

В. К. Мингазова, В. А. Петров

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПИКОВ ПОЛИ-3,3-БИС(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНА В УСЛОВИЯХ ДСК-АНАЛИЗА

Ключевые слова: дифференциальная сканирующей калориметрия, условия проведения эксперимента, температурные пики.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрией проведен анализ полимера поли-3,3-бис(азидометил)оксетана в среде кислорода. Определены количественные характеристики эндо-, экзотермических пиков в полимере. Показано влияние параметров, задаваемых в методе исследования, на температурные пики.

Keywords: differential scanning calorimetry, the experimental conditions, temperature peaks.

Conducted thermal analysis of poly-3,3-bis(azidomethyl)oxetane by differential scanning calorimetry in oxygen. Were determined quantitative characteristics endo-exothermic peaks the polymer. Shows the influence of experimental conditions on temperature peaks.

Температура начала перехода (T_n) и температура максимума пика (T_{max}) являются важными величинами, поскольку напрямую связаны с характеристиками исследуемого вещества. Например, температура плавления чистых веществ соответствует температуре начала процесса плавления. Однако для широких переходов температура начала не может быть определена с достаточной точностью и потому теряет свое физическое значение. В таких ситуациях для определения температуры плавления используется температура максимума пика плавления [1].

В данной работе методом дифференциальной сканирующей калориметрией проводилась количественная оценка характеристик эндо-, экзопереходов, протекающих в поли-3,3-бис(азидометил)оксетане (ПБАМО) при нагревании его до температуры разложения в среде воздуха, а также оценивалось влияние условий проведения эксперимента (масса навески, скорость нагрева, форма образца) на температурные пики.

Полимер ПБАМО является высокоэнергетическим соединением и представляет большой интерес у исследователей в качестве компонента энергетических конденсированных веществ, поскольку характеризуется выгодным сочетанием физико-химических, термомеханических и физико-механических показателей [2].

В зависимости от способа получения ПБАМО имеет различную степень кристалличности, и температура плавления лежит в интервале температур 65-78°C, температура начала разложения лежит выше 190°C. Нами были исследованы образцы порошкообразного ПБАМО, полученного полимераналогичным превращением, разной массы при одинаковой скорости нагревания. Согласно полученным нами данным, температура начала плавления ($T_{n,пл.}$) образца ПБАМО массой 1,7000 мг равна 67,0°C, температура максимума пика плавления ($T_{max,пл.}$) 72,78°C. При увеличении навески образца в 5 раз температура начала плавления ПБАМО не изменяется, а температура максимума пика плавления увеличивается незначительно (74,65°C) (табл. 1, рис. 1).

ПБАМО вещество энергоемкое и отличается выделением большого объема газообразных продуктов при разложении, поэтому увеличение навески в 2 и более раз не позволило получить термограмму полного разложения, а только зафиксировать начало экзотермической реакции. Как видно из табл. 1, увеличение массы навески в 5 раз практически не влияет на температуру начала разложения ПБАМО.

Таблица 1 - Калориметрические характеристики ПБАМО при скорости нагрева 10°C/мин в атмосфере воздуха

Эффект	Характеристики	m, мг	m, мг	m, мг
		1,7000	3,5000	8,4000
Плавление	$T_{n,пл.}, ^\circ\text{C}$	67,00	67,15	66,81
	$T_{max,пл.}, ^\circ\text{C}$	72,78	73,07	74,65
	Экстрапол. $T_{m,0}, ^\circ\text{C}$	73,02	73,48	75,18
	$\Delta h, \text{Дж/г}$	-17,04	-19,18	-19,42
	Ширина пика, $^\circ\text{C}$	5,46	7,21	9,13
	Высота пика, мВ	0,76	2,24	2,67
Разложение	$T_{n,р.}, ^\circ\text{C}$	213,63	214,12	214,70
	$T_{max,р.}, ^\circ\text{C}$	236,55	-	-
	Экстрапол. $T_{m,0}, ^\circ\text{C}$	236,42	-	-
	$\Delta h, \text{Дж/г}$	-	-	-
	Ширина пика, $^\circ\text{C}$	-	-	-
	Высота пика, мВ	20,46	-	-

Оценка температурных переходов навесок ПБАМО одинаковой массы при различных скоростях нагревания показала, что при скоростях нагрева 5, 10 и 20°C/мин температуры начала плавления, максимальное значение и энтальпии плавления незначительно увеличиваются. При скорости нагрева 100°C/мин значения максимальной температуры плавления и энтальпии плавления также увеличиваются, а температура начала плавления снижается на 3°C/мин, (табл. 2). При малой скорости нагрева (2°C/мин) наблюдается обратное изменение значений температур $T_{n,пл.}$ и $T_{max,пл.}$, но при этом значение Δh также увеличивается. Проще говоря, при увеличении скорости нагрева наблюдается увеличение пика плавления ПБАМО (рис. 2).

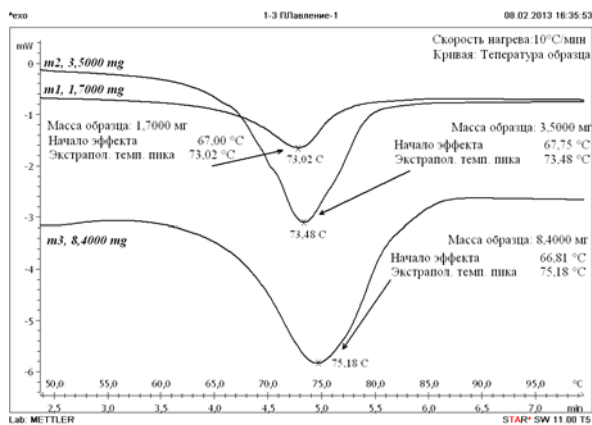


Рис. 1 - Влияние величины навески на положение пика плавления ПБАМО: масса навески: 1 – 1,7000 мг; 2 – 3,5000 мг; 3 – 8,4000 мг; скорость нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха

Таблица 2 - Калориметрические характеристики ПБАМО массой 1,7000 мг, полученных при различных скоростях нагрева в атмосфере воздуха

Эффект	Характеристики	Скорость нагревания, °С/мин				
		2	5	10	20	100
Плавление	$T_{н.пл.}, ^\circ\text{C}$	68,39	67,73	67,21	67,61	64,76
	$T_{max.пл.}, ^\circ\text{C}$	71,95	72,22	72,78	73,89	79,70
	Экстрапол. $T_{m0}, ^\circ\text{C}$	71,48	72,07	73,02	74,03	79,99
	$\Delta H, \text{Дж/г}$	-23,65	-15,21	-15,65	-27,62	-32,80
	Ширина пика, °С	5,14	4,86	5,30	5,76	15,70
	Высота пика, мВ	0,24	0,36	0,73	2,37	4,91
Разложение	$T_{н.р.}, ^\circ\text{C}$	192,49	205,01	213,63	203,06	218,2
	$T_{max.}, ^\circ\text{C}$	217,67	222,45	236,55	252,53	-
	Экстрапол. $T_{m0}, ^\circ\text{C}$	211,03	217,56	236,42	-	-
	$\Delta H, \text{Дж/г}$	3324,9	3186,7	-	-	-
	Ширина пика, °С	34,93	34,00	-	-	-
	Высота пика, мВ	5,42	14,12	20,46	53,71	-

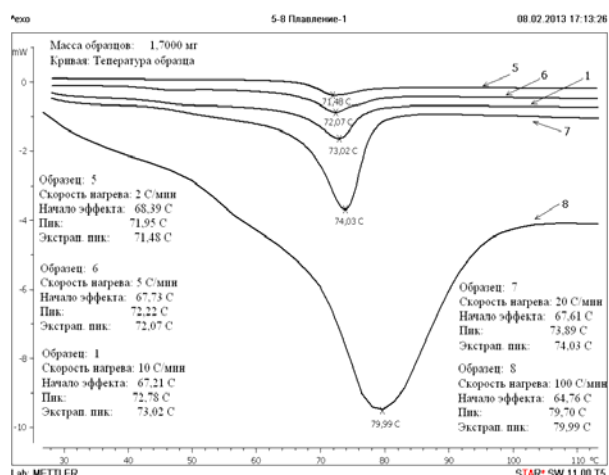


Рис. 2 - Влияние скорости нагрева на положение пика плавления ПБАМО: масса навесок 1,7000 мг; скорость нагрева: 5- 2°С/мин; 6 – 5°С/мин; 1 – 10°С/мин; 7 – 20°С/мин; 8 – 100°С/мин в атмосфере воздуха

Увеличение скорости нагрева приводит к смещению температуры начала разложения и максимума пика ПБАМО в сторону более высоких температур (табл. 2).

Существенное значение имеет также и вид образца. В зависимости от того, взят ли образец в виде порошка (волокна) или спрессованной массы температуры на полученных ДСК-термограммах также имели различные значения (рис. 3).

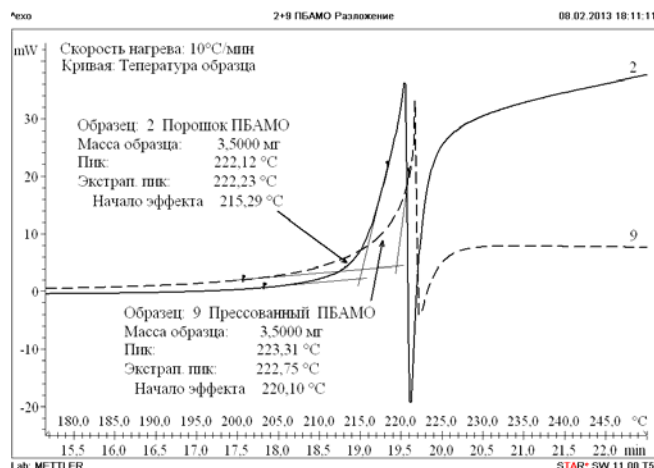
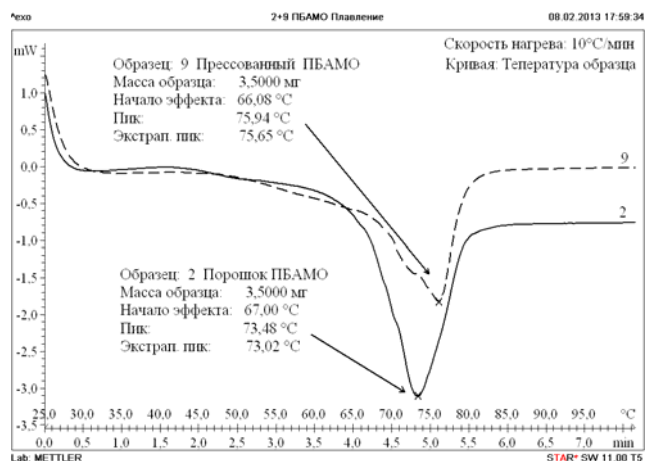


Рис. 3 - Влияние формы ПБАМО на ДСК-термограмму: а– плавление ПБАМО; б – разложение ПБАМО; 2 – порошок ПБАМО; 9 – прессованное полотно ПБАМО; скорость нагрева 10°С/мин в атмосфере воздуха

На результаты термического анализа также оказывают влияние атмосфера, в которой производится опыт, предыстория вещества или предварительная тепловая обработка его. Кроме этого, температуры максимумов пиков будут заметно различаться в зависимости от того, откладывается кривая ДСК как функция температуры образца или температуры программы.

Таким образом, показано, что условия проведения термического анализа методом ДСК практически не оказывают влияние при определении температуры начала плавления ПБАМО, но смещают максимальное значение

температурных пиков эндо-, экзотермических эффектов ПБАМО.

2. В. А. Петров, Н. В. Кузнецова, Д. В. Плешаков, *Вестник казанского технологического университета*, 15, 332 (2011).

Литература

1. Коршак, В. В. Термостойкие полимеры / В. В. Коршак // М:Наука, 1969. – С. 25-28. - С. 381.

© **В. К. Мингазова** - к.т.н., науч. сотр. каф. ХТВМС КНИТУ **В. А. Петров** - д.т.н., проф. каф.ХТВМС КНИТУ, gibadullin@kstu.ru.