

## РАСЧЁТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНЕРГОЗАТРАТ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.М. Грибанов, С.С. Слободчиков,  
А.И. Потапенко, Р.В. Ульяненок  
(ФБУ «12 Центральный научно-исследовательский  
институт Минобороны»)

*Представлен метод расчёта энергозатрат на физико-химические превращения в полимерных материалах, основанный на законах термодинамики. С использованием косвенных экспериментальных данных по карбонизации фенолформальдегидных смол рассчитан тепловой эффект физико-химических превращений в них. Определена степень превращения смолы при заданной глубине полимеризации. Сравнение полученных результатов с данными из литературы показывает их удовлетворительное согласие.*

**Ключевые слова:** полимер, физико-химические превращения, энтальпия, тепловой эффект реакции, реагент, продукты реакции, стандартная энтальпия образования.

### Введение

Электрические и электронные схемы аппаратуры космических аппаратов при эксплуатации подвергаются воздействию проникающих излучений, представляющих опасность для её функционирования. Для защиты электромеханических приборов предусматривается использование защитных покрытий, а сами электрорадиоизделия помещаются в пластиковых корпусах. Широкое применение для этих целей нашли полимеры [1], в частности фенолформальдегидные смолы (ФФС), благодаря таким свойствам, как тепло-, и электроизоляция, высокой технологичности изготовления, а также возможности внесения в объём полимера добавок тяжелых элементов для поглощения энергии проникающих излучений. В случае применения защитного покрытия практически вся энергия проникающего излучения выделяется в объёме этого покрытия. Исследование термомеханических эффектов при различных уровнях энерговыделения в защитном покрытии позволяют правильно спроектировать защиту электромеханической аппаратуры космического аппарата. В этой связи возникает множество вопросов по формированию термомеханической нагрузки в таком сложном по структуре материале, как защитное покрытие на основе полимерного связующего с наполнителем из тяжелых элементов. Значительный уровень энерговыделения в таком защитном покрытии способен запустить физико-химические превращения в полимерном связующем, которые могут существенно повлиять на энергетический баланс протекающих в материале физических процессов. Поэтому представляет интерес оценка энергозатрат на физико-химические превращения (ФХП) в полимерных материалах.

В данной работе предложен метод расчётного определения энергозатрат на ФХП в полимерах с использованием косвенных экспериментальных данных по термодеструкции полимеров.

### Метод расчёта энергозатрат на физико-химические превращения в полимерных материалах

При поглощении направленных потоков энергии материалами происходят сложные тепловые процессы. Пиролиз терморепротивных полимеров представляет собой последовательность химических реакций, протекающих с различной скоростью и при разных температурах [2, 3]. Начинается пиролиз с разрушения связей между линейными макромолекулами, формирующими сетчатую молекулярную структуру материала при температуре  $T_{св}$  (для каждого вида материала своя температура  $T_{св}$ ). Например, для ФФС  $T_{св} \approx 500$  К, а для эпоксидной смолы –  $T_{св} \approx 450$  К. После разрыва связей между макромолекулами разрываются цепи самих макромолекул и происходит отщепление боковых радикальных групп, которые, диффундируя к поверхности, испаряются. С дальнейшим ростом температуры обрывки цепей и боковые группы сами разлагаются (при этом молекулярная масса газообразных продуктов пиролиза уменьшается). Этот процесс сопровождается не только поглощением тепла, но, главное, приводит к образованию значительного количества газообразных продуктов.

Таким образом, реакция пиролиза представляет собой последовательность сложных химических процессов, что приводит к сильной зависимости её скорости, состава конечных продуктов и удельной энергии пиролиза от температуры материала и темпа нагрева.

Если в системе протекает та или иная химическая реакция, то в ней существует исходное вещество, из которого формируется активированный комплекс, переходящий в продукты реакций. За счёт непрерывно происходящего в веществе перераспределения энергии между частицами на смену превратившимся в продукты реакции активированным комплексам будут образовываться новые комплексы. Время их образования ограничено скоростями процессов перемещения атомов или молекул: поступательного движения или вращения молекул, колебаний атомов в молекулах. Время жизни активированных комплексов  $\tau_{ак}$  определяется в теории переходного состояния с помощью статистической физики [4] как

$$\tau_{ак} = \frac{h}{kT}, \quad (1)$$

где  $h, k$  – постоянные Планка и Больцмана соответственно.

При  $T = 573$  К из (1) получаем  $\tau_{ак} = 8,37 \cdot 10^{-14} \sim 10^{-13}$  с. С помощью ультразвуковых исследований и метода диэлектрической релаксации установлено, что длительность образования водородной связи в полимерах составляет  $\sim 10^{-10}$  с, а длительность её разрыва  $\sim 10^{-9} \dots 10^{-10}$  с [5]. Экспериментально получаемые времена реакций составляет величину порядка  $10^{-15} \dots 10^{-10}$  с [4]. Учитывая огромную молекулярную массу ( $\geq 3500$ ) смол [6] и многостадийность химических реакций, допустимо предположить, что характерное время химических превращений в полимерах при термическом инициировании реакций составит величину  $\sim 10^{-6} \dots 10^{-9}$  с. Такое предположение не противоречит экспериментально установленным временам химических реакций ( $\sim 10^{-7}$  с) в конденсированных взрывчатых веществах [7], где происходят аналогичные физико-химические реакции. При исследовании механизма абляции стекловолокна с ФФС связующим [8] установлено, что время химической реакции в ФФС составляет величину порядка  $10^{-6}$  с, что укладывается в рамках нашего допущения о характерных временах химических реакций в полимерах.

Приток (сток) тепла внутри материала в результате ФХП определяется суммарным тепловым эффектом соответствующих превращений. Последовательность ФХП в полимерах показывает исключительную сложность теоретического описания всей совокупности процессов, происходящих как внутри материала, так и у его поверхности. Для теоретического описания внутренних процессов делается ряд упрощающих допущений. Так про-

цесс фильтрации пиролизных газов считается равновесным, т. е. газы находятся в тепловом равновесии с каркасом. Поры образуются только за счёт газообразования, т. е. усадки и растрескивания композиционного материала не происходит. Не совершается никакой работы, кроме возможной при  $p = \text{const}$  работы расширения  $p(V_2 - V_1)$ , где  $V_2$  – объём продуктов реакции;  $V_1$  – объём исходных веществ. Даже при таких упрощениях решение поставленной задачи затруднительно из-за необходимости расчёта объёмной плотности материала с учётом скорости образования пиролизных газов, и, тесно связанных с этим процессом, изменения теплотехнических свойств разрушающегося материала.

Принято различать тепловые эффекты химических реакций при постоянном объёме  $Q_v$  и при постоянном давлении  $Q_p$  [9]. Если процесс протекает при постоянном объёме, то количество выделившейся либо поглощённой теплоты  $Q_v$  (работа не совершается по условию,  $A = 0$ ) равно изменению внутренней энергии системы, т. е.

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U, \quad (2)$$

где  $U_2, U_1$  – внутренняя энергия продуктов реакции и реагентов соответственно. Соотношение (2) показывает, что хотя теплота не является свойством системы, тепловой эффект химической реакции при постоянном объёме равен изменению внутренней энергии системы, её свойства, и не зависит от промежуточных состояний процесса.

В реакциях при постоянном давлении процесс связан с изменением объёма и совершением работы расширения или сжатия  $A_p = p(V_2 - V_1)$ . По первому закону термодинамики тепловой эффект при постоянном давлении  $Q_p$  будет выражаться следующим образом:

$$Q_p = U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (3)$$

т. е. тепловой эффект равен разности энтальпий продуктов реакции  $H_2$  и реагентов  $H_1$ , также не зависит от пути протекания реакции.

Соотношения (2) и (3) показывают, что для вычисления тепловых эффектов ФХП в композиционных материалах (КМ) можно пользоваться законом Гесса [9]. В термохимии широкое распространение получило определение теплового эффекта химических реакций через изменение энтальпии системы [10]. Если при химических превращениях  $i$  реагентов образуются  $j$  продуктов превращений, изменение энтальпии системы запишется в виде:

$$\Delta H = H_{\text{прод}} - H_{\text{исх. в-ва}} = \nu_1' H_1 + \nu_2' H_2 +$$

$$+ v'_3 H'_3 + \dots + v'_j H'_j - v_1 H_1 - v_2 H_2 - \quad (4)$$

$$- v_3 H_3 - \dots - v_i H_i,$$

где  $v'_j$ ,  $v_i$  – доли  $j$ -х продуктов превращения и  $i$ -х реагентов соответственно;  $H'_j$ ,  $H_i$  – энтальпии соответствующих продуктов реакции и реагентов.

Закон Гесса позволяет рассчитывать изменение энтальпии системы при любых реакциях, если для каждого компонента реакции известна его стандартная энтальпия образования. Как правило, стандартная энтальпия образования для большинства химических соединений и температурные зависимости их теплоёмкостей берутся из специальных таблиц термодинамических величин (например [11]).

Другим важным обстоятельством является зависимость теплового эффекта реакции от температуры, которая выражается уравнением Кирхгофа [9], устанавливающим связь между изменениями энтальпии системы и мольной теплоёмкостью при постоянном давлении. Для нахождения зависимости энтальпии от температуры продифференцируем (4) по температуре при постоянном давлении

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_j v'_j \left( \frac{dH'_j}{dT} \right)_p - \sum_i v_i \left( \frac{dH_i}{dT} \right)_p. \quad (5)$$

Как известно, производная мольной энтальпии вещества по температуре при постоянном давлении представляет собой мольную теплоёмкость этого вещества [12]. В связи с этим правая часть равенства (5) представляет собой разность алгебраических сумм теплоёмкостей продуктов превращения и реагентов:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \sum_j v'_j C'_{pj} - \sum_i v_i C_{pi} = \Delta C_p. \quad (6)$$

Тепловой эффект находят интегрированием (6), беря неопределённый интеграл:

$$\Delta H_{\text{ФХТ}}^0(T) = \Delta H_j^0 + \int \Delta C(T) dT, \quad (7)$$

где через  $\Delta H_j^0$  обозначена постоянная интегрирования которую принято приравнять к  $\Delta H_{298}^0$ , т. е. к стандартной энтальпии образования компонентов химического процесса [13].

Тепловой эффект также можно найти интегрированием (7) в пределах, например, от 0 К до заданной температуры  $T$  К:

$$\Delta H_{\text{ФХТ}}^0(T) = \Delta H^0(0) + \int_0^T \Delta C_p(T) dT, \quad (8)$$

где  $\Delta H^0(0)$  – тепловой эффект реакции при абсолютном нуле.

Верхний индекс «0» при энтальпиях означает, что соответствующие их значения относятся к давлению  $1,013 \cdot 10^5$  Па. Это связано с тем, что энтальпия является функцией давления, и приводимые в таблицах термодинамические величины относятся не только к определенной температуре, но и к определенному давлению.

Как видно из (7) и (8), для корректного определения теплового эффекта термодеструкции КМ необходимо знать температурную зависимость теплоёмкостей продуктов разложения и реагентов. Поскольку теоретическое определение  $\Delta C_p(T)$  практически невозможно, особенно в полимерах и их продуктах разложения, наиболее надёжный путь состоит в использовании эмпирических формул. При этом, как принято в практике, экспериментальные значения температурной зависимости теплоёмкостей описывают полиномом различной степени [11]:

$$C_p(T) = a + bT + cT^2 + \dots \quad (9)$$

Если воспользоваться зависимостью вида (9), то температурная зависимость разностей теплоёмкостей продуктов разложения и реагентов  $\Delta C_p(T)$ , можно записать как

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots, \quad (10)$$

где, например,  $\Delta a$  является алгебраической суммой коэффициентов  $a_i$  полиномов (9) соответствующих компонентов продуктов разложения с учётом их долей. Аналогичный смысл имеют и другие коэффициенты уравнения (10).

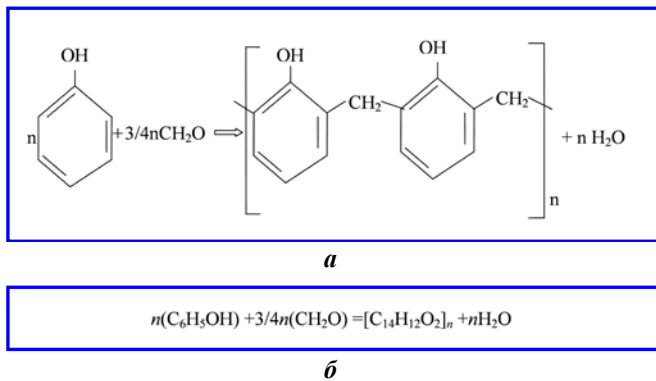
Подставляя (10) в (7) получаем расчётную формулу Кирхгофа

$$\Delta H_{\text{ФХТ}}^0(T) = \Delta H_j^0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots$$

При интегрировании уравнения Кирхгофа (8) используются температурные зависимости теплоёмкостей для каждого из компонентов химического процесса в виде полиномов (9), которые приведены в работах [11, 14]. Для неорганических продуктов реакции температурная зависимость теплоёмкостей выражаются полиномами вида

$$C_p(T) = a_i + b_iT + c_i \frac{1}{T^2}, \quad (11)$$

а для органических



**Рис. 1. Формула образования фенолформальдегидной смолы (а) и брутто-формула её мономерного звена (б)**

$$C_p(T) = a_i + b_i T + d_i T^2. \quad (12)$$

Для практического применения удобно, чтобы смола могла сохранять текучесть сколь угодно долго без отверждения. Такие смолы получают в результате поликонденсации фенола с 75% от стехиометрического количества формальдегида под действием кислого катализатора. В этом случае из-за недостатка формальдегида образуются только линейные молекулы [1]. Полученную таким методом смолу называют «новолаком» или «бакелитом» (рис. 1).

Полимеризация фенола  $C_6H_5OH$  с формальдегидом  $CH_2O$  приводит к образованию неопределённой химической структуры (содержимое квадратной скобки на рис. 1), где значения  $n$  различны для разных молекул одного и того же образца полимера [1]. Это связано с тем, что при поликонденсации в один и тот же момент времени начинается рост многих цепей, а обрыв их может происходить в разное время, когда они успевают вырасти до разных длин. Обрыв цепи является случайным процессом, поэтому образующиеся молекулы полимера имеют разное число мономерных звеньев, а значит, и разные молекулярные массы.

В связи с этим образец полимера можно представить как смесь молекул одинакового химического состава, но имеющих разные молекулярные массы. Их молекулярную массу невозможно определить обычными методами, например, по снижению температуры замерзания или повышению температуры кипения растворов [13]. В связи с этим молекулярная масса полимера в этом случае может рассматриваться только статистически и выражаться как результат усреднения молекулярных масс молекул, составляющих этот образец [1]. В литературе нет достоверных данных о молекулярной массе ФФС. Лишь в справочнике [15] отно-

сительная молекулярная масса ФФС оценена как  $\mu_{ФФС} = 600 \dots 1000$ . Для определённости примем молекулярную массу ФФС равным среднему из приведённых значений, т. е.  $\mu_{ФФС} \approx 800$ .

Используя приведённое значение молекулярной массы ФФС, оценим степень полимеризации, т. е. найдём значение  $n$  в брутто-формуле смолы:

$$[C_{14}H_{12}O_2]_n = (12 \cdot 14 + 1 \cdot 12 + 16 \cdot 2)n = 212n = \mu_{ФФС}.$$

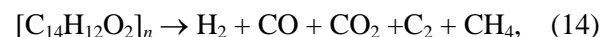
Ближайшее к среднему значению  $\mu_{ФФС} \approx 800$  число, дающее целое  $n$  есть 848. Итак,  $n = 4$ . Это означает, что среднечисловая степень полимеризации полимера  $\bar{D}_{pn} = 4$ . Это значение  $n$  укладывается в пределах значений  $n$ , приведённых в [15] ( $n = 2 \dots 5$ ).

Представляет интерес оценка степени превращения при заданной степени полимеризации. Среднечисловая степень полимеризации  $\bar{D}_{pn}$  связана со степенью превращения  $p$ , представляющей собой отношение концентрации прореагировавших молекул к начальной концентрации, соотношением [1]

$$\bar{D}_{pn} = \frac{r + 1}{r + 1 - 2rp}, \quad (13)$$

где  $r = N_A/N_B$ ,  $N_A$ ,  $N_B$  – число молей мономера А-А и В-В соответственно. В нашем случае 3/4 моля формальдегида ( $N_A = 0,75$ ) реагирует с одним молем фенола ( $N_B = 1$ ), т. е.  $r = 0,75$ , означающее, что нарушена стехиометрия (см. структурную формулу ФФС на рис. 1, а). Из (13) при  $\bar{D}_{pn} = 4$  получаем, что  $p = 0,875$ , т. е. 87,5% мономерных звеньев полимера прореагировали к концу полимеризации.

Термодеструкция ФФС начинается при  $T = 500 \dots 600$  К, сопровождаемая интенсивным газовыделением. ФХП в ФФС происходит в результате разложения смолы по следующей схеме [16]:



где  $[C_{14}H_{12}O_2]_n$  – брутто-формула мономерного звена ФФС;  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2$  – основные газовые компоненты, выделяющиеся в процессе термодеструкции связующего стеклопластика. Содержание продуктов карбонизации ФФС взято из работы [16] и приведено в табл. 1. Табл. 1 показывает, что процесс термической деструкции ФФС многостадийный и происходит как система параллельных независимых реакций. Такое заключение подтверждается результатами работы [17], где представлены данные термогравиметрических экспериментов на фенолформальдегидных и эпоксидных смолах.

Применительно к ФФС выражение (6) запишем

в развернутом виде:

$$\Delta C_p(T) = v_1 C_{p_1}(T) + v_2 C_{p_2}(T) + v_3 C_{p_3}(T) + v_4 C_{p_4}(T) + v_5 C_{p_5}(T) - v_6 C_{p_6}(T), \quad (15)$$

где индексы при  $v_i$  соответствуют следующим компонентам:  $i = 1 - \text{H}_2$ ;  $i = 2 - \text{CO}$ ;  $i = 3 - \text{CO}_2$ ;  $i = 4 - \text{C}_2$ ;  $i = 5 - \text{CH}_4$ ;  $i = 6 - [\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2]_n$ .

Подставляя в (15) зависимости теплоёмкостей от температуры из (11) и (12) после несложных преобразований получаем:

$$\Delta C_p(T) = \Delta a + \Delta b T + \Delta c T^{-2} + \Delta d T^2, \quad (16)$$

где  $\Delta a = v_1 a_1 + v_2 a_2 + v_3 a_3 + v_4 a_4 + v_5 a_5 - v_6 a_6$ ,

$$\Delta b = v_1 b_1 + v_2 b_2 + v_3 b_3 + v_4 b_4 + v_5 b_5 - v_6 b_6, \quad (17)$$

$$\Delta c = v_1 c_1 + v_2 c_2 + v_3 c_3 + v_4 c_4 + v_5 c_5 - v_6 c_6,$$

$$\Delta d = v_5 d_5 - v_6 d_6.$$

Подставим (16) в (8) и проинтегрируем в пределах от  $T_k = 298 \text{ K}$  до  $T$  и после некоторых преобразований получим общее изменение энтальпии  $\Delta H_{\text{ФХТ}}^0(T)$  в процессе реакции разложения:

$$\Delta H_{\text{ФХТ}}^0(T) = \Delta H^0(0) + \Delta a T + \Delta b T^2 - \Delta c \frac{1}{T} + \Delta d T^3, \quad (18)$$

$$\text{где } \Delta H^0(0) = \Delta H^0(T_k) - \Delta a T_k - \frac{\Delta b}{2} T_k^2 + \Delta c \frac{1}{T_k} - \frac{\Delta d}{3} T_k^3 -$$

величина не имеющая физического смысла энтальпии при  $T = 0 \text{ K}$ . Такое имело бы место, если бы функции (11) и (12)  $\Delta C_p = f(T)$  были бы определены вплоть до  $T = 0 \text{ K}$ . Но, как правило, в большинстве практически важных случаях коэффициенты полиномов (11) и (12) определены при  $T \geq 298 \text{ K}$ . В связи с этим величину  $\Delta H^0(0)$  можно рассматривать как интерполяционную константу, имеющую смысл теплового эффекта при  $0 \text{ K}$ .

Значения коэффициентов  $a_i, b_i, c_i, d_i$ , взятые из [11], приведены в табл. 2.

Температурная зависимость теплоёмкостей исходного вещества и продуктов разложения, рассчитанные по полиномам (11) и (12) с коэффициентами из табл. 2, приведены на рис. 2.

Из рис. 2 видна простая зависимость теплоёмкостей от температуры.

Теплоты образования компонентов и реагента из простых веществ  $\Delta H^0(T_k)$ , термодинамически устойчивых при  $P = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па}$  при выбранной температуре  $T_k = 298 \text{ K}$ , которые можно использовать для определения  $\Delta H^0(0)$ , взяты из работы [14] и приведены в табл. 3.

Таблица 1

Состав газообразных продуктов в результате пиролиза фенолформальдегидной смолы типа «новолака»

Температурный интервал, °С	Содержание компонентов, мл/г				
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
350 – 500	2,53	–	–	–	1,13
500 – 600	18,00	33,35	6,55	0,45	82,01
600 – 700	29,89	21,45	0,24	0,10	73,13
700 – 800	32,00	13,59	–	–	56,66

Таблица 2

Коэффициенты полиномов (11) и (12)

i	Компонент	$a_i, \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K)}$	$b_i \cdot 10^3, \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K}^2)$	$c_i \cdot 10^{-5}, \text{ Дж} \cdot \text{K/моль}$	$d_i \cdot 10^6, \text{ Дж/ (моль} \cdot \text{K}^3)$
1	H <sub>2</sub>	27,28	3,26	0,502	0
2	CO	28,41	4,1	-0,46	0
3	CO <sub>2</sub>	44,14	9,04	-8,53	0
4	C <sub>2</sub>	30,67	3,97	-8,79	0
5	CH <sub>4</sub>	14,32	7,466	0	-17,43
6	[C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] <sub>n</sub>	1268,57*	1,157	0	-21,5

\* – определён по полиному (12), исходя из справочных данных по теплоёмкости ФФС  $C_p \approx 1,5 \text{ Дж/(г} \cdot \text{K)}$  [18] и  $\mu = 848 \text{ г/моль}$ .

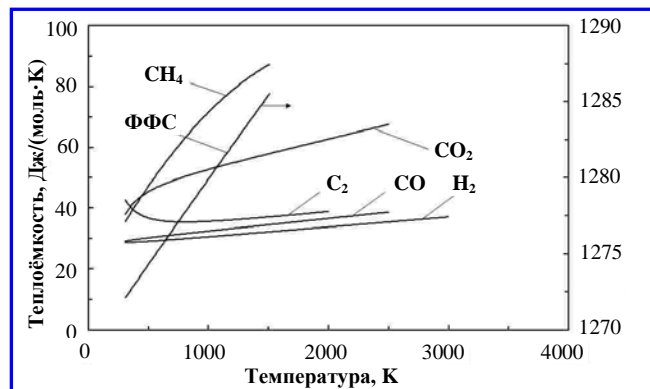


Рис. 2. Зависимость теплоёмкостей ФФС и продуктов её разложения от температуры

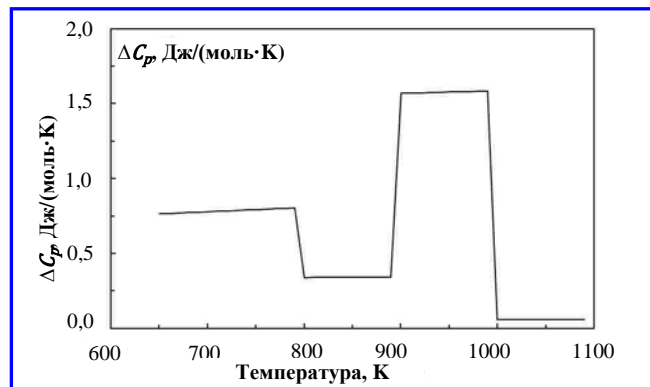


Рис. 3. Зависимость изменения теплоёмкости  $\Delta C_p$  системы от температуры

Таблица 3

**Стандартные теплоты образования компонентов термодеструкции фенолформальдегидной смолы при комнатной температуре**

Компоненты	$H_2$	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	[C <sub>14</sub> O <sub>2</sub> H <sub>12</sub> ] <sub>n</sub>
$\Delta H_{298}^0$ $\frac{кДж}{моль}$	0,0	-110,53	-393,51	830,86	-74,82	-164,85*

\* – взята как у фенола.

Для расчёта теплового эффекта термодеструкции полимеров по (18) необходимо задать концентрации продуктов реакции и реагента. В случае газов концентрацию измеряют не числом частиц в единице объёма, а числом молей в единице объёма, причём 1 моль/л – называется нормальной концентрацией. Чтобы получить концентрацию компонентов в безразмерном виде надо взять обратную величину от произведения удельного объёма на молярную массу реагента и продуктов реакции и отнормировать на нормальную концентрацию. Нормировка показывает во сколько раз отличается концентрация продуктов разложения в том или ином температурном интервале от нормальной концентрации.

Изменение теплоёмкости системы, рассчитанное по формулам (16) и (17) представлено на рис. 3. Видно, что оно имеет сложную зависимость от

температуры, обусловленную изменением концентрации продуктов от температуры. Выше ~1100 К изменение теплоёмкости системы стремится к нулю ( $\Delta C_p(T) \approx 0$ ) ввиду полной выработки газов. В соответствии с этим, как показывает выражение (8), выше этой температуры должен перестать зависеть от температуры и тепловой эффект.

Температурная зависимость теплового эффекта деструкции ФФС приведена на рис. 4. На этом рисунке кривая 1 получена в данной работе. Здесь же для сравнения приведены результаты термогравиметрических анализов (ТГА) [17], обработанные с помощью правила Поляни-Семёнова [19] (кривая 2). Из рисунка видна схожесть характера изменения кривых и удовлетворительное количественное согласие (в пределах ~23%).

Из рис. 4 также видно, что диапазон температур начала и конца термодеструкции ФФС укладывается в области терморазложения стеклопластиков. Наибольшая энергия поглощается в области 800 ... 1000 К, где выделяется наибольшее количество газа, в соответствии с табл. 1. Выше 1100 К разложение связующей заканчивается, и тепловой эффект стабилизируется.

Сравнение полученных результатов с данными из литературы представлено в табл. 4. Из таблицы видно, что результаты, полученные в данной работе, отличаются от данных из литературы на ~7% [8], 17% [20] и ~23% [17].

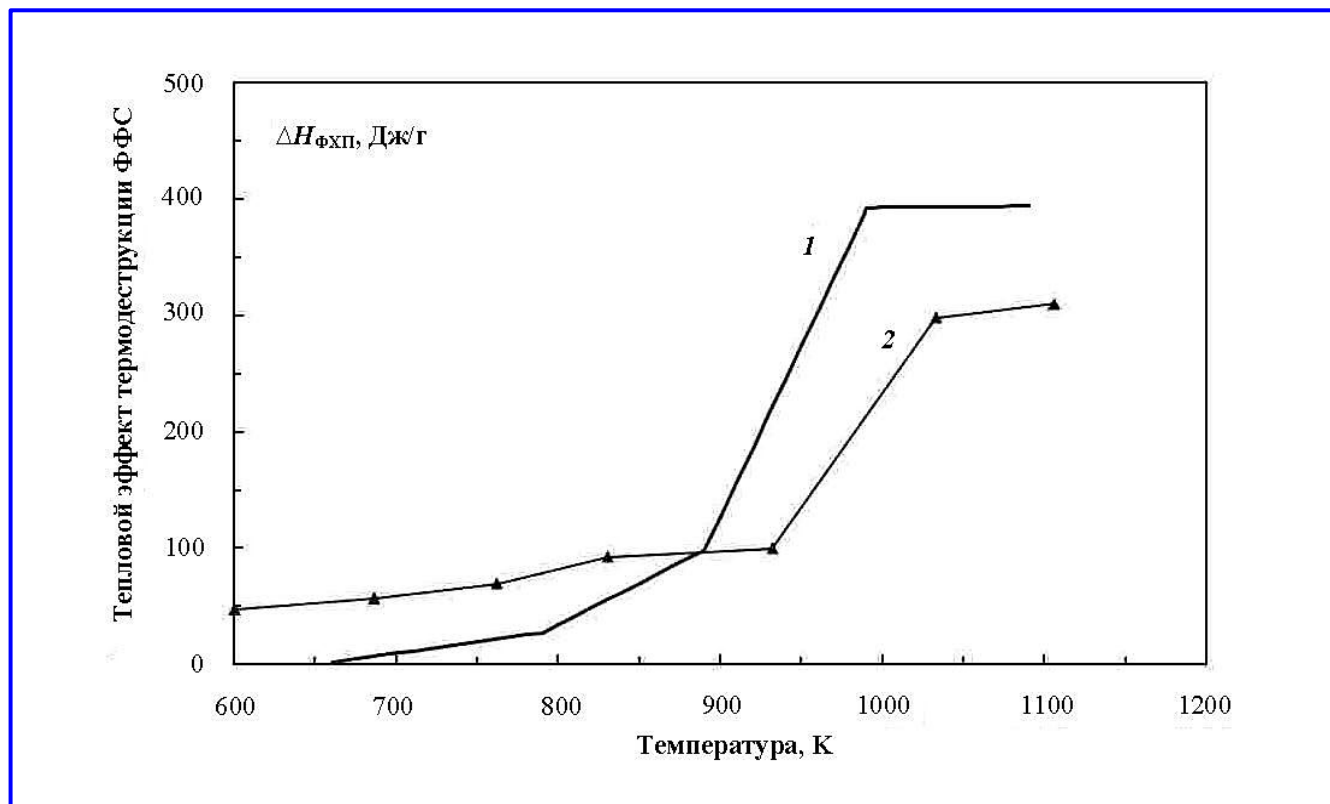


Рис. 4. Температурная зависимость теплового эффекта разложения ФФС: 1 – результаты данной работы; 2 – обработка результатов термогравиметрических экспериментов [17]

Таблица 4

## Тепловой эффект разложения ФФС

Материал	$\Delta H$ , Дж/г	Метод	Расхождение, %	Источник
ФФС, армированная стекловолокном	~400	Расчётный. Метод основан на законе Гесса и уравнении Кирхгофа		Настоящая работа
ФФС, армированная стекловолокном	~376	Экспериментальный. Калориметрический метод	~7	[8]
ФФС без армировки	~310	Экспериментальный. Термогравиметрический анализ	~23	[17]
ФФС, армированная углеродной тканью	~335	Экспериментальный. Электротермогравиметрический анализ	~17	[20]

**Вывод**

Таким образом, в работе показано, что при наличии исходных данных можно провести расчётное определение тепловой энергии, уходящей на терморазложение связующих композиционных материалов (полимеров). Знание доли энергии, расходуемой на терморазложение необходимо для корректного расчёта теплового состояния полимеров, применяемых в электромеханических приборах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2011 – 2013 гг.*

**Литература**

1. Полимеры / В. Р. Говарикер, Н. В. Висванатхан, Дж. Шридхар. – М. : Наука, 1990. – 396 с.
2. Тепловая защита / Ю. В. Полежаев, Ф. Б. Юревич – М. : Энергия, 1976. – 392 с.
3. Терморазрушение материалов / О. Ф. Шленский, Н. В. Афанасьев, А. Г. Шашков. – М. : Энергоатомиздат, 1996. – 288 с.
4. Физическая химия / Д. Г. Кнорре, Л. Ф. Крылова, В. С. Музыкантов. – М. : Высшая школа, 1981. – 328 с.
5. Фрайвальд Г. В Физика быстропротекающих процессов / Г. В. Фрайвальд; под ред. Н. А. Златина. – М. : Мир, 1971. – С. 209 – 242.
6. Связующие для стеклопластиков / под ред. Н. В. Кольцова. – М. : Химия. 1975. – 63 с.
7. Детонационные волны в конденсированных средах / А. Н. Дремин, С. Д. Саваров, В. С. Трофимов [и др.]. – М. : Мир, 1970. – 164 с.
8. Механизм абляции пластмасс с неорганическим армированием / Н. Бичер, Р. Е. Розенсвейг // Ракетная техника. – 1961. – № 4. – С. 81 – 90.
9. Ерёмин Е. Н. Основы химической термодинамики / Е. Н. Ерёмин. – М. : Высшая школа, 1974. – 341 с.
10. Киреев А. А. Методы практических расчётов в термодинамике химических реакций / А. А. Киреев. – М. : Химия, 1975. – 536 с.
11. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Ревделя, А. М. Пономаревой. – Л. : Химия, 1983. – 232 с.
12. Дифференциальные уравнения термодинамики / В. В. Сычёв. – М. : Наука, 1981. – 195 с.
13. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров / С. Мадорский. – М. : Мир, 1967. – 320 с.
14. Основные термодинамические константы органических и неорганических веществ / М. Х. Карапетьянц, М. Л. Карапетьянц. – М. : Химия, 1968. – 470 с.
15. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – М. : Химия, 1994. – 432 с.
16. Термический анализ фенолформальдегидных смол / Т. А. Журавлева, Н. А. Лапина, И. А. Максимова [и др.] // Конструкционные материалы на основе графита. – 1972. – № 7. – С. 116 – 121.
17. Жигунов С. В. Тепломассообмен и кинетика термодеструкции при высокотемпературном нагреве композиционных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 05.14.05 / С. В. Жигунов. – М. : МЛТИ, 1990. – 186 с.
18. Иванов Г. Н. Тепловые свойства веществ: справочная таблица / Г. Н. Иванов. – М. : ЦНИИатоминформ, 1979. – 173 с.
19. Семёнов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н. Н. Семёнов. – М. : Изд. АН СССР. – 1958. – 685 с.
20. Влияние темпа нагрева на характеристики теплопереноса при термической деструкции фенольного углепластика / В. В. Несмелов // ФГВ. – 1993. – Т. 6. – С. 53 – 57.

Поступила в редакцию 19.07.2012

**Владимир Михайлович Грибанов**, канд. техн. наук, старший научн. сотрудник.  
**Савва Савич Слободчиков**, канд. физ.-мат. наук, доцент, старший научн. сотрудник.  
**Андрей Иванович Потапенко**, канд. техн. наук, доцент, нач. отдела.  
**Руслан Вячеславович Ульяенков**, старший научн. сотрудник.  
 E-mail: Slbd@ro.ru, т. (495) 993-09-62.