



УДК:546.562-31:538.915

Дильноза АДИНАЕВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Шахло САИДОВА,
Базовый докторант Национального университета Узбекистана
Нуриддин КАТТАЕВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
Хамдам АКБАРОВ,
Профессор Национального университета Узбекистана, д.х.н.
E-mail: ntkattaev@gmail.com

Статья представлена профессором ИОНХ АН РУз, д.х.н. И. Эшметовым

KINETIC AND THERMODYNAMIC ANALYSIS OF NON-ISOTHERMAL DECOMPOSITION OF WEAKLY BASED ANION EXCHANGER

Annotation

Thermal analysis of a weakly basic anion exchanger with amidine groups based on a copolymer of acrylonitrile with divinylbenzene was carried out. Two decomposition ranges were found: I (26.39–278.63 °C) – dehydration and destruction of labile fragments ($E_a \approx 55$ kJ/mol), II (278.63–600.89 °C) – destruction of the polymer chain and functional groups ($E_a \approx 180$ kJ/mol). Thermodynamic parameters were calculated. It was found that the material is stable up to 400 °C and suitable for high temperature applications.

Key words: TGA, DSC, anion exchanger, amidine groups, thermal stability, activation energy, thermokinetics.

КИНЕТИЧЕСКИЙ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЛАБОУСНОВНОГО АНИОНИТА

Аннотация

Проведён термический анализ слабоосновного анионита с амидиновыми группами на основе сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом. Обнаружены два интервала разложения: I (26,39–278,63 °C) – дегидратация и разрушение лабильных фрагментов ($E_a \approx 55$ кДж/моль), II (278,63–600,89 °C) – деструкция полимерной цепи и функциональных групп ($E_a \approx 180$ кДж/моль). Рассчитаны термодинамические параметры. Установлено, что материал устойчив до 400 °C и пригоден для высокотемпературных применений

Ключевые слова: ТГА, ДСК, анионит, амидиновые группы, термостойкость, энергия активации, термокинетика.

KUCHSIZ ASOSLI ANIONITNING NOIZOTERMIK PARCHALANISHI KINETIK VA TERMODINAMIK TAHLILI

Annotasiya

Akriilonitrilning divinilbenzol bilan sopolimeri asosidagi amidin guruhli kuchsiz asosli anion almashinuvchining termik tahlili o'tkazildi. Ikki parchalanish oralig'i aniqlandi: I (26,39–278,63 °C) – labil bo'laklarni suvsizlantirish va destruksiya ($E_a \approx 55$ kJ/mol), II (278,63–600,89 °C) – polimer zanjiri va funktsional guruhlarining destruksiya ($E_a \approx 180$ kJ/mol). Termodinamik parametrlar hisoblab chiqilgan. Materialning 400 °C gacha chidamliligi va yuqori haroratlarda ishlatilish mumkinligi aniqlangan.

Kalit so'zlar: TGA, DSC, anionit, amidin guruhlari, issiqlikka chidamlilik, aktivlanish energiyasi, termokinetika.

Введение. Известно, что фундаментальное понимание процессов деструкции полимеров имеет важное теоретическое и практическое значение, так как изучение термического поведения полимеров, в частности, ионообменных материалов позволяет раскрыть механизмы разложения полимерной матрицы и функциональных групп, а также взаимодействие между ними при повышенных температурах. При этом знание кинетических и термодинамических параметров необходимо для построения достоверных моделей, описывающих процессы деструкции, дегградации и химических превращений [1-2].

Сополимеры акрилонитрила с дивинилбензолом являются одними из наиболее часто используемых полимеров, служащих основой для функционализированных анионитов, сочетающих механическую прочность и химическую активность. Исследование термической устойчивости анионита имеет практическую значимость в промышленности, поскольку она влияет на долговечность анионита, его рабочий ресурс, устойчивость при сушке, термообработке и хранении. Поэтому в условиях эксплуатации при температурных колебаниях необходимо обеспечить минимальные изменения сорбционных свойств [3-4]. Помимо этого устойчивость к термической деструкции позволяет многократно использовать аниониты, снижая отходы и затраты на утилизацию. По этой причине понимание путей термодеструкции необходимо для разработки экологически безопасных методов утилизации и термической переработки отработанных ионитов. Вместе с тем, анализ термостабильности помогает выявить слабые места в структуре материала и провести направленную модификацию – например, усиление шовки, введение термостабилизирующих групп, изменение условий полимеризации.

В этой связи, изучение термической устойчивости нового анионита с амидиновыми группам является ключевым этапом при его разработке, внедрении и промышленной эксплуатации как в сорбционных технологиях, так и в смежных

областях химической инженерии. Целью данного исследования является определение термической стабильности, изучение стадий и возможных механизмов термического разложения сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом (АН-ДВБ) и слабоосновного анионита АН-ДВБ-ТЭА, полученного на его основе.

Обзор литературы. Исследования показывают, что термическая стабильность анионитов зависит от структуры полимерной матрицы и природы функциональных групп. Например, в обзорной статье П.Е.Тулупова и Н.Г.Полянского рассматриваются механизмы дезаминирования и деградации анионитов при нагревании, а также влияние различных факторов на эти процессы. Выявлено, что аниониты, содержащие амидиновые группы, демонстрируют специфические термические свойства. Исследования показывают, что такие функциональные группы могут влиять на термическую стабильность и сорбционные характеристики полимеров [5-6]. Аниониты на основе сополимеров акрилонитрила и дивинилбензола используются в условиях, где возможны высокие температуры и агрессивные химические среды. Их термическая устойчивость обеспечивает надежность и эффективность в таких приложениях. Понимание термического поведения анионитов важно для разработки эффективных методов их утилизации и переработки, особенно в контексте экологических требований и устойчивого развития [7].

Методология исследования. В данном исследовании проведены термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК или ДТА – дифференциальный термический анализ) сополимера акрилонитрила с дивинилбензолом (АН-ДВБ) и слабоосновного анионита с амидиновыми группами ($-C(=NH)-N(CH_2CH_2OH)_2$), полученного путём химической модификации АН-ДВБ под действием триэтанолamina (ТЭА). ТГА и ДСК анализы проведены в неизотермических условиях с помощью DTG-60, TG/DTA Simultaneous Measuring Instrument (Шимадзу, Япония) при скорости нагрева 10 град/мин в среде аргона (80 мл/мин).

Для кинетических расчётов применимы методы Фридмана, Озавы–Флинна–Уолл (OFW), Киссинджера и Коацарт-Редферна [8]. В рамках исследования использованы следующие общие уравнения:

Уравнение скорости:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E_a/RT} f(\alpha)$$

Степень превращения:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_\infty}$$

Пример расчёта по методу Киссинджера:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT_p}$$

Построив график $\ln(\beta/T_p^2)$ против $1/T_p$, находим активационную энергию E_a по наклону прямой.

По OFW: $\log(\beta) = \log\left(\frac{AE_a}{Rg(\alpha)}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT}$

Изменение термодинамических функций для каждого интервала и соответствующей температуры разложения T_p рассчитывали по традиционным уравнениям:

ΔH – энтальпия активации:

$$\Delta H = E_a - RT$$

ΔG – энергия Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

ΔS – энтропия активации:

$$\Delta S = \frac{R}{T} \left[\ln\left(\frac{Ah}{k_B T}\right) - 1 \right]$$

где: h – постоянная Планка; k_B – постоянная Больцмана.

Анализ и результаты. На рис.1 представлены кривые ТГА и ДСК анализов сополимера АН-ДВБ, позволяющие соответственно отследить изменение массы при нагревании и фиксировать эндо- и экзотермические эффекты. Как следует из данных рис.1, кривые ТГА – ДСК можно рассмотреть в трех температурных интервалах – 250–330, 330–450 и 450–600°C, для которых проведены расчёты кинетических и термодинамических параметров на основе моделей Коутса–Реферна и диффузионных моделей.

В таблице 1 представлены рассчитанные значения изменения термодинамических функций – энергии активации, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса.

Как видно из данных, представленных на рис.1 и табл.1, в интервале 250–330 °C преобладает циклизация нитрильных групп, с высокой энергией активации (~70 кДж/моль); в интервале 330–450 °C E_a снижается (~40 кДж/моль) и проходит основное термическое разложение с выделением HCN, NH₃.

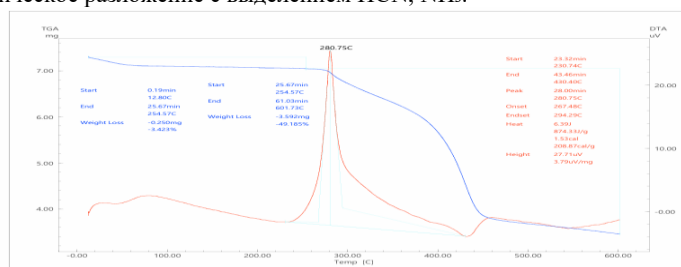


Рис.1. Кривые ТГА и ДСК анализа сополимера АН-ДВБ

Таблица 1. Результаты расчетов изменения термодинамических функций при неизотермическом разложении сополимера АН-ДВБ

Интервал (°C)	E_a (кДж/моль)	A (1/с)	ΔH (кДж/моль)	ΔS (Дж/моль·К)	ΔG (кДж/моль)	R^2
250–330	69.89	$2.10 \cdot 10^4$	65.29	-167.32	157.96	0.9489

330–450	40.54	$2.46 \cdot 10^1$	35.94	-223.45	159.70	0.9594
450–600	-9.93	$-1.47 \cdot 10^{-3}$	-14.54	—	—	0.9991

Механизм первого порядка адекватен до 450 °С, далее лучше описываются диффузионные модели. В интервале 450–600 °С наблюдается диффузионный контроль, формирование углеродного остатка. В интервале 450–600 °С расчёты показали отрицательную энергию активации и отрицательное значение А, что указывает на: невозможность применения модели первого порядка в этом температурном диапазоне, а также вероятное завершение активного разложения, переход к карбонизации или структурной стабилизации остатка.

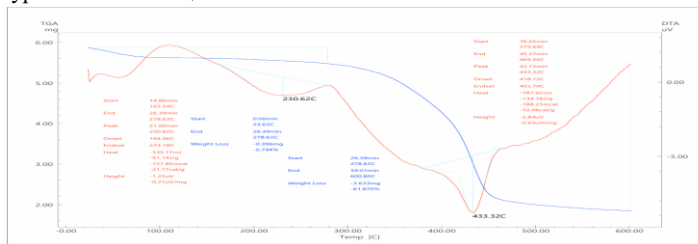


Рис.2. Кривые ТГА и ДСК анализа анионита АН-ДВБ-ТЭА

На основании зависимости $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ от $1/T$ установлено, что в интервалах до 450 °С механизм подчиняется реакции первого порядка. Для интервала 450–600 °С лучшее соответствие показала диффузионная модель D_3 (трёхмерная диффузия).

На рис.2 представлены кривые ТГА и ДСК анализов анионита АН-ДВБ-ТЭА.

На основе кривых ТГА и ДСК были выявлены два температурных интервала термического разложения.

Интервал I охватывает диапазон температур 26,39–278,63 °С и характеризуется пиком на ДТА при 230,60 °С, сопровождающимся эндотермическим эффектом (–91,14 Дж/г). Потеря массы составляет 6,744 % и обусловлена удалением адсорбированной влаги, разрушением слабо связанных фрагментов, таких как гидроксильные группы, остатки аминокислот и фрагменты $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Механизм реакции, по всей видимости, соответствует диффузионной модели или нулевому порядку.

Предполагаемый порядок реакции: $n \approx 0-1$. Термодинамические параметры для этого интервала:

- Энтальпия (ΔH) ≈ 45 кДж/моль – невысокое значение, указывающее на легкость разрыва водородных связей;
- Энтропия (ΔS) ≈ -20 Дж/(моль·К) – слабое снижение беспорядка, вероятно вследствие испарения воды и частичного упорядочивания при разложении ОН-групп;
- Энергия Гиббса (ΔG) $\approx 50-80$ кДж/моль – соответствует умеренному энергетическому барьеру.

Таблица 2. Термокинетические параметры для слабоосновного анионита АН-ДВБ-ТЭА

Параметр	Интервал I	Интервал II
Температурный интервал (°С)	26,39 – 278,63	278,63 – 600,89
Пик ДТА (°С)	230,60	433,32
Эффект (Дж/г)	-91,14	-134,18
Потеря массы (%)	6,744	≈ 62
Предполагаемый порядок реакции (n)	$\approx 0-1$	$\approx 1-1,5$
Модель реакции	Диффузионная/ нулевой порядок	Первый/ автокаталитический порядок
ΔH (кДж/моль)	≈ 45	114,1
ΔS (Дж/(моль·К))	≈ -20	-127
ΔG (кДж/моль)	50-80	204,8
Энергия активации E_a (кДж/моль)	≈ 55	≈ 180

Интервал II находится в диапазоне 278,63–600,89 °С, характеризуется пиком на ДТА при 433,32 °С и выраженным эндотермическим эффектом (–134,18 Дж/г). В этом интервале наблюдается основная потеря массы (≈ 62 %), связанная с разложением амидиновых групп, деструкцией основной цепи сополимера акрилонитрила, процессами окисления и образованием остаточного углерода (сажи). Механизм реакции, предположительно, соответствует реакциям первого порядка или автокаталитическим процессам. Предполагаемый порядок реакции: $n \approx 1-1,5$.

Термодинамические параметры:

Энтальпия (ΔH) = 114,1 кДж/моль – соответствует разрыву прочных ковалентных связей в макромолекулярной структуре и амидиновых группах;

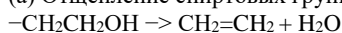
Энтропия (ΔS) = –127 Дж/(моль·К) – указывает на значительно более упорядоченное переходное состояние, вероятно из-за жесткости макроцепей;

Энергия Гиббса (ΔG) = 204,8 кДж/моль – высокий энергетический барьер, требующий температур в диапазоне 400–600 °С.

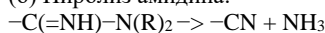
Схемы реакций термического разложения анионита АН-ДВБ-ТЭА можно представить следующим образом:

1. Разложение амидиновой группы (фрагмент – $-\text{C}(=\text{NH})-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ включает следующие основные стадии:

(а) Отщепление спиртовых групп:



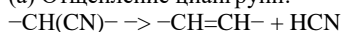
(б) Пиролиз амидина:



(в) Образование циклических или конденсированных структур (межмолекулярная реакция между $-\text{NH}_2$ и $-\text{CN}$).

2. Разрушение основного ПАН-ДВБ скелета (фрагмент – $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$) включает следующие основные стадии:

(а) Отщепление циангрупп:



(б) Образование ароматических и углеродных структур (карбонизация):



Закключение и рекомендации. Таким образом, проведенные анализы свидетельствуют о том, что, на основе TGA/DTA-анализа для слабоосновного анионита АН-ДВБ-ТЭА с амидиновыми группами, проводили кинетико-термодинамический анализ термической устойчивости. Установлено, что разложение протекает в два этапа: до 280 °С – удаление влаги и слабосвязанных групп; выше – разрушение амидинов и полимерной основы. Энергии активации (~55 и ~180 кДж/моль) отражают различную прочность связей. Материал термически стабилен до 400 °С и пригоден для высокотемпературных применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.E. Tulupov, N.G. Polyanskii. Thermal Stability of Anion-exchange Resins. Russian Chemical Reviews, 1973, 42 (9), 754-771.
2. Cornelia Luca et al. Trends in Weak Base Anion Exchangers Resins. Revue Roumaine de Chimie, 2009, 54(2), 107–117.
3. Danielle J. Chun et. al. Physical and Chemical Responses of Amidine-Containing Polymers in the Capture and Release of CO₂. Macromolecules, 2024, 57, 23, 11177–11189.
4. Nichita I, Lupa L, Visa A, Dragan ES, Dinu MV, Popa A. Chemical Modification of Acrylonitrile-Divinylbenzene Polymer Supports with Aminophosphonate Groups and Their Antibacterial Activity Testing. Molecules. 2024, 29(24), 6054.
5. Violeta Neagu, I. Bunia. Acrylic weak base anion exchangers and their chemical stability in aggressive media. Polymer Degradation and Stability, 2004, 83 (1), 33-138.
6. Luiz Claudio de Santa Maria et.al. Chemical modification of cross-linked resin based on acrylonitrile for anchoring metal ions. Reactive & Functional Polymers 49 (2001) 133–143.
7. Каттаев Н.Т., Бабаев Т.М. Структура ионитов на основе сополимеров акрилонитрила // Композиционные материалы. – Ташкент, 2013. – № 4. – С. 26-28.
8. Каттаев Н.Т. Изучение термостойкости новых ионитов на основе акрилонитрила // Universum: технические науки. – Россия, 2016. – № 10 (31).