

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.422.1 : 678.01 : 54

О ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ  
ОТ ГЛУБИНЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Ю. А. Кирсанов, В. К. Шукин, С. М. Решетников  
(Казань)

До настоящего времени один из разделов химической кинетики, а именно — формальная кинетика термического разложения полимеров, основан на использовании кинетического уравнения

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K_0(1 - \varepsilon)^n \exp\left(-\frac{E}{RT}\right). \quad (1)$$

Здесь  $\varepsilon$  — глубина превращения полимера;  $\frac{d\varepsilon}{d\tau}$  — скорость изменения глубины превращения;  $K_0$  — предэкспоненциальный постоянный множитель;  $n$  — порядок реакции разложения;  $E$  — энергия активации;  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура разложения полимера.

Входящие в уравнение (1) кинетические параметры  $K_0$ ,  $n$  и  $E$ , характеризующие зависимость скорости разложения от температуры и глубины превращения, предполагаются неизменными для конкретного вещества. В то же время путем сопоставления опытных изотермических кривых  $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = f(\varepsilon)$  разложения полимеров [1, 2] с аналогичными зависимостями, вычисленными с помощью уравнения (1), можно показать, что в разных диапазонах  $\varepsilon$  кинетические параметры  $K_0$ ,  $n$  и  $E$  не сохраняют постоянные значения. Это обстоятельство, по-видимому, является одной из главных причин большого разброса литературных данных по значениям  $K_0$ ,  $n$  и  $E$  для одних и тех же полимеров. Например, энергия активации процесса термического разложения полиметилметакрилата, найденная авторами работы [3], в 1,72 раза больше энергии активации разложения этого же полимера, представленной в работе [4].

Зависимость кинетических параметров от глубины превращения делает необходимым корректировку этих параметров в процессе разложения полимеров и подвергает сомнению правомерность уравнения (1) в применении к описанию закономерностей термического разложения полимеров.

Исследования по определению энергии разрыва связей показали, что прочность связей фрагментов полимерных цепей зависит от длины цепи. Например, расчетом энергии разрыва связей С—С гомологического ряда предельных  $n$ -углеводородов удалось установить [5], что с возрастанием числа углеродных атомов от двух до восьми прочность связи С—С уменьшается, асимптотически приближаясь к величине по-

рядка 293 кДж/моль. Аналогична зависимость и энергии разрыва связи С—Н от длины цепи полимера [6].

Зависимость энергии разрыва связей фрагментов полимерных цепей от степени полимеризации молекулы не может быть учтена с помощью кинетического уравнения (1) и поэтому в работе [7] было предложено модифицированное кинетическое уравнение

$$\frac{d\varepsilon}{d\tau} = K_0 \Psi (1 - \varepsilon)^{3m-1} \exp \left[ -\frac{E}{RT(1 - \varepsilon)^m} \right], \quad (2)$$

где  $m$  — показатель степени;  $\Psi$  — множитель, отражающий влияние неоднородности распределения глубины превращения по сечению разлагающегося образца

$$\Psi = \left[ \frac{1 - (1 - \varepsilon)^{1-m}}{1 - (1 - \varepsilon_w)^{1-m}} \right]^2 \quad (m \neq 1);$$

$\varepsilon_w$  — глубина превращения вещества на поверхности образца;  $\varepsilon$  — глубина превращения в рассматриваемом сечении образца.

Эффективная энергия активации  $E_{эф} = \frac{E}{(1 - \varepsilon)^m}$  в уравнении (2) изменяется в зависимости от глубины превращения — с ростом  $\varepsilon$  происходит уменьшение молекулярного веса полимера [1], что согласно работам [5, 6], приводит к росту энергии связи фрагментов полимерной цепи. Показатель  $m$  в данном случае определяет характер зависимости  $E_{эф}$  от  $\varepsilon$ . Величина  $E$  — это энергия активации процесса разложения исходного полимера.

Представляет интерес обработка опытных данных по термическому разложению полимеров с помощью кинетических уравнений (1) и (2). С этой целью были проведены исследования по разложению полимеров — полиметилметакрилата (ПММА), полистирола (ПС) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) — в изотермических условиях. Экспериментальная установка, методика проведения экспериментов и обработки опытных данных описаны в работе [8]. Образцы исследуемых веществ брались в виде тонкой ( $\sim 0,1 \div 0,01$  мм) стружки.

Опытные данные по термическому разложению ПММА, ПС и ПТФЭ представлены соответственно на рис. 1, 2 и 3 в виде отдельных точек, образующих опытные изотермические кривые (штриховые линии). Полученные опытные изотермические кривые качественно подобны аналогичным кривым, представленным в работах [1, 2].

Характерно, что опытные изотермические кривые полимеров имеют максимум не в начале процесса разложения ( $\varepsilon \approx 0$ ), а при  $\varepsilon \approx 0,2 \div 0,4$ . Зависимость  $\frac{d\varepsilon}{d\tau} = f(\varepsilon)$  левее максимума не может быть объяснена с помощью уравнения (1) и поэтому обычно при определении кинетических параметров этот участок опытной кривой в рассмотрение не включается. С другой стороны, такое поведение опытной изотермиче-

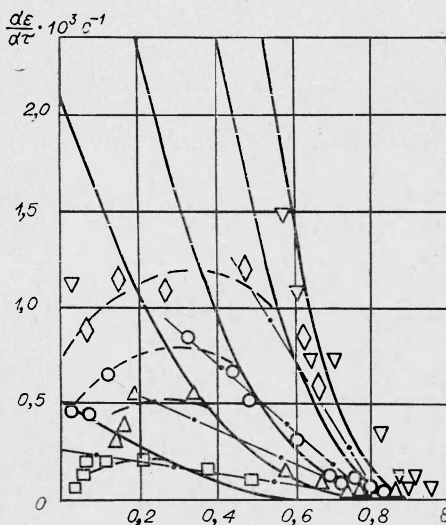


Рис. 1. Изотермические кривые разложения полиметилметакрилата.  
 $\nabla$  — 359° С,  $\diamond$  — 348° С,  $\circ$  — 332° С,  $\triangle$  — 319° С,  $\square$  — 293° С.

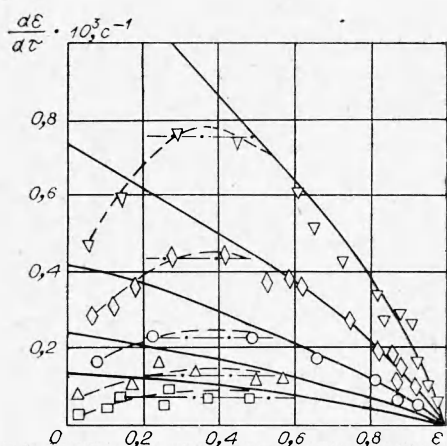


Рис. 2. Изотермические кривые разложения полистирола.

▽ — 390° С, ◇ — 380° С, ○ — 370° С, △ — 360° С, □ — 350° С.

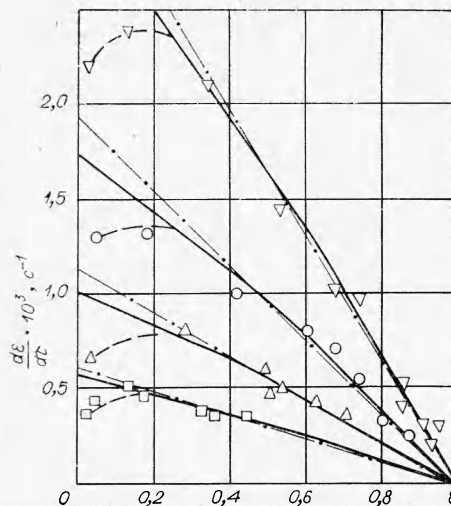


Рис. 3. Изотермические кривые разложения политетрафторэтилена.

▽ — 540° С, ○ — 530° С, △ — 520° С, □ — 510° С.

ской кривой объяснимо с помощью кинетического уравнения (2) — низкие скорости разложения полимеров в начале этого процесса являются следствием наибольшей в ходе разложения неравномерности распределения  $\epsilon$  по сечению образца. Наличие в уравнении (2) множителя  $\Psi$  делает возможным описать кинетику разложения образца полимера во всем диапазоне изменения  $\epsilon$ , но для этого необходимо знать распределение  $\epsilon$  по этому образцу в каждый момент времени.

При вычислении кинетических параметров, соответствующих уравнению (1), в работах [1, 2] опытные изотермические кривые аппроксимируются прямыми (на рис. 1—3 — штрихпунктирные линии), т. е. считается, что или  $n=1$  (ПММА, ПТФЭ), или  $n=0$  (ПС). Нетрудно заметить, что положение этих прямых неоднозначно и зависит от  $\epsilon$ .

Штрихпунктирным линиям на рис. 1—3 соответствуют кинетические константы

$$\begin{array}{ll} \text{ПММА:} & K_0 = 1,41 \cdot 10^{10} \text{ c}^{-1}, \quad E = 152 \text{ кДж/моль;} \\ \text{ПС:} & K_0 = 3,22 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}, \quad E = 219 \text{ кДж/моль;} \\ \text{ПТФЭ:} & K_0 = 2,15 \cdot 10^{17} \text{ c}^{-1}, \quad E = 310 \text{ кДж/моль.} \end{array} \quad (3)$$

Вид опытных изотермических кривых указывает на то, что влияние неравномерности распределения  $\epsilon$  по образцу перестает сказываться в диапазоне  $\epsilon \geq 0,5$ , поэтому можно принять  $\Psi=1$ . Обработка опытных изотермических кривых в этом диапазоне с помощью кинетического уравнения (2) при  $\Psi=1$  позволила вычислить значения кинетических констант

$$\begin{array}{ll} \text{ПММА:} & m=0,1, \quad K_0=2,9 \cdot 10^{13} \text{ c}^{-1}, \quad E=184 \text{ кДж/моль;} \\ \text{ПС:} & m=0,045, \quad K_0=1,45 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}, \quad E=193 \text{ кДж/моль;} \\ \text{ПТФЭ:} & m=0,04, \quad K_0=1,51 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}, \quad E=293 \text{ кДж/моль.} \end{array} \quad (4)$$

На рис. 1—3 сплошными линиями представлены расчетные изотермические кривые разложения ПММА, ПС и ПТФЭ, вычисленные с помощью кинетического уравнения (2) при  $\Psi=1$  и констант (4).

Из сравнения штрихпунктирных и сплошных линий на рис. 1—3 можно сделать вывод, что уравнение (2) с константами (4) даже без

учета функции  $\Psi$  позволяет описать изменение скорости разложения образца полимера в большем диапазоне  $\epsilon$ , чем уравнение (1) с константами (3).

Анализ кинетических констант (4) показывает, что в случае разложения ПТФЭ имеет место реакция, протекающая с разрывом полимерной цепи по «закону случая», так как энергия активации процесса равна энергии разрыва связи С—С исходного полимера. Меньшие значения энергии активации ПММА и ПС указывают на возможность цепного механизма процесса термического разложения этих полимеров.

Поступила в редакцию  
6/V 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Мадорский. Термическое разложение органических полимеров. М., «Мир», 1967.
2. Е. П. Гончаров, А. Г. Мержанов, А. С. Штейнберг. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
3. А. С. Штейнберг, В. Б. Улыбин и др. Горение и взрыв. М., «Наука», 1972.
4. А. Вотинков, П. Кобеко, Ф. Марей. ЖФХ, 1942, 16, 3—4.
5. А. Е. Степаньян, Ю. Г. Покулов и др. Высокомолекулярные соединения, 1972, (А)14, 10.
6. Р. З. Магарил. Механизм и кинетика гомогенных термических превращений углеводородов. М., «Химия», 1970.
7. Ю. А. Кирсанов. Тр. КАИ, вып. 158, 1973.
8. В. К. Шукин, Ф. Н. Дресвянников, Ю. А. Кирсанов. Изв. вузов, «Авиационная техника», 1973, 4.

УДК 6623 : 536.46 : 541.128

#### О ВЛИЯНИИ СООТНОШЕНИЯ МЕЖДУ РЬО И САЖЕЙ НА СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ БАЛЛИСТИТНОГО ПОРОХА

*А. П. Денисюк, Т. М. Козырева, В. Г. Хубаев*

*(Москва)*

Известно, что сажа значительно усиливает действие свинецсодержащих катализаторов при горении баллиститных порохов различного состава [1], причем в случае высококалорийных составов соединения свинца в отсутствие сажи или веществ, заменяющих ее, лишь слабо влияют на скорость горения [2]. Механизм усиливающего влияния сажи не ясен, однако накопленный к настоящему времени экспериментальный материал по влиянию комбинированных катализаторов на скорость горения баллиститных порохов позволяет считать наиболее вероятными следующие варианты:

сажа является катализатором проявляющим свое действие в присутствии соединений свинца;

сажа является добавкой, способствующей удержанию катализатора в зоне влияния и тем самым увеличивающей его эффективную концентрацию.

С целью выяснения особенностей действия свинецсодержащего катализатора в присутствии сажи было изучено влияние соотношения между РЬО и сажей на скорость горения модельного высококалорийного баллиститного пороха. Использовали РЬО с размером частиц около 1 мк ( $S_{уд} = 8000 \text{ см}^2/\text{г}$ ) и сажу марки ПМ-50 ( $S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Заряды