

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1966

УДК 678.01:54

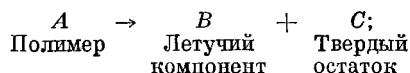
МИКРОТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В. С. Папков, Г. Л. Слонимский

Метод термогравиметрического анализа (ТГА), позволяющий определить потерю веса образца как функцию температуры при постоянной скорости нагрева, широко используется для изучения деструкции полимеров. Данные ТГА могут служить как для качественного сравнения стабильности полимеров, так и для определения кинетических параметров реакций их разложения. Надежность последних зависит от выбора метода расчета и от условий испытания. При этом одним из важнейших факторов, определяющих точность результатов, является величина навески исследуемого полимера. Так как влияние термических эффектов, диффузионных процессов и неравномерности распределения температуры по образцу сводится к минимуму при малых навесках вещества, интересно было исследовать деструкцию образцов полимеров при навесках порядка 1 мг что удалось выполнить на специально сконструированном приборе УВДТ-01-3-500 *. В данной работе излагаются результаты выполненных на этом приборе исследований.

Выбор метода определения кинетических параметров реакции деструкции полимеров при повышенных температурах. В последнее время появился ряд работ, посвященных разработке различных приближенных методов расчета порядка реакции, энергии активации и предэкспоненциального множителя по данным ТГА [1—8]. Однако до сих пор отсутствует сравнительная оценка точности этих методов. Поэтому представляется целесообразным кратко рассмотреть предложенные ранее методы и, определив общие подходы к решению данной задачи, найти в ряде случаев путь к оценке точности результатов.

Все известные методы расчета основаны на следующих предположениях: а) реакцию разложения полимера можно схематично представить как:



б) скорость реакции разложения описывается уравнением:

$$\frac{dc}{dt} = -kf(c),$$

где k — эмпирическая константа скорости реакции; c — концентрация полимера в системе; $f(c)$ — функция, определяющая зависимость скорости от концентрации.

* Прибор сконструирован и выполнен в СКБ-1 Ленсовнархоза.

В простейшем случае скорость разложения определяется только количеством способного к превращению в летучие продукты, но еще не разложившегося полимера; тогда, обозначая концентрацию для этого случая через w , ее можно выразить следующим образом:

$$c = w = \frac{W - W_k}{W_0 - W_k},$$

где W — вес образца полимера в данный момент времени, W_0 — начальный вес образца, W_k — вес твердого остатка.

Величина k , как и во всяком гетерогенном процессе, является эмпирической величиной, поскольку определяется не только самой реакцией, но также зависит в значительной мере от конструкции примененной аппаратуры, формы и размера образца; в) формально температурная зависимость константы скорости может быть выражена, как обычно:

$$k = Ze^{-E/RT},$$

где Z — предэкспоненциальный множитель (наиболее чувствительный к упомянутым выше факторам и не являющийся постоянной величиной для данной реакции и образца), а E — формально определяемая энергия активации реакции разложения. Эта последняя величина более устойчива и существенно характеризует данный процесс [9]; г) функция $f(c)$ в простейшем случае выражается степенной зависимостью $f(c) = c^n$, где n — порядок реакции *.

Таким образом, при учете всех этих предположений скорость разложения полимера можно представить следующим образом:

$$\frac{dw}{dt} = -Ze^{-E/RT}w^n. \quad (1)$$

Задача заключается в отыскании трех неизвестных параметров Z , E , n , и для решения ее необходимо составить по крайней мере три уравнения. При этом возможны различные температурно-временные режимы конструкции. В случае режима, при котором температура возрастает с постоянной скоростью, можно выделить два подхода к решению поставленной задачи. Первый, разработанный Фримэном и Кэрролем [2], основан на том, что термогравиметрическая кривая, т. е. зависимость веса образца от температуры при заданной постоянной скорости нагрева, представляет собой кривую, наклон касательной в каждой точке которой определяет скорость разложения при данной температуре и данной степени разложения. Поэтому всегда можно составить любое количество уравнений типа (1). Определение значений параметров, наилучшим образом удовлетворяющих составленным уравнениям, приводит к следующему соотношению между ними:

$$-\frac{E\Delta T^{-1}}{2,3R \lg w} = -n + \frac{\Delta \lg (dw/dt)}{\Delta \lg w},$$

из которого значения n и E находятся графически. К недостатку метода следует отнести значительную неточность из-за трудности определения наклона касательной и большую трудоемкость.

Второй подход заключается в использовании трех уравнений, действующих для точки перегиба на термогравиметрической кривой: 1) уравнения скорости разложения в точке перегиба

$$\left(\frac{dw}{dt} \right)_{t=t_{\text{пер}}} = -Ze^{-E/RT_{\text{пер}}}w_{\text{пер}}^n.$$

* Известны случаи, когда $f(c)$ не может быть аппроксимирована степенной функцией.

Это уравнение при постоянной скорости нагрева $dT / dt = \beta$, когда $T = T_0 + \beta t$, легко преобразуется к виду:

$$\left(\frac{dw}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}} = - \frac{Z}{\beta} e^{-E/RT_{\text{пер}}} w_{\text{пер}}^n; \quad (2)$$

2) уравнения для определения энергии активации, получаемого из условия для перегиба кривой $(d^2w / dT^2)_{T=T_{\text{пер}}} = 0$:

$$-\frac{Z}{\beta} e^{-E/RT_{\text{пер}}} n w_{\text{пер}}^{n-1} \left(\frac{dw}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}} - \frac{Z}{\beta} e^{-E/RT_{\text{пер}}} w_{\text{пер}}^n \cdot \frac{E}{RT_{\text{пер}}^2} = 0$$

или соответственно

$$E = - \frac{nRT_{\text{пер}}^2}{w_{\text{пер}}} \left(\frac{dw}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}}; \quad (3)$$

3) уравнения Дойла [3], примененного к степени разложения в точке перегиба термогравиметрической кривой

$$\begin{aligned} g(w_{\text{пер}}) &= - \frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^{T=T_{\text{пер}}} e^{-E/RT} dT = \\ &= - \frac{ZE}{\beta R} \left(\frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \right) = - \frac{ZE}{\beta R} p(x), \end{aligned} \quad (4)$$

где

$$g(w_{\text{пер}}) = \int_1^{w=w_{\text{пер}}} \frac{dw}{w^n} \text{ и } x = \frac{E}{RT_{\text{пер}}}.$$

Из уравнений (2) и (3) имеем:

$$\frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{\beta R}{ZE} \cdot \frac{1}{nw_{\text{пер}}^{n-1}}. \quad (5)$$

Вынося в правой части уравнения (4) e^{-x} / x^2 за скобку и используя соотношение (5), получаем следующее выражение:

$$\int_1^{w=w_{\text{пер}}} \frac{dw}{w^n} = - \frac{1}{nw_{\text{пер}}} \left(x - x e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \right).$$

После ряда преобразований данное выражение принимает следующий вид:

для $n \neq 1$

$$nw_{\text{пер}} = 1 + (n-1) \left(1 - x + x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du \right) = 1 + (n-1) \Pi(x); \quad (6)$$

для $n = 1$

$$\ln w_{\text{пер}} = -1 + \Pi(x), \quad (6a)$$

где

$$\Pi(x) = 1 - x + x^2 e^x \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du = 1 - x - x^2 e^x Ei(-x). \quad (7)$$

Совместное решение уравнений (3) и (6) или (6а) дает точные значения n и E . Однако для решения этих уравнений необходимо знать значения функции $\Pi(x)$ при различных x . Для вычисления $\Pi(x)$ можно

пользоваться или табличными значениями экспоненциального интеграла

$$-Ei(-x) = \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du [10],$$

или (при $x \gg 1$) разложением *

$$\int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \cong e^{-x} \left(\frac{1}{x} - \frac{1!}{x^2} + \frac{2!}{x^3} \dots \right);$$

при этом соответственно

$$\Pi(x) = \frac{2!}{x} - \frac{3!}{x^2} + \frac{4!}{x^3} \dots \quad (7a)$$

При $x = \infty$, $\Pi(x) = 0$ и тогда уравнение (6) превращается в уравнение Горовица и Метцгера [4]:

$$w_{\text{пер}} = (n)^{1/(1-n)}. \quad (8)$$

Для того, чтобы узнать, какая допускается ошибка в определении n при использовании уравнения (8) при $x \neq \infty$, а также приближенных значений $\Pi(x)$, для ряда определенных значений $w_{\text{пер}}$ были вычислены соответствующие значения n с использованием точной и приближенных формул. Полученные значения n приведены в табл. 1. В табл. 2 даны используемые значения $\Pi(x)$ (так как в деструкционных процессах $x = E/RT > 1$, то приведены значения $\Pi(x)$ только для $x > 1$).

Как видно из табл. 1, применение уравнения (8) приводит к значительным ошибкам ($\sim 10\%$) даже при достаточно высоких значениях x ($\simeq 40$). Что касается использования приближенных значений $\Pi(x)$, то при $x \geq 10$ ошибка ничтожно мала.

Использование уравнений (2), (3) и (6) дает наиболее точный и быстрый из существующих метод расчета кинетических параметров реакций деструкции полимеров при условии, что $w_{\text{пер}}$ определяется с большой степенью точности. Так как при использовании малых навесок полимера для проведения ТГА это условие выполняется, этот метод мог быть с успехом применен в настоящей работе.

Экспериментальная часть

Для проведения ТГА была использована термогравиметрическая установка УВДТ-01-3-500, работающая на основе двухчашечных электронных весов и предназначенная для работы при температурах от -100 до $+550^\circ$ в любой неагрессивной среде при давлениях от 10^{-4} мм рт. ст. до 1 кГ/см^2 .

Максимально допустимая навеска исследуемого вещества составляет 500 мг. Максимальное регистрируемое изменение веса — 1 мг с точностью измерения 0,01 мг. Предусмотрены также еще четыре диапазона измерения изменения веса: 0,5, 0,4, 0,2 и 0,1 мг с относительной точностью 0,01. Специальное программное устройство обеспечивает проведение исследования в изотермическом режиме или с постоянными скоростями нагрева 30, 60, 150 и 300 град/час. В установке предусмотрена одновременная автоматическая запись изменения веса и температуры во времени на потенциометрах ЭПП-09М1 и ЭПП-09М2.

В данной работе в качестве примера описаны результаты исследования деструкции полиэтилена, полиметилметакрилата, полистирола и полиарилата Ф-1. Навески полимера до 1 мг помещали в платиновый тигель (диаметр 5 мм, высота 6 мм) и подвергали разложению нагреванием в вакууме при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2} \div 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

После определения n , Z и E строили расчетную термогравиметрическую кривую по уравнению Дойла (4) с использованием табулированных значений $p(x)$ [3]. Степень отклонения расчетной кривой от экспериментальной служила критерием оценки возможности применения описанного метода и точности определения кинетических параметров.

* Если бы понадобились значения $\Pi(x)$ при $0 < x \ll 1$, то можно было бы использовать приближенное равенство $\int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \cong -\ln \gamma x$ [10], тогда $\Pi(x) = 1 - x - x^2 e^x \ln \gamma x$.

Таблица 1

Сравнение значений n , вычисляемых по формуле (6) (точно A и приближенно B)
и по формуле (8) (B)

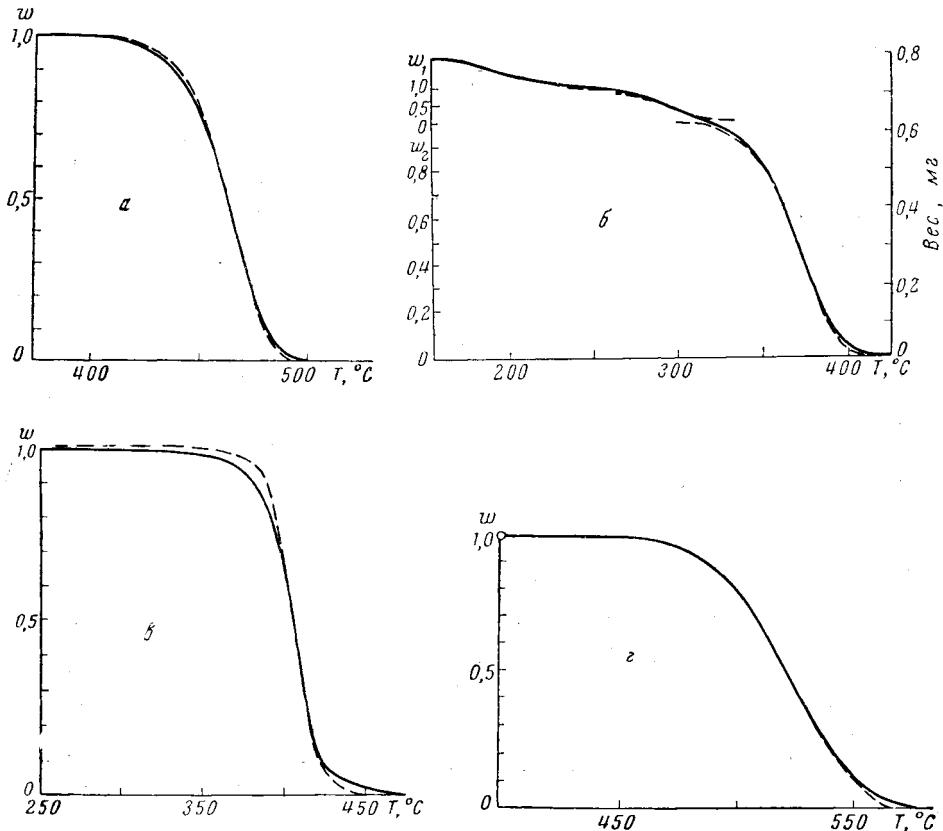
$w_{\text{пер}}$	$x=1$		$x=2$		$x=3$		$x=4$		$x=5$		$x=6$		$x=10$		$x=15$		$x=20$		$x=40$		$x=\infty$	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B								
0,250	0,16	—	0,25	—	0,29	—	0,32	—	0,34	0,29	0,36	0,33	0,39	0,39	0,43	0,43	0,45	0,45	0,47	0,47	0,50	0,50
0,368	0,28	—	0,42	—	0,50	—	0,56	—	0,61	0,50	0,65	0,60	0,72	0,72	0,81	0,81	0,85	0,85	0,92	0,92	1,00	1,00
0,445	0,40	—	0,59	—	0,72	—	0,80	—	0,86	0,72	0,91	0,84	1,06	1,05	1,20	1,20	1,25	1,25	1,36	1,36	1,50	1,50
0,500	0,50	—	0,75	—	0,92	—	1,02	—	1,10	0,92	1,17	1,08	1,38	1,36	1,54	1,54	1,60	1,60	1,76	1,76	2,00	2,00
0,544	0,59	—	0,89	—	1,10	—	1,24	—	1,36	1,10	1,46	1,30	1,70	1,67	1,90	1,90	2,00	2,00	2,18	2,18	2,50	2,50
0,576	0,66	—	1,00	—	1,25	—	1,42	—	1,56	1,25	1,68	1,50	1,98	1,94	2,22	2,20	2,33	2,33	2,60	2,60	3,00	3,00

Таблица 2

Значения $\Pi(x)$ по точной формуле (7) и по приближенной (7a)

Формула №	Значение x																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	20	30	40	50	∞
(7)	0,596	0,445	0,358	0,302	0,259	0,229	0,206	0,187	0,171	0,157	0,145	0,134	0,124	0,115	0,107	0,088	0,061	0,046	0,038	0
(7a)	—	—	—	—	0,352	0,277	0,232	0,203	0,181	0,164	0,152	0,139	0,129	0,120	0,112	0,088	0,061	0,046	0,038	0

П о л и э т и л е н. Используемый полиэтилен представлял собой полимер низкого давления с мол. весом 600 000. Исследования проводили в вакууме при остаточном давлении $5 \div 8 \cdot 10^{-2}$ и $2 \div 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. при скорости нагрева 2,5 град/мин. Все полученные кривые накладываются друг на друга с отклонением порядка 3 %. На рисунке, а приведена типичная термогравиметрическая кривая деструкции полиэтилена. Обнаружено, что процесс деструкции описывается реакцией первого порядка ($n = 1$) с энергией активации $E = 75,4 \pm 3$ ккал/моль и $Z = 9 \cdot 10^{18}$ сек $^{-1}$.



Термогравиметрическая кривая деструкции: а — полиэтилена, б — полиметилметакрилата, в — полистирола, г — полиарилата Ф-1

Сплошная линия — экспериментальная кривая, пунктирная — расчетная кривая

Полученная величина E находится в соответствии со значениями энергии активации для процесса деструкции полиэтилена, полученными Фрименом и Андерсоном [11] по данным ТГА — 67 ± 5 ккал/моль, Мадорским [12], Уоллом и Штраусом [13] — 73 ккал/моль при изотермических испытаниях.

П о л и м е т и л м е т а к р и л а т. Исследовали эмульсионный промышленный полиметилметакрилат с молекулярным весом порядка 300 000 при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., при скорости нагрева 2,5 град/мин.

На рисунке, б, где показана термогравиметрическая кривая, видны три последовательные ступени потери веса. Первая ступень, составляющая $\sim 10\%$ веса, отнесена к улетучиванию низкомолекулярной фракции полимера.

Вторая ступень (от 230 до 320°) и третья (выше 320°) характеризуют два различных типа реакций деструкции полимера. Обе реакции имеют первый порядок и следующие значения энергии активации и предэкспо-

ненциального множителя:

$$E_1 = 32,5 \pm 3 \text{ ккал/моль и } Z_1 = 8,34 \cdot 10^9 \text{ сек}^{-1},$$

$$E_2 = 44,7 \pm 2 \text{ ккал/моль и } Z_2 = 2,62 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}.$$

Полученные результаты находятся в соответствии с литературными данными, в частности с данными Брокгауза и Енкеля по изотермической деструкции полиметилметакрилата в вакууме при остаточном давлении 10^{-1} мм рт. ст. [14]. Вычисленные ими значения энергий активации 27 и 48 ккал/моль относятся соответственно к двум типам цепных реакций деполимеризации полимера с инициированием цепи на концах молекулы и внутри молекулы по закону случая.

Полистирол. Термогравиметрическое исследование деструкции полистирола в вакууме (остаточное давление 1 мм рт. ст.) проводилось Андерсоном и Фримэном [11], которые, используя метод расчета Фримэна и Кэрролла, получили следующие значения энергий активации процесса деструкции: 46 ккал/моль ($n = 0$) до степени разложения 10% и 60 ± 5 ккал/моль при степени разрушения 15÷95% ($n = 1$). Однако следует заметить, что ни этот метод расчета*, ни метод, используемый в настоящей работе, не могут быть использованы для определения кинетических параметров деструкции полистирола по термогравиметрическим кривым. Это связано с тем, что зависимость скорости деструкции полистирола от концентрации неразложившегося полимера не аппроксимируется степенной функцией (т. е. нарушается условие (г)), а имеет более сложный характер [15, 16]. Наши исследования подтверждают это положение. Промышленный эмульсионный полистирол с мол. весом 230 000, промышленный блочный полистирол с мол. весом 81 000 и специально синтезированный эмульсионный полистирол с мол. весом 455 000 были подвергнуты термической деструкции при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. и скорости нагрева 2,5 град/мин.

Формальное определение величины энергии активации процесса деструкции, который согласно уравнению (6) должен описываться реакцией первого порядка, приводит к следующим значениям: 76 и 83 ккал/моль для эмульсионных и блочных полистиролов соответственно.

Однако, как видно из рисунка, *в*, где приведена термогравиметрическая кривая деструкции эмульсионного полистирола с мол. весом 55 000, расчетная кривая значительно отличается от экспериментальной. Такая же картина наблюдается и для остальных двух образцов. Чтобы убедиться, что такое отклонение не связано с ошибкой определения точки перегиба и соответственно n , были рассчитаны кривые для реакции других целых и дробных порядков, но эти кривые, как и ожидалось, также не совпали с экспериментальной.

Полиарилат Ф-1. Деструкция поликонденсационного полимера рассмотрена на примере полиарилата Ф-1 с мол. весом 33 000, полученного на основе изофталевой кислоты и фенолфталеина [17].

Исследования проводили при остаточном давлении $5 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст. со скоростью нагрева 2,5 град/мин. Потеря веса полимера составляет 45%.

Кривая деструкции данного полимера приведена на рисунке, *г*. Разложение подчиняется реакции первого порядка. Определенная величина энергии активации процесса равна 61 ± 3 ккал/моль. Значение предэкспоненциального множителя составляет $2,3 \cdot 10^{14}$ сек⁻¹.

Как видно из рисунка, *а*, *б*, *г*, рассчитанные термогравиметрические кривые хорошо совпадают с экспериментальными. Таким образом, во всех случаях, когда допущения (а) — (г) справедливы, можно пользоваться описанным уточненным методом расчета.

* Вопрос о применимости данного метода для расчета процессов деструкции, состоящих из двух параллельных реакций с различными кинетическими параметрами, требует дополнительного рассмотрения.

Выводы

1. Показана возможность термогравиметрических исследований деструкции ряда полимеров при очень малых навесках (до 1 мг).

2. Уточнен и проверен метод расчета кинетических параметров реакции деструкции полимеров по данным ТГА для малого количества вещества.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 II 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. D. W. Van Krevelen, C. Van Heerden, F. J. Huntjens, Fuel, **30**, 253, 1951.
2. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394, 1958.
3. C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 285, 1961.
4. H. H. Horowitz, G. Metzger, Analyt. Chem., **35**, 1464, 1963.
5. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature, **201**, 68, 1964.
6. R. M. Fuoss, J. O. Sayller, H. S. Wilson, J. Polymer Sci., **A2**, 3147, 1964.
7. L. Reich, J. Polymer Sci., **B2**, 621, 1964.
8. H. C. Anderson, J. Polymer Sci., **C6**, 175, 1964.
9. L. A. Wall, R. E. Florin, J. Res. Nat. Bur. Standards, **60**, 451, 1958.
10. Е. Янке, Ф. Эмде, Таблицы функций, Физматгиз, 1959.
11. D. A. Anderson, E. S. Freeman, J. Polymer Sci., **54**, 253, 1961.
12. S. L. Madorsky, J. Res. Nat. Bur. Standards, **62**, 219, 1959.
13. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Nat. Bur. Standards, **65**, 221, 1961.
14. A. Brochhaus, E. Jenke, Macromolek. Chem., **18/19**, 262, 1956.
15. H. Jellinek, Degradation of vinyl polymers, N. Y. Acad. Press., 1955.
16. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд. иностр. лит., 1959.
17. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, С. Н. Салазкин, Высокомолек. соед., **4**, 339, 1962.

MICROTHERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF POLYMERS THERMAL DEGRADATION

V. S. Papkov, G. L. Slonimskii

Summary

Degradation of polyethylene, polymethylmethacrylate, polystyrene and polyarylate F-1 was followed by thermogravimetric analysis (TGA) technique. TGA was carried out on special apparatus UVDT-01-3-500 permitting to work with samples ranging from 0.1 to 500 mg. For computing the kinetic parameters of polymer degradation the method based on solving three equations derived for flection point on thermogravimetric curve was used.

ИСПРАВЛЕНИЯ

К статье В. С. Папкова, Г. Л. Слонимского «Микротермогравиметрический анализ термодеструкции полимеров», 1966, № 1, 80

На стр. 82-й, строка 19 уравнение следует читать:

$$\int_1^{\nu = w_{\text{пер}}} \frac{dw}{w^n} = - \frac{1}{n w_{\text{пер}}^{n-1}} \left(x - x^2 e^x \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u} du \right)$$

и левую часть уравнения (6) $n w_{\text{пер}}^{n-1}$ вместо $n w_{\text{пер}}$.
(Опечатка по вине авторов.)