

## МЕТОДИКА ОЦЕНКИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕТОДОМ ЯМР

Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, А. И. Средина

Приведена методика расчета кинетических параметров химических реакций в полимерах по кривым изменения ядерной спин-спиновой релаксации  $T_2$ . Метод основан на эмпирически установленной зависимости  $T_2$  от молекулярного веса полимеров и температуры  $T$ :  $T_2 \sim M^{-\alpha} e^{-E/RT}$  и рекомендован для расчета кинетических параметров в случаях, когда коэффициент  $\alpha$  известен, а величина  $E$  не зависит от молекулярного веса.

Ранее было показано, что импульсный метод ЯМР при использовании некоторых дополнительных данных, получаемых химическим методом, может быть применен для определения кинетических параметров, необходимых для количественного описания химических процессов в полимерах [1, 2]. Необходимость привлечения дополнительных данных, например о содержании химически активных групп, резко ограничивает возможности указанного метода, особенно при исследовании реакции полимеризации нерастворимых и слаборастворимых полимеров. С целью устранения этого недостатка в данной работе приведена методика расчета кинетических параметров непосредственно по кривым изменения времени спин-спиновой релаксации в процессе реакции.

**Обоснование методики.** Зависимость времени ядерной спин-спиновой релаксации  $T_2$  от молекулярного веса  $M$  и температуры  $T$  в определенном интервале величин  $T$  и  $M$  можно выразить уравнением [3, 4]

$$T_2 = a_0 e^{-E/RT} \cdot M^{-\alpha}, \quad (1)$$

где  $E$  — энергия активации тепловых колебаний в системе; а коэффициенты  $a_0$  и  $\alpha$  — величины, зависящие от химической природы полимера.

Из выражения (1) видно, что если в процессе реакции температура остается постоянной, то время ядерной релаксации будет изменяться лишь за счет возрастания молекулярного веса системы. Отсюда, взяв производную  $dT_2/dt$ , получим для скорости реакции  $dM/dt$  выражение

$$\frac{dM}{dt} = - \frac{M \cdot dT_2/dt}{T_2(t) \cdot \alpha} \quad (2)$$

С другой стороны, если реакция сопровождается изменением молекулярного веса, то уравнение реакции в общем виде можно записать

$$\frac{dN}{dt} = -kN, \quad (3)$$

где  $N$  — число молекул полимера в единице объема.

Далее, учитывая что  $N \sim 1/M$ , найдем для скорости реакции выражение

$$\frac{dM}{dt} = kM, \quad (4)$$

сравнивая которое с выражением (2) получим формулу для константы скорости реакции

$$k = - \frac{dT_2/dt}{T_2(t) \cdot \alpha} \quad (5)$$

Таким образом, константа скорости реакции в случае, если коэффициент  $\alpha$  известен, может быть рассчитана по кинетической кривой изменения времени релаксации  $T_2 = f(t)$  (рисунок).

Для практических расчетов формулу (5) можно записать в более удобном виде. Для этого логарифмируем (1) и, подставив в полученный результат решение уравнения (4), придем к выражению

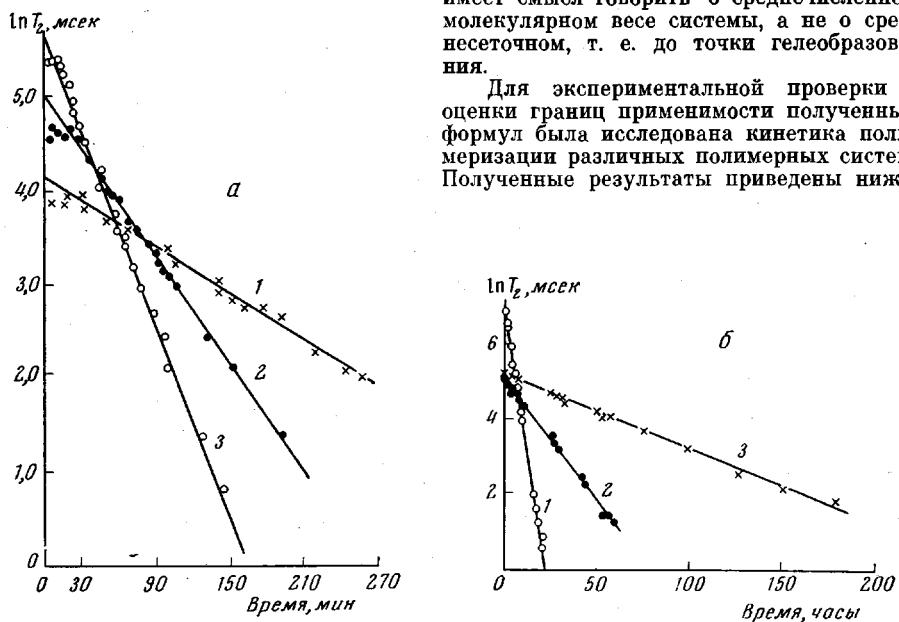
$$k = \frac{\ln T_{20} - \ln T_2(t)}{\alpha \cdot t}, \quad (6)$$

в котором  $T_{20} = a_0 e^{-E/RT}$  — время релаксации в начале реакции. Строго говоря, полученные формулы применимы лишь к реакциям гомополимеризации, причем к таким, когда величина энергии активации тепловых колебаний  $E$  не зависит от молекулярного веса, а в процессе реакции образуется линейный полимер. Однако в большинстве случаев, даже тогда, когда система состоит из двух реагирующих между собой компонентов, с определенными допущениями можно говорить о среднем молекуляр-

ном весе системы, возрастающем в процессе реакции. Самым благоприятным случаем применения указанных выше формул является, по-видимому, такой, когда исходный молекулярный вес порядка 1000 единиц и выше, а силы межмолекулярного взаимодействия исходного полимера и продукта реакции, отнесенные к единице длины цепи, приблизительно равны. В этом случае зависимостью величины  $E$ , так же как и зависимостью теплоты активации вязкого течения от молекулярного веса, можно пренебречь. Действительно, в работе [5] было показано, что теплота активации вязкого течения, линейно связанныя с величиной  $E$ , начиная с  $M=1000$  почти не зависит от  $M$ . В случае образования пространственно-спирального полимера полученные формулы могут быть использованы лишь до таких глубин превращения, когда еще

имеет смысл говорить о среднечисленном молекулярном весе системы, а не о среднесеточном, т. е. до точки гелеобразования.

Для экспериментальной проверки и оценки границ применимости полученных формул была исследована кинетика полимеризации различных полимерных систем. Полученные результаты приведены ниже.



Характер изменения времени ядерной спин-спиновой релаксации при отверждении смеси смол ЭД-5 и ЭД-6 изометилтетрагидрофталевым ангидридом при 70 (1), 81 (2) и 93° (3) (а) и при гомополимеризации глицидоля при 104° (б); измерение при 22° (1); отверждение смолы УП-612 ТГФА при 70° (2); самоотверждение макродиизоцианата при 119° (измерение  $T_2$  при 95°) (3)

**Характеристика исходных систем.** В эксперименте использовали эпоксидные смолы ЭЭТ-1, УП-612, УП-632, равнопротонную смесь смол ЭД-5 и ЭД-6, а также глицидол, каучук СКД-КТР и макродиизоцианат, полученный взаимодействием полидиэтиленгликольадипината ( $M=770$ ) с двойным избытком 2,4-толуилендиизоцианата. В качестве отверждающих агентов смол использовали анилин и изометилтетрагидрофталевый ангидрид (ТГФА). Во всех случаях бралось стехиометрическое соотношение компонентов. Гомополимеризацию глицидоля проводили в присутствии триамилфосфина (ТАФ). Все вещества были обычными техническими продуктами. Триамилфосфин представлял собой прозрачную жидкость с температурой кипения 149°/11 мм. Методика снятия кинетических кривых  $T_2=f(t)$  и аппаратуры описаны в [1, 2].

Рисунок показывает характер изменения  $T_2$  в процессе отверждения ряда систем; кинетические кривые  $T_2=f(t)$  в полулогарифмических координатах представляют собой прямые линии. Такой же характер кривых наблюдается и для других исследованных композиций, причем даже после точки гелеобразования. Например, в случае ангидридного отверждения УП-632 при 94° точка гелеобразования наступает уже при 15-кратном уменьшении  $T_2$ , а отклонений от экспоненциального хода кривой  $T_2=f(t)$  не наблюдается даже при 100-кратном уменьшении времени релаксации. В таблице представлены найденные для исследованных систем кинетические параметры. При расчетах коэффициент  $\alpha$  в формуле (6) был принят равным 0,5. Такое значение коэффициента  $\alpha$  было выбрано исходя из анализа известных литературных данных. Например, в [4] было показано, что для полидиметилсилоксана и расплава полиэтилена значение  $\alpha$  равно соответственно 0,57 и 0,53 вплоть до  $M=6000$ . Для расплава полиэтиленгликоля мы нашли, что до  $M=4000$  коэффициент  $\alpha=0,46$ . Заметим, что по физико-химическим свойствам эти полимеры значительно отличаются друг от друга, однако, несмотря на это, величина  $\alpha$  отличается незначительно. По-видимому, можно полагать, что  $\alpha$  слабо зависит от природы полимера и при сравни-

тельно малых молекулярных весах лежит на уровне 0,5. При больших  $M$  величина  $\alpha$  больше и лежит на уровне 1,5 [5].

Из таблицы видно, что самая низкая скорость реакции получена для самоотверждения макродиизоцианата. Поскольку отверждение в этом случае протекает благодаря образованию аллофанатных связей, а также димеризации и тримеризации изоцианатных групп [6], полученная низкая скорость является естественной. Для сравнения была определена константа скорости самоотверждения при 119° по кривой убывания изоцианатных групп. Полученная величина  $(0,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$  1/сек достаточно хорошо совпадает с данными таблицы.

#### Кинетические параметры химических реакций в полимерах

Полимерная композиция	$k \cdot 10^5$ , сек $^{-1}$	T, °C	E, ккал/моль	$-\Delta S$ , ккал/моль·град
Самоотверждение макродиизоцианата	1,14 3,6	119 140	17,4	40,7
Гомополимеризация глицидола стадф = $1,04 \cdot 10^{-3}$ моля на моль глицидола	44,8 99	105 125	14,7	33
ЭД-5+ЭД-6+ТГФА	116 61,4 40,4 28,0 14,5 9,2	93 81 75 70 56 23	14,6	36,5
ЭЭТ-1+анилин	188 96 58 18,2	85 73 60 40	11,5	42,0
УП-612+ТГФА	11,5 3,54 0,62	94 70 28	12,0	43,6
УП-632+ТГФА	7,8 3,1 55,6	94 73 130	13,8	42,0
СКД-КТР+ЭЭТ-1	24,4	80	-	-

Результаты, полученные для процессов отверждения эпоксидных смол, согласуются с результатами увеличения вязкости в процессе отверждения. Так, нарастание вязкости в системе ЭЭТ-1 — анилин протекает заметно быстрее, чем в случае ангидридного отверждения смеси ЭД-5 и ЭД-6. Реакция гомополимеризации глицидола в присутствии триамилфосфина при 105° была также продублирована химическим методом, основанным на определении концентрации эпоксидных групп в реакционной смеси. Полученное значение  $k$  оказалось равным  $14 \cdot 10^{-5}$  сек $^{-1}$ , что примерно в три раза меньше результата метода спин-эхо (таблица). Такое расхождение результатов можно объяснить разницей в энергиях активации тепловых колебаний  $E$  глицидола и продукта его полимеризации. Действительно, для глицидола величина  $E$  составила 3 ккал/моль, а для продукта его полимеризации ( $M \approx 650$ ) — 12 ккал/моль. По-видимому, при сравнительно низких молекулярных весах исходных систем ( $M < 1000$ ) константы скоростей, найденные методом спин-эха, будут выше истинных значений и их можно использовать лишь при сравнительной оценке скоростей реакции. Для количественной оценки кинетических параметров указанный метод можно рекомендовать в тех случаях, когда коэффициент  $\alpha$  известен, а исходный молекулярный вес системы равен или больше 1000, т. е. тогда, когда величина  $E$  уже не изменяется с возрастанием  $M$  [5].

Поступила в редакцию  
23 VII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

- Б. В. Кузнецов, Е. А. Ашихмин, М. С. Федосеев, Г. Н. Марченко, Высокомолек. соед., B13, 164, 1971.
- Б. В. Кузнецов, Г. Н. Марченко, Кинетика и катализ, 13, 1351, 1972.
- И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, «Химия», 1966.

4. D. W. McCall, D. C. Doyglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.  
 5. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Траянова, Докл. АН СССР, 151, 140, 1963.  
 6. Л. Н. Конусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.

УДК 541.64:536.495

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Э. Т. Геворкян, Л. В. Баркова, Г. Х. Геворкян

В работе описана программа расчета величины эффективной энергии активации  $E$  термического разложения полимеров по данным термогравиметрического анализа и проведено экспериментальное исследование погрешности определения  $E$ .

В современной литературе имеется ряд работ, посвященных различным методам расчета величины эффективной энергии активации термического разложения полимеров, которая характеризует термическую устойчивость исследуемых материалов. Было показано, что для полимерных материалов можно вывести соотношение между сроком службы электроизоляционных материалов на основе высокомолекулярных соединений, абсолютной рабочей температурой и величиной энергии активации, что позволяет на один-два порядка сократить время их испытания [1, 2].

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения полимеров часто используется информация, получаемая с помощью динамической термогравиметрии [3]. Обработка этой информации возможна несколькими способами; среди них наиболее общим, по-видимому, является способ, описанный в [4], где в отличие от других методов рассматривается влияние изменения скорости нагревания на процесс разложения.

Математическая обработка экспериментальных данных для большинства предложенных методов получения кинетических параметров из термогравиметрических кривых довольно сложна, сам процесс вычислений трудоемок и занимает много времени. Кроме того, для получения удовлетворительных результатов требуется большая точность расчетов: необходимо проводить вычисления с точностью не менее трех десятичных знаков. Все это обосновывает необходимость проведения расчетов на ЭВМ. В литературе имеется мало работ, в которых описываются программы подобных расчетов.

В настоящей статье описана программа для определения энергии активации термического разложения полимеров и затронуты некоторые методические вопросы, связанные с ее практическим применением.

В качестве примера приводится определение величины эффективной энергии активации термического разложения ПС марки А ГОСТ 9440-60 молекулярного веса 120 000. Термогравиметрические кривые были сняты на дериватографе типа Пауллик – Паулик – Эрдея в атмосфере воздуха; навеска исследуемых образцов составляла 200 мг. Для того чтобы исключить влияние скорости нагревания на величину эффективной энергии активации, запись термогравиметрических кривых осуществляли при нескольких скоростях нагревания (123,6; 308,4; 499,8; 600,0 град/час), которые были выбраны с учетом возможности построения графика зависимости логарифма скоростей нагревания от обратной температуры [4].

В основу ряда активных, развитых в настоящее время методов положено предположение, что скорость разложения описывается следующей формулой:

$$-\frac{dW}{dt} = A \exp(-E/RT) W^n, \quad (1)$$

где  $W$  – фракционный остаточный вес образца,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – газовая постоянная,  $t$  – время,  $A$ ,  $E$ ,  $n$  – предэкспоненциальный фактор, энергия активации и порядок реакции соответственно.

По четырем дериватограммам, снятым при разных скоростях нагревания, проводят сечения, соответствующие постоянной относительной убыли веса. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены кривые для ПС, снятые при различных скоростях нагревания в воздушной среде. По этим данным для каждого  $i$ -го сечения строят график в аррениусовых координатах и находят энергию активации  $E_i$ , исходя из следующего простого соотношения (его получение из уравнения (1) дано в [4]):

$$b_i = -04567E_i/R, \quad (2)$$

где  $b_i$  – тангенс угла наклона для прямой, полученной в результате  $i$ -го сечения. Определенные таким образом величины  $E$  усредняются, что дает величину эффективной энергии активации  $E$  исследуемого процесса.