

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ АРИЛЕНЭФИРКЕТОНОВ И ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ В ОБЛАСТИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

М.С. Шебанов¹, Е.В. Калугина², А.В. Саморядов³, В.Б. Иванов¹

¹ФГБУН Федеральный Исследовательский Центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, ул. Косыгина, 4, г. Москва, Россия, 119991

E-mail: ivb@chph.ras.ru, shebanov1989@gmail.com

²ООО «Группа ПОЛИПЛАСТИК», ул. Генерала Дорохова, 14, г. Москва, Россия, 119530

E-mail: kalugina@polyplastic.ru

³ФГБУН Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 65, стр. 6, г. Москва, Россия, 117342

E-mail: a2612sam@yandex.ru

Методом динамического термогравиметрического анализа изучена кинетика деструкции сополимера бисфенола А и фенолфталеина с 4,4'-дифторбензофеноном, а также индивидуальных полимеров, в потоке синтетического воздуха при температурах вплоть до 1150 К и скорости нагрева от 1 до 20 К/мин. Показано, что кинетика потери массы включает три независимые не взаимодействующие стадии, причем первая из них связана с преимущественным превращением звеньев, образованным из фенолфталеина. Это подтверждается данными о температурах, при которых достигаются небольшие (2-5%) степени конверсии. Во второй стадии участвуют преимущественно звенья, полученные из бисфенола А. Первая стадия процесса протекает в соответствии с кинетическим уравнением реакции 1-го порядка с энергией активации $216,8 \pm 6,4$ кДж/моль. Оценка термостойкости сополимера классическим методом KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) подтверждает вывод о многостадийном характере процесса. Предложена кинетическая модель деструкции сополимера, включающая параллельное протекание процессов с участием каждого из звеньев и/или продуктов их превращения в соответствии с закономерностями, характерными для индивидуальных полимеров.

Ключевые слова: полиариленэфиркетоны, деструкция, термогравиметрический анализ, энергия активации

KINETIC CHARACTERISTICS OF DEGRADATION OF ARYLENE ETHER KETONE COPOLYMERS AND INDIVIDUAL POLYMERS AT HIGH TEMPERATURES

M.S. Shebanov¹, E.V. Kalugina², A.V. Samoryadov³, V.B. Ivanov¹

¹Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, 4 Kosygin Str., Moscow, Russia, 119991

²Group POLYPLASTIC, LLC, 14 General Dorokhov Str., Moscow, Russia, 119530

³Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology, Presidium RAS, 65 Profsoyuznaya Str., Moscow, Russia, 117342

The kinetics of degradation of the bisphenol A and phenolphthalein copolymer with 4,4'-difluorobenzophenone as well as individual polymers in a flow of synthetic air at temperatures up to 1150 K and heating rates from 1 to 20 K/min were studied by dynamic thermogravimetric analysis. It is shown that the kinetics of mass loss includes three independent non-interacting stages, the first of which is associated with the predominant transformation of units formed from phenolphthalein. This is confirmed by data on temperatures at which small (2-5%) conversion rates are achieved. The second stage mainly involves links obtained from bisphenol A. The first stage of the process proceeds in accordance with the kinetic equation of the reaction of the 1st order with an activation energy of 216.8 ± 6.4 kJ/mol. The assessment of the thermal stability of the copolymer by

the classical KAS (Kissinger-Akahira-Sunose) method confirms the conclusion about the multi-stage nature of the process. A kinetic model of copolymer degradation is proposed, including parallel processes involving each of the links and/or products of their transformation in accordance with the patterns characteristic of individual polymers.

Keywords: polyarylene ether ketones, degradation, thermogravimetric analysis, activation energy

Для цитирования:

Шебанов М.С., Калугина Е.В., Саморядов А.В., Иванов В.Б. Кинетические закономерности деструкции сополимеров ариленэфиркетонов и индивидуальных полимеров в области высоких температур. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 1. С. 35–39. DOI: 10.6060/rcj.2025691.7.

For citation:

Shebanov M.S., Kalugina E.V., Samoryadov A.V., Ivanov V.B. Kinetic characteristics of degradation of arylene ether ketone copolymers and individual polymers at high temperatures. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 1. P. 35–39. DOI: 10.6060/rcj.2025691.7.

ВВЕДЕНИЕ

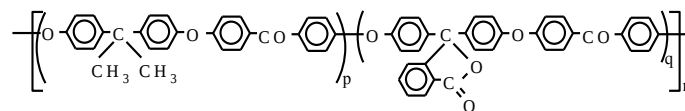
Полиариленэфиркетоны (ПАЭК) являются одним из наиболее перспективных классов термостойких полимеров. Это обусловлено, в первую очередь, возможностью в широких пределах изменять их химические и физические свойства посредством варьирования структуры ариленового фрагмента [1, 2]. Таким способом получены полимеры с улучшенной термостойкостью [3] и растворимостью [4], а также материалы для селективного разделения газов [5] и ионо-обменных мембран [6]. Еще более широкие возможности регулирования свойств полимеров этого класса дает синтез сополимеров [1, 2].

Для оценки термостойкости полимеров обычно и часто используют метод динамического термогравиметрического анализа (ТГА), позволяющий быстро и точно проанализировать кинетику разложения полимера в широком диапазоне температур [7–10]. Полученные данные важны не только для понимания устойчивости и особенностей высокотемпературной деструкции. Они дают возможность в ряде случаев оптимизировать и ускорить испытания в области средних температур (80–150 °C) [11, 12], позволяющие повысить точность прогнозирования устойчивости материалов. Однако, несмотря на значительные успехи в развитии теоретических обоснований методик анализа данных ТГА [13–15], для каждой конкретной задачи часто приходится разрабатывать и обосновывать свой собственный алгоритм решения.

Цель данной работы – сопоставить кинетические закономерности термодеструкции сополимера ариленэфиркетона (со-ПАЭК) и индивидуальных ПАЭК и оценить возможность прогнозирования устойчивости со-ПАЭК по данным ТГА для индивидуальных полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные ПАЭК общей формулы $[-O-C_6H_4-C(=O)-C_6H_4-O-C_6H_4-R-C_6H_4-]_n$, где $R = -C(CH_3)_2-$ (ПАЭК-2) или $-C[C_6H_4-C(=O)O]-$ (ПАЭК-4), а также сополимер структуры (со-ПАЭК), синтезированные в Институте элементоорганических соединений РАН [1, 2].



Использованное оборудование и режимы ТГА аналогичны применяемым ранее [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ интегральных и дифференциальных кривых потери массы ПАЭК-2 и ПАЭК-4 свидетельствует о наличии не менее 2 стадий термодеструкции каждого из этих индивидуальных полимеров [16]. Хорошо известно, что «слабым звеном» ПАЭК являются именно фрагменты ариленов [16], которые разделены относительно устойчивыми фрагментами бензофенона. Так как ПАЭК-2 и ПАЭК-4 обладают существенно разной термостойкостью, можно полагать, что для деструкции сополимера будет наблюдаться не менее трех стадий. Это и проявляется на дифференциальных кривых ТГА при небольших скоростях нагрева (≤ 2 К/мин).

Учитывая эти обстоятельства, можно принять в качестве рабочей гипотезы, что деструкция со-ПАЭК представляет собой две параллельные реакции с участием ариленовых звеньев и продуктов их превращения. В этом случае простую кинетическую модель процесса можно представить, как сумму кинетических кривых потери массы ПАЭК-2 и ПАЭК-4, нормированных на массовую долю

каждого из ариленовых звеньев в сополимере. Полученные таким образом кинетические кривые потери массы при скорости нагрева 10 и 20 К/мин, наряду с экспериментальными данными при тех же скоростях нагрева сополимера, приведены на рис. 1.

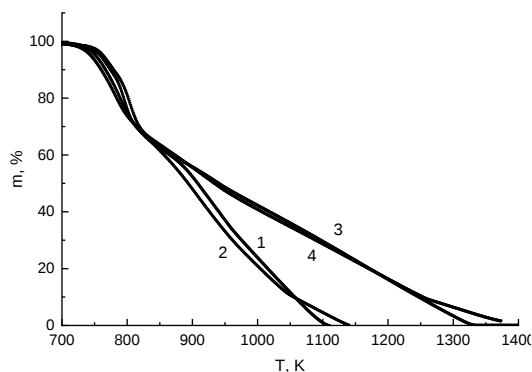


Рис. 1. Экспериментально полученные кинетические кривые потери массы сополимера (1, 3) и результаты моделирования кинетики (2, 4) при скорости нагрева 10 (1, 2) и 20 К/мин (3, 4)

Как непосредственно следует из данных рис. 1, наблюдается хорошая качественная корреляция теоретических и экспериментальных кривых. В качестве количественного критерия соответствия результатов моделирования экспериментальным данным мы предлагаем и считаем целесообразным использовать коэффициент корреляции. С этой целью на рис. 2 сопоставлены экспериментальные точки изменения массы сополимера при скорости нагрева 10 К/мин (по оси абсцисс) и точки - результаты расчета (по оси ординат).

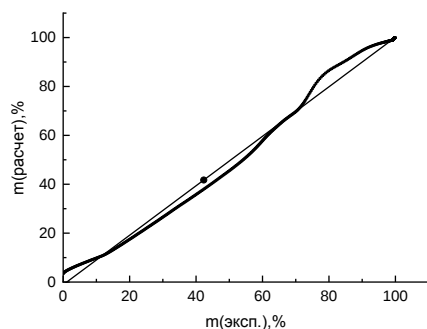


Рис. 2. Корреляция экспериментальных данных (по оси абсцисс) и результатов моделирования потери массы сополимера (по оси ординат) при скорости нагрева 10 К/мин

Совокупность данных, представленных на рис. 2, хорошо ($R^2 = 0.996$) описывается линейной зависимостью (1):

$$m_{\text{mod}} = am_{\text{exp}} + b \quad (1)$$

где: m_{mod} – масса образца, рассчитанная посредством сложения масс в потоке синтетического

воздуха ПАЭК-2 и ПАЭК-4 при данной температуре, нормированных на их массовую долю в сополимере, m_{exp} – экспериментальная величина массы при данной температуре, $a = 1,01$ и $b = -1,09$ – коэффициенты.

Аналогичные результаты получены для скорости нагрева 20 К/мин. Таким образом, корреляцию результатов моделирования и экспериментальных данных можно считать очень хорошей. Принципиально важно при этом, что наклон прямой близок к 1 (при 10 К/мин равен 1,01, теоретическое значение 1). Однако на рис. 1 и 2 видно, что небольшое, но систематическое отклонение наблюдается на начальной и очень глубокой стадиях деструкции. Ввиду потенциальной практической значимости малых степеней превращения полимера, когда еще можно надеяться на сохранении на приемлемом уровне физико-механических и физико-химических свойств материала, именно начальные стадии нуждаются в дополнительных исследованиях.

Одной из важных характеристик начальной стадии деструкции является температура достижения небольшой, обычно от 2 до 5%, степени деструкции. На рис. 3 приведены характерные зависимости этой температуры от степени деструкции для со-ПАЭК и индивидуальных полимеров ПАЭК-2 и ПАЭК-4.

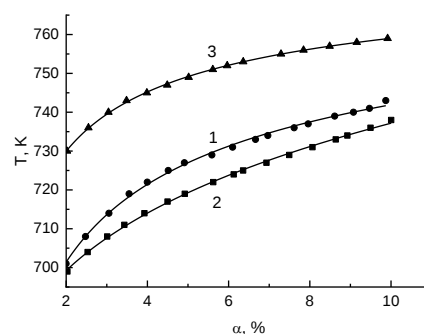


Рис. 3. Температура (T_α), при которой достигается степень конверсии α образцов со-ПАЭК (1), ПАЭК-4 (2) и ПАЭК-2 (3) при скорости нагрева 10 К/мин

Как следует из полученных данных (рис. 3), все зависимости T_α от α имеют аналогичную форму, при этом T_α естественным образом растет с увеличением α . Важно, однако, что во всем диапазоне изменения α величины T_α со-ПАЭК (кривая 1) близки к аналогичным значениям для ПАЭК-4 (кривая 2) и значительно отличаются от значений T_α для ПАЭК-2 (кривая 3). Это свидетельствует о том, что именно наличием звеньев $-\text{OC}_6\text{H}_4-\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})\text{O}]-\text{C}_6\text{H}_4-$, входящих в состав со-ПАЭК и ПАЭК-4, определяется начальная стадия деструкции сополимера.

Для оценки энергии активации начальной стадии деструкции E нами [17] предложено и обосновано уравнение (2):

$$\ln[(dm/dT)/(m-m_1)] = -\ln(k_0/\beta) - (E/RT) \quad (2)$$

где: m – масса образца при текущей температуре T , m_1 – масса остатка образца после завершения 1-ой стадии термодеструкции полимера, k_0 – предэкспоненциальный фактор уравнения Аррениуса, β – скорость нагрева.

Как следует из структуры уравнения 2, необходимым параметром является величина m_1 , которую можно оценить из независимых экспериментов или подобрать численным моделированием. В нашем случае ее оценивали по данным работы [16] для ПАЭК-4, нормируя значение доли 1-ой стадии для ПАЭК-4 (0.268) на массовую долю звеньев $-\text{OC}_6\text{H}_4\text{-C}[\text{C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)O}]\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ в сополимере (0.55).

Результаты анализа экспериментальных данных при скоростях нагрева от 1 до 10 К/мин с использованием уравнения (2) представлены на рис. 4. Аналогичная линейная зависимость получена для скорости нагрева 20 К/мин, но не приведена здесь, чтобы не загромождать рисунок.

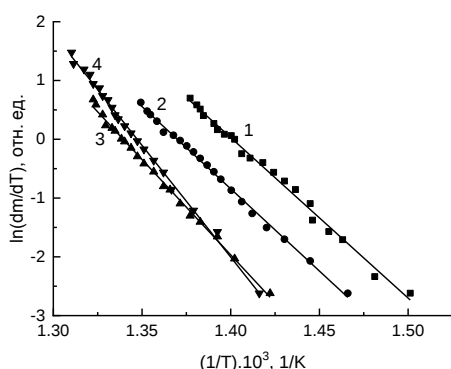


Рис. 4. Линейные анаморфозы кинетики начальной стадии термодеструкции сополимера в координатах уравнения (2) при скорости нагрева 1 (1), 2 (2), 5 (3) и 10 К/мин (4)

Для удобства сопоставления данных при разных скоростях нагрева их значения были нормированы на скорость потери массы при степени конверсии 1% для каждой изученной скорости нагрева.

Видно, что уравнение (2) хорошо описывает все экспериментальные данные, получены при всех заданных скоростях нагрева ($R^2 = 0,988, 0,997, 0,998$ и $0,996$ при скорости нагрева 1, 2, 5 и 10 К/мин, соответственно). Однако наклоны прямых, а следо-

вательно и определяемые с использованием их значений энергии активации, при больших скоростях нагрева (5 и 10 К/мин) зависят от скорости нагрева. При небольших скоростях нагрева такой выраженной зависимости не наблюдается (энергия активации $216,8 \pm 6,4$ и $232,6 \pm 4,0$ кДж/моль при скорости нагрева 1 и 2 К/мин, соответственно). Определяемые при малых скоростях нагрева энергии активации начальной стадии деструкции сополимера соответствуют оценке энергии активации для ПАЭК-4 ($241,6 \pm 62,6$ кДж/моль при степени конверсии 2%), полученной в работе [16] методом KAS.

Отметим, что представленный в работе подход является первой попыткой анализа кинетики термодеструкции сополимера с использованием данных, полученных для индивидуальных полимеров. ПАЭК являются наиболее подходящим объектом для такого простого, но физически обоснованного анализа. Менее термостойкие ариленовые звенья в них разделены устойчивыми фрагментами бензофенона и не могут в пределах одной полимерной цепи влиять друг на друга. Поэтому перспективным кажется продолжение исследований именно для полимеров этого класса. Эти работы помогли бы более точно оценить общие возможности и недостатки предложенного в данной работе подхода как для анализа собственно ПАЭК, так и сополимеров других классов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что кинетическая кривая потери массы со-ПАЭК, регистрируемая методом ТГА, может быть представлена в виде суперпозиции (наложения) кинетических кривых потери массы индивидуальных ПАЭК, нормированных на массовую долю ариленовых фрагментов в сополимере.

Для сополимера на основе фенолфталеина и бисфенола. А начальная стадия процесса определяется исключительно деструкцией наименее устойчивых звеньев на основе фенолфталеина. Энергия активации этой стадии составляет $216,8 \pm 6,4$ кДж/моль, что соответствует энергии активации индивидуального ПАЭК-4.

Авторы выражают благодарность д.х.н., профессору С.Н. Салазкину и д.х.н. В.В. Шапошниковой за предоставление образцов ПАЭК.

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

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА
REFERENCES

1. Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V. Polym. Sci. Ser. C. 2020. V. 62. N 2. P. 111–123. DOI: 10.1134/S1811238220020125.
2. Samoryadov A.V., Lukoshenko E.D., Kalugina E.V., Shaposhnikova V.V. Russ. J. Gen. Chem. 2021. V. Suppl. 1. P. S47–S52. DOI: 10.1134/S1070363221130375.
3. Li L., Liu S., Liu Zh., Jing L., Guan Sh., Jiang Zh., Liu B., Matsu-moto T. High Perform. Polym. 2012. V. 24. N 5. P. 425–431. DOI: 10.1177/0954008312442425
4. Xu Y., Feng J., Ren H., Bi Y., Zhu J., Sun Y., Wen S., Huo J., Zhang L. J. Polym. Res. 2017. V. 24. N 90. P. 1–8. DOI: 10.1007/s10965-017-1239-y.
5. Hou L., Wang Zh., Xu J., Chen Zh. J. Polym. Res. 2019. V. 26. N 243. DOI: 10.1007/s10965-019-1906-2.
6. Liang J., Ge J., Wu K., Zhang Q., Wang J., Ye Zh. J. Membr. Sci. 2020. V. 597. N 117626. DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117626.
7. Saadatkhani N., Garcia A.C., Ackermann S., Leclerc P., Latifi M., Samih S., Patience G.S., Chaouki J. Can. J. Chem. Eng. 2020. V. 98. P. 34–43. DOI: 10.1002/cjce.23673.
8. Саморядов А.В., Битт В.В., Калугина Е.В., Паршиков Ю.Г. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 3–8. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.1.
9. Зверев А.Е., Марков А.В., Калугина Е.В., Битт В.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2024. Т. LXVIII. № 1. С. 69–73. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.12. (Zverev A.E., Markov A.V., Kalugina E.V., Bitt V.V. Ros. Khim. Zh. 2024. V. 68. N 1. P. 69–73. DOI: 10.6060/RCJ.2024681.12.)
10. Саморядов А.В., Иванов В.Б., Калугина Е.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2020. Т. LXIV. № 4. С. 3–19. DOI: 10.6060/RCJ.2020644.1. (Samoryadov A., Ivanov V., & Kalugina E. Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal (Russian Chemistry Journal). 2020. V. 64(4). P. 3–19. DOI: 10.6060/rcj.2020644.1.
11. Ivanov V.B., Solina E.V., Staroverova O.V., Popova E.I., Lazareva O.L., Belova O.A. Russ. J. Phys. Chem. B. 2017. V. 11. N 6. P. 978–984. DOI: 10.1134/S1990793117060033
12. Ivanov V.B., Bitt V.V., Solina E.V., Samoryadov A.V. Polymers. 2019. V. 2019. N 1579. DOI: 10.3390/polym11101579
13. Koga N., Vyazovkin S., Burnham A.K., Favregeon L., Muravyev N.V., P'erez-Maqueda L.A., Saggese C., Sanchez-Jimenez P.E. Thermochim. Acta 2023. V. 719. N 179384. DOI: 10.1016/j.tca.2022.179384.
14. Малько М.В., Василевич С.В., Митрофанов А.В., Мизонов В.Е. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 24–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348. (Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Mitrofanov A.V., Mizonov V.E. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [Chem-ChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 24–32. DOI: 10.6060/ivkkt.20216403.6348.)
15. Митрофанов А.В., Мизонов В.Е. Малько М.В., Василевич С.В., Зарубин З.В. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 6–16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579. (Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Mal'ko M.V., Vasilevich S.V., Zarubin Z.V. Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]. 2022. V. 65. N 7. P. 6–16. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6579.)
16. Ivanov V.B., Kalugina E.V., Pomerantsev A.L., Samoryadov A.V., Shebanov M.S. Thermochim. Acta. 2023. V. 730. N 179608. DOI: 10.1016/j.tca.2023.179608
17. Ivanov V.B., Zavodchikova A.A., Popova E.I., Lazareva O.L., Belova O.A., Kryuchkov I.A., Bykov E.V. Thermochim. Acta. 2014. V. 589. P. 70–75. DOI: 10.1016/j.tca.2014.05.016.

Поступила в редакцию (Received) 08.02.2024

Принята к опубликованию (Accepted) 18.04.2024