

УДК 678.01:54:66.092

**МЕТОДЫ РАСЧЕТА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
РАЗЛИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ
ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

B. C. Папков, Г. Л. Слонимский

В последнее время предложено несколько способов расчета кинетических параметров процессов деструкции полимеров по данным термогравиметрического анализа (ТГА), например [1—5]. При этом все они основаны на предположении, что скорость изменения остаточного относительного веса полимера w при деструкции в изотермических условиях является степенной функцией от w и что изменение w с температурой при равномерном нагреве происходит по закону:

$$\frac{dw}{dT} = -\frac{Z}{\beta} e^{-E/RT} w^n \quad (1)$$

или

$$\int_1^w \frac{dw}{w^n} = -\frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT, \quad (2)$$

где n — порядок реакции, Z — предэкспоненциальный фактор, E — формально определяемая энергия активации реакции деструкции, β — скорость нагрева ($dT / dt = \beta$) и R — газовая постоянная.

Было показано [5], что достаточно удобным и точным методом определения E и n является метод, использующий значение остаточного относительного веса полимера $w_{\text{пер}}$ при температуре $T_{\text{пер}}$, соответствующий перегибу термогравиметрической кривой. При этом

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

а значения n — определяются следующими уравнениями:

$$n \cdot w_{\text{пер}}^{n-1} = 1 + (n-1)\Pi(x) \quad (n \neq 1) \quad (4)$$

и

$$\ln w_{\text{пер}} = -1 + \Pi(x) \quad (n = 1), \quad (4a)$$

где $x = E / RT_{\text{пер}}$, $\Pi(x) = 1 - x - x^2 e^x E i(-x)$ и $E i(-x)$ — интегральная показательная функция.

Из уравнений (3), (4) и (4a) величины E и n определяются методом последовательных приближений с использованием nomogramмы зависимости $w_{\text{пер}}$ от x и n , которую можно построить, используя данные таблицы 1 в работе [5]. При этом следует заметить, что поскольку обычно трудно

точно определить точку перегиба, необходимо проводить расчет для нескольких предполагаемых значений $w_{\text{пер}}$, добиваясь оптимального совпадения расчетной и экспериментальной термогравиметрических кривых. Однако этот и другие указанные методы расчета могут быть использованы только в ряде случаев, например, для определения кинетических параметров процессов деструкции полимеров, происходящих по цепному механизму при «зипе», большие длины полимерной молекулы ($n = 1$) или по механизму ступенчатого отщепления мономерных единиц с концов полимерной молекулы ($n = 0$). Для большого же числа деструкционных процессов зависимость скорости изменения остаточного относительного веса dw / dt от w выражается кривой с максимумом, которая, естественно, не может быть аппроксимирована степенной функцией, и поэтому все методы, основанные на использовании зависимости (1), непригодны для определения кинетических параметров таких процессов. Наиболее простым среди них является процесс деструкции, при котором разрывы связей в макромолекулах происходят независимо друг от друга по закону случая. Для такого процесса теория [6] дает следующую связь между долей неулетучившегося полимера (т. е. остаточным относительным весом w) и долей разорванных связей α :

$$w = (1 - \alpha)^{L-1} \left[1 + \alpha \frac{(N - L)(L - 1)}{N} \right]. \quad (5)$$

При $N \gg L$

$$w = (1 - \alpha)^{L-1} [1 + \alpha(L - 1)], \quad (5a)$$

где $L - 1$ — максимальный коэффициент полимеризации молекул летучих продуктов распада полимера, N — число мономерных звеньев в исходной макромолекуле. При этом сам процесс разрыва связей описывается реакцией первого порядка:

$$\frac{d(1 - \alpha)}{dt} = -k(1 - \alpha) = -Ze^{-E/RT}(1 - \alpha). \quad (6)$$

Термодеструкция многих линейных полиолефинов и некоторых полiamидов протекает по механизму, близкому к механизму с разрывом макромолекулы по закону случая, и поэтому полезно иметь метод расчета кинетических параметров такого процесса по данным ТГА. Определению E , Z и L по данным ТГА посвящена только работа [7], но предлагаемый в ней метод требует проведения нескольких опытов при различных скоростях нагрева, что не только не дает никаких преимуществ по сравнению с изотермическими исследованиями, но вследствие допускаемых в расчете упрощений может привести к ошибке при определении E .

В настоящей работе предлагается новый метод расчета кинетических параметров процесса деструкции полимера, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая, по данным только одного опыта. Дополнительно нами будет также рассмотрен вопрос, остававшийся до сих пор без внимания, но весьма существенный для оценки однозначности определения механизма деструкции полимеров по данным ТГА. Он заключается в следующем: может ли одна и та же термогравиметрическая кривая отвечать как реакции деструкции n порядка, так и процессу деструкции, протекающему с разрывом макромолекулы по закону случая? Существование такой возможности означало бы, что по данным ТГА нельзя установить истинный механизм деструкции и что формальное применение любого из методов расчета может привести к определению ложных кинетических параметров.

Метод расчета кинетических параметров процесса деструкции, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая. Для постоянной скорости нагрева β уравнение (6) можно записать в следующем виде:

$$\frac{d(1 - \alpha)}{dT} = -\frac{da}{dT} = -\frac{Z}{\beta} e^{-E/RT}(1 - \alpha) \quad (7)$$

и тогда изменение остаточного относительного веса полимера с температурой согласно уравнениям (5а) и (7) будет передаваться соотношением:

$$\frac{dw}{dT} = -\frac{Z}{\beta} e^{-E/RT} L (L-1) (1-a)^{L-1} a. \quad (8)$$

Для определения E воспользуемся тем, что термогравиметрическая кривая имеет перегиб и что в точке перегиба $(d^2w/dT^2)_{T=T_{\text{пер}}} = 0$. Поэтому продифференцируем уравнение (8) по T и приравняем полученное выражение 0. Произведя соответствующие упрощения, приходим к соотношению:

$$\left(\frac{da}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}} (1-La_{\text{пер}}) = -\frac{E}{RT_{\text{пер}}^2} (1-a_{\text{пер}}) a_{\text{пер}}. \quad (9)$$

Выразим в уравнении (9) da/dT через dw/dT с помощью уравнений (7) и (8) и, произведя некоторые упрощения, получим:

$$E = -\frac{RT_{\text{пер}}^2}{w_{\text{пер}}} \left(\frac{dw}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}} \left[1 - \frac{1-a_{\text{пер}}}{a_{\text{пер}}^2} \cdot \frac{1}{L(L-1)} \right]. \quad (10)$$

Поскольку согласно уравнению (7)

$$\int_1^{1-a} \frac{d(1-a)}{1-a} = \ln(1-a) = -\frac{Z}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT, \quad (11)$$

то используя это соотношение и уравнение (7), можно преобразовать уравнение (9) следующим образом:

$$\frac{\frac{e^{-E/RT_{\text{пер}}}}{T=T_{\text{пер}}} \ln(1-a_{\text{пер}}) (1-La_{\text{пер}})}{\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT} = \frac{E}{RT_{\text{пер}}^2} a_{\text{пер}}. \quad (12)$$

При $T \gg T_0$ согласно [2, 8] $\int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT = \frac{RT^2}{E} \cdot e^{-E/RT} p(x) e^x x^2$, где

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u} du, \text{ и поэтому выражение (12) можно упростить:}$$

$$La_{\text{пер}} = 1 - a_{\text{пер}} / \ln(1-a_{\text{пер}}) p(x) e^x x^2. \quad (13)$$

Уравнение (13) было решено графически с использованием табулированных значений [2] функции $p(x) e^x x^2$ и по полученным значениям $a_{\text{пер}}$ были рассчитаны $w_{\text{пер}}$ и значения $f(a_{\text{пер}}) = \left[1 - \frac{1-a_{\text{пер}}}{a_{\text{пер}}^2} \cdot \frac{1}{L(L-1)} \right]$

в правой части уравнения (10) для различных x и L . Полученные данные представлены на рис. 1 и 2. Как видно из рис. 1, $w_{\text{пер}}$ незначительно меняется в зависимости от x при $x > 15$ и от L , что не дает возможности практически определить L по $w_{\text{пер}}$. Однако, поскольку $f(a_{\text{пер}})$ мало зависит от x и L (рис. 2), можно легко вычислить приближенное значение E , воспользовавшись средними значениями $w_{\text{пер}} \sim 0,43$ и $f(a_{\text{пер}}) \sim 0,735$.

Таким образом, используя значение $w_{\text{пер}}$ и $\left(\frac{dw}{dT} \right)_{T=T_{\text{пер}}}$, можно оценить

E , но нельзя определить ни L , ни, соответственно, зависящую от L величину Z . Ниже будет показано, что обе эти величины, вообще, невозможно определить по кинетическим кривым, так как любой кривой соответствует бесконечное множество значений L и Z . К такому выводу нас привел ана-

лиз упоминавшегося выше метода расчета Z , L и E Озава [7]. Согласно этому методу для определения Z и L термогравиметрическую кривую перестраивают в координатах $w - \ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$ и, сдвигая ее вдоль оси

$\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$, совмещают с приведенной кривой, характеризующей процесс деструкции по аналогичному механизму (с тем же n или L), при этом величина сдвига определяет значение $\ln Z / \beta$. Правомерность такого способа расчета следует из уравнений (2) и (11). Однако для точного опре-

деления L и соответственно Z необходимо, чтобы приведенные кривые для различных L достаточно отличались друг от друга. Чтобы выяснить, имеет ли это место в действительности, мы исследовали функции

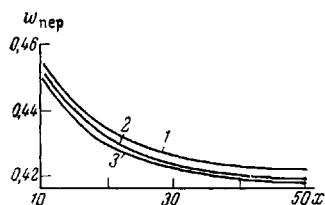


Рис. 1. Зависимость $w_{\text{пер}}$ от x :
1 — $L = 3$; 2 — $L = 4$; 3 — $L = \infty$

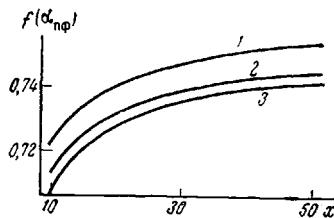


Рис. 2. Зависимость $f(a_{\text{пер}})$ от x и L :
1 — $L = 3$; 2 — $L = 5$; 3 — $L = \infty$

деления L и соответственно Z необходимо, чтобы приведенные кривые для различных L достаточно отличались друг от друга. Чтобы выяснить, имеет ли это место в действительности, мы исследовали функции

$$f(w) = \frac{dw}{d \left(\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \right)} \quad \text{т. е. значения производных в каждой точке}$$

приведенной кривой по аргументу $\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$. Совпадение $f(w)$ для

двух различных L означает совпадение приведенных кривых для этих L при совмещении их друг с другом. Для вычисления $f(w)$ мы воспользова-

лись тем, что между величинами $\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$ и $\ln[-\ln(1-a)]$ существует линейная связь [см. уравнение (11)], т. е. что

$$f(w) = \frac{dw}{d \left(\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \right)} = \frac{dw}{d \ln[-\ln(1-a)]}$$

Оказалось, что кривые зависимости $f(w) — w$ при $L > 3$ практически совпадают, а это в свою очередь означает, что, в противоположность мнению Озава, нельзя по данным ТГА (как, впрочем, и по данным изотермических испытаний) однозначно определить L и Z и что одну и ту же термогравиметрическую кривую можно описать с помощью различных L и Z . Из этого следует, что для вычисления значения E по формуле (10) можно значение L выбрать произвольно и затем, используя рис. 1 и 2, вычислить точно E для выбранного значения L методом последовательных приближений по x ;

при этом полученная величина E будет отличаться от истинной, как показывает анализ соотношения $f(\alpha_{\text{пер}}) / w_{\text{пер}}$ при различных L , не более чем на 1%. Однако совпадение $f(w)$ для различных L дает нам и другой способ расчета E :

$$f(w) = \frac{dw}{d \ln[-\ln(1-w)]} = L(L-1)\alpha \ln(1-w)(1-w)^{L-1} = \\ = \frac{dw}{d \left(\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \right)} = \left(\frac{dw}{dT} \right)_T \frac{RT^2}{E} p(x) x^2 e^x \quad (14)$$

или

$$E = \frac{RT^2}{f(w)} \cdot \left(\frac{dw}{dT} \right)_T p(x) x^2 e^x, \quad (14a)$$

откуда E можно точно определить методом последовательных приближений по x , используя постоянное для каждого значения w значение $f(w)$.

Метод приведенных кривых и оценка однозначности определения механизма процесса деструкции полимера по данным ТГА. Согласно Озава [7], каждому кинетически отличному процессу деструкции полимера в

координатах $w - \ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$ отвечает определенной формы приведенная кривая. Для каждой такой приведенной кривой можно вычислить функцию $f(w)$, определяющую значения производной в каждой точке кри-

$\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$, а эти функции могут быть использованы,вой по аргументу T , как будет показано ниже, для оценки однозначности определения механизма процесса деструкции полимера по данным ТГА. Вычисление $f(w)$ можно произвести, используя указанный выше прием, т. е. заменить аргу-

мент $\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$ на линейно связанный с ним аргумент, являющийся функцией w . Так, в случае процессов деструкции, протекающих как реакции n -ного порядка, $\ln \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT$ линейно связан с $\ln \left(- \int_1^w \frac{dw}{w^n} \right)$ (см.

уравнение (2) и

$$f(w) = \frac{dw}{d \left[\ln \left(- \int_1^w \frac{dw}{w^n} \right) \right]} = \frac{(w^{1-n} - 1) w^n}{1 - n} = \left(\frac{dw}{dT} \right)_T \frac{RT^2}{E} p(x) e^x x^2. \quad (15)$$

Для общего же случая, когда зависимость dw / dT от w представляется функцией $\varphi(w)$ любого вида, можно записать

$$f(w) = \frac{dw}{d \left[\ln \left(- \int_1^w \frac{dw}{\varphi(w)} \right) \right]} = \left(\frac{dw}{dT} \right)_T \frac{RT^2}{E} p(x) e^x x^2. \quad (16)$$

Логарифмирование уравнений (14), (15) и (16) приводит к соотношению:

$$\psi(w) = \lg[-f(w)] = \lg \left[- \left(\frac{dw}{dT} \right)_T \right] + 2 \lg T + \lg \frac{R}{E} + \lg [p(x) e^x x^2], \quad (17)$$

из которого следует, что, поскольку значение $\lg[p(x)e^x x^2]$ крайне незначительно изменяется в интервале $\Delta x \approx 5$ (см. ниже), в котором обычно происходит разложение полимеров, каждому механизму разложения в координатах $\{\lg[-(dw/dT)_T] + 2\lg T\}$ — w соответствует определенной формы приведенная кривая; при этом экспериментальные кривые, построенные в тех же координатах, сдвинуты относительно приведенных на величину $\left\{ \lg \frac{R}{E} + \lg[p(x)e^x x^2] \right\}$.

x	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$\lg[p(x)e^x x^2]$	-0,074	-0,052	-0,040	-0,033	-0,027	-0,024	-0,021	-0,019	-0,017

Соотношение (17) можно получить из уравнений (1), (2), (7), (8) и (11), исключая Z/β , но предложенный вывод является более общим. На рис. 3 представлено несколько таких приведенных кривых, которые были построены с помощью уравнений (14) и (15). Такие приведенные кривые можно использовать как для анализа экспериментальных данных (определения E и возможных механизмов деструкции), так и для выяснения возможности одновременного описания термогравиметрической кривой с помощью различных уравнений для скорости изменения остаточного относительного веса w , поскольку совпадение двух приведенных кривых при их совмещении друг с другом означает, как видно из уравнения (17), что двум различным кинетическим процессам деструкции полимера отвечает одна и та же термогравиметрическая кривая. В частности, нами было обнаружено, что приведенную кривую для процесса деструкции полимера, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая, можно совместить с приведенными кривыми реакции порядка $n = 1$ при $w \approx 0,95 - 0,7$ и $n = 1, 2$ при $w \approx 0,6 - 0,1$. Из этого следует, что теоретически термогравиметрическую кривую процесса деструкции полимера, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая, можно описать в соответствующих интервалах изменения w с помощью кинетических уравнений реакций порядка $n = 1$ и $n = 1, 2$, а практически, вероятно, всю термогравиметрическую кривую можно описать с помощью кинетических уравнений реакции порядка, близкого к 1. При этом вычисленное значение энергии активации процесса деструкции будет больше истинного приблизительно в 1,5 раза, как это следует из величины сдвига между приведенными кривыми на рис. 3 для $L > 3$ и $n = 1$ и 1,2. Необходимо также заметить, что, поскольку механизм деструкции реальных полимеров обычно несколько отличен от теоретического механизма, можно предположить, что термогравиметрические кривые деструкции полимеров, протекающей с разрывом макромолекулы по закону случая, могут быть описаны с помощью кинетических уравнений реакций порядка, отличного от единицы. Проведенный нами ряд экспериментов подтвердил высказанные выше соображения.

Экспериментальная часть

Нами было проведено исследование термодеструкции полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП) и полистирола (ПС) в вакууме при остаточном давлении $1 - 3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Термогравиметрические и изотермические

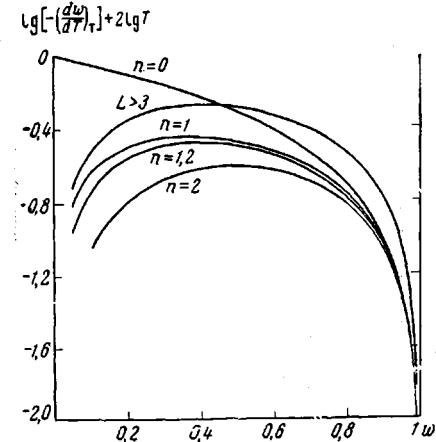


Рис. 3. Приведенные кривые для различных процессов деструкции полимеров

исследования процессов деструкции этих полимеров были выполнены на отечественной термогравиметрической установке УВДТ-01-3-500 [5]. Термогравиметрические исследования проводили при скорости нагрева 158 град/час, при изотермических испытаниях температура поддерживалась с точностью $\pm 1^\circ$. Исследуемая навеска составляла во всех случаях приблизительно 0,7—0,9 мг и находилась в платиновом тигле диаметром 5 мм и высотой 6 мм.

Полиэтилен. Известно, что термодеструкция линейного ПЭ (полиметилена) протекает с разрывом макромолекулы по закону случая [9], в то время как деструкция разветвленного ПЭ носит отличный характер вследствие преимущественного разрыва цепей по местам разветвлений или вблизи этих мест. В последнем случае кривая зависимости скорости изменения остаточного относительного веса dw/dt от w , вероятно, может быть аппроксимирована степенной функцией, так как расчет энергии активации процесса деструкции по данным ТГА с помощью методов, основанных на использовании уравнения (1), приводит к разумной величине $E \approx 70$ ккал/моль.

В настоящей работе исследовали линейный ПЭ* с мол. весом 400 000, полученный на растворимой катализитической системе $Ti(C_5H_5)_2Cl + Al(C_2H_5)_3$ в среде галоидированных углеводородов [10] и отмытый от

Таблица 1

Экспериментальные и расчетные данные по изменению w ПЭ в процессе его деструкции

T, °C	w^*				T, °C	w^*			
	A	B	V	G		A	B	V	G
413	0,996	0,998	0,998	0,997	464	0,675	0,700	0,706	0,677
423	0,987	0,995	0,996	0,988	467	0,613	0,615	0,626	0,607
431	0,975	0,990	0,989	0,973	473	0,419	0,410	0,420	0,420
439	0,952	0,982	0,973	0,947	482	0,115	0,110	0,119	0,099
448	0,905	0,953	0,933	0,897	489	0,025	0,025	0,016	0,0
457	0,819	0,860	0,843	0,800					

* А — экспериментальные данные; расчетные данные для процесса деструкции, протекающего; Б — с разрывом макромолекулы по закону случая с $E = 70,374$ ккал/моль, $Z = 2,435 \cdot 10^{16}$ сек $^{-1}$ и $L = 72$; В — как реакция первого порядка с $E = 105,114$ ккал/моль, $Z = 1,506 \cdot 10^{28}$ сек $^{-1}$; Г — как реакция порядка $n = 0,5$ с $E = 77,668$ ккал/моль и $Z = 8,74 \cdot 10^1$ сек $^{-1}$ моль

катализатора. Согласно данным ИК-спектроскопии исследуемый ПЭ имел менее 0,5 разветвлений на 1000 атомов углерода. Термогравиметрическая кривая деструкции этого ПЭ представлена на рис. 4. Энергия активации термодеструкции, рассчитанная по формуле (10), составляет 70,37 ккал/моль, а Z , в предположении, что $L = 72$ [11], $-2,435 \cdot 10^{16}$ сек $^{-1}$. Определенные значения Z и E хорошо совпадают с значениями этих величин, полученными при изотермическом исследовании полиметилена [9], но расчетная термогравиметрическая кривая в начальном участке, как это видно из табл. 1, значительно отличается от экспериментальной. Значительно лучше экспериментальная кривая описывается с помощью кинетического уравнения реакции порядка $n = 0,5$ с $E = 77,66$ ккал/моль и $Z = 8,74 \cdot 10^{19}$ сек $^{-1}$ моль n . Однако такое совпадение является только формальным, так как изотермические исследования деструкции этого полимера (рис. 5) показали, что наблюдаемая зависимость скорости изменения остаточного относительного веса (скорости выделения летучих продуктов деструкции)

* Полимер был получен из лаборатории катализа полимеризационных процессов Ин-та химической физики АН ССР.

от доли улетучившегося полимера ($1 - w$) в значительно большей степени соответствует теоретической зависимости для процесса деструкции, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая, чем теоретической зависимости процесса деструкции, протекающего как реакция порядка $n = 0,5$.

Как видно из рис. 5, на начальном этапе разложения наблюдаемая скорость выделения летучих продуктов деструкции больше теоретической, что

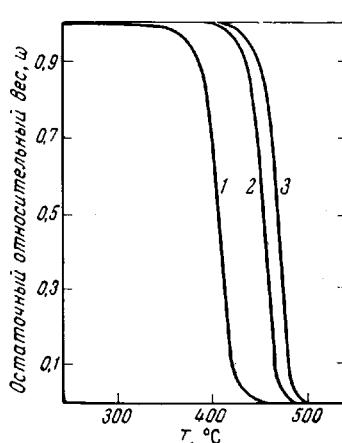


Рис. 4

Рис. 4. Термогравиметрические кривые деструкции:

1 — полистирола; 2 — полипропилена; 3 — полиэтилена

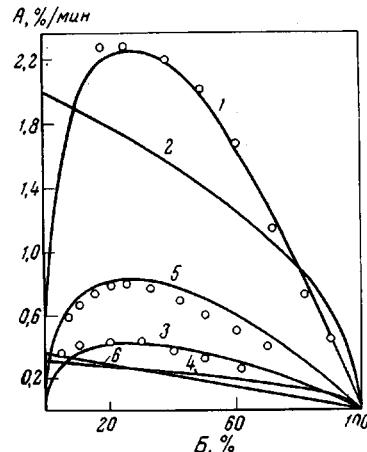


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость скорости выделения летучих продуктов деструкции (A) от доли улетучившегося полимера (B):

теоретические кривые для процесса деструкции полиэтилена, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая с $E = 70$, 374 ккал/моль , $Z = 2,435 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$; $L = 72$ при 447° (1) и 423° (3) и как реакция порядка $n = 0,5$ с $E = 77,658 \text{ ккал/моль}$, $Z = 8,74 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ моль $^{1/2}$, при 447° (2) и при 423° (4); теоретические кривые для процесса деструкции полипропилена, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая с $E = 60,78 \text{ ккал/моль}$; $Z = 1,388 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$; $L = 48$ при 419° (5) и как реакция первого порядка с $E = 92,376 \text{ ккал/моль}$; $Z = 1,042 \cdot 10^{25} \text{ сек}^{-1}$ при 419° (6) (кружками обозначены экспериментальные данные).

и обуславливает несовпадение расчетной и экспериментальных термогравиметрических кривых в этой области изменения w .

Полипропилен. Линейный ПП, так же как и линейный ПЭ, разлагается по закону случая [12], и поэтому было интересно проверить возможность применения предлагаемого метода расчета кинетических параметров для исследования процесса деструкции этого полимера. Мы исследовали термодеструкцию промышленного изотактического ПП марки Моплен АД мол. веса 420 000. Термогравиметрическая кривая деструкции ПП представлена на рис. 4. Согласно формуле (10) значение энергии активации термодеструкции этого полимера составляет $60,8 \text{ ккал/моль}$, что находится в хорошем соответствии с литературным значением этой величины, полученным при изотермическом исследовании термодеструкции ПП [13]. Исходя из того, что величина L для ПП равна 48 [13], было рассчитано значение Z , оказавшееся равным $1,39 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$.

Как видно из табл. 2, экспериментальная и расчетная термогравиметрические кривые хорошо совпадают, однако такое же хорошее совпадение в широкой области изменения w наблюдается между экспериментальной кривой и расчетной для процесса деструкции, протекающего как реакция первого порядка с $E = 92,4 \text{ ккал/моль}$ и $Z = 1,04 \cdot 10^{25} \text{ сек}^{-1}$. Однако проведенное нами изотермическое исследование термодеструкции ПП показало (рис. 5), что кривая зависимости скорости выделения летучих продуктов деструкции от доли улетучившегося полимера имеет максимум, соответст-

вующий 25% потери веса, и так же, как в случае ПЭ, близка к теоретической кривой процесса деструкции, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая.

П о л и ст и р о л. Предполагается [14], что деструкция ПС протекает по механизму промежуточного типа между механизмом деструкции с разрывом макромолекулы по закону случая и цепным механизмом деструкции со

Таблица 2

Экспериментальные и расчетные данные по изменению w ПП в процессе его деструкции

T, °C	w^*			T, °C	w^*		
	A	B	V		A	B	V
403	0,992	0,995	0,994	444	0,763	0,760	0,760
413	0,985	0,990	0,986	448	0,672	0,660	0,673
421	0,967	0,978	0,970	456	0,420	0,420	0,420
430	0,933	0,940	0,929	468	0,110	0,094	0,096
436	0,895	0,896	0,878	473	0,045	0,035	0,027
442	0,815	0,806	0,797				

* A — экспериментальные данные; расчетные данные для процесса деструкции, протекающего; B — с разрывом макромолекулы по закону случая с $E = 60,78 \text{ ккал/моль}$, $Z = 1,388 \cdot 10^{14} \text{ сек}^{-1}$ и $L = 48$; V — как реакция первого порядка с $E = 92,376 \text{ ккал/моль}$ и $Z = 1,042 \cdot 10^{25} \text{ сек}^{-1}$.

100% выходом мономера. Максимум скорости выделения летучих продуктов деструкции наблюдается при глубине разложения, превышающей 25% (обычно между 30 и 40%). И хотя вследствие сказанного применение для расчета энергии активации термодеструкции ПС формулы (10) не является строго оправданным, было интересно проверить ее и в этом случае.

Объектом исследования служил эмульсионный ПС мол. веса 230 000, термогравиметрическая кривая которого приведена на рис. 4. В предыдущей работе [5] нами было показано, что использование для расчета энергии активации термодеструкции этого полимера формул (3) и (4) приводит к неразумному значению E порядка 80 ккал/моль и что не удается подобрать n , Z и E таким образом, чтобы в большом интервале изменения

Таблица 3

Экспериментальные и расчетные данные по изменению w ПС в процессе его деструкции

T, °C	w^*			T, °C	w^*		
	A	B	V		A	B	V
362	0,988	0,994	0,991	402	0,667	0,655	0,668
373	0,967	0,980	0,973	410	0,420	0,420	0,420
385	0,914	0,930	0,917	422	0,124	0,102	0,105
392	0,852	0,860	0,849	430	0,049	0,020	0,012
398	0,753	0,750	0,751				

* A — экспериментальные данные; расчетные данные для процесса деструкции, протекающего; B — с разрывом макромолекулы по закону случая с $E = 52,12 \text{ ккал/моль}$, $Z = 4,163 \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$ и $L = 5$; V — как реакция первого порядка с $E = 78,08 \text{ ккал/моль}$ и $Z = 2,055 \cdot 10^{22} \text{ сек}^{-1}$.

в было возможно удовлетворительно описать экспериментальную термогравиметрическую кривую. Однако, если предположить, что начальные 1,5% потери веса (в области температур до 340°) обусловлены разрывом слабых связей [15], то оставшаяся часть термогравиметрической кривой удается удовлетворительно описать с помощью кинетического уравнения как реакции первого порядка с $E = 78,1 \text{ ккал/моль}$, так и процесса деструкции, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая, с

$E = 52,1$ ккал/моль (табл. 3). Последнее значение энергии активации удовлетворительно совпадает с литературным значением этой величины 54—58 ккал/моль, что говорит о возможности применения предлагаемого метода расчета для определения кинетических параметров деструкции ПС по данным ТГА.

Таким образом, зная значения $w_{\text{пер}}$, $T_{\text{пер}}$ и $(dw / dT)_{t=t_{\text{пер}}}$, соответствующие точке перегиба термогравиметрической кривой, можно с помощью уравнений (3) и (4) и уравнения (10) формально определить кинетические параметры различных процессов деструкции полимеров. Однако данных ТГА недостаточно, чтобы определить, какой формулой действительно следует пользоваться при расчете, так как теоретически и экспериментально показано, что термогравиметрическую кривую деструкции полимера, протекающей с разрывом макромолекулы по закону случая, можно также описать с помощью кинетических уравнений реакции n порядка, и поэтому для выяснения этого необходимо метод ТГА сочетать с исследованием деструкции полимеров в изотермических условиях.

Выводы

1. Предложен метод приведенных кривых для расчета кинетических параметров различных процессов деструкции полимеров.

2. Предложен новый метод расчета энергии активации процесса деструкции полимера, протекающего с разрывом макромолекулы по закону случая. Метод применен для определения энергии активации процессов деструкции линейного полиэтилена, полипропилена и полистирола.

3. Показано, что процессы деструкции, протекающие с разрывом макромолекулы по закону случая и как реакция первого порядка, неразличимы при анализе термогравиметрической кривой. Поэтому для установления истинного механизма деструкции полимеров необходимо дополнительно проводить некоторые исследования в изотермических условиях.

Институт
элементоорганических соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., **62**, 394, 1958.
2. C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., **5**, 285, 1961.
3. H. H. Horowitz, J. Metzger, Analyt. Chem., **35**, 1464, 1963.
4. A. W. Coats, J. P. Redfern, Nature, **201**, 68, 1964.
5. В. С. Папков, Г. Л. Слонимский. Высокомолек. соед., **8**, 80, 968, 1966.
6. R. Simha, L. A. Wall, J. Phys. Chem., **56**, 707, 1952.
7. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, **38**, 1881, 1965.
8. C. D. Doyle, Nature, **207**, 290, 1965.
9. L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus, R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3430, 1954.
10. Авт. свид. 146 939, 1961; Бюлл. изобретений, 1965, № 3, 134.
11. R. Simha, L. A. Wall, J. Polymer Sci., **6**, 39, 1951.
12. L. A. Wall, S. Straus, J. Polymer Sci., **44**, 313, 1960.
13. S. Straus, L. A. Wall, J. Res. Natl. Bur. Standards, **65A**, 221, 1961.
14. S. L. Madorsky, S. Straus, J. Res. Natl. Bur. Standards, **40**, 417, 1948.
15. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.

METHODS OF CALCULATION OF KINETIC PARAMETERS OF DEGRADATION OF POLYMERS ON DATA OF THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

V. S. Papkov, G. L. Slonimskii
Summary

Method of master curves for calculation of kinetic parameters of different processes of degradation of polymers and novel method of calculation of activation energy of degradation proceeding through random scission of macromolecule have been proposed. The latter has been applied for degradation of linear polyethylene, polypropylene and polystyrene. Random degradation process and the one proceeding as first order reaction are shown to be practically undistinguishable at analysis on thermogravimetric curve.