

## ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ: РОЛЬ ТЕПЛОМАССОБМЕНА

А. А. Коптелов, Ю. М. Милёхин, Ю. Н. Баранец

*ФГУП Федеральный центр двойных технологий “Союз”, г. Дзержинский, Россия*

Основными методами исследования термического разложения полимеров являются методы термического анализа (ТА) – термогравиметрия (ТГ), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА). В подавляющем большинстве случаев экспериментальные данные описывают уравнением

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = Zf(\alpha)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где  $\alpha$  – степень превращения;  $\tau$  – время;  $T$  – абсолютная температура;  $Z$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – эффективная энергия активации;  $f(\alpha)$  – дифференциальная функция  $\alpha$  (“реакционная модель”);  $R$  – газовая постоянная.

Кинетические параметры, полученные разными авторами для одного и того же полимера, характеризуются чрезвычайно большими разбросами. Так, например, для полиметилметакрилата (ПММА) опубликованные значения энергии активации лежат в пределах от 100 до 335 кДж/моль, для полиэтилена (ПЭ) – от 84 до 330 кДж/моль [1]. Некоторые из причин такого положения анализируются в настоящем сообщении на примере ПЭ.

В условиях ограниченного теплообмена (например, в статической газовой атмосфере или в вакууме) регистрируемые методами ТА температурно-временные зависимости скорости термического разложения полимера не отражают истинную кинетику процесса. Искажения кинетической информации наиболее существенны в динамических экспериментах с относительно высокими скоростями нагрева  $b$ . Представленные на рис. 1 кривые 1-3 – это “истинные” кинетические кривые термического разложения ПЭ, рассчитанные по формуле

$$W(T) \equiv \frac{d\alpha}{dT} = \frac{Z}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \exp\left\{-\frac{Z}{b} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{R\theta}\right) d\theta\right\}, \quad (2)$$

которая представляет собой интегральную форму уравнения (1) для реакции первого порядка ( $f(\alpha) = 1 - \alpha$ ); расчет проведен для  $E = 262.4$  кДж/моль и  $Z = 1.86 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$  [2]. Кривые 4-6 получены при совместном решении уравнения (1) и уравнения теплового баланса (3), записанного для сигнала ДТА ( $\Delta T$ ) в установке совмещенного термического анализа (ТГ+ДТА) при наличии теплового сопротивления  $r = 400$  К/Вт в системе печь-образец:

$$(cm + c_t m_t) \frac{d(\Delta T)}{d\tau} = -\frac{\Delta T}{r} - cmb + QmZ \exp\left[-\frac{E}{R(T_0 + b\tau + \Delta T)}\right], \quad (3)$$

где  $m_0$  – начальная масса образца;  $m = m_0(1 - \alpha)$  – его текущая масса;  $m_t$  – масса контейнера (тигля);  $c, c_t$  – удельные теплоемкости материалов образца и тигля.

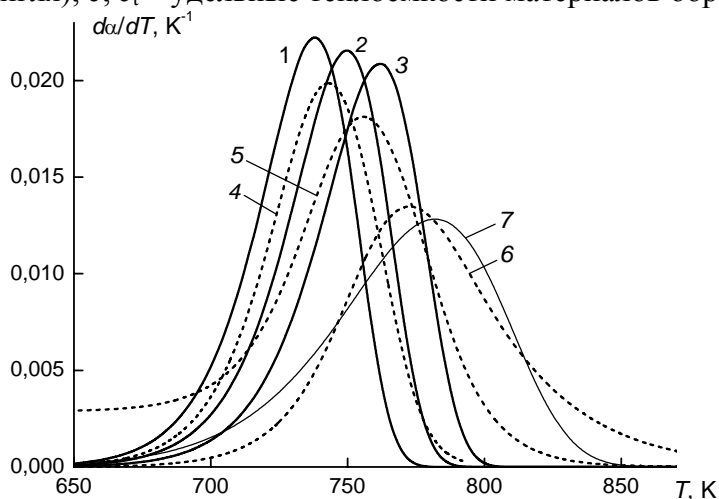


Рис. 1. Зависимость скорости термического разложения полиэтилена от температуры при скоростях нагрева  $b = 5$  (1, 4),  $10$  (2, 5) и  $20$  (3, 6) К/мин.

Кривые 1-3, рассчитаны по формуле (2), кривые 4-6 – по соотношению  $d\alpha/dT = \Delta T / (rQm_0b)$ . Кривая 7 – наилучшая аппроксимация “экспериментальной” кривой 6 функцией  $W(T)$ . При построении кривых 1-3 по оси абсцисс отложены значения  $T = T_0 + bt$ ; при построении кривых 4-6 –  $T = T_0 + bt + \Delta T$ .

При расчете кривых 4-6, имитирующих экспериментальные данные, были использованы следующие параметры уравнения (3):  $m_0 = 10$  мг,  $m_t = 200$  мг,  $c = 1900$  Дж/(кг·К),  $c_t = 1000$  Дж/(кг·К),  $Q = -660$  кДж/кг [3],  $T_0 = 293$  К. Для каждой из этих кривых далее найдены кинетические константы, как параметры, обеспечивающие их наилучшее приближение функцией  $W(T)$ . При этом получены следующие значения  $E$  и  $Z$ : для  $b = 5$  К/мин  $E = 236.9$  кДж/моль,  $Z = 1.75 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>; для  $b = 10$  К/мин  $E = 210.4$  кДж/моль,  $Z = 1.94 \cdot 10^{12}$  с<sup>-1</sup>; для  $b = 20$  К/мин  $E = 170.1$  кДж/моль,  $Z = 2.52 \cdot 10^9$  с<sup>-1</sup>. Как мы видим, ошибки в оценках кинетических параметров за счет плохого теплообмена в системе печь-образец прогрессивно возрастают с увеличением скорости нагрева. Аналогичным образом сказывается увеличение массы образца. Минимальные искажения кинетических кривых достигаются при  $b \rightarrow 0$  и  $m_0 \rightarrow 0$ .

С помощью традиционных аналитических методов нельзя описать и объяснить полученные экспериментально зависимости скоростей термического разложения полимеров от давления газовой среды. Впервые предложенная в работе [4] статистическая модель термического разложения полимеров, в которых разрыв С-С связей в основной цепи происходит по закону случая, позволяет прогнозировать влияние давления в широком диапазоне его изменения при любом молекулярно-массовом распределении (ММР) в исследуемом образце полимера. В модели [4] степень разложения определена как суммарная массовая доля фрагментов макромолекул с числом мономерных звеньев от 0 до  $x^*$ , перешедших в газовую фазу после  $y$  разрывов:

$$\alpha(y) = \int_0^{x^*} w(x, y) dx, \quad (4)$$

где  $w(x)$  – плотность ММР, т.е. массовая доля молекул, имеющих  $x$  мономерных звеньев (для ПЭ –  $C_2H_4$ );  $y$  – число разрывов в расчете на одно звено (плотность разрывов);  $x^*$  – максимальное число мономерных звеньев в “осколке” макромолекулы, способном к испарению в данных условиях.

Зависимость плотности разрывов  $y$  от времени  $\tau$  находится из уравнения:

$$y(\tau) = \left[ \frac{3}{2} \left( \int_0^\tau A[T(\theta)] d\theta + \frac{2}{3} u^{-3/2} \right) \right]^{2/3} - \frac{1}{u}, \quad (5)$$

$$\text{где } A(T) = A_0 \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right), \quad (6)$$

$u = M_n/\mu$  – исходная степень полимеризации;  $M_n$  – среднечисленная молекулярная масса полимера;  $\mu$  – молекулярная масса (ММ) мономера;  $A(T)$  – функция температуры;  $A_0$  – константа с размерностью  $\text{с}^{-1}$ ;  $E_0$  – средняя энергия активации разрыва химических связей в полимере данного строения.

При произвольном исходном молекулярно-массовом распределении (ММР) исследуемого полимера  $w(x)$  распределение  $w(x,y)$ , образующееся после  $y$  разрывов, можно найти, используя соотношения работы [5]:

$$w(x, y) = \left[ w(x) + xy \int_x^\infty \frac{2 + yl - yx}{l} w(x) dl \right] \exp(-xy).$$

Влияние давления  $p$  на характер термического разложения определяется верхним пределом в интеграле (4):  $x^* = x^*(p, T)$ . Фрагменты максимальной длины  $x^*$  удаляются с поверхности образца при температурах, близких к температурам их кипения; для продуктов разложения ПЭ эти температуры известны или могут быть найдены расчетным путем [4]. Температурная зависимость  $\alpha(\tau)$  для ПЭ при разных давлениях приведена на рис. 2. Расчет проведен при значениях  $E_0 = 320$  кДж/моль,  $A_0 = 1.15 \cdot 10^{19} \text{ с}^{-1}$ ,  $u = 10000$ .

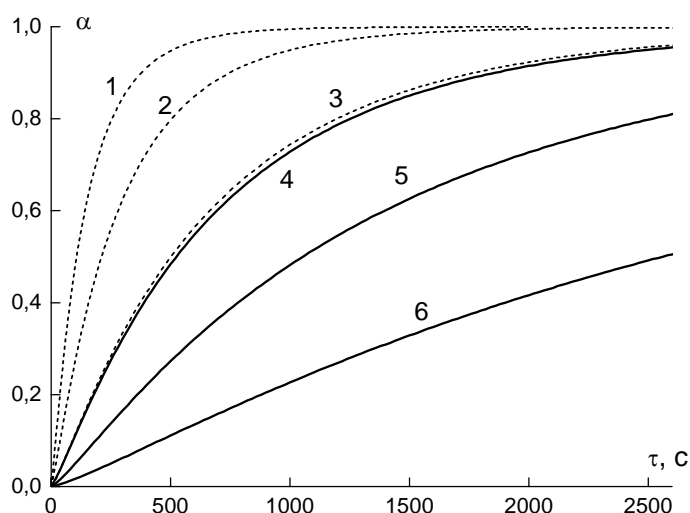


Рис. 2. Зависимость степени превращения образцов ПЭ от времени в изотермическом режиме при температурах 718 К (1-3) и 698 К (4-6) и давлениях  $1.5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. (1, 4), 8 мм рт. ст. (2, 5) и 800 мм рт. ст. (3, 6). Расчет проведен по формулам (4)-(5). Исходное ММР полимера – наиболее вероятное.

Как следует из рисунка, при снижении давления с 800 до  $1.5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. и  $T = \text{const}$  средняя скорость разложения ПЭ увеличивается приблизительно в 5 раз; такой же эффект достигается за счет повышения температуры от 698 до 718 К при  $p = \text{const}$ . Результаты наших расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [6], полученными термогравиметрическим методом при тех же давлениях.

Уменьшение скорости экспериментально наблюдаемого процесса *полимер* → *газообразные продукты разложения* с ростом давления объясняется соответствующим уменьшением скорости испарения фрагментов, образующихся при разрыве макромолекулы. Именно этот эффект является причиной экспериментально наблюдавшегося сдвига термогравиметрических кривых, полученных при одной и той же скорости нагрева, в область высоких температур при увеличении давления [7].

Эффективные значения кинетических параметров, рассчитываемые по данным опытов (например, термогравиметрических), характеризуют не химическую реакцию разрыва связей, а брутто-процесс газификации полимера.

Таким образом, параметры окружающей среды, определяющие условия теплообмена, оказывают весьма существенное влияние на результаты исследования формальной кинетики термического разложения полимерных материалов.

### Литература

1. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Баранец Ю.Н. Моделирование термического разложения полимера при случайных разрывах С-С связей // Химическая физика. 2012 (в печати).
2. Burnham A.K., Braun R.L. Global kinetic analysis of complex materials // Energy and Fuels. 1999. Vol. 13. No. 1. P. 1-22.
3. Коптелов А.А., Милёхин Ю.М., Шлёнский О.Ф. Тепловые эффекты термического разложения полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1628-1634.
4. Коптелов А.А., Коптелов И.А. Статистическая модель термического разложения линейных полимеров // Высокомолекулярные соединения. Б. 2009. Т. 51. № 8. С. 1578-1584.
5. Saito O. On the effect of high energy radiation on polymers. I. Cross-linking and degradation // Journal of the Physical Society of Japan. 1958. Vol. 13. No. 2. P. 198-206.
6. Dickens B. Thermally degrading polyethylene studied by means of factor-jump thermogravimetry // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1982. V. 20. № 4. P. 1065-1087.
7. Коптелов А.А., Карязов С.В. Влияние давления на процессы термического разложения полимеров // Доклады Академии наук. 2003. Т. 389. № 5. С. 643-647.