

УДК 541.64:536.4

## ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

© 2005 г. А. А. Коптелов\*, Ю. М. Милёхин\*, О. Ф. Шлёнский\*\*

\*Федеральный центр двойных технологий “Союз”  
140090 Дзержинский Московской обл., ул. Ак. Жукова, 42

\*\*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева  
125190 Москва, Миусская пл., 9

Поступила в редакцию 15.11.2004 г.  
Принята в печать 20.04.2005 г.

Методом адиабатической калориметрии определены интегральные тепловые эффекты  $Q_d$  при нагревании ряда полимерных материалов в диапазоне 293–1173 К. Измеренные значения  $Q_d$  представляют собой изменения энталпии в брутто-реакциях полимер  $\rightarrow$  продукты разложения, относящиеся к стандартным условиям (давление  $\sim 10^5$  Па, температура  $\sim 298$  К). Приведен сравнительный анализ термодинамических характеристик термического разложения наполненных полимерных композиций на основе этилен-пропиленовых и бутадиен-нитрильных каучуков.

### ВВЕДЕНИЕ

Термодинамика процессов термического разложения полимеров в литературе освещена недостаточно. Отсутствие достоверных данных об энергетике процессов полимер  $\rightarrow$  продукты разложения препятствует, в частности, корректной оценке работоспособности полимеров в теплонапряженных конструкциях. Так, при расчете температурных полей в разлагающейся тепловой защите под тепловым эффектом разложения полимера чаще всего понимается теплота деполимеризации или деструкции с образованием простых веществ [1]. В действительности, однако, первичные продукты разложения большинства полимеров – это вещества с относительно высокой средней ММ, состав которых невозможно детально проанализировать [2].

При нагревании многих полимеров и композиций на их основе до начала собственно разложения (уменьшения массы образца) или параллельно протекает целый ряд процессов (плавление, поперечное сшивание, полиморфные превращения, циклизация и т.д.), сопровождающихся как поглощением, так и выделением тепла [3]. Температурное поле в разлагающемся теплозащитном материале формируется под влиянием всех указанных тепловых источников.

E-mail: fcdt@monnet.ru (Коптелов Александр Александрович).

Тепловые эффекты в полимерах исследуют в основном методами ДТА и ДСК. Появление множественных, частично перекрывающихся пиков на термограммах ДТА и ДСК приводит к существенным затруднениям при анализе и интерпретации данных, получаемых этими традиционными экспериментальными методами [4]. Погрешность определения тепловых эффектов методом ДТА может достигать порядка измеряемой величины. Метод ДСК в его классическом исполнении (приборы “Perkin-Elmer” и другие) непригоден для исследования веществ, при разложении которых образуется “дым”, изменяющий эффективную степень черноты измерительных ячеек.

Предложенный в работе [5] калориметрический метод дает возможность определять суммарное количество тепла, поглощаемого (выделяемого) в брутто-реакции полимер  $\rightarrow$  продукты разложения. Результаты исследования некоторых полимеров калориметрическим методом в сравнении с данными термического анализа приведены ниже.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Калориметрический опыт проводили следующим образом. Исследуемый образец исходной массой  $m_0 = 0.2\text{--}0.5$  г размещали в нагревательной ячейке, установленной в массивном адиабатическом калориметре. Температура ячейки за счет

**Таблица 1.** Тепловые эффекты термического разложения и теплота полимеризации ПЭ, ПММА и СКЭПТ-40

Метод	Тепловые эффекты разложения и полимеризации, Дж/г		
	ПЭ*	ПММА**	СКЭПТ-40
Калориметрический	405 ± 38	543 ± 25	339 ± 19
Термический анализ	665 ± 54 [6] (ДТА, $b = 0.167 \text{ К/с}$ )	570 ± 50 (ДСК, $b = 0.210 \text{ К/с}$ )	565 [7] (ДТА, $b = 0.167 \text{ К/с}$ )
Калориметрический	-3360***	-554***	-2700****

\*  $M_w \sim 6 \times 10^5$ , теплота плавления ~30 Дж/г.

\*\*  $M_w \sim 3 \times 10^5$ .

\*\*\* Экспериментальные значения теплоты полимеризации по данным работы [9].

\*\*\*\* Расчет по аддитивной схеме при соотношении этилен : пропилен = 60 : 40.

дюоулема тепла  $W$ , выделяемого в электрическом нагревателе, повышалась от начальной (~293 К) до 1073–1173 К со средней скоростью  $b \approx 10\text{--}15 \text{ К/с}$ . Время пребывания продуктов разложения в контакте с нагревателем сводили к минимуму. Часть этих продуктов (представляющая собой жидкую или парафинообразную фракцию) конденсировалась на стенках калориметра. Максимальный рост температуры калориметра за время опыта не превышал 4–5 К. Суммарное (удельное) количество тепла, поглощаемого (выделяемого) при разложении образца полимера рассчитывали по формуле

$$Q_d = \frac{1}{m_0}(W - \Psi\Delta T), \quad (1)$$

где  $\Psi$  – тепловая константа калориметра;  $\Delta T$  – подъем температуры калориметра, скорректированный на величину остаточного теплообмена. Степень завершенности реакции разложения, проводимой в инертной атмосфере (азоте или аргоне), контролировали по данным динамической термогравиметрии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

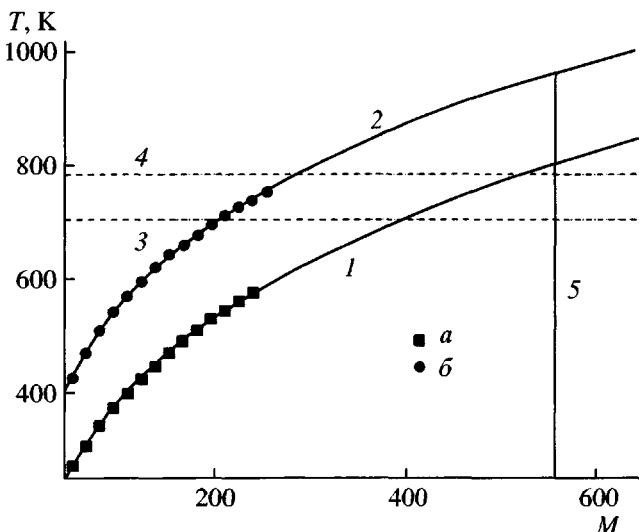
Сравнение полученных калориметрическим методом интегральных тепловых эффектов разложения ПЭ, ПММА и этилен-пропиленового каучука с данными ДТА [6, 7] приведено в табл. 1.

Кинетика разложения ПЭ при нагревании со скоростью  $b$  описывается уравнением первого порядка [8]

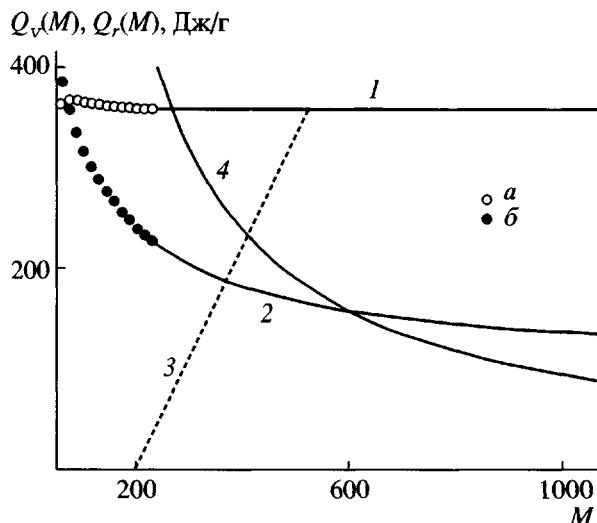
$$-\frac{d\omega}{dT} = \frac{Z}{b} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\omega \quad (2)$$

Здесь  $\omega = (m - m_f)/(m_0 - m_f)$ ,  $E$  – энергия активации,  $Z$  – предэкспоненциальный множитель,  $T$  – температура,  $R$  – газовая постоянная,  $m$  и  $m_f$  – текущее значение массы образца и масса остатка.

При  $E = 315 \text{ кДж/моль}$ ,  $Z = 10^{15} \text{ с}^{-1}$  [8] и  $b = 0.166 \text{ К/с}$  разложение в основном протекает в интервале от  $T_1 = 703 \text{ К}$  ( $\omega = 0.985$ ) до  $T_2 = 783 \text{ К}$  ( $\omega = 0.015$ ), что соответствует экспериментальным данным работы [6]. Этот интервал показан на рис. 1 прямыми 3 и 4. Измеряемый методом



**Рис. 1.** Зависимость температуры кипения (точки  $a$ , кривая 1) и критической температуры (точки  $b$ , кривая 2)  $n$ -алканов от их ММ. Точки – экспериментальные данные [10, 11]; кривые 1, 2 – экстраполяция в область высоких  $M$  соотношением (5); прямые 3 и 4 – соответственно температура начала ( $T_1 = 703 \text{ К}$ ) и окончания ( $T_2 = 783 \text{ К}$ ) разложения ПЭ при  $b = 0.167 \text{ К/с}$ ; 5 –  $M = M^* = 562$ .



**Рис. 2.** Зависимость теплоты испарения продуктов  $Q_v$  (точки *a*, *b*, кривые 1–3) и теплоты реакции разложения ПЭ  $Q_r$  (4) от ММ продуктов разложения. Точки – экспериментальные данные [10]; кривые 1, 2 – экстраполяция  $Q_v(T_0)$  и  $Q_v(T_s)$  в область высоких  $M$  (пояснения в тексте); 3 – изменение  $Q_v(M)$  для диапазона  $M = 200$ – $520$  в температурном интервале разложения, принятые при расчетах по формуле (6); 4 – зависимость  $Q_r(M)$ , рассчитанная по формуле (4).

ДТА тепловой эффект разложения  $Q_d$  (в расчете на 1 кг исходного полимера) складывается из теплоты химической реакции полимер  $\rightarrow$  продукты разложения  $Q_r$  и теплоты испарения летучих продуктов  $Q_v$ :

$$Q_d = Q_r + Q_v \quad (3)$$

При разложении ПЭ в вакууме при 773 К, по данным работы [2], в основном предположительно образуются продукты типа  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$ , “летучие при температуре пиролиза”, со среднечисленной молекулярной массой  $M^* = 562$ ; их общая масса  $m_{\text{pyr}} = \alpha m_0$  ( $\alpha \approx 0.92$ ). Очевидно, ту долю теплоты реакции  $Q_r^*$ , которая приходится на образование таких продуктов, можно оценить по формуле

$$Q_r^* \approx -\alpha Q_{\text{pol}} \frac{M_0}{M^*}, \quad (4)$$

где  $Q_{\text{pol}}$  – теплота полимеризации ПЭ (мономер–газ  $\rightarrow$  полимер–газ);  $M_0$  – относительная ММ мономера.

При  $Q_{\text{pol}} = -3360$  Дж/г [9] из соотношения (4) получаем  $Q_r^* = 155$  Дж/г. Рассчитать ту часть общей теплоты химических реакций, которая приходится на низкомолекулярные продукты (летучие при комнатной температуре), практически невозможно.

При расчете  $Q_v$  будем исходить из предположения о соответствии характеристик испарения соединений  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$  и *n*-алканов с той же ММ. Теплота испарения *n*-алканов при  $T_0 = 298$  К и  $M > 72$  изменяется с ростом ММ незначительно (рис. 2, точки *a*, кривая 1); при  $M \rightarrow \infty$   $Q_v(T_0) \approx 359$  Дж/г [10]. Для расчета теплоты испарения при температуре кипения  $T_s$  используем соотношение  $Q_v(T_s) = 10^3 T_s \Delta S / M$  ( $\Delta S$  – изменение энтропии при парообразовании, Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>). Зависимость  $T_s(M)$  для *n*-алканов (рис. 1, кривая 1), получена аппроксимацией данных [10] для  $M \leq 226$ , функцией вида

$$T_s = A + B(M \times 10^{-3})^k \quad (5)$$

Здесь  $A$ ,  $B$  и  $k$  – константы ( $A = -549$ ,  $B = 1539$ ,  $k = 0.222$ ). Изменения энтропии для  $M \leq 226$  взяты из работы [10]; для более высоких  $M$  значения  $\Delta S$  найдены с учетом постоянного инкремента 0.837 Дж моль<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup> в расчете на одно звено  $\text{CH}_2$ . Зависимость  $Q_v(M)$  при температурах кипения продуктов приведена на рис. 2 (точки *b*, кривая 2).

Аппроксимация вида (5) использована также для расчета зависимости критической температуры *n*-алканов  $T_{\text{cr}}$  от их ММ по экспериментальным данным работы [11] (рис. 1, кривая 2); при этом  $A = -879$ ,  $B = 2012$ ,  $k = 0.152$ . Необходимо отметить, что экстраполяция по соотношению (5) к  $M > 700$ – $800$  в определенной мере условна, поскольку экспериментальные данные относительно стабильности таких соединений при высоких температурах отсутствуют. Зависимость  $T_s(M)$  пересекается с прямыми 3 и 4 на рис. 1 в точках  $M_1 = 390$  и  $M_2 = 520$ , зависимость  $T_{\text{cr}}(M)$  – соответственно в точках  $M_3 = 200$  и  $M_4 = 280$ . Таким образом, испарение веществ с  $M < 200$  должно происходить без дополнительных затрат энергии; для диапазона  $200 \leq M \leq 390$  теплота испарения меньше  $Q_v(T_s)$ ; для  $M > 520$  она может достигать значений  $\sim Q_v(T_0)$ . В связи с этим фактическую теплоту испарения найдем в приближении ее линейной ин-

терполяции в интервале  $200 \leq M \leq 520$ , полагая при  $M < 200$   $Q_v = 0$ , а при  $M > 520$   $Q_v = 359$  Дж/г.

При известной плотности распределения  $f(x)$  степени полимеризации  $x$  продуктов разложения теплота их испарения  $Q_v$  может быть рассчитана по формуле

$$Q_v = \int_0^Y Q_v(x) f(x) dx \quad (6)$$

( $Y$  – максимальное значение  $x$ ;  $f(x)dx$  – массовая доля продуктов разложения в интервале  $dx$ ).

Определим  $x$  как отношение массы молекулы к массе элементарного звена  $\text{CH}_2$  и предположим, что  $f(x)$  соответствует наиболее вероятному распределению

$$f(x) = \frac{x}{P^2} \exp\left(-\frac{x}{P}\right), \quad (7)$$

где  $P$  – среднечисленная степень полимеризации (в данном случае  $P \equiv M^*/14 \approx 40$ ). Явная зависимость теплоты испарения от  $x$  на линейном участке (рис. 2, прямая 3) имеет вид  $Q_v(x) = 15.7x - 224$  Дж/г. Полагая  $Y = \infty$ , получим  $Q_v \approx 310$  Дж/г.

Для более узкого нормального распределения

$$\xi(x) = \frac{x}{\sqrt{2\pi}P\sigma} \exp\left(-\frac{(x-P)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (8)$$

с параметром  $\sigma = 20$  и  $Y = \infty$  находим  $Q_{v1} \approx 320$  Дж/г. Если же, следуя работе [12], считать, что в продуктах разложения нет молекул с  $M > M_{\max} = 2000$ , то для оценки  $Q_v$  может быть использовано ограниченное случайное распределение

$$\phi(x) = \frac{f(x)}{\int_0^Y f(x) dx} \quad (x \leq Y), \quad \phi(x) = 0 \quad (x > Y) \quad (9)$$

Здесь  $Y = M_{\max}/14 \approx 143$ . Для данного случая интегрирование дает  $Q_v \approx 300$  Дж/г.

При разложении ПЭ в среде гелия при атмосферном давлении и  $T = 773$  К значение  $\alpha$  уменьшается до  $\sim 0.83$  [2], однако это явление может быть обусловлено вторичными реакциями в газовой фазе, не влияющими на данные ДТА или

ДСК. Найденное в работе [6] методом ДТА при  $b = 0.167$  К/с в инертной атмосфере (давление  $10^5$  Па) значение  $Q_d$  для ПЭ составило  $665 \pm 54$  Дж/г. Если условно принять, что термическое разложение (газификация) полимера протекает не в широком температурном диапазоне, а при некоторой “температуре разложения”  $T_d$  (например, соответствующей  $\omega = 0.5$ ), то приближенное соотношение между тепловым эффектом разложения  $Q_d(T_0)$ , определенным калориметрическим методом ( $T_0 \approx 298$  К), и тепловым эффектом  $Q(T_d)$ , найденным методами ДТА или ДСК, можно записать для 1 кг полимера в следующем виде:

$$Q_d(T_0) \approx Q_d(T_d) + \int_{T_0}^{T_d} (C_{\text{pol}} - C_{\text{pr}}) dT + \sum_i Q_i - Q_v, \quad (10)$$

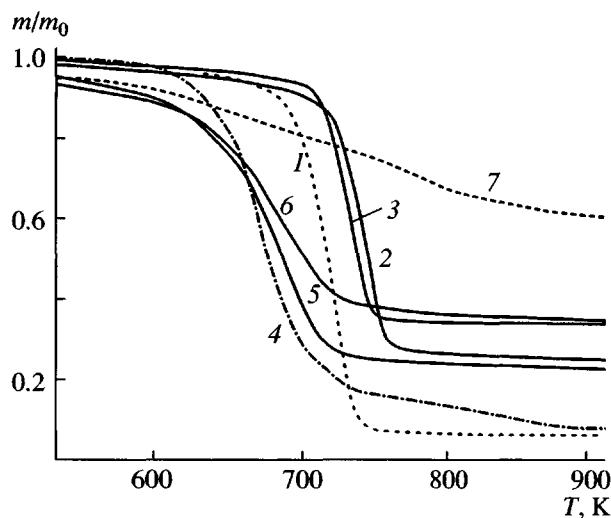
где  $C_{\text{pol}}$  и  $C_{\text{pr}}$  – соответственно удельная теплоемкость полимера и продуктов разложения;  $\sum_i Q_i$  – сумма тепловых эффектов всех процессов, протекающих в полимере при его нагревании от  $T_0$  до  $T_d$  (плавление, сшивание и т.д.).

Если первичными продуктами разложения являются вещества с относительно высокой ММ, то можно предположить, что вклад интеграла в правой части уравнения (10) в тепловой баланс невелик. Сравнивая далее равенства (3) и (10), видим, что калориметрическая теплота  $Q_d(T_0)$  – это сумма тепловых эффектов всех физико-химических превращений, происходящих в полимере при его нагревании до максимальной температуры опыта  $T_{\max}$ :

$$Q_d(T_0) \approx \int_{T_0}^{T_{\max}} (C_{\text{pol}} - C_{\text{pr}}) dT + \sum_i Q_i + Q_r \quad (11)$$

Предполагается, что вторичные реакции в продуктах разложения не протекают. Это подтверждается для большинства исследованных полимеров отсутствием температурного хода в конечном периоде калориметрического опыта.

Если зависимость  $C_{\text{pol}}(T)$  монотонная, то разность между тепловыми эффектами термического разложения, найденными методом ДТА (ДСК) и калориметрическим методом, определяется главным образом теплотой испарения (сублимации) продуктов разложения в температурном ин-



**Рис. 3.** Температурная зависимость относительной массы исследуемых материалов: 1 – каучук СКЭПТ-40, 2 – композиция К-1, 3 – К-3, 4 – каучук СКН-40М, 5 – К-5, 6 – К-8, 7 – смола фенольформальдегидная. Термогравиметрические измерения проведены в атмосфере аргона ( $m_0 = 50$  мг,  $b = 0.15$  К/с).

тервале  $T_1-T_2$ . С учетом разброса экспериментальных данных, представленных в табл. 1, для ПЭ эта разность составляет  $260 \pm 92$  Дж/г, что удовлетворительно согласуется с приведенной выше оценкой  $Q_v$ .

Тепловые эффекты разложения методами термического анализа получены в основном при  $b \sim 0.1\text{--}0.2$  К/с, калориметрические данные – при  $b \sim 10\text{--}15$  К/с. Сравнение результатов, полученных этими двумя методами, корректно при неизменности механизма термического разложения полимеров для различных  $b$ , что для ряда рассматриваемых в настоящей работе материалов было подтверждено экспериментально [13]. С увеличением  $b$  кривые ТГ, ДТА, ДСК закономерно смещаются в сторону более высоких температур. Как следует из приведенного выше анализа, измеряемые методами ДТА и ДСК значения  $Q_d$  должны уменьшаться с ростом  $b$  вследствие уменьшения теплоты испарения. На интегральные эффекты, измеряемые калориметрическим методом, изменение скорости нагревания не влияет.

Для реакции полимер  $\longrightarrow$  мономер калориметрический тепловой эффект должен быть равен теплоте полимеризации, взятой с обратным знаком. Экспериментальное значение  $Q_d$  для ПММА составило  $540 \pm 36$  Дж/г, что соответствует изве-

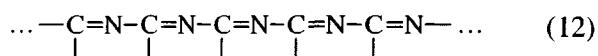
стной теплоте деполимеризации и согласуется с данными ДСК (табл. 1). При  $b = 0.21$  К/с разложение протекало в интервале от  $T_1 \approx 583$  К до  $T_2 \approx 693$  К. Мономер в жидком виде при таких температурах существовать не может (его критическая температура не превышает 573 К), поэтому в формуле (3) величина  $Q_v \approx 0$ .

При разложении каучука СКЭПТ и его аналога EPDM [7] образуются продукты с высокими значениями  $M^*$ ,  $T_s$  и  $m_{\text{руг}}$ , поэтому величины тепловых эффектов, найденные калориметрическим методом и методом ДТА, существенно различны. Обе эти величины ниже полученных для ПЭ, что в определенной мере соответствует различиям в теплотах полимеризации.

Значительный практический интерес представляет сравнение интегральных тепловых эффектов разложения для наполненных полимеров, используемых в качестве теплозащитных покрытий. Данные для вулканизированных (4 ч при 433 К) модельных теплозащитных композиций на основе этилен-пропиленовых и бутадиен-нитрильных каучуков, представлены в табл. 2; их термогравиметрические кривые приведены на рис. 3.

Материалы на основе СКЭПТ разлагаются с поглощением тепла. Вулканизация приводит к увеличению числа химических связей на единицу массы полимера, в результате чего затраты энергии на перевод его в газообразное состояние возрастают (теплота разложения  $Q_c$  в расчете на 1 кг каучука указана в последней колонке табл. 2). Использование в композиции К-4 активного наполнителя  $CdCO_3$  с  $Q_d = 577$  Дж/г способствует увеличению теплоты разложения композиции до 494 Дж/г.

Бутадиен-нитрильные каучуки и эластомеры на их основе разлагаются с суммарным выделением тепла. В таких каучуках, начиная с  $T \sim 493$  К, интенсивно идет реакция взаимодействия соседних нитрильных групп с образованием циклических структур, содержащих систему сопряженных связей вида [14]



что приводит к их термовулканизации. Теплота этой реакции  $\sim -84$  кДж на моль CN-групп [13]. Циклизация является наиболее вероятной причиной экзотермических пиков, наблюдавшихся на ДТА-термограммах композиций на основе СКН, и суммарного тепловыделения в калориметри-

**Таблица 2.** Тепловые эффекты термического разложения композиций на основе этилен-пропиленовых и бутадиен-нитрильных каучуков

Материал	Основные компоненты	Содержание компонента, мас. %	$m_f/m_0, \%$	$Q_d, \text{Дж/г}$	$Q_c, \text{Дж/г}$
Этилен-пропиленовый каучук					
СКЭПТ-40	Каучук	>99	$6 \pm 1$	$339 \pm 19$	$339 \pm 19$
K-1	СКЭПТ-40	68	$25 \pm 1$	$441 \pm 24$	$648 \pm 35$
	Диоксид кремния	20			
	Смола фенолформальдегидная	5			
K-2	СКЭПТ-40	55	$31 \pm 2$	$393 \pm 37$	$715 \pm 67$
	Асбест хризотиловый	30			
K-3	СКЭПТ-30	60	$33 \pm 2$	$435 \pm 20$	$725 \pm 33$
	Углерод технический	20			
K-4	СКЭПТ-40	50	$30 \pm 2$	$494 \pm 35$	$988 \pm 70$
	Кадмий углекислый	30			
Бутадиен-нитрильный каучук					
СКН-40М	Каучук	>99	$7 \pm 2$	$-274 \pm 34$	$-274 \pm 34$
K-5	СКН-26М	69	$24 \pm 2$	$-270 \pm 30$	$-391 \pm 43$
	Диоксид кремния	20			
K-6	СКН-40М	29	$33 \pm 2$	$-200 \pm 18$	$-690 \pm 62$
	Смола фенолформальдегидная	37			
	Нитрид бора	3			
K-7	СКН-26М	51	$30 \pm 1$	$-250 \pm 40$	$-490 \pm 78$
	Кизельгур	15			
	Смола фенолформальдегидная	13			
K-8	СКН-40М	33	$34 \pm 2$	$-213 \pm 17$	$-645 \pm 52^*$
	СКЭПТ-40	8			
	Смола фенолформальдегидная	31			

\* В расчете на 1 г СКН-40М.

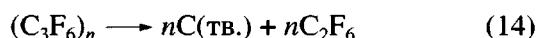
ческих опытах. Расчетный тепловой эффект составляет  $\sim -1585$  Дж на 1 г акрилонитрила или  $\sim -450$  Дж на 1 г каучука СКН-26М и  $\sim -630$  Дж на 1 г СКН-40М [13]. Возможность экзотермической реакции циклизации полибутадиеновых звеньев менее вероятна, что подтверждается в опытах с полизопреновыми каучуками, для которых калориметрический тепловой эффект близок к нулю (полибутадиен, как известно, циклизуется еще труднее). Выделение тепла в композициях на основе СКН возрастает с увеличением содержания фенолформальдегидной смолы.

Еще более высокий суммарный уровень тепловыделения ( $-800 \pm 100$  Дж/г) наблюдали при термическом разложении эластомера на основе фторкаучуков СКФ-26 и СКФ-260 НМ (основные наполнители – оксид магния и технический углерод,  $m_f/m_0 = 0.49$ ). Оба каучука являются сополимерами винилиденфторида и гексафторпропилен-

на и различаются только ММ [15]. В работах [2, 16] показано, что летучие продукты пиролиза поливинилиденфторида при  $T > 773$  К состоят из HF, а коксовый остаток – главным образом из углерода; основная реакция разложения этого полимера протекает, таким образом, по схеме



Теплота реакции (13) по разности усредненных значений энергий связей [17] составит  $-75.3$  кДж/моль мономера, т.е. реакция разложения поливинилиденфторида является экзотермической. При термическом разложении полигексафторпропилена, по-видимому, в основном реализуется процесс



Расчетная величина теплового эффекта реакции (14) (по энергиям связей, приведенным в работах

[15, 16]) составляет  $\sim -96.6$  кДж/моль мономера. При соотношении гексафторпропилен : винилиден-фторид в каучуках СКФ-26 и СКФ-260 НМ, равном 3 : 7, общий расчетный тепловой эффект их разложения равен  $\sim -910$  Дж/г каучука (или  $\sim -520$  Дж/г эластомера). Эта оценка носит весьма приближенный характер, так как приведенные в литературных источниках значения энергий атомных связей во фторсодержащих соединениях характеризуются значительным разбросом. Тем не менее, как расчетные оценки, так и приведенные в работе [16] данные ДТА качественно подтверждают экзотермичность процесса разложения эластомеров на основе фторкаучуков.

Применение разлагающихся покрытий наиболее целесообразно в конструкциях, для которых лимитирующим фактором является общая масса тепловой защиты. Точный расчет необходимой толщины таких покрытий, подвергающихся воздействию газовых потоков с температурой 2000–4000 К, в настоящее время невозможен прежде всего из-за отсутствия экспериментальных данных о свойствах материалов в этой области температур, в частности, достоверных значений термодинамических и кинетических параметров их термического разложения. Использование в расчетных моделях интегральных тепловых эффектов позволяет с большей достоверностью прогнозировать теплозащитные свойства разлагающихся полимерных покрытий [18].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полежаев Ю.В., Юрьевич Ф.Б. Тепловая защита. М.: Энергия, 1976.
2. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967.
3. Thermal Characterization of Polymeric Materials / Ed. by Turi E.A. New York: Acad. Press, 1981. P. 571.
4. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
5. Зеленев Ю.В., Коптелов А.А., Шленский О.Ф. // Пласт. массы. 2000. № 10. С. 24.
6. Frederick W.J., Mentzer C.C. // J. Appl. Polym. Sci. 1975. V. 19. № 7. P. 1799.
7. Dudley M.A., Smith D.A., Youren J.W. // Thermal Analysis. New York; London: Acad. Press, 1979. V. 1. P. 643.
8. Папков В.С., Слонимский Г.Л. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 1. С. 80.
9. Савада Х. Термодинамика полимеризации. М.: Химия, 1979.
10. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.
11. Физические величины: Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мелихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991.
12. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989.
13. Зеленев Ю.В., Коптелов А.А., Калязов С.В. // Каучук и резина. 2004. № 3. С. 23.
14. Зильberman Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972.
15. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласти. Л.: Химия, 1978.
16. Галил-оглы Ф.А., Новиков А.С., Нудельман З.Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966.
17. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1978. Т. 1.
18. Коптелов А.А. // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. № 2. С. 307.

#### Heat Effects in Thermal Degradation of Polymers

**A. A. Koptelov\*, Yu. M. Milekhin\*, and O. F. Shlenskii\*\***

\*Soyuz Federal Center of Dual Technologies,  
ul. Akademika Zhukova 42, Dzerzhinskii, Moscow oblast, 140090 Russia

\*\*Mendeleev University of Chemical Technology,  
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125190 Russia

**Abstract**—The integral thermal effects  $Q_d$  in heating of some polymeric materials within the 293–1173 K range were determined by adiabatic calorimetry. The measured  $Q_d$  values represent enthalpy changes for the overall reactions polymer  $\rightarrow$  degradation products under standard conditions (pressure  $\sim 10^5$  Pa, temperature  $\sim 298$  K). A comparative analysis of the thermodynamic characteristics of thermal degradation of filled polymeric compositions based on ethylene-propylene and butadiene-nitrile rubbers was made.