

4. D. W. McCall, D. C. Doyglass, E. W. Anderson, J. Polymer Sci., 59, 301, 1962.
 5. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Н. Г. Траянова, Докл. АН СССР, 151, 140, 1963.
 6. Л. Н. Конусов, В. В. Жарков, Ж. прикл. спектроскопии, 5, 125, 1966.

УДК 541.64:536.495

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ПОМОЩЬЮ ЭВМ

Э. Т. Геворкян, Л. В. Баркова, Г. Х. Геворкян

В работе описана программа расчета величины эффективной энергии активации E термического разложения полимеров по данным термогравиметрического анализа и проведено экспериментальное исследование погрешности определения E .

В современной литературе имеется ряд работ, посвященных различным методам расчета величины эффективной энергии активации термического разложения полимеров, которая характеризует термическую устойчивость исследуемых материалов. Было показано, что для полимерных материалов можно вывести соотношение между сроком службы электроизоляционных материалов на основе высокомолекулярных соединений, абсолютной рабочей температурой и величиной энергии активации, что позволяет на один-два порядка сократить время их испытания [1, 2].

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения полимеров часто используется информация, получаемая с помощью динамической термогравиметрии [3]. Обработка этой информации возможна несколькими способами; среди них наиболее общим, по-видимому, является способ, описанный в [4], где в отличие от других методов рассматривается влияние изменения скорости нагревания на процесс разложения.

Математическая обработка экспериментальных данных для большинства предложенных методов получения кинетических параметров из термогравиметрических кривых довольно сложна, сам процесс вычислений трудоемок и занимает много времени. Кроме того, для получения удовлетворительных результатов требуется большая точность расчетов: необходимо проводить вычисления с точностью не менее трех десятичных знаков. Все это обосновывает необходимость проведения расчетов на ЭВМ. В литературе имеется мало работ, в которых описываются программы подобных расчетов.

В настоящей статье описана программа для определения энергии активации термического разложения полимеров и затронуты некоторые методические вопросы, связанные с ее практическим применением.

В качестве примера приводится определение величины эффективной энергии активации термического разложения ПС марки А ГОСТ 9440-60 молекулярного веса 120 000. Термогравиметрические кривые были сняты на дериватографе типа Пауллик – Паулик – Эрдея в атмосфере воздуха; навеска исследуемых образцов составляла 200 мг. Для того чтобы исключить влияние скорости нагревания на величину эффективной энергии активации, запись термогравиметрических кривых осуществляли при нескольких скоростях нагревания (123,6; 308,4; 499,8; 600,0 град/час), которые были выбраны с учетом возможности построения графика зависимости логарифма скоростей нагревания от обратной температуры [4].

В основу ряда активных, развитых в настоящее время методов положено предположение, что скорость разложения описывается следующей формулой:

$$-\frac{dW}{dt} = A \exp(-E/RT) W^n, \quad (1)$$

где W – фракционный остаточный вес образца, T – абсолютная температура, R – газовая постоянная, t – время, A , E , n – предэкспоненциальный фактор, энергия активации и порядок реакции соответственно.

По четырем дериватограммам, снятым при разных скоростях нагревания, проводят сечения, соответствующие постоянной относительной убыли веса. В качестве иллюстрации на рис. 1 приведены кривые для ПС, снятые при различных скоростях нагревания в воздушной среде. По этим данным для каждого i -го сечения строят график в аррениусовых координатах и находят энергию активации E_i , исходя из следующего простого соотношения (его получение из уравнения (1) дано в [4]):

$$b_i = -04567E_i/R, \quad (2)$$

где b_i – тангенс угла наклона для прямой, полученной в результате i -го сечения. Определенные таким образом величины E усредняются, что дает величину эффективной энергии активации E исследуемого процесса.

Зависимость логарифма скоростей нагревания от обратной температуры для определенной убыли веса (сечения, соответствующие 10, 20% и т. д. убыли веса) изображается в данном случае рядом прямых параллельных линий. Следовательно, величина эффективной энергии активации термического разложения ПС практически не зависит от степени разложения. В том случае, если на величину эффективной энергии активации влияет степень разложения, прямые располагаются не параллельно [4]. Влияние степени разложения на эффективную энергию активации определяется механизмом процесса разложения [5].

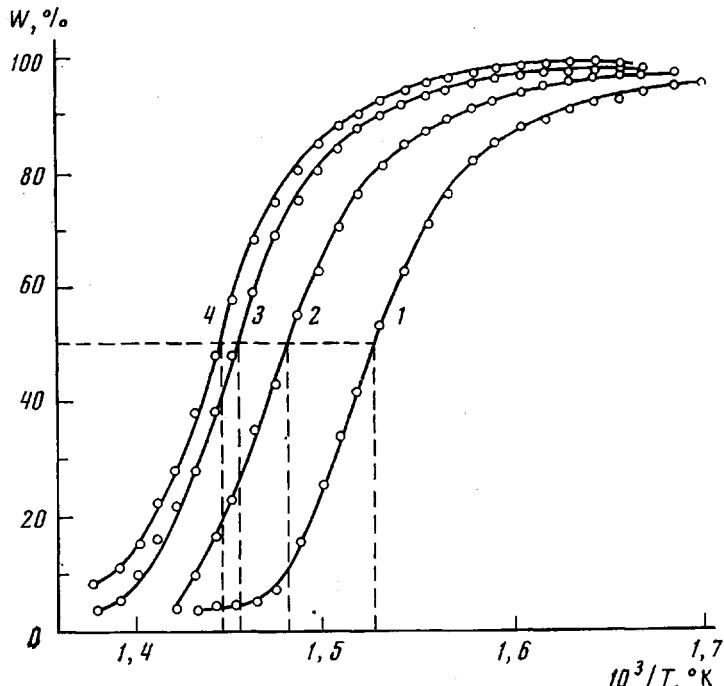


Рис. 1. Термогравиметрические кривые разложения ПС при скорости нагревания 123,6 (1), 308,4 (2), 499,8 (3) и 600,0 (4) град/час

Программа обработки данных была составлена на алгоритмическом языке «Автокод Инженер» для ЭВМ «Минск-22». Основой программы является интерполяционный метод получения сечений и обработка промежуточных результатов с помощью регрессионного анализа.

Алгоритм программы состоит из следующих операций.

1. В ЭВМ вводится исходная информация: массивы значений весов и температур, определенные по термогравиметрическим кривым, и заданное число сечений.

2. Производится пересчет убыли веса на 100% и вычисление остатка. Вычисляется обратная абсолютная температура.

3. Методом линейной интерполяции производятся сечения – определяются значения обратных температур, соответствующие заданным значениям доли оставшегося вещества.

4. Формирование корреляционных массивов.

5. Вычисление коэффициентов регрессии для каждого сечения, эффективной величины E и ее ошибки – среднеквадратичного отклонения $S(E)$.

Длительность расчетов по этой программе значительно сократилась и составляла около 2–3 мин. машинного времени.

Обработка кривых (рис. 1) на ЭВМ дала значение эффективной энергии активации E для ПС 32,9 ккал/моль и $S(E)=4,1$ ккал/моль.

Полученное значение E достаточно близко к литературным данным: в работе [6] $E \approx 30$ ккал/моль.

С помощью описанной программы были решены некоторые методические вопросы, связанные, в частности, с точностью представления исходной информации и выбором числа сечений.

При практическом проведении расчетов энергии активации важное значение имеет выбор числа точек N на каждой дериватограмме, или ширина интервала квантования ΔT непрерывной кривой. Очевидно, что $N\Delta T = T_{\max} - T_{\min}$, где T_{\max} и T_{\min} – верхняя и нижняя границы температурного интервала, в котором снята кривая.

С повышением точности представления исходной информации, т. е. с ростом N и соответственно с уменьшением ΔT , погрешность определения E должна убывать. Имея зависимость $S(E) = f(\Delta T)$, можно для любой величины ΔT оценить ошибку определения энергии активации в зависимости от числа снимаемых точек на кривой. Кроме того, такая зависимость позволяет выбрать оптимальное число точек, что имеет важное значение при разработке автоматической системы связи между дериватографом на ЭВМ.

Экспериментальное определение этой зависимости было проведено на одних и тех же дериватограммах при значениях ΔT , равных 5, 10, 15, 20, 25, 30°, снятых также для ПС.

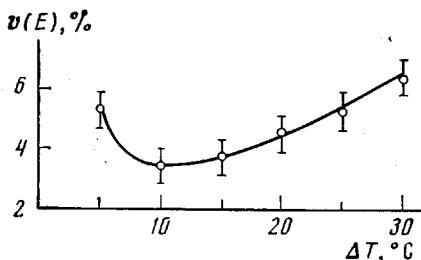


Рис. 2. Зависимость относительной погрешности эффективной энергии активации разложения ПС от ширины интервала квантования ΔT

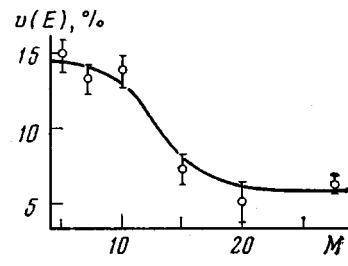


Рис. 3. Зависимость относительной погрешности эффективной энергии активации разложения ПС от числа сечений M

На печать выводили все промежуточные результаты вычисления энергии активации для разных сечений, по этим массивам определяли величину относительной среднеквадратичной ошибки $v(E)$ в процентах и ее трехсигмовый доверительный интервал. Результаты, приведенные на рис. 2, показывают, что действительно с уменьшением интервала квантования наблюдается уменьшение погрешности определения энергии активации. Однако при $\Delta T=5^{\circ}$ отмечается рост погрешности. Этот факт может быть, по-видимому, объяснен тем, что при возрастании числа снимаемых точек начинает сказываться субъективная ошибка в определении координат, возникающая при ручном способе кодирования данных. Можно считать, что дальнейшее уменьшение ΔT при таком способе кодирования нецелесообразно. Сокращение ошибки в определении E возможно лишь при введении автоматического ввода графической информации в ЭВМ.

Точность определения значения E зависит также от числа сечений, т. е. от объема промежуточной информации. Можно предполагать, что с увеличением числа сечений погрешность уменьшается. Этот вопрос решался нами также экспериментально, для чего проводили расчеты по одним и тем же термогравиметрическим кривым при разных значениях числа сечений $M=5, 7, 10, 15, 19, 30$. Как видно из рис. 3, при $M=15-20$ относительная погрешность резко уменьшается и в дальнейшем мало изменяется. Поэтому нами принято, что $M \approx 20$ является оптимальным для данной программы.

Аналогичные расчеты были проведены для полиметилметакрилата и оксалата кальция и получены практически те же пределы точности в зависимости от числа снимаемых точек на кривой и от числа сечений.

Поступила в редакцию
14 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. D. Doyle, J. Appl. Polymer Sci., 6, 639, 1962.
2. Т. Накадзима, Дэнки сикэнсё ихо, 31, 144, 1967.
3. Л. Райх, Д. Леви. В сб. Новое в методах исследования полимеров, «Мир», 1968, стр. 375.
4. T. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1881, 1965.
5. J. A. Schneider, Makromolek. Chem., 125, 201, 1969.
6. Ю. А. Глаголева, Г. П. Фраткина, Высокомолек. соед., A12, 1994, 1970.