

УДК 677.494.014.8

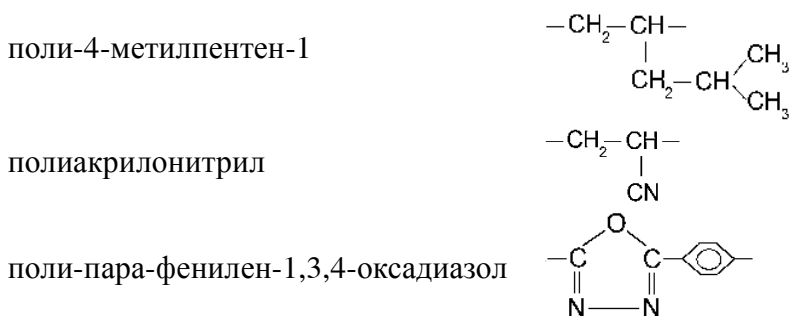
О. И. Романко

## РАСЧЕТ ОСНОВНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА РЕЛАКСАЦИИ ПОЛИМЕРОВ

*Методом термического анализа исследованы полимеры с различной жесткостью макромолекулярной цепи: поли-4-метилпентен-1, полиоксадиазол и полиакрилонитрил. Установлены температурные интервалы стеклования каждого из этих полимеров (от 90 до 350°C). Рассчитаны кинетические параметры процесса стеклования и установлена связь значений энергии активации процесса стеклования полимеров с их структурой.*

В работах [1, 2] были рассмотрены явления, протекающие в полимерах различной природы и жесткости цепи при термических воздействиях, и рассчитаны некоторые термодинамические характеристики структурных перестроек в полимерах. Разнообразие релаксационных и фазовых превращений полимеров изученного строения позволяет применять кинетический подход при исследовании полимеров широкого спектра действия.

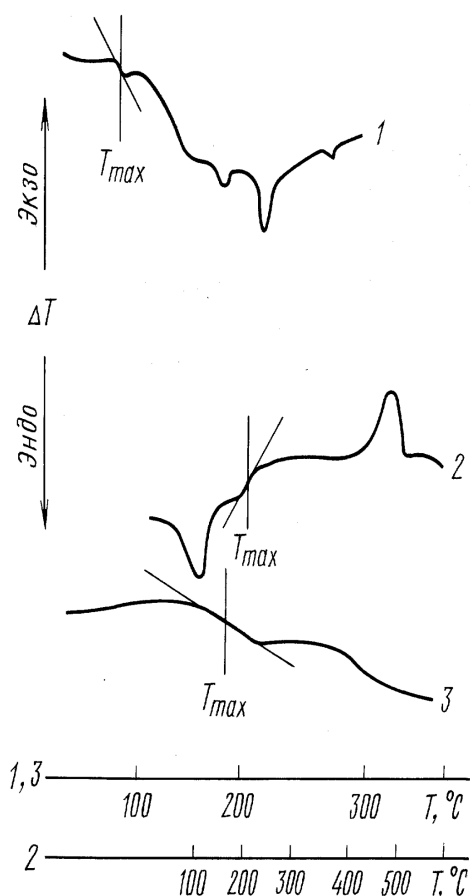
Эксперимент проводился с помощью дериватографа системы Паулик (фирма МОМ, Венгрия) и прибора ДТА-500 (фирма Гереус, Германия). Скорость нагрева в процессе термического анализа составляла 2–20 К/мин, навески образцов имели массу от 10 до 100 мг. В качестве объектов исследования были использованы полимеры, характеристики которых описаны в работе [2]:



(рядом с названием указана формула структурного звена).

Материалы были представлены для исследования в виде порошков, пленок и гранул.

Кроме того, для полиакрилонитрила проведены исследования его сополимеров с металлилсульфонатом натрия и 2-метил-5-винил-



**Рис. 1. Расчетные кривые ДТА:**  
 1 — поли-4-метилпентен-1; 2 — полиакрилонитрил; 3 — поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазол

наблюдаются четкие перегибы, появление которых характеризует молекулярную подвижность сегментов макромолекулы. Важно отметить, что изменение скоростей нагрева сдвигает температурный интервал стеклования, который определяется началом отклонения кривой ДТА от базисной линии и конечной точкой перегиба. Для расчетов были выбраны оптимальные скорости нагрева для каждого полимера.

Для поли-4-метилпентена-1 стеклование проявляется в интервале 30–90 °С, причем границы температурного интервала могут изменяться в зависимости от кристалличности материала. Основная температура стеклования полиакрилонитрила и его сополимеров составляла 100–140 °С. Для образцов поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола молекулярная подвижность проявлялась в более широком интервале температур (200–400 °С), что обусловлено более жесткой макромолекулярной цепью этого полимера.

пиридином. Анализ литературных данных показывает, что метод термического анализа позволяет определять кинетические параметры реакций [3, 4]. Основным методом расчета энергии активации по данным дифференциального термического анализа (ДТА) является фундаментальное кинетическое уравнение

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, T), \quad (1)$$

где  $d\alpha/dt$  — скорость реакции,  $f(\alpha, T)$  — функция степени превращения вещества  $\alpha$  и абсолютной температуры  $T$  в момент времени  $t$ .

Поскольку любая молекулярная перегруппировка представляет собой активационный процесс, то изменением скоростей нагрева можно описать кинетический процесс стеклования [5]. На кривых ДТА всех исследованных полимеров (рис. 1)

Не останавливаясь подробно на различных вариантах расчета энергии активации, приведем пример расчета МакМиллана [6], который был использован в настоящей работе. Исходя из формального представления о том, что стеклование является превращением молекулы  $A$  с мольной долей  $1 - x$  в молекулу  $B$  с мольной долей  $x$ , классическое уравнение скорости реакции можно представить в виде

$$\frac{dx}{dt} = (1 - x)^n K \left( \frac{kT}{n} \right) e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}, \quad (2)$$

где  $n$  — порядок реакции;  $K$  — некоторый коэффициент;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\Delta S$  — энтропия;  $R$  — газовая постоянная;  $\Delta H$  — энтальпия.

Температура  $T$  была определена в работе [1] как температура, при которой скорость изменения теплоты в процессе стеклования максимальна, обозначим ее  $T_{\max}$  (см. рис. 1). Для поли-4-метилпентена-1 она составляет примерно  $80^\circ\text{C}$ , для полиакрилонитрила —  $120^\circ\text{C}$ , для различных образцов поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола варьируется от  $200$  до  $300^\circ\text{C}$ .

При дальнейшем дифференцировании, пренебрегая малыми величинами, получим

$$T_{\max} d \ln \left( \frac{T_{\max}^2 dt}{dT_s} \right) = - \frac{\Delta H}{R}, \quad (3)$$

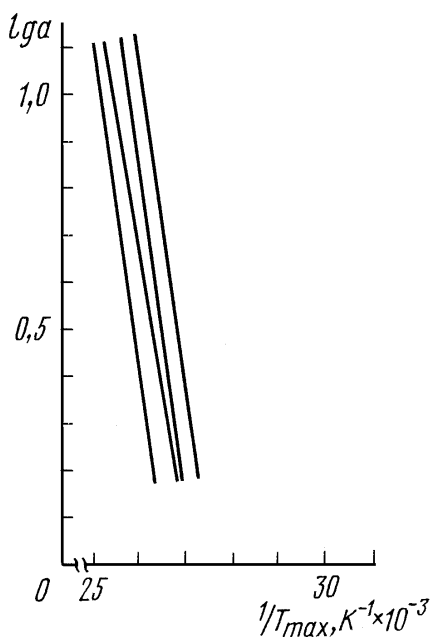
где  $T_s$  — температура стеклования.

Изменение скорости нагрева образцов полимеров при проведении ДТА позволило оценить сдвиг температур стеклования поли-4-метилпентена-1, полиакрилонитрила и поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазола. При повышении температуры происходит более быстрая перегруппировка кинетических сегментов макромолекул полимеров, которые, как и термодинамические сегменты, различны по величине для полимеров изученного ряда [1]. Использование уравнения (3) для расчета позволило рассчитать энергию активации полимеров.

Расчет кинетических параметров по кривым ДТА возможен также при обработке данных с применением термогравиметрического метода расчета [7]. Положив постоянную скорость нагрева  $dT/dt = a$ , уравнение Аррениуса можно представить в следующем виде:

$$\frac{dx_t}{dt} = \frac{A}{ae^{-E_a/RT}(x_a - x_t)^n}, \quad (4)$$

где  $A$  — предэкспоненциальный множитель;  $n$  — порядок реакции;  $x_a$  и  $x_t$  — превращения образца: полное и для времени  $t$  соответственно.



**Рис. 2.** Графическое решение уравнения (5) для расчета кинетических параметров процесса стеклования полиакрилонитрила

Для расчета энергии активации использовался кинетический анализ уравнения линейной зависимости скоростей нагрева от энергии активации. Для превращений при различных скоростях нагрева была предложена следующая форма уравнения Аррениуса:

$$\frac{d \lg a}{d(1/T)} = -\frac{E}{2,303R}, \quad (5)$$

графическое решение которого является рядом прямых с идентичным подъемом и энергией активации.

Для рассмотренных полимеров были проведены расчеты энергии активации процесса стеклования по уравнению (5), пример графического решения которого представлен на рис. 2. Численные значения энергии активации  $E_{\text{акт}}$  для рассмотренных полимеров приведены в таблице.

Полимер	Значение $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	
	рассчитанное по формуле (3)	рассчитанное по формуле (5)
Поли-4-метилпентен-1	45	40
Полиакрилонитрил	80	75
Полиакрилонитрил и металлилсульфонат натрия (в пропорции 85:15)	105	110
Полиакрилонитрил и металлилсульфонат натрия (в пропорции 53:47)	100	110
Поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазол (гомотерефталиевая кислота)	295	330
Поли-пара-фенилен-1,3,4-оксадиазол (с сополимером в пропорции 70:30)	225	235

Анализ данных, приведенных в таблице, показывает, что для сополимеров полиакрилонитрила величины энергии активации имеют максимум, как и температуры стеклования, рассчитанные в работе [1] на основании экспериментальных данных.

Величины энергий активации для поли-пара-фенилен-1,3,4-оксади-азола значительно выше, чем для гибкоцепных полимеров (приблизи-тельно в 3-4 раза). Это доказывает, что большие значения энергии ак-тивации процесса размораживания молекулярной и сегментальной по-движности в полиоксидазолах могут быть обусловлены высокими по-тенциальными барьерами вращения сегментов макромолекулы вокруг химических связей, соединяющих мономерные звенья в цепную макро-молекулу.

Для гибкоцепного поли-4-метилпентена-1 значения энергии актива-ции гораздо меньше, поскольку в этом полимере макромолекулы в силу своей гибкоцепной природы требуют гораздо меньше энергии для раз-мораживания молекулярной подвижности в аморфной части частично кристаллического полимера.

Значения энергии активации, полученные в настоящей работе, со-ответствуют теоретическим представлениям о кинетике в полимерных системах, а также согласуются с данными, полученными другими ав-торами.

**Выводы.** Метод термического анализа позволил определить кине-тические характеристики релаксационных процессов в полимерах раз-личного строения. Рассчитанные значения энергии активации находят-ся в объективной зависимости от жесткости (гибкости) макромолеку-лярной цепи полимеров. Полученные конкретные значения энергии ак-тивации позволяют прогнозировать поведение материалов из рассмо-тренных полимеров при изменении температуры.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Р о м а н к о О. И. Фазовые и релаксационные переходы в гибко- и полужестко-цепных полимерах // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. "Естественные нау-ки". – 1999. – №1. – С. 103–113.
2. Р о м а н к о О. И. Количественный термический анализ полимерных систем // Вестник МГТУ им. Н.Э.Баумана. Сер. "Естественные науки". – 2001. – №2. – С. 107–112.
3. У э н д л а н д У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 538 с.
4. K i s s i n g e r H. Reaction Kinetics in DTA // Anal.Chem. – 1957. – V. 29. – №11. – P. 1702–1705.
5. M c M i l l a n J. Kinetics of glass transformation by Thermal Analysis. 1.Glycerol // J.Chem. Phys. – 1965. – V. 42. – №10. – P. 3497–3501.
6. O t t o K. Ein Beitrag zur Kinetik der Glasumwandlung von PETF // Faserforschung und Textiltechnik. – 1974. – V. 25. – №8. – P. 347–352.
7. Т р о ф и м ч у ж к Е., Я б л о к о в а М. Calculation of the basic kinetic parameters of thermooxidativ degradation of PE and its Cu-containing composites // Polymer Degradation and Stability. – 2001. – V. 74. – P. 291–295.

8. Вязовкин С. В. Единый подход к анализу термоаналитических кинетических данных // Труды XI Конф. по термическому анализу (Самара, 1993). – Самара, 1993.

Статья поступила в редакцию 3.12.2002



Ольга Ильинична Романко окончила МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. хим. наук, старший научный сотрудник, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 64 научных работ в области термического анализа полимеров, исследования жидкокристаллических полимеров.

O.I. Romanko graduated from the Lomonosov Moscow State University. Ph.D (Chem.), ass. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 64 publications in the field of thermal analysis of polymers, research of the liquid-crystalline structure of polymers.

---

**В Издательстве МГТУ им. Н.Э. Баумана  
в 2004 г. вышла в свет книга**

**Калугин В.Т.**

Аэрогазодинамика органов управления полетом летательных аппаратов: Учебное пособие. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 648 с.: ил.

ISBN 5-7038-1968-7 (в пер.)

Изложены результаты исследований различных способов управления аэродинамическими характеристиками ракет, ракетных блоков и космических спускаемых аппаратов. Даны методы математического и физического моделирования процессов обтекания органов управления полетом. Систематизирован материал по аэродинамическим, струйным и газодинамическим органам управления, позволяющий создать расчетную базу для аэрогазодинамического проектирования управляющих и тормозных устройств летательных аппаратов.

Книга предназначена для студентов и аспирантов авиационных и ракетно-космических специальностей вузов и технических университетов. Может быть полезна инженерам и научным работникам, специализирующимся в области аэрогазодинамики и проектирования летательных аппаратов.

По вопросам приобретения обращаться по тел. 263-60-45;  
e-mail: [press@bmstu.ru](mailto:press@bmstu.ru)