

## ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ СЛОЖНОЭФИРНОГО ПОЛИУРЕТАНА И ЭЛАСТОМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ

Ю. М. Милёхин, А. А. Коптелов, Д. Н. Садовничий, Н. И. Шишов,  
Т. А. Бестужева, Е. А. Бутенко

Федеральный центр двойных технологий «Союз», 140090 Дзержинский, fcdt@monnet.ru

Методами динамической термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии определены параметры термического разложения непластифицированных и пластифицированных нитроэфирами эластомеров на основе сложноэфирного полиуретана с неопределёнными углерод-углеродными связями в исходном состоянии и после облучения образцов дозами  $120 \div 380$  кГр ( $\gamma$ -кванты  $^{60}\text{Co}$ ).

Ключевые слова: полиуретан, пластификаторы, нитроэфиры,  $\gamma$ -облучение, термическое разложение, тепловые эффекты, кинетические параметры.

Одним из путей создания энергетических конденсированных систем на основе полимеров является применение в качестве пластификаторов нитроглицерина и других нитроэфиров [1]. Термодинамическая совместимость нитроглицерина с полиуретанами исследована в работе [2]. Действие ионизирующего излучения на такие системы, которое, в частности, может рассматриваться как метод модификации их свойств без изменения химического состава, практически не изучено.

В настоящей работе приведены результаты исследования кинетики термического разложения исходных и  $\gamma$ -облученных образцов сложноэфирного полиуретана (ПЭУ) [2], содержащего связи  $\text{C}=\text{C}$ , а также непластифицированного (Э-1) и пластифицированных нитроэфирами (Э-2 и Э-3) эластомеров на его основе. Плотность исходного ПЭУ  $1190$  кг/м<sup>3</sup> при температуре  $298$  К, характеристическая вязкость (ацетон) —  $0.04$  м<sup>3</sup>/кг. В качестве пластификаторов использовали нитроглицерин (Э-2) и смесь нитроэфиров — динитрата диэтиленгликоля и динитрата триэтиленгликоля (Э-3). Массовое содержание пластификаторов в эластомерах Э-2 и Э-3 составляло  $75$  %. Образцы эластомеров отверждали при  $T = 313$  К в течение  $14$  сут; использован отвердитель класса нитрилоксидов.

Термическое разложение ПЭУ и эластомеров исследовали с помощью термоанализатора «Дериватограф» [3] и дифференциального сканирующего калориметра (ДСК) ти-

па ДСК-2 [4]. Эксперименты на дериватографе проводили при атмосферном давлении на воздухе и в среде азота в диапазоне температур  $T = 293 \div 873$  К. Исходная масса ( $m_0$ ) исследуемых образцов составляла  $50$  мг. Предельная погрешность измерения температуры и текущей массы образцов  $\pm 3$  К и  $\pm 1$  мг соответственно, средние скорости нагрева образцов в температурных интервалах разложения  $0.21 \div 0.27$  К/с. Опыты на приборе ДСК-2 проводили с образцами исходной массой  $1 \div 2$  мг на воздухе и в азоте; использовали негерметизируемые алюминиевые тигли. Скорость нагрева в большинстве опытов  $0.11$  и  $0.22$  К/с. Температуру образца определяли с максимальной погрешностью  $\pm 2$  К.

Облучение исследуемых материалов проводили в  $\gamma$ -установке с источниками излучения  $^{60}\text{Co}$  при  $T = (300 \pm 2)$  К без доступа воздуха. Мощность поглощенной дозы, определенная калориметрическим методом [5], составляла  $(0.20 \pm 0.01)$  Гр/с. Образцы облучали до максимальных доз  $D = 380$  кГр (ПЭУ и Э-1) и  $D = 120$  кГр (Э-2 и Э-3). Время от момента окончания облучения до проведения экспериментов составляло  $0.5 \div 48$  ч. В течение этого периода образцы хранили в герметичной таре при температуре  $(279 \pm 1)$  К.

Исследованный ПЭУ подвергался интенсивному радиационному сшиванию. Начало гелеобразования соответствует дозе  $D_g = (50 \pm 10)$  кГр [6] (растворение в ацетоне); при  $D = 380$  кГр масса гель-фракции составляет  $\approx 84$  %

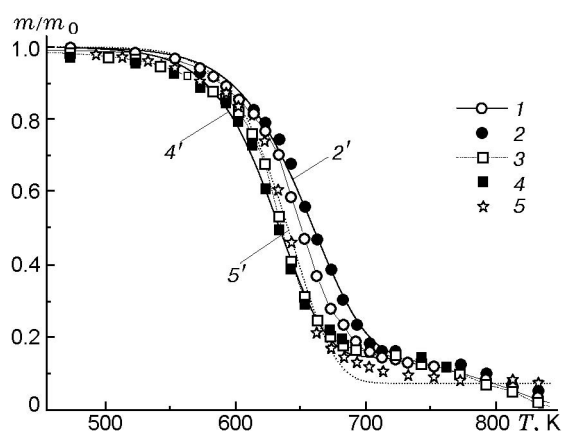


Рис. 1. Экспериментальные (1–5) и рассчитанные по уравнению (1) при  $n = 1$  (2', 4', 5') ТГ-кривые термического разложения исходных и облученных образцов ПЭУ (1, 2) и эластомера Э-1 (3–5) на воздухе (1–4, 2', 4') и в среде азота (5, 5'):

ПЭУ: 1 —  $D = 0$ , 2 —  $D = 380$  кГр; Э-1: 3, 5 —  $D = 0$ , 4 —  $D = 380$  кГр; 2' — расчет при  $E = 91.0$  кДж/моль,  $Z = 1.06 \cdot 10^5$  с $^{-1}$ ; 4' — расчет при  $E = 97.9$  кДж/моль,  $Z = 8.65 \cdot 10^5$  с $^{-1}$ ; 5' — расчет при  $E = 111.7$  кДж/моль,  $Z = 7.77 \cdot 10^6$  с $^{-1}$ ; скорости нагрева  $b$  указаны в табл. 1

от исходной. Эластомеры Э-2 и Э-3 при облучении такой дозой преимущественно разрушаются, переходя в вязкотекучее состояние.

Термогравиметрические (ТГ) кривые исходных и облученных образцов ПЭУ и эластомера Э-1 приведены на рис. 1. Обращает на себя внимание несколько меньшая термическая стабильность необлученного эластомера Э-1 (кривая 3) по сравнению с исходным ПЭУ (кривая 1) при их разложении на воздухе: в диапазоне  $T = 600 \div 700$  К ТГ-кривые последнего смещены в область более высоких температур. После облучения дозой 380 кГр эта тенденция усиливается и максимальное смещение достигает  $\approx 30$  К. При  $T < 673$  К кривые разложения ПЭУ и Э-1, полученные на воздухе и в азоте, практически совпадают. Окислительные процессы начинают сказываться при  $T > 660$  К. Разложение на воздухе протекает до конца, масса образующегося в среде азота твердого остатка при  $T = 873$  К составляет  $\approx 0.07 \pm 0.01$  от исходной. В то же время в диапазоне  $T \approx 673 \div 773$  К кривые разложения, полученные на воздухе (3), располагаются несколько выше кривых, полученных в азоте (5), что может быть связано с поглощением кислорода неразложившейся частью образца. Разложение ПЭУ и Э-1 и в воздухе, и в азоте сопровожда-

ется поглощением тепла (минимумы эндотермических пиков на термограммах дифференциального термического анализа соответствуют  $T \approx 643$  К для Э-1 и  $T \approx 663$  К для ПЭУ). Дальнейший нагрев в воздухе интенсифицирует окисление, сопровождающееся появлением экзотермических пиков на термограммах (начало отклонения от базовой линии для процессов интенсивного окисления соответствует  $T \approx 723 \div 733$  К).

Полученные ТГ-кривые описывали традиционным кинетическим уравнением

$$-\frac{d\omega}{dT} = \frac{Z}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \omega^n, \quad (1)$$

где  $\omega = (m - m_f)/(m_0 - m_f)$ ;  $m$  и  $m_f$  — соответственно текущая и конечная масса образца в заданном температурном интервале;  $E$  — энергия активации;  $Z$  — предэкспоненциальный множитель;  $n$  — порядок реакции;  $R$  — универсальная газовая постоянная.

Кинетические параметры определяли в предположении мономолекулярной реакции ( $n = 1$ ). Вводя обозначение  $x = E/RT$  и интегрируя уравнение (1), получаем

$$\omega = \exp[-\varphi(x)]. \quad (2)$$

Для  $\varphi(x) = \frac{Z}{b} \int_{T_0}^T \left(-\frac{E}{R\theta}\right) d\theta$  может быть использовано разложение [7]

$$\varphi(x) = \frac{ZE}{bR} \exp(-x) \left[ \frac{1!}{x^2} - \frac{2!}{x^3} + \frac{3!}{x^4} - \dots \right]. \quad (3)$$

Используя сумму убывающих по абсолютной величине членов ряда (3) (вообще говоря, расходящегося), удается добиться удовлетворительной аппроксимации исходных зависимостей  $\omega(T)$  итерационными методами [8]. Полученные эффективные параметры  $E$  и  $Z$  приведены в табл. 1, где указаны также интервалы относительных значений текущей массы, для которых проводился расчет, и средние значения  $b$  в этих интервалах. Составляющая относительной погрешности значений  $E$ , определяемая ошибками аппроксимации, оценивается в  $3 \div 6$  % для ПЭУ и эластомера Э-1 и  $7 \div 12$  % для Э-2 и Э-3. Сравнение экспериментальных (2, 4, 5) и расчетных (2', 4', 5') кривых разложения ПЭУ и Э-1 приведено на рис. 1.

Результаты термогравиметрических опытов с пластифицированными эластомерами Э-2

Таблица 1

Параметры кинетического уравнения (1),  
рассчитанные по данным термогравиметрических экспериментов

Материал	Газовая среда	$D$ , кгР	$b$ , К/с	$m/m_0$ (расчет)	$E$ , кДж/моль	$Z$ , с <sup>-1</sup>
ПЭУ	Воздух	0	0.257	0.99 ÷ 0.15	102.0	1.09 · 10 <sup>6</sup>
		380	0.269	0.98 ÷ 0.16	91.0	1.06 · 10 <sup>5</sup>
Э-1	Воздух	0	0.267	0.99 ÷ 0.15	106.1	4.08 · 10 <sup>6</sup>
	Азот	0	0.262	0.98 ÷ 0.07	111.7	7.77 · 10 <sup>6</sup>
	Воздух	380	0.265	0.99 ÷ 0.14	97.9	8.65 · 10 <sup>5</sup>
Э-2	Воздух	0	0.225	0.99 ÷ 0.26	136.4	2.47 · 10 <sup>13</sup>
	Азот	0	0.217	0.99 ÷ 0.26	141.4	7.21 · 10 <sup>13</sup>
	Воздух	120	0.225	0.99 ÷ 0.25	135.8	1.65 · 10 <sup>13</sup>
Э-3	Воздух	0	0.224	0.99 ÷ 0.25	147.1	1.31 · 10 <sup>14</sup>
		120	0.216	0.99 ÷ 0.25	131.4	1.05 · 10 <sup>14</sup>

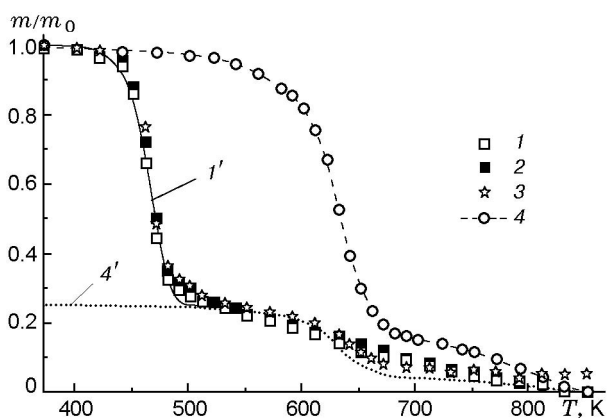


Рис. 2. Сравнение экспериментальных (1–4) и расчетных (1', 4') ТГ-кривых разложения эластомеров Э-2 (1–3) и Э-1 (4) на воздухе (1, 1', 2, 4, 4') и в среде азота (3):

1, 3, 4 —  $D = 0$ , 2 —  $D = 120$  кгР; 1' — расчет при  $E = 136.4$  кДж/моль,  $Z = 2.47 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>; 4' — расчетное разложение 25 % исходной массы эластомера Э-1; скорости нагрева  $b$  указаны в табл. 1

и Э-3 представлены на рис. 2, 3; для сравнения на тех же рисунках приведены ТГ-кривые эластомера Э-1. Термическое разложение композиций Э-2 и Э-3 протекает в две стадии. При  $T < 500 \div 520$  К происходит деструкция пластификаторов, сопровождающаяся экзотермическим эффектом, далее происходит разложение остатка. Температуры, при которых убыль массы образцов Э-2 и Э-1 составляет  $0.5m_0$ , равны соответственно  $T_1 \approx 473$  К и  $T_2 \approx 638$  К.

Кривая 4' на рис. 2 и кривая 3' на

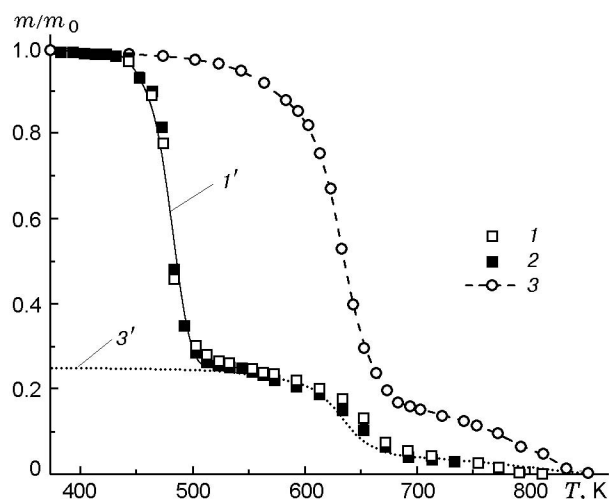


Рис. 3. Сравнение экспериментальных (1–3) и расчетных (1', 3') ТГ-кривых разложения эластомеров Э-3 (1, 2) и Э-1 (3) на воздухе:

1, 3 —  $D = 0$ , 2 —  $D = 120$  кгР; 1' — расчет при  $E = 147.1$  кДж/моль,  $Z = 1.31 \cdot 10^{14}$  с<sup>-1</sup>; 3' — расчетное разложение 25 % исходной массы эластомера Э-1; скорости нагрева  $b$  указаны в табл. 1

рис. 3 представляют собой функцию, полученную умножением величины  $m/m_0 = f(T)$  для эластомера Э-1 на 0.25 (что соответствует относительному содержанию каучука в образцах Э-2 и Э-3). Сравнение кривой 4' с «хвостом» разложения эластомера Э-1 на воздухе (точки 1 и 2 на рис. 2) свидетельствует о том, что при  $T \geq 543$  К убыль массы соответствует разложению оставшейся после удаления пласти-

Таблица 2  
Тепловые эффекты низкотемпературной стадии  
термического разложения эластомеров Э-2 и Э-3

Материал	$D$ , кГр	$Q$ , МДж/кг	$Q_{\text{п}}$ , МДж/кг
Э-2	0	$1.27 \pm 0.13$	$1.69 \pm 0.17$
	120	$1.22 \pm 0.11$	$1.63 \pm 0.15$
Э-3	0	$1.13 \pm 0.10$	$1.51 \pm 0.13$
	120	$1.10 \pm 0.09$	$1.47 \pm 0.12$

фикатора практически не протеструктурировавшей части каучука. Еще более наглядное совпадение характерно для «хвоста» разложения эластомера Э-2 с рассчитанной таким же образом кривой 3' убыли массы Э-1 (см. рис. 3). Разложение эластомеров Э-2 и Э-3 на воздухе протекает до конца; влияние азотной среды проявляется в формировании при  $T > 733$  К коксового остатка (для Э-2  $m_f/m_0 \approx 0.05$  при  $T = 873$  К).

ТГ-кривые исходных и облученных образцов эластомеров Э-2 и Э-3 практически совпадают (точки 1 и 2 на рис. 2 и 3), что, очевидно, свидетельствует о слабой зависимости механизма термического разложения этих композиций от поглощенной дозы при  $D \leq 120$  кГр.

Первая стадия термического разложения эластомера Э-3 по сравнению с Э-2 происходит при более высокой температуре; максимальное смещение ТГ-кривых Э-3 относительно Э-2 вправо по температурной оси при одинаковых значениях  $b$  и  $\omega$  достигает  $\approx 15$  К. Образцу Э-3 соответствуют более высокие значения  $dm/dT$  и амплитуды пиков ДТА на термограммах. Кинетические параметры низкотемпературной стадии разложения эластомеров Э-2 и Э-3, найденные по ТГ-кривым в предположении реакции первого порядка, приведены в табл. 1.

Сравнение экспериментально полученных температурных интервалов и скоростей разложения необлученного эластомера Э-2 (при  $T < 533$  К) и нитроглицерина [9] приведено на рис. 4, где все кривые относятся к одной и той же скорости нагрева  $b = 0.22$  К/с. Видно, что параметры разложения Э-2 в низкотемпературной стадии (максимальные скорости и температурные интервалы) удовлетворительно совпадают с параметрами термораспада чистого нитроглицерина.

Экзотермические тепловые эффекты первой стадии разложения необлученных и облу-

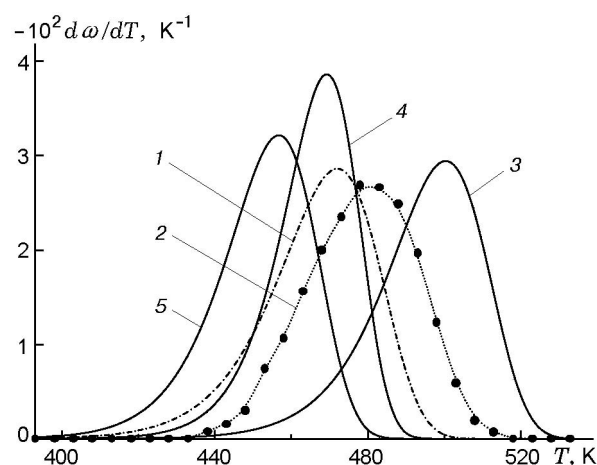


Рис. 4. Сравнение расчетных скоростей термического разложения необлученного эластомера Э-2 (низкотемпературная стадия) (кривые 1, 2) и нитроглицерина (3–5):

1 — расчет по данным ТГ при  $E = 141.4$  кДж/моль,  $Z = 7.21 \cdot 10^{13}$  с $^{-1}$ , азот, 2 — расчет по данным ДСК при  $E = 150.4$  кДж/моль,  $Z = 3.17 \cdot 10^{14}$  с $^{-1}$ , точки — эксперимент; 3–5 — расчет с использованием данных [9]: 3 — разложение в конденсированной фазе,  $E = 164.4$  кДж/моль,  $Z = 2.51 \cdot 10^{15}$  с $^{-1}$ ; 4 — разложение в конденсированной фазе,  $E = 196.2$  кДж/моль,  $Z = 1.58 \cdot 10^{20}$  с $^{-1}$ ; 5 — разложение в газовой фазе,  $E = 150.6$  кДж/моль,  $Z = 3.16 \cdot 10^{15}$  с $^{-1}$ ; расчет проведен по уравнению (1) при  $n = 1$ , все кривые соответствуют  $b = 0.22$  К/с

ченных эластомеров Э-2 и Э-3, найденные методом ДСК, приведены в табл. 2 (их значения  $Q$  и  $Q_{\text{п}}$  отнесены соответственно к единице массы исходных образцов и к единице массы пластификаторов). Статистический анализ полученных теплот разложения (оценка по  $t$ -критерию [10]) показал, что при данных погрешностях измерений с вероятностью ошибки не более 0.05 удовлетворяется гипотеза о независимости значений  $Q$  и  $Q_{\text{п}}$  от поглощенной дозы излучения. Исходя из полученных значений  $Q_{\text{п}}$  для эластомера Э-2, а также с учетом результатов анализа газов, выделяющихся при нагревании тринитрата глицерина [11, 12], можно предположить следующие возможные схемы его разложения в условиях ДСК:

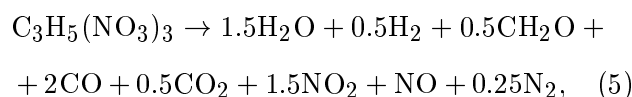
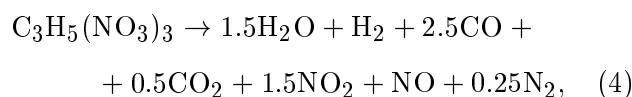
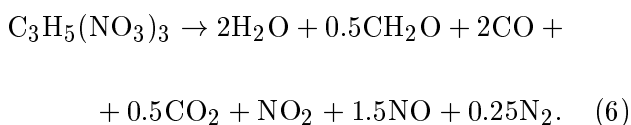


Таблица 3  
Критический радиус цилиндра при различных температурах поверхности и индукционный период воспламенения эластомера Э-2

$T_0$ , К	$r_{cr}$ , мм			$\tau_e$ , с		
	А	Б	В	А	Б	В
353	351	473	397	520 000	940 000	660 000
363	190	251	216	152 000	260 000	195 000
373	107	137	121	48 000	79 000	62 000
383	61.7	77.8	70.3	16 000	25 000	21 000
393	36.7	45.4	41.9	5 700	8 600	7 400
403	22.4	27.2	25.7	2 100	3 100	2 800
413	14.0	16.7	16.1	830	1 170	1 090

Примечание. А —  $E = 136.4$  кДж/моль,  $Z = 2.47 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>; Б —  $E = 141.4$  кДж/моль,  $Z = 7.21 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>; В —  $E = 135.8$  кДж/моль,  $Z = 1.65 \cdot 10^{13}$  с<sup>-1</sup>.



Расчетный тепловой эффект реакций (4)–(6) равен соответственно  $-1505$ ,  $-1516$  и  $-1926$  кДж на 1 кг нитроглицерина (теплота образования  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$  принята равной  $-354$  кДж/моль [13], теплоты образования остальных соединений взяты из работы [14]). Поскольку взаимодействие продуктов разложения нитросоединений с полимерами обычно приводит к существенному росту теплового эффекта процесса за счет дополнительного образования  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  [9], относительно низкое значение  $Q_{п}$ , составляющее  $\approx 26$  % от теплоты взрыва нитроглицерина, дополнительно свидетельствует о его разложении в самостоятельной фазе.

При исследовании соединений, разлагающихся с высоким тепловыделением, практически важно знать такие их параметры, как критический размер образцов ( $r_{cr}$ ) и время самовоспламенения (индукционный период) в адиабатических условиях ( $\tau_e$ ). Зависимости  $r_{cr}$  и  $\tau_e$  от температуры для эластомера Э-2 приведены в табл. 3. Расчет  $r_{cr}$  проведен в приближении Франк-Каменецкого [11] для бесконечного цилиндра при граничных условиях первого рода (постоянная температура  $T_0$  на поверхности цилиндра):

$$r_{cr} = T_0 \left( \frac{2\lambda R}{QEZ\rho} \right)^{0.5} \exp\left(\frac{E}{2RT_0}\right). \quad (7)$$

Зависимость  $\tau_e$  от  $T_0$  рассчитана по формуле

$$\tau_e = \frac{cRT_0}{QEZ} \exp\left(\frac{E}{RT_0}\right). \quad (8)$$

В соотношениях (7) и (8)  $\lambda$ ,  $\rho$  и  $c$  — соответственно теплопроводность, плотность и удельная теплоемкость материала. Расчет проведен при  $\lambda = 0.26$  Вт·м<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $\rho = 1600$  кг/м<sup>3</sup>,  $c = 1400$  Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $Q = 1.27$  МДж/кг и трех вариантах кинетических констант, представленных в табл. 1. Учитывая экспоненциальный характер температурных зависимостей  $r_{cr}$  и  $\tau_e$ , совпадение этих параметров для необлученных и облученных образцов Э-2 при всех значениях  $T_0$  следует признать вполне удовлетворительным.

Таким образом, воздействие  $\gamma$ -излучения даже при значительных поглощенных дозах (до 120 кГр для эластомеров Э-2 и Э-3 и до 380 кГр для исходного и отвержденного ПЭУ) оказывает достаточно слабое влияние на термическую стабильность и тепловые эффекты разложения полиуретана, пластифицированного нитроэффирами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Энергетические** конденсированные системы / Под ред. Б. П. Жукова. М.: Янус-К, 1999.
2. **Лотменцев Ю. М., Бутенко Е. А., Бестужева Т. А. и др.** Исследование термодинамической совместимости нитроглицерина с полиэфируретанами // Вооружение. Политика. Конверсия. 2002. № 5 (47). С. 79–80.
3. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
4. **Берштейн В. А., Егоров В. М.** Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Л.: Химия, 1990.
5. **Коптелов А. А.** Калориметрический метод исследования радиационно-химических процессов в конденсированных средах // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157–160.
6. **Милёхин Ю. М., Садовничий Д. Н., Мухачев С. В. и др.** Радиоллиз полиэфируретанового каучука // Прикладные аспекты химии высоких энергий. II Всероссийская конф.: Тез. докл. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2004. С. 73.
7. **Carroll B., Manche E. P.** Kinetic analysis of chemical reactions for non-isothermal procedures // Thermochim. Acta. 1972. V. 3, N 6. P. 449–459.

8. **Коптелов А. А., Карязов С. В., Милёхин Ю. М.** Тепловые эффекты в  $\gamma$ -облученных эластомерах // Докл. АН. 2004. Т. 397, № 4. С. 493–498.
9. **Термическое** разложение и горение взрывчатых веществ и порохов / Г. Б. Манелис, Г. М. Назин, Ю. И. Рубцов, В. А. Струнин. М.: Наука, 1996.
10. **Бронштейн И. Н., Семендяев К. А.** Справочник по математике. М.: Наука, 1981.
11. **Enciclopedia of Explosives and Related Items.** V. 9. US Army Armament Research and Development Command. Large Caliber Weapon Systems Laboratory. Dover, New Jersey, 1980.
12. **Мальцев В. М., Мальцев М. И., Кашпоров Л. Я.** Основные характеристики горения. М.: Химия, 1977.
13. **Юхансон К., Персон П.** Детонация взрывчатых веществ. М.: Мир, 1973.
14. **Киреев В. А.** Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.

*Поступила в редакцию 10/III 2005 г.*

---