойких полимерных материалов. Поэтому наиболее важным становится вопрос возможности определения энергии активации термического разложения, которая используется для характеристики механизмов термической деструкции и стабильности полимеров, в том числе с помощью методов динамической термогравиметрии. В ходе нашего исследования мы смогли определить основные кинетические параметры разложения сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой (п-ЭГФ : АК) с помощью изоконверсионных моделей. Результаты исследования показали практическую ценность данной методики.

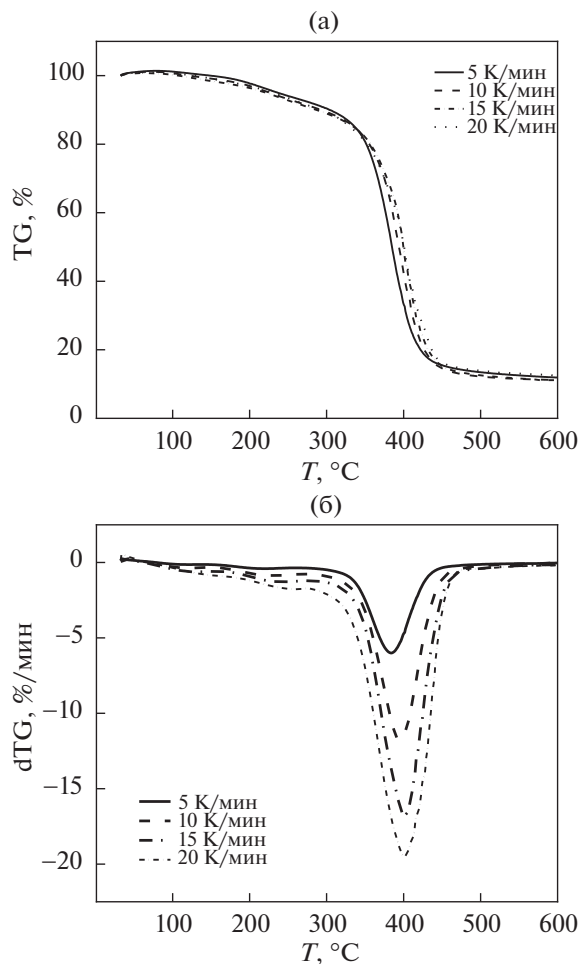
Полученные кривые термогравиметрического анализа и скорости разложения представлены на рис. 1, 2.

Как показано на рис. 1а, образец сополимера полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой в инертной среде начинает разлагаться при ~180°C. Далее до ~300°C наблюдается незначительное разложение образца с выходом легколетучих веществ. Основной этап термического разложения сополимера происходит в интервале от ~320 до ~440°C. После чего наблюдается стабилизация массы образца. Скорость потери массы (рис. 1б) с увеличением скорости нагревания изменяется в пределах от 5 до 18 мг/мин. На графиках отчетливо видны сдвиги кривых в область более высоких температур.

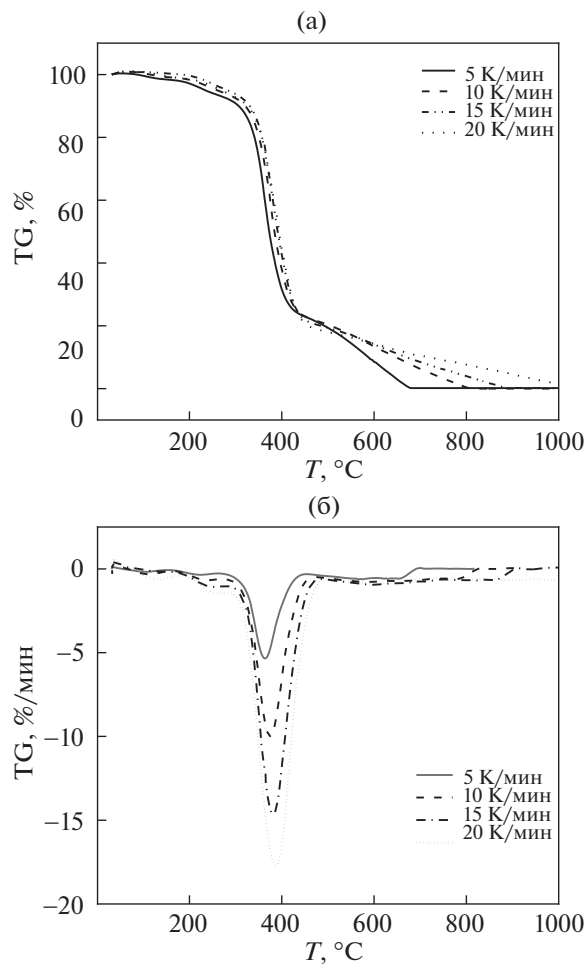
Для сравнения приведены потери массы и скорости потери массы сополимеров в атмосфере воздуха. Как следует из рис. 2а, сополимер имеет три основных этапа потери массы. До ~200°C наблюдается незначительное разложение образца с выходом летучих веществ. Основной диапазон процесса деструкции находится в интервале 300–420°C, далее при температуре от 420 до 800°C происходит догорание образца до полного его разложения. Скорость разложения, так же как и в инертной среде изменяется в пределах 5–17 мг/мин. Основные пики наблюдаются при 400°C.

Обработку термогравиметрических кривых при различных скоростях нагрева производили с помощью интегрального метода. Графические зависимости уравнений используемого изоконверсионного метода приведены на рис. 3.

Для всех полученных частных зависимостей рассчитаны кинетические параметры, а также вычислены коэффициенты корреляции, которые приведены в табл. 1.



**Рис. 1.** Температурные зависимости изменения массы (а), скорости изменения массы (б) для сополимеров п-ЭГФ : АК при соотношении 7.95 : 92.05 мас. % (в атмосфере азота).



**Рис. 2.** Температурные зависимости изменения массы (а), скорости изменения массы (б) для сополимеров п-ЭГФ : АК при соотношении 7.95 : 92.05 мас. % (в атмосфере воздуха).

Анализ данных табл. 1 показывает, что энергия активации, определенная интегральным методом, меняется незначительно и практически не

**Таблица 1.** Кинетические параметры по Киссинджеру–Акахира–Саноузу при различных степенях превращения

$\alpha$	$E$ , кДж/моль	$A$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$
0.1	205.23	$2.02 \times 10^{12}$	0.9964
0.2	208.02	$1.26 \times 10^{12}$	0.9909
0.3	225.79	$1.99 \times 10^{13}$	0.9943
0.4	223.88	$9.17 \times 10^{12}$	0.9978
0.5	227.04	$1.10 \times 10^{13}$	0.9988
0.6	224.93	$5.21 \times 10^{12}$	0.9984
0.7	218.06	$1.04 \times 10^{12}$	0.9986
0.8	221.13	$1.41 \times 10^{12}$	0.9993
0.9	225.21	$1.23 \times 10^{12}$	0.9946

зависит от экспериментальной системы, в которой проводилась термическая деструкция. При этом предэкспоненциальный множитель оказывается более чувствительным к изменению внешних параметров и меняется на несколько порядков. В целом величины  $E$  демонстрируют однотипную тенденцию изменения, что позволяет считать найденные значения достаточно достоверными.

Данные, представленные в табл. 2 свидетельствуют о том, что энергия активации имеет высокие значения для сополимера с меньшим содержанием полиэфирной смолы. Термическая деструкция в атмосфере воздуха обуславливает снижение термостабильности сополимеров. В соответствии с этим, эффективная энергия активации его сравнительно невелика. Таким образом, полученные кинетические характеристики деструкции сополимера п-ЭГФ–АК можно применять для его идентификации, так как они строго индивидуальны для каждого соединения.

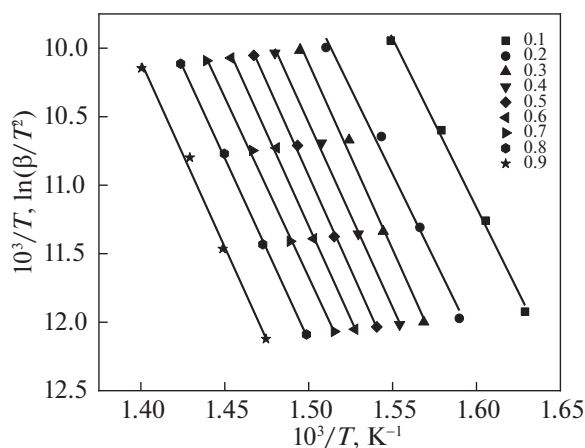


Рис. 3. Графические зависимости уравнений Киссинджера–Акахира–Саноза для сополимера п-ЭГФ : АК 7.95 : 92.05 мас. % при различных скоростях нагрева.

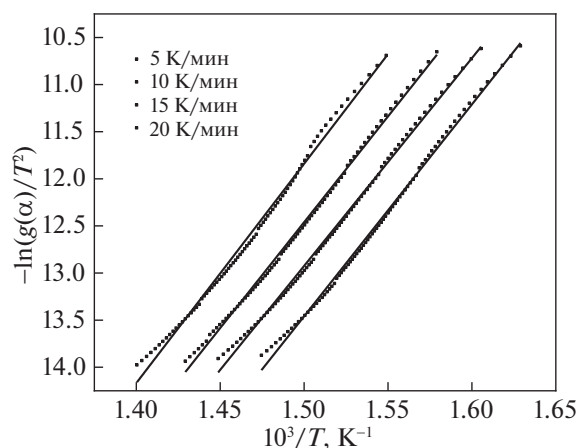


Рис. 4. Графические зависимости уравнения (модель реакции D3) Коутса–Редферна для сополимера п-ЭГФ : АК при различных скоростях нагрева.

Для определения модели реакции, связанной с основной стадией разложения, был применен метод Коутса–Редферна. Согласно уравнению (2), энергия активации для различных функций  $g(\alpha)$  может быть рассчитана при постоянной скорости нагрева путем подгонки линейной зависимости  $\ln(g(\alpha)/T^2)$  от  $1/T$ . Наклон соответствующих представлений позволяет определить энергию активации для каждой возможной модели (рис. 4). Таким образом, метод Коутса–Редферна позволяет определить полный кинетический триплет ( $E$ ,  $A$  и  $g(\alpha)$ ). Параметры, полученные по наклону и пересечению прямых, представлены в табл. 3.

Выбор наиболее подходящей модели производился с учетом согласия с ранее рассчитанной энергией активации и хорошей корреляцией. Наилучшее соответствие было для модели D3 (трехмерная диффузия).

С целью проверки корректности полученных данных нами предпринята попытка сопоставления экспериментальных кривых ТГА с расчетными с использованием уравнения [14]:

$$\frac{m}{m_0} = \exp \left[ -\frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E}{R\theta} \right) d\theta \right], \quad (3)$$

где  $m$  и  $m_0$  – текущая и исходная масса образца,  $T$  – температура (К),  $E$  – энергия активации,  $R$  – газовая постоянная,  $A$  – предэкспоненциальный множитель.

Для расчетов текущей массы образца полимера взяты средние значения энергии активации (табл. 1), найденные методом Киссинджера–Акахиры–Саноза при различных степенях разложения.

Как видно из рис. 5, значения текущей массы образца, рассчитанная по формуле (3), имеют удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными, такая же картина характерна для других значений скоростей нагрева.

Таким образом, в данной работе была оценена термическая стабильность сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой. Кинетические параметры термодеструкции были определены изоконверсионным методом Киссинджера–Акахиры–Саноза. Установлено, что с увеличением в составе сополимера ненасыщенной полиэфирной смолы значения энергии активации соответственно возрастают. При нагревании на воздухе сополимер энергично окисляется под действием кислорода воздуха. Если материал нагревается без доступа воздуха, т.е. в атмосфере

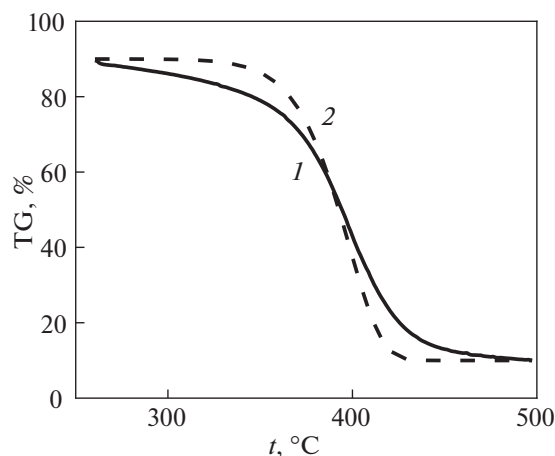


Рис. 5. Экспериментальная (1) и расчетная (2) зависимости относительной массы образцов п-ЭГФ-АК от температуры при скорости нагрева 10 К/мин.

**Таблица 2.** Значения энергии активации сополимеров п-ЭГФ : АК ( $m_1 : m_2$ ) в атмосфере азота и воздуха

$m_1 : m_2$ , мас. %	$E$ , кДж/моль
в атмосфере азота	
7.95 : 92.05	219.92
89.05 : 10.95	201.87
в атмосфере воздуха	
7.95 : 92.05	148.47
89.05 : 10.95	149.54

**Таблица 3.** Кинетические параметры, полученные методом Коутса–Редферна при скорости нагревания 10 К/мин

Модель реакции	$g(\alpha)$	$E$ , кДж/моль	$R^2$	$\ln A$
P4	$\alpha^{1/4}$	19.92	0.7028	11.07
P3	$\alpha^{1/3}$	30.25	0.7846	9.74
P2	$\alpha^{1/2}$	50.93	0.8391	7.09
P2/3	$\alpha^{3/2}$	174.96	0.8863	8.81
D1	$\alpha^2$	300.58	0.8908	16.75
F1	$-\ln(1 - \alpha)$	163.78	0.9982	13.20
A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	32.63	0.9790	7.98
A3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	47.20	0.9829	5.62
A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	76.34	0.9859	0.92
D3	$[1 - (1 - \alpha)]^{1/3}]^2$	226.98	0.9949	39.67
R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	144.75	0.9612	6.94
R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	136.04	0.9426	5.19
D2	$(1 - \alpha)\ln(1 - \alpha) + \alpha$	265.15	0.9242	21.72

азота, сополимер расщепляется на низкомолекулярные продукты. Метод Коутса–Редферна позволил рассчитать предэкспоненту и модель реакции:  $A = 1.69 \times 10^{-17}$  и  $f(\alpha) = [(1 - (1 - \alpha))^{1/3}]^2$  соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Boenig H.V.* Unsaturated Polyesters: Structure and Properties. Amsterdam: Elsevier, 1964.
2. *Benny C., Eby T.T.* // J. Applied Polymer Science. 2006. V. 100. P. 457. <https://doi.org/10.1007/s11595-009-4627-2>
3. *Vinogradova S.V., Korshak V.V., Kul'chitskii V.I. et al.* // Polymer Science U.S.S.R. 1968. V. 10. P. 1757. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(68\)90368-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(68)90368-7)
4. *Johnson K.G., Yang L.S.* Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / Scheirs. J., Long T.E. Eds. West Sussex, England: John Wiley & Sons, 2004. P. 697–713.
5. *Ewa Kicko-Walczak* // J. Applied Polymer Science. 2003. V. 88. P. 2851. <https://doi.org/10.1002/app.11723>
6. *Burkeev M.Zh., Sarsenbekova A.Z., Tazhbayev Y.M., Figurinene I.V.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2015. V. 89. № 12. P. 2183. <https://doi.org/10.1134/S0036024415120067>
7. *Burkeev M.Zh., Sarsenbekova A.Z., Kudaibergen G.K., et al.* // Russ. J. Phys. Chem. 2019. V. 93. № 7. P. 1252. <https://doi.org/10.1134/S0044453719060281>
8. *Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. et al.* // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. № 1–2. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.034>
9. *Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M.L. et al.* // Thermochimica Acta. 2014. V. 590. № 20. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.05.036>
10. *Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1145. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070121>
11. *Kissinger H.E.* // Anal. Chem. 1957. V. 29. № 11. P. 1702. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>
12. *Akahira T., Sunose T.* // Sci. Technol. 1971. V. 16. P. 22. <https://doi.org/10.17221/115/2016-RAE>
13. *Coats A.W., Redfern J.P.* // Nature. 1964. V. 201. № 4914. P. 68. <https://doi.org/10.1038/201068a0>
14. *Koptelov A.A., Koptelov I.A. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. P. 1163. <https://doi.org/10.1134/S1070427216090111>