УДК 541.64:547.553.1

ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИАЗОМЕТИНЭФИРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЛЬДЕГИДОВ И 4,4'-ДИАМИНОТРИФЕНИЛМЕТАНА

¹Китиева Л.И., ²Борукаев Т.А.

¹ФГБОУ ВПО «Ингушский государственный университет», Назрань, e-mail: malika2015@mail.ru; ²ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», Нальчик, e-mail: boruk-chemical@mail.ru

Исследованы термические свойства полиазометинэфиров, полученных на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана. Обнаружено, что поведение всех полиазометинэфиров в процессе деструкции одинаково. Определены кинетические параметры процесса деструкции полиазометинэфиров: энергия активации и порядок реакции. Проведенные исследования термических свойств полиазометинэфиров: энергия активации и порядок реакции. Проведенные исследования термических свойств полиазометинэфиров обладают достаточно высокой термостойкостью. Показано, что с увеличением температуры анализа энергия активации увеличивается, это говорит о том, что скорость разложения полимера увеличивается, а теплоемкость уменьшается, от есть происходит деструкция полимера. Приведены результаты термических ис следований полиазометинэфиров, содержащие в основной цепи триарилметановые фрагменты и различные шарнирные группы. Показано, что разложение всех исследуемых полимеров протекает плавно и в одну ступень, при этом математической обработкой кривых ТГ и ДТГ рассчитаны кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергия активации и порядок реакции.

Ключевые слова: полиазометинэфиры, термостойкость, деструкция, энергия активации, порядок реакции

THERMAL STABILITY AND KINETIC PARAMETERS OF DESTRUCTION POLIAZOMETINEFIROV DERIVED FROM AROMATIC DIALDEHYDE AND 4.4'- DIAMINOTRIFENILMETANA

¹Kitieva L.I., ²Borukaev T.A.

¹Ingush State University, Nazran, e-mail: malika2015@mail.ru; ²Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: boruk-chemical@mail.ru

Studied thermal properties poliazometin esters derived from aromatic aldehydes and 4,4 diaminotrifenilmetana'-. It is found that the behavior of all degradation during poliazometinefirov same. The kinetic parameters of the degradation process poliazometinefirov: activation energy and reaction order. Conducting research on the thermal properties of poliazometinefirov aromatic dialdehydes and 4.4'- diaminotrifenilmetana showed that these polymers have a relatively high heat resistance. It is shown that with increasing temperature, the analysis of activation energy increases, this suggests that the rate of degradation of the polymer increases, and the heat capacity is reduced, that is, causes the polymer degradation. The results of thermal studies poliazometinefirov containing in the main chain triarylmethane fragments and various hinge group. It is shown that the decomposition of the studied polymers proceeds smoothly and in one step, and the mathematical processing of TG and DTG curves are calculated kinetic parameters of the process of destruction of matter: the activation energy and reaction order.

Keywords: poliazometinefiry, heat, destruction, activation energy, reaction order

В настоящее время полимеры, содержащие в основной цепи азометиновые связи, представляют интерес в качестве перспективных материалов при создании устройств отражения оптической информации – различного рода индикаторах, дисплеях и т.д. [1, 2]. Не так широко, но достаточно эффективно полимеры с азометиновыми связями используются в устройствах для управления оптическим излучением. Однако во всех случаях основным недостатком таких соединений является неплавкость и нерастворимость данных полимеров. В свою очередь использование для синтеза полиазометинов таких мономеров, как ароматические диальдегиды и 4,4'-диаминотрифенилметан, позволяет получить полимеры, которые достаточно легко перерабатываются из расплава и раствора [3]. При этом представляет интерес выяснение влияния строения исходных мономерных веществ – ароматических диальдегидов различного строения на температурные характеристики полученных полиазометинэфиров.

Экспериментальная часть

В настоящей работе приводятся результаты термических исследований полиазометинэфиров, полученные низкотемпературной поликонденсацией 4,4'-диаминотрифенилметана с различными ароматическими диальдегидами

в среде апротонного растворителя – диметилформамиде (ДМФА) согласно методике [4] по общей схеме:



где



Таблица 1

Свойства полиазометинэфиров

№ п/п	Полимер	$\eta^*_{\text{пр, ДЛ}/\Gamma}$	$\overline{M_{_W}^{^{**}}}$	<i>T</i> _{пл} , °С
P-1	$= N - \underbrace{CH}_{CH} - \underbrace{CH}_{N} = CH - \underbrace{O}_{U}_{-} O - \underbrace{C}_{-} O - \underbrace{O}_{U}_{-} O - \underbrace{C}_{-} O - \underbrace{O}_{-} O - CH = \underbrace{O}_{U}_{-} O - \underbrace{O}_{-} O - $	0,51	23500	210 ± 1
P-2	$= N - \underbrace{O}_{H} - \underbrace{CH}_{H} - \underbrace{O}_{H} - \underbrace{CH}_{H} - \underbrace{O}_{H} - \underbrace$	0,60	25500	131 ± 1
P-3	$= N - \underbrace{\bigcirc}_{-CH} - \underbrace{\bigcirc}_{-N} = CH - \underbrace{\bigcirc}_{-0} - \underbrace{\bigcirc}_{-C} - \underbrace{\bigcirc}_{-C} - \underbrace{\bigcirc}_{-CH} = \underbrace{\bigcirc}_{-CH} - \underbrace{\bigcirc}_{-CH} - \underbrace{\bigcirc}_{-CH} = \underbrace{\bigcirc}_{-CH} - \underbrace{O}_{-CH} - \underbrace{O}_{-CH$	0,43	21000	103 ± 1
P-4		0,72	27200	127 ± 1
P-5		0,52	23800	110 ± 1
P-6	=N-{O}-CH-{O}-N=CH-{O}-0-{O}-0-{O}-0-{O}-CH=	0,78	28000	132 ± 1

Примечания: * 0,05 г полимера в 10 мл CHCl, при 20°C;

** 0,01 г полимера в 10 мл ТГФ при 20 °С (ГПХ).

При этом синтезированные полимеры представляли собой растворимые и плавкие материалы, обладающие следующими характеристиками (табл. 1).

Исследование термических свойств (термогравиметрический анализ – ТГА и дифференциально-термическая гравиметрия – ДТГ) полиазометинэфиров проводили на приборе TGA/DSK фирмы Labsys (Германия) в динамическом режиме нагревания, в интервале температур 20–800 °С в токе аргона. Навески веществ составляли 100 мг, скорость нагревания – 2,5 град/мин, ток аргона 100 мл/мин. В качестве эталона использовали просеянный Al₂O₃.

Термогравиметрические кривые полимеров показали небольшую потерю веса до 2% при 112°С, которое можно объяснить потерей влаги. Термограммы полимеров приведены на рис. 1 и 2. Разложение полимера начинается при 5% потере веса при 240°С для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата (P-1), 292 °C – для полимера на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'- диформилдифеноксиизофталата (P-2) и на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата (Р-3) и 310°С для полимера на основе 4,4 '-диаминотрифенил-4,4'-диформилдифенокси-1,4метана И бензола (Р-4) (табл. 2).



Рис. 1. ТГА и ДТГ кривые для полимеров Р-1, Р-2 и Р-3

Таблица 2

Номер	Температура (°С) потери веса						
полимера	5%	10%	20%	30%	40%	50%	1 _{разл} , С
P-1	320	340	480	525	575	750	390
P-2	274	319	339	353	365	371	325
P-3	292	324	380	440	510	650	280
P-4	310	330	355	370	380	390	325
P-5	220	255	274	292	318	348	245
P-6	240	300	330	352	370	375	310

Результаты ТГА полиазометинэфиров

Примечание. ${}^{1}T_{{}_{\text{разд}}}({}^{\circ}C)$ – среднее значение.

Остаток полимеров после ТГА

Таблица 3

Полимер	P-1	P-2	P-3	P-4	P-5	P-6
R, %	46,63	6,01	47,73	14,84	24,55	1,48

Все полимеры показали простой процесс разложения, протекающий в одну ступень. При этом температура начала разложения полимеров от 250 °С и выше. Согласно ГОСТ 29127-91 был вычислен остаток вещества после анализа (табл. 3).

Как видно из табл. 3, значение остатка полимеров после ТГА значительно меньше для полиазометинэфиров Р-6 и Р-2. Очевидно, простые эфирные связи в макромолекуле полимера Р-6, а в полимере Р-2 – 1,3-замещенного бензольного кольца способствуют образованию достаточно низкомолекулярных, летучих продуктов разложения материалов, которые и способствуют снижению остатка вещества после разложения данных полимеров. В отличие от них, высокие значения остатка вещества после разложения полимеров Р-1 и Р-3 обусловлены образованием не летучих веществ, т.е. повышенной склонностью данных полимеров к коксованию.

Математической обработкой кривых ТГ и ДТГ можно рассчитать кинетические параметры процесса деструкции вещества: энергию активации E_a и порядок реакции *n* [5].

Предложено несколько методов расчета, из которых наибольшее применение нашел метод Фримена и Кэрола [5]. Согласно этому методу для текущей скорости разложения ω_t , конденсированного вещества, соответствующей температуре *T*, в данный момент времени *t* справедливо выражение

$$\omega_{\tau} = \frac{dG}{dt} = \frac{Z}{\beta} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \cdot G^n, \qquad (1)$$

где G – масса образца, расходуемого в реакции, мг; T – температура, К; Z – предэкспонента в уравнении Аррениуса; β – скорость

нагрева, К/мин; *R* – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К).

Если уравнение (1) применить для двух температур при β = const, то после логарифмирования и вычитания одного из другого получаем следующее выражение:

$$\Delta \log \omega_{\tau} = n\Delta \log G - \frac{E_a}{2,303R} \cdot \Delta \frac{1}{T}, \quad (2)$$

где $\omega_{\tau} = \omega_{T}\beta$.

Таким образом, из одной кривой ТГ могут быть найдены величины энергии активации и порядок реакции. Для этого необходимо построить зависимости $\lg \omega_t$ от $\lg G$ и $\lg \omega_t$ от 1/T. По тангенсу угла наклона первой из них находят порядок реакции *n*, второй – энергию активации:

$$E_a = 2,303 \cdot R \cdot \mathrm{tg}a. \tag{3}$$

Исходя из вышесказанного, авторами были рассчитаны порядок реакции и энергия активации в каждой точке потери веса (табл. 4).

Проанализировав результаты анализа, можно отметить, что поведение всех полимеров идентично. Природа разложения полимеров объясняется разрушением азометиновой связи (–HC = N–), простой (–O–) и сложной эфирных связей (–C(O)O–) и образованием конечных продуктов.

Как видно из табл. 3, с увеличением температуры анализа энергия активации увеличивается, это говорит о том, что скорость разложения полимера увеличивается, а теплоемкость уменьшается, то есть происходит деструкция полимера. Исходя из значений порядка реакции следует, что для

Таблица 4

Кинетические п	араметры	процесса	деструкции	полимеров
----------------	----------	----------	------------	-----------

Полинор	Кинетические	Потеря веса, %						
полимер	параметры	5%	10%	20%	30%	40%	50%	
P-1	<i>Е_а</i> , кДж	1,26	0,32	3,03	3,99	3,31	4,11	
	n	0,16	0,11	0,25	0,26	0,18	0,17	
P-2	<i>Е</i> _{<i>a</i>} , кДж	2,58	3,57	5,40	6,42	7,58	12,56	
	n	0,26	0,58	0,64	0,64	0,67	0,36	
P-3	<i>Е_а</i> , кДж	1,02	1,26	1,98	2,71	3,105	2,91	
	n	0,26	0,21	0,20	0,21	0,21	0,18	
P-4	<i>Е_а</i> , кДж	1,78	2,86	3,90	5,83	7,27	10,98	
	n	0,43	0,45	0,44	0,55	0,62	0,86	
P-5	<i>Е</i> _{<i>a</i>} , кДж	1,37	2,93	3,99	4,06	4,25	3,82	
	n	0,43	0,62	0,49	0,33	0,43	0,58	
P-6	<i>Е</i> _{<i>a</i>} , кДж	0,64	1,27	3,62	6,73	6,78	10,17	
	n	0,20	0,22	0,44	0,67	0,59	0,53	

образцов на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформил-дифеноксиизофталата; 4,4'-диформилдифенокси-1,4-бензола; 4,4'-диформилдифенокси-дифенилэфира с увеличением температуры порядок реакции увеличивается, следовательно, идет реакция деструкции полимера. Для образцов на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата и на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата величина *n* практически не меняется с увеличением температуры. Следовательно, эти полимеры являются наиболее термостойкими.

Таким образом, исследования термических свойств полиазометинэфиров на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана показали, что данные полимеры обладают достаточно высокой термостойкостью. При этом расчеты кинетических параметров деструкции – энергия активации и порядок реакции показали, что полиазометинэфиры на основе 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифенокситерефталата, 4,4'-диаминотрифенилметана и 4,4'-диформилдифеноксифталата, являются наиболее термостойкими.

Список литературы

1. Борукаев Т.А, Гасташева М.А., Залова Т.В., Китиева Л.И. Исследование полиазометинэфиров на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана с помощью ренгенографического фазового анализа // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 8–6. – С. 1372–1376.

2. Гребенкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989. – 288 с.

3. Китиева Л.И., Борукаев Т.А., Султыгова З.Х. Сравнительный анализ термостойкости полиазометинэфиров, полученных на основе ароматических диальдегидов и 4,4'-диаминотрифенилметана // Вестник современной науки. – Волгоград, 2015. – № 10.

4. Залова Т.В., Борукаев Т.А. Синтез новых ароматических полиазометинэфиров и исследование их свойств // Пластические массы. – 2010. – № 7. – С. 19–23.

5. Залова Т.В., Борукаев Т.А., Тхакахов Р.Б., Карамурзов Б.С. Новые ароматические диальдегиды и получение полиазометинэфиров на их основе // Пластические массы. – 2008. – № 10. – С. 22–6.

6. Томилин М.Г., Пестов С.М. Свойства жидкокристаллических материалов. – М.: Политехника, 2005. – 296 с.

7. Shanon S., Moukhina E., Kaisersberger E. Temperature dependence of the time constants for deconvolution of heat flow curves //J. Thermochim. – 2009. – P. 234.