

УДК 678.016

ПРОГНОСТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПРИРОДЫ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

Задорина Е.Н.

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
МАИ, Волоколамское шоссе, 4, Москва, А-80, ГСП-3, 125993, Россия
e-mail: zadorina_e@mail.ru*

Использование закономерностей формальной неизотермической кинетики не позволяет объяснить природу эффективных кинетических параметров. Выявлена релаксационная природа термической деструкции полимеров. Это позволяет надежно интерпретировать экспериментальные результаты и прогнозировать поведение теплозащитных полимерных материалов при высоких скоростях нагревания. Специалисты получают информацию для целенаправленного формирования наноструктуры полимерных материалов теплозащитного назначения.

Ключевые слова: термическая деструкция полимеров, кинетическая плоскость, время релаксации термодеструкции, высокоскоростное нагревание полимеров.

Переход к авиационно-космической технике новых поколений невозможен без применения наноструктурированных полимерных материалов (ПМ) и композиционных материалов на их основе, создаваемых с использованием нанотехнологий. Возрастает роль ПМ и полимерных композиционных материалов в разработке и создании разрушающихся теплозащитных покрытий летательных аппаратов и двигательных установок, работающих в условиях высокоскоростного нагрева и теплового удара. Это делает актуальным изучение закономерностей термической деструкции полимеров, в том числе с прогнозными целями.

Современное описание термической деструкции полимеров основано на формальном кинетическом уравнении для реакции типа $A_{TB} \rightarrow B_{TB} + C_{\Gamma}$:

$$-\frac{dC}{dt} = kC^n, \quad (1)$$

где C — потеря массы образца; k — константа скорости реакции; n — порядок реакции; t — время.

Принимая зависимость константы скорости реакции от температуры по уравнению Аррениуса, уравнение (1) записывают в виде

$$-\frac{dC}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C^n, \quad (2)$$

где A — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная; T — температура.

В условиях нестационарного процесса, при нагревании со скоростью b уравнение (2) записывают в дифференциальной форме:

$$-\frac{dC}{dt} = A_T \cdot \exp\left(-\frac{E}{Rbt}\right) \cdot C^n, \quad (3)$$

где $A_T = A/b$, или в интегральной форме:

$$\int \frac{dC}{C^n} = -A_T \int \exp\left(-\frac{E}{Rbt}\right) dt. \quad (4)$$

Так как уравнения (3) и (4) решить аналитически невозможно, разработаны различные приближённые методы, использующие те или иные допущения. Эти методы были ранее проанализированы автором.

В отличие от теории активированного комплекса [1], в кинетике термической деструкции полимеров кинетические параметры рассматриваются как «эффективные», не имеющие конкретного физического смысла. Тем не менее процесс термодеструкции в определённых условиях протекания однозначно характеризуется набором таких кинетических параметров A , E и n . Сложность математического моделирования термической деструкции в нестационарных условиях связана с зависимостью кинетических параметров процесса от условий его протекания. Использование «эффективных» характеристик приводит к потере физико-химического смысла и необоснованному трактованию получаемых экспериментальных результатов.

Применение формальной кинетики к процессам термической деструкции позволяет приближённо описать экспериментальные зависимости, однако не даёт ключа к прогнозированию поведения полимерных материалов при изменении внешних условий (температуры, скорости нагревания и др.). Изучение механизмов реакций возможно только для достаточно простых систем и также не является перспективным для ранее указанных прогнозных целей.

Большинство исследователей рассматривают изучение термодеструкции полимеров при достаточно высоких скоростях нагревания (динамический термический анализ) только с точки зрения ускорения проведения экспериментальной части работы. Использовать для расчетов кинетических параметров реакции одну кривую динамического термического анализа вместо нескольких, полученных в изотермических условиях, удобнее. Однако формальное применение закономерностей, выявленных при изучении низкомолекулярных веществ, не позволяет увидеть особенности, обусловленные полимерной природой объектов.

Автором впервые было сделано предположение о релаксационной природе термической деструкции

полимеров. Действительно, до воздействия высоких температур полимерная система находится в статистическом равновесии. Приложение высокотемпературного поля нарушает равновесное состояние полимера и заставляет его приспосабливаться к изменившимся условиям. Переход полимерной системы в равновесное по отношению к новым условиям состояние и осуществляется путем термической деструкции полимера.

Термическая деструкция полимеров, являясь процессом установления в системе статистического равновесия, обладает всеми признаками релаксационных процессов.

1. В твердом полимере реакция термодеструкции происходит при более высоких температурах, чем в расплаве или растворе того же полимера. Это явление представляет собой реализацию «эффекта клетки»: вследствие пространственно-временных затруднений вероятность рекомбинации макрорадикалов в твердом состоянии выше, чем вероятность диффузии этих радикалов за пределы «клетки».

2. Для реакции распада полимера в твердом состоянии характерны аномально высокие значения кинетических параметров в уравнении Аррениуса. Это может быть связано с тем, что сегменты макромолекул образуют за счет молекулярного взаимодействия пространственно неоднородное поле, вследствие чего возникают определенные энергетически выгодные взаимные ориентации частиц в «клетке», как правило отличные от ориентации, необходимой для реакции.

3. В тех случаях, когда диффузия макрорадикалов крайне затруднительна или практически невозможна, передача свободной валентности осуществляется по эстафетному механизму.

4. Неоднородность полимера как среды, наличие в нем набора относительно независимых уровней приводят к проявлению полихроматической кинетики, которая описывается спектром констант скорости и энергий активации.

5. Микрогетерогенность полимерной системы приводит также к «кинетической остановке» процессов, завершающихся несмотря на способность системы к продолжению реакции. При данных параметрах процесса имеет место определенная предельная степень разложения, для увеличения которой необходимо изменить хотя бы один параметр процесса.

Процесс термической деструкции в данной работе изучали на примере полимеров разных классов: поликарбонат некристаллический и со степенью кристалличности 30%, полиимид, полиоксиди-

азол, полибензимидазол, отверждённая фенолоформальдегидная смола. Динамический термический анализ проводили на термоанализаторе TGS-1 фирмы «Perkin-Elmer» при скоростях нагревания от 0,083 до 5,33 К/с.

Вследствие релаксационного характера процесс термодеструкции для всех исследованных полимеров завершался при данной степени разложения, а его скорость уменьшалась со временем. Кинетические параметры процесса зависели от скорости внешнего воздействия (нагревания). Так, для всех исследованных ПМ разных классов наблюдали увеличение значений энергии активации процесса термической деструкции и предэкспоненциального множителя при возрастании скорости нагрева. Порядок реакции менялся, как правило, незначительно.

Расчёт кинетических параметров важен не только для формального описания процесса, но и для получения данных о строении полимера. Для этого нами было предложено рассматривать процесс термической деструкции ПМ как кинетическую плоскость (рис. 1), описываемую тремя параметрами:

$$\ln \frac{dC}{dt}; \frac{1}{T}; \ln(1-C).$$

Определяя отрезки, отсекаемые кинетической плоскостью на координатных осях X , Y , Z , и образуемые углы, можно рассчитать кинетические параметры:

$$A_0 = \ln A; B_0 = \frac{\ln A}{n}; C_0 = \ln A \cdot \frac{R}{E};$$

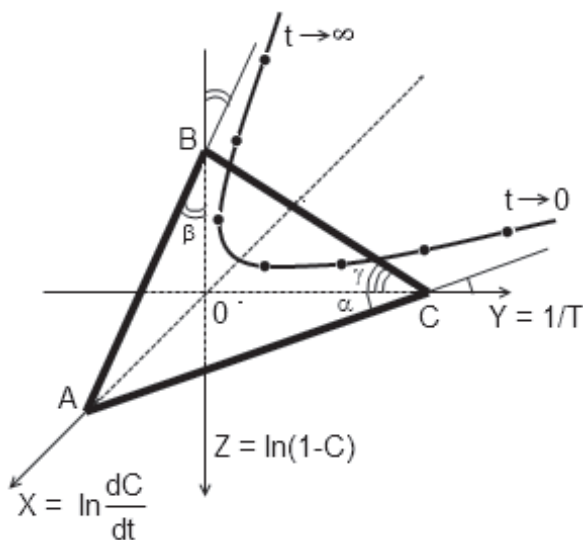


Рис. 1. Кинетическая плоскость в реакционном пространстве

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{E}{R}; \operatorname{tg}\beta = n; \operatorname{tg}\gamma = \frac{E}{R \cdot n}.$$

Главным и наиболее сложным при рассмотрении термического разложения ПМ как релаксационного процесса является определение времени релаксации. Автором впервые введено понятие времени релаксации термической деструкции полимера τ_p и предложено рассчитывать его как время перехода полимера из исходного равновесного состояния в равновесное состояние, отвечающее условиям высокотемпературного нагрева:

$$\tau_p = \frac{T_f - T_i}{b} \quad [\text{K/c}],$$

где T_i и T_f — температуры начала (*initial*) и конца (*final*) термодеструкции соответственно, определяемые по термогравиметрической кривой, К; b — скорость нагревания, К/с.

На основе соотношений, приведённых в [2, 3], была произведена оценка размеров кинетических единиц, участвующих в релаксационном процессе термодеструкции. Расчёты показали, что объём и линейные размеры структурных единиц, определяющих процесс термического разложения полимера, хорошо совпадают с приведёнными в [4–6] результатами, полученными другими методами.

Наблюдали уменьшение значений времени релаксации с увеличением темпа нагрева. Соответствующие кривые в полулогарифмических координатах представлены на рис. 2 и 3.

Видно (рис. 2), что время установления в полимерной системе статистического равновесия при термическом разложении ПМ τ_p также существенно зависит от жесткости макромолекул полимеров (1–3) и наличия в полимере пространственной химической сетки (4).

Оценка времён релаксации термодеструкции полимеров различного химического и надмолекулярного строения показала, что τ_p является структурно-чувствительной характеристикой материала. На рис. 3 представлена зависимость логарифма времени релаксации термодеструкции от скорости нагревания b для поликарбоната некристаллического и со степенью кристалличности 30%. Видно, что с увеличением темпа нагрева происходит не только уменьшение времени релаксации термодеструкции, что связано с участием в процессе разрушения полимера меньших по размеру и массе структурных единиц. Также возрастает различие времён релак-

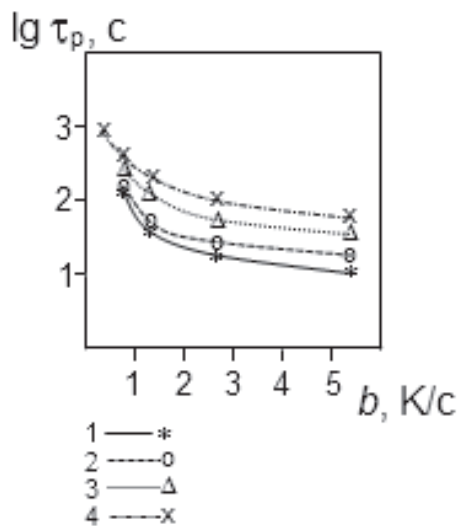


Рис. 2. Зависимость логарифма времени релаксации термодеструкции τ_p от скорости нагревания b для жёсткоцепных полимеров: полиимида (1), полиоксадиазола (2), полибензимидазола (3) и отверждённой фенолоформальдегидной смолы (4)

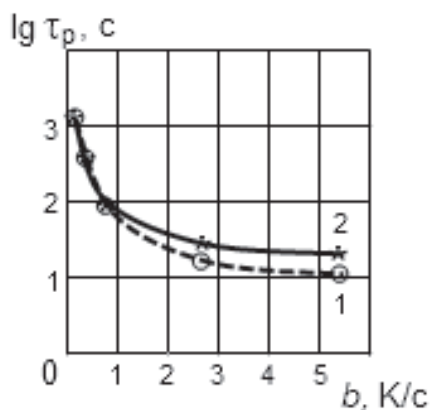


Рис. 3. Зависимость логарифма времени релаксации термодеструкции τ_p от скорости нагревания b для поликарбоната аморфного (- - -) и со степенью кристалличности 30% (—)

сацией для полимера некристаллического и со степенью кристалличности 30%.

Рассмотрение термической деструкции ПМ как релаксационного процесса позволяет связать её не только с разрывом химических связей в полимере, но и с сегментальной и дипольно-групповой подвижностью, а также с целым рядом более медленных процессов. «Эффективные» параметры приобретают физический смысл как мультиплетная характеристика целого ряда элементарных деструкционных процессов, зависящих также от подвижности определённых структурных единиц. С этих позиций становится понятным выявленное влияние скорости нагревания на изменение времени релак-

сации термодеструкции (время отклика полимерной системы на внешнее воздействие) и энергии активации. То есть процесс термической деструкции полимера следует рассматривать как состоящий из двух подпроцессов: перемещение структурных единиц полимера в положение, соответствующее координате реакции, и собственно разрыв соответствующих химических связей.

Как и следовало ожидать, наименее чувствительной к увеличению скорости нагревания оказалась отверждённая фенолоформальдегидная смола, т. е. полимер, в котором сформирована пространственная сетка из химических узлов. Участки полимерных цепей между химическими узлами становятся настолько короткими, что практически полностью теряют гибкость. Различие в их длинах невелико, так же как и во временах отклика в изученном диапазоне скоростей нагревания. При этом значения времён релаксации термодеструкции этого полимера наибольшие среди изученных ПМ, что и является следствием наличия жёсткой сетки.

В жесткоцепных полимерах наряду с жесткими имеются достаточно гибкие участки цепей, что позволяет полимеру откликаться как на медленное, так и на более быстрое внешнее воздействие.

В поликарбонате выявлено существенное различие в поведении аморфного и частично-кристаллического полимеров. При высоких скоростях нагревания (2,67—5,33 К/с) времена релаксации кристаллических блоков существенно превышали аналогичные значения для некристаллических структур с большей долей свободного объёма.

Возрастание во всех случаях энергии активации следует также связать с релаксационной составляющей процесса термического разложения. Увеличение скорости нагревания приводит к сокращению времени перехода в равновесное состояние. Для движения более крупных структурных единиц полимера создаются пространственно-временные затруднения, что равносильно повышению потенциального барьера реакции — энергии активации.

Выводы

Термическую деструкцию полимеров следует рассматривать как своеобразный процесс физико-химической релаксации, имеющий как химическую составляющую, обусловленную разрывом химических связей, так и физическую, связанную с перемещением структурных единиц полимера. В этом случае так называемые «кажущиеся», или «эффективные», кинетические характеристики процесса — предэкспоненциальный множитель, энергия активации и порядок реакции — приобретают конкретный физический смысл. Непосредственному пре-

одолению энергетического барьера химической реакции предшествует перемещение соответствующих наноструктурных единиц полимера, т. е. параллельно реализуются иные процессы, имеющие релаксационную природу, для которых также требуется определенная энергия.

Такой подход позволяет надежно интерпретировать экспериментальные результаты и прогнозировать поведение теплозащитных полимерных материалов при высоких скоростях нагревания. Специалисты получают информацию, позволяющую использовать нанотехнологии для целенаправленного формирования наноструктуры полимерных материалов теплозащитного назначения. С другой стороны, созданием наноструктурированных полимерных и полимерных композиционных материалов достигается управление термодеструкционными процессами.

Особый интерес релаксационная природа термической деструкции полимеров должна вызвать у исследователей напряженно-деформированных состояний полимерных композиционных материалов, работающих в условиях высокотемпературного нагрева и применяемых при создании конструктивных элементов современных аэрокосмических комплексов [7].

Библиографический список

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. — М.: Высшая школа, 1984. — 463 с.
2. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. — Л.: Химия, 1990. — 432 с.
3. Бартнев Г.М., Зеленев Ю.В. Физика и механика полимеров. — М.: Высшая школа, 1983. — 391 с.
4. Prietzsch A. Polycarbonat aus 4,4'-Dioxydiphenil-2,2-propan, Kristallstruktur. — Kolloid-Zeitschrift, 1958, Bd. 156, N 1, pp. 8-14.
5. Казарян Л.Г., Цванкин Д.Я., Гинзбург Г.М. и др. Рентгенографическое изучение кристаллической структуры ароматических полимеров. // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 14. № 5. С. 1199-1206.
6. Борисова Т.И., Бессонов М.И., Рудаков А.П. Синтез, структура и свойства полимеров. — Л.: Химия, 1970. С. 94-100.
7. Лурье С.А., Соляев Ю.О., Нгуен Д.К., Медведский А.Л., Рабинский Л.Н. Исследование локальных эффектов в распределении температурных напряжений на контактных границах слоистых сред // Электронный журнал «Труды МАИ». Вып. № 71 (<http://www.mai.ru/science/trudy/published.php?ID=47084>).

PREDICTIVE CAPABILITY STUDIES OF RELAXATION NATURE OF THERMAL DEGRADATION OF POLYMERS

Zadorina E.N.

*Moscow Aviation Institute (National Research University),
MAI, 4, Volokolamskoe shosse, Moscow, A-80, GSP-3, 125993, Russia
e-mail: zadorina_e@mail.ru*

Abstract

The author first proposed to consider the process of thermal degradation of polymers as a kind of process of physical-chemical relaxation. The process has two components: chemical, due to the rupture of chemical bonds and physical, associated with the movement of the structural units of the polymer. In this case, the so-called “apparent” or “effective”, kinetic characteristics of the process - the pre-exponential factor, activation energy and reaction order - purchase a specific physical meaning. Easy to overcome the energy barrier of a chemical reaction is preceded by the movement of the respective nanostructured polymer units, that is ongoing in parallel with other processes, with nature and relaxation which also requires a certain energy.

Calculation of kinetic parameters is important not only for the formal description of the process, but also to obtain data on the structure of the polymer. For this purpose it was proposed to consider the process of thermal degradation of the PM as kinetic plane described by the three parameters. Defining segments, that the kinetic plane trims on the coordinate axes X , Y , Z , and the angles formed, it is possible to calculate the kinetic parameters of thermal degradation process of the polymer.

The author introduced the concept of the relaxation time of thermal degradation of the polymer τ_p . Asked to count it as a time of transition of the polymer from the initial equilibrium state to equilibrium state corresponding to the high-temperature heating

conditions: $(T_f - T_i)/b$ where T_i and T_f is the temperature of the beginning and end of the thermal degradation process, b is the heating rate, K/s.

This approach allows us reliably interpret experimental results and to predict the thermal behavior of polymeric materials at high speeds heating. Specialists receive information, allowing the use of nanotechnology for targeted development of the nanostructure of polymer materials heatproof destination. On the other hand, the creation of nanostructured polymers and polymer composites is achieved processes of thermodestruction management. Of special interest, relaxational nature of thermal degradation of polymers should cause researchers stress-strain states of polymeric composite materials, working in conditions of high temperature heating and used to create structural elements of modern aerospace.

Keywords: thermal decomposition of polymers, kinetic plane, the relaxation time of thermal decomposition, high-speed heating of the polymers.

References

1. Emanuel' N.M., Knorre D.G. *Kurs khimicheskoi kinetiki* (Kurs of chemical kinetics), Moscow, Vysshaya shkola, 1984, 463 p.
2. Bartenev G.M., Frenkel' S.Ya. *Fizika polimerov* (Fizik of polymers), Leningrad, Khimiya, 1990, 432 p.
3. Bartenev G.M., Zelenev Yu.V. *Fizika i mekhanika polimerov* (Fizik and mechanics of polymers), Moscow, Vysshaya shkola, 1983, 391 p.
4. Prietzsch A. Polycarbonat aus 4,4'-Dioxydiphenil-2,2-propan, Kristallstruktur, *Kolloid-Zeitschrift*, 1958, bd. 156, no. 1, pp. 8-14.
5. Kazaryan L.G., Tsvankin D.Ya., Ginzburg G.M. *Vysokomolekulyarnye soedineniya*, 1972, vol. 14, no. 5, pp. 1199-1206.
6. Borisova T.I., Bessonov M.I., Rudakov A.P. *Sintez, struktura i svoistva polimerov* (Synthesis, structure and properties of polymers), Leningrad, Khimiya, 1970, pp. 94-100.
7. Lur'e S.A., Solyaev Yu.O., Nguen D.K., Medvedskii A.L., Rabinskii L.N. *Elektronnyi zhurnal «Trudy MAI»*, 2013, no. 71, available at: <http://www.mai.ru/science/trudy/eng/published.php?ID=47084> (accessed 26.12.2013).