

УДК 541(64+127):536.4

РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ
ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ*A. Л. Липскис, A. B. Квиклис, A. M. Липскене,
A. H. Мачюolis*

Статья посвящена совершенствованию методов расчета кинетических параметров термической деструкции полимеров по данным динамической термогравиметрии. Показано, что в кинетическом уравнении скорости деструкции возможно использование непосредственно массы образца при сохранении димENSIONальной справедливости уравнения. Предложена методика расчета сразу всех трех кинетических параметров деструкции по одной термограмме методом наименьших квадратов. Разработана процедура, позволяющая по одной термограмме рассчитывать кинетические параметры частично перекрывающихся процессов в случае «многоступенчатого» хода термогравиметрической кривой. Приложение предлагаемой методики иллюстрируется на примерах расчета «одно-» и «двухступенчатого» процессов термической деструкции ПТФЭ и разветвленного ПЭ соответственно.

При изучении термической деструкции полимеров методом динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) обычно предполагается, что кинетика процесса наиболее точно описывается известным уравнением

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = k\omega^n, \quad (1)$$

где

$$k = Z e^{-E/RT} \quad (2)$$

является константой скорости реакции, а

$$\omega = (W - W_k) / (W_0 - W_k) \quad (3)$$

— аналогом концентрации реагирующего вещества.

К настоящему времени существует много методов расчета кинетических параметров: энергии активации E , порядка реакции n и фактора частоты Z . Для успешного применения любого из известных методов требуется точное определение значения ω , т. е. необходимо одновременно знать начальную W_0 , текущую W и конечную W_k массу той части образца, которая разлагается по механизму рассматриваемой реакции. При анализе одноступенчатого процесса значение ω определяется довольно точно, однако в случае многоступенчатого процесса определение массовых долей образца, разлагающихся в каждой из ступеней, становится практически невозможным. В таких случаях при использовании известных методов приходится обращаться к трудоемкому способу проб и ошибок, что в конечном итоге, дает весьма приблизительные результаты.

Нетрудно заметить, что неудобство уравнения (1), вызванное присутствием аналога концентрации, может быть устранено, если вместо ω ввести W . Однако следует предостеречь от их механической замены, представленной авторами обзорной статьи [1], поскольку уравнение (1) становится димENSIONально несправедливым [2].

Эlimинирование ω из уравнения (1) осуществляется подстановкой в него выражений (2) и (3), причем кинетическое уравнение остается ди-

менсионально корректным

$$-\frac{dW}{d\tau} = Z(W_0 - W_k)^{(1-n)} e^{-E/RT} (W - W_k)^n \quad (4)$$

Поскольку уравнение (4) описывает только одноступенчатый процесс, произведение $Z(W_0 - W_k)^{(1-n)}$ является постоянной, и мы вправе ввести понятие кажущегося фактора частоты B

$$B = Z(W_0 - W_k)^{(1-n)} \quad (5)$$

Полученное модифицированное кинетическое уравнение

$$\frac{dW}{d\tau} = Be^{E/RT} (W - W_k)^n \quad (6)$$

лишено недостатков уравнения (1). Уравнение (6) имеет и то преимущество, что при известных параметрах E , n и B по интегральным его формам $n \neq 1$

$$(W - W_k)^{(1-n)} = (W_0 - W_k)^{(1-n)} - \frac{(1-n)EB}{\beta R} p(x) \quad (7)$$

и $n=1$

$$\ln(W - W_k) = \ln(W_0 - W_k) - \frac{EB}{\beta R} p(x) \quad (8)$$

можно строить расчетные кривые в массовых координатах и сравнивать их непосредственно с экспериментальными кривыми. В уравнениях (7) и (8) $p(x)$ — функция температуры

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_{\infty}^x \frac{e^{-x}}{x} dx, \quad (9)$$

где $x = E / RT$.

Нетрудно заметить, что замена ω в уравнении (1) на W в уравнении (6) не влияет на значение определяемых E и n , только вместо фактора частоты Z рассчитывается кажущийся фактор частоты B . Последние два параметра связаны выражением (5).

В случае многостадийного характера термодеструкции полимера скорость брутто-процесса, если предположить независимость отдельных стадий, можно представить суммой скоростей отдельных процессов

$$-\frac{dW}{d\tau} = \sum_{i=1}^m \left(-\frac{dW_i}{d\tau} \right) = \sum_{i=1}^m B_i e^{-E_i/RT} W_i^{n_i} \quad (10)$$

В большинстве случаев на многостадийных экспериментальных кривых можно найти участок, относящийся только к последней реакции, т. е. такой, для которого справедливо выражение

$$-\frac{dW}{d\tau} = B_m e^{-E_m/RT} (W - W_k)^{n_m} \quad (11)$$

Это позволяет рассчитывать кинетику каждой из стадий разложения, если придерживаться следующей процедуры.

1. По выражению (11) определяются кинетические параметры последней реакции, т. е. B_m , E_m , n_m .

2. По уравнениям (7) или (8) определяется доля образца, разлагающаяся на данной стадии W_{0m} .

3. Строятся расчетные кривые $W_m = f_m(T)$ и $-dW_m/d\tau = f'_m(T)$, которые вычитаются из экспериментальных кривых $W = F_s(T)$ и $-dW/d\tau = F'_s(T)$.

4. На полученных остатках определяется участок, относящийся только к предпоследней реакции. Для него справедливо выражение

$$-\left(\frac{dW}{d\tau} - \frac{dW_m}{d\tau}\right) = B_{(m-1)} e^{-E_{(m-1)/RT}} (W - W_m + W_k)^{n(m-1)} \quad (12)$$

Из выражения (12) определяются кинетические параметры предпоследней реакции и т. д. Повторяя вышеуказанную процедуру, можно рассчитать

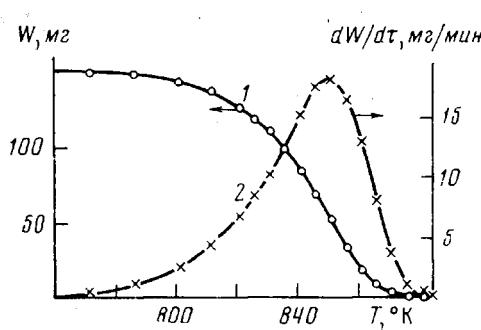


Рис. 1

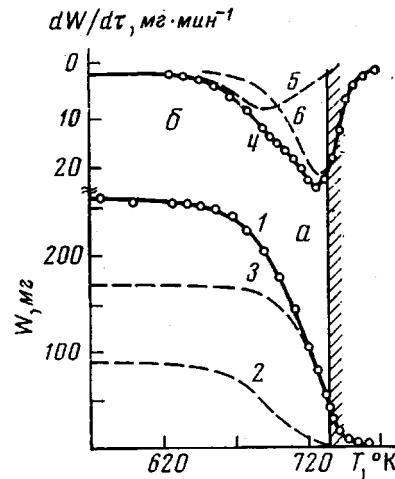


Рис. 2

Рис. 1. Экспериментальные кривые убыли массы образца (1), скорости процесса (2) и расчетные точки для термодеструкции ПТФЭ в токе азота в условиях динамического нагрева ($\beta=5,027 \text{ град/мин}$)

Рис. 2. Термограмма ДТГА термической деструкции разветвленного ПЭ, полученная в токе азота при $\beta=5,321 \text{ град/мин}$

a — убыль массы, *b* — скорость процесса; 1, 4 — экспериментальные кривые, 2, 5 и 3, 6 — расчетные кривые первого и второго процессов соответственно

параметры всех ступеней разложения. Точность проведенного расчета проверяется сравнением сумм расчетных кривых $\sum_{i=1}^m W_i + W_k = F_p(T)$ и $\sum_{i=1}^m (-dW_i/d\tau) = F_p'(T)$ непосредственно с экспериментальными кривыми.

Затруднением в предлагаемой методике может показаться необходимость определения всех трех параметров одновременно. Однако если учесть, что логарифмическая форма уравнения (6)

$$\ln(-dW/d\tau) = \ln B - (E/RT) + n \ln(W - W_k) \quad (13)$$

представляет собой линейное уравнение типа

$$z = ax + by + c, \quad (14)$$

для одновременного определения B , E и n можно использовать метод наименьших квадратов. Этот метод становится полностью применим, если экспериментальные данные являются надежными. Высокий технический уровень аппаратурного оформления современных экспериментов ДТГА позволяет получать достаточно надежные данные как по изменению массы образца, так и по изменению скорости процесса при соблюдении постоян-

ства скорости нагревания образца. В частности, следовало бы пользоваться процедурой дифференцирования, предложенной в работе [3].

Применение метода наименьших квадратов для расчета кинетических параметров является перспективным, поскольку ни один из известных методов [1–4] не позволяет определять сразу всех трех параметров. Ниже приводятся два примера приложения предлагаемой методики, в частности, для одноступенчатого (ПТФЭ) и двухступенчатого (ПЭ разветвленный) процессов термодеструкции полимеров.

Политетрафторэтилен. Исследование термодеструкции ПТФЭ и ПЭ проводили в среде азота на дериватографе фирмы «МОМ».

В качестве образца использовали отечественный фторлон-4 марки Б (ГОСТ 10007–62). Для проведения ДТГА 151 мг размельченного в порошок полимера размещали на шести платиновых тарелочках. Эксперимент проводили в токе азота при скорости нагревания $\beta=5,027 \text{ град/мин}$. Перестроенная на температурную ось ТГ-кривая приведена на рис. 1. Кривая ДТГ дериватографа не является масштабной, поэтому использовать ее для расчетов нельзя. Для определения скорости процесса разложения мы применили следующую процедуру.

На экспериментальной диаграмме с шагом 1 мин. были сняты цифровые значения ТГ-кривой. Поскольку цена деления весовой шкалы составляет 2 мг, кривая считывалась с определенной ошибкой. Поэтому полученные значения ТГ-кривой сглаживались ортогональными многочленами наилучшего среднеквадратического приближения для равностоящих узлов [5]. Сглаженные значения $\bar{W}=F_a(T)$ использовали для численного дифференцирования по соответствующим формулам работы [5]. Полученная таким образом кривая $-d\bar{W}/dT=F_a'(T)$ приведена на рис. 1. Характер этой кривой аналогичен экспериментальной ДТГ-кривой и указывает на одностадийный процесс термодеструкции ПТФЭ.

Расчет кинетических параметров проводили методом наименьших квадратов по схеме, приведенной в работе [6]. Схема для уравнения (14) предусматривает следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} [x^2]a + [xy]b + [x]c = [xz] \\ [xy]a + [y^2]b + [y]c = [yz] \\ [x]a + [y]b + m \cdot c = [z], \end{cases} \quad (15)$$

здесь символ $[]$ заменяет знак суммы,

$$x=(1/T) \cdot 10^3; \quad y=\ln W; \quad z=\ln(-dW/dT); \quad a=E/R; \quad b=n; \quad c=\ln B \quad (16)$$

(m – количество использованных для расчета точек).

В конкретном случае изучения термодеструкции ПТФЭ была получена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} 21,596611a + 28,925061b + 17,9852c = 12,565212 \\ 28,925061a + 46,383984b + 23,8097c = 17,661179 \\ 17,9852a + 23,8097b + 15c = 10,6790 \end{cases} \quad (17)$$

Решение системы (17) дало следующие значения констант: $a=-17,344$, $b=0,844$, $c=20,1690$. Используя подстановки (16), рассчитали значения кинетических параметров: $E=79,379 \text{ ккал/моль}$, $n=0,844$, $B=1,476 \cdot 10^{20} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{мг}^{0,156}$, а по выражению (5) определили фактор частоты $Z=-6,743 \cdot 10^{19} \text{ мин}^{-1}$.

Следует сделать замечание, что при расчетах по методу наименьших квадратов надо пользоваться большим количеством запасных знаков. Наша практика показала, что в членах второй степени системы (17) оптимально оставлять шесть десятичных знаков. Таким же количеством запасных знаков следует пользоваться в процессе расчета вплоть до получения значений констант. Для получения надежных результатов при построении расчетных кривых $W_i=f_i(T)$ значения E , n , B не следует округлять больше, чем до трех десятичных знаков.

Для проверки надежности полученных параметров деструкции ПТФЭ использовали уравнение (7), которое приняло вид

$$W^{0,156} = W_0^{0,156} - \frac{0,156 \cdot 79,379 \cdot 1,476 \cdot 10^{20}}{5,027 \cdot 1,987} p(x), \quad (18)$$

где $p(x) = e^{-x} / x(x+2)$, $x = 39,944 \cdot (10^3 / T)$.

Как видно из рис. 1, расчетные точки $W=F_p(T)$ хорошо ложатся на экспериментальную кривую. Расхождение расчетной кривой $W=F_p(T)$ и экспериментальной ТГ-кривой колеблется в пределах от $-1,7$ до $1,7$ мг, что составляет всего $\pm 1,1\%$ начальной навески образца.

Полиэтилен. В качестве образца использовали пленку ПЭ высокого давления (МРТУ 6-05-889-65, марка П-2010-В) толщиной 30 мкм. Эксперимент проводили в токе азота при $\beta=5,321$ град/мин. Экспериментальная ТГ-кривая, перестроенная на температурную ось, приведена на рис. 2 (кривая 1). Кривая скорости процесса (кривая 4) получена способом, аналогичным вышеуказанному. Характер кривой $-dW/dt=F_p'(T)$ указывает на наличие двухстадийного процесса. Следует отметить, что кривые термодеструкции ПЭ, приведенные в качестве примера применения методики расчета Фрименом и Кэролом [1], имеют аналогичный характер, но авторы, не имея, видимо, возможности разделения отдельных стадий, разложение этого полимера рассматривали как одностадийный процесс. Это само по себе снижает надежность полученных ими результатов.

Первичный анализ экспериментальных кривых показал, что заптрихованная часть диаграммы относится только ко второй стадии разложения. Поэтому кинетические параметры второго процесса рассчитывали по методу наименьших квадратов с использованием только указанных участков (согласно уравнению (11)). Были получены следующие значения параметров: $E_2=62,410$ ккал/моль, $n_2=0,865$, $B_2=2,877 \cdot 10^{18}$ мин $^{-1} \cdot$ мг $^{-0,135}$. В дальнейшем, подставляя в уравнение (7) значения W , использованные для расчета по методу наименьших квадратов, определили долю образца, разложившуюся по механизму второй стадии. Было получено $W_{02}=169$ мг. Далее по уравнению (7) была построена вся расчетная ДТГ-кривая второй стадии, т. е. $W_2=f_{p_2}(T)$, а также по уравнению (6) – кривая $-dW_2/dt=f_{p_2}'(T)$ (рис. 2, кривые 3, 6 соответственно). Рассчитав разности $W-W_2=W_1=f_1(T)$ и $-[(dW/dt)-(dW_2/dt)]=-dW_1/dt=f_1'(T)$, остатки экспериментальных кривых использовали для расчета параметров первой реакции. Были получены следующие значения: $E_1=-51,118$ ккал/моль, $n_1=1,452$, $B_1=4,465 \cdot 10^{14}$ мин $^{-1} \cdot$ мг $^{-0,452}$. Аналогично второй стадии, определили долю образца, разложившуюся по механизму первой стадии ($W_{01}=90$ мг). Если учесть, что при температуре до 300° выделяется ~ 2 мг летучих, не являющихся продуктами рассматриваемых нами процессов термодеструкции, то сумма долей образца, способных разложиться по отдельным стадиям, т. е. $W_{01}+W_{02}=259,0$ мг, полностью согласуется с начальным весом образца $W_0=261$ мг. Используя значения W_{01} , E_1 , B_1 , n_1 , по формулам (7) и (6) были построены расчетные кривые $W_1=f_{p_1}(T)$ и $-dW_1/dt=f_{p_1}'(T)$, которые приведены на рис. 2 (кривые 2, 5 соответственно).

Отдельные точки на кривых 1, 4 на рис. 2 представляют расчетные значения суммарного процесса $W=W_1+W_2=F_p(T)$ и $-dW/dt=-[(dW_1/dt)+(dW_2/dt)]=F_p'(T)$ и приведены для оценки рассчитанных параметров. Расхождение между экспериментальными и расчетными данными колеблется от $-2,4$ до $5,9$ мг (от $-0,92$ до $2,26\%$ начальной массы образца) при цене деления шкалы исходной термограммы 5 мг.

Таким образом, термодеструкцию полиэтилена высокого давления следует рассматривать как сумму двух процессов, характеризуемых следующими кинетическими параметрами: $E_1=51,1$ ккал/моль, $n_1=1,45$, $Z_1=-3,362 \cdot 10^{15}$ мин $^{-1}$ (разлагается 34,75% образца); $E_2=62,4$ ккал/моль, $n_2=0,865$, $Z_2=1,442 \cdot 10^{18}$ мин $^{-1}$ (разлагается 65,25% образца).

На основе вышеизложенного можно сделать вывод, что предлагаемая методика расчета кинетических параметров одно- и многоступенчатых процессов термодеструкции полимеров, комплексно использующая логарифмическую и интегральную формы модифицированного кинетического уравнения и привлекающая для расчета сразу всех параметров метод наименьших квадратов, является перспективной. В приведенных выше примерах обработка экспериментальной дериватограммы и все расчеты были проведены вручную. Если привлечь для этой работы аппаратуру, использованную в работе [3], а расчеты проводить по программе на ЭВМ, то можно не только значительно сократить объем работы экспериментатора, но и повысить надежность результатов расчета.

Институт физико-технических проблем
энергетики АН ЛитССР
Каunasский политехнический институт
им. А. Снечкуса

Поступила в редакцию
3 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. *Leo Reich, David Levi, Macromolec. Rev., 1, 174, 1967.*
2. *J. R. MacCallum, J. Tanner, Europ. Polymer J., 6, 1033, 1970.*
3. *T. Szekely, F. Till, Gy. Borrossay, Kinetics and Mechanism of Polyreaction, v. 5, Budapest, 1969, p. 403.*
4. *В. С. Папков, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., 8, 80, 1966.*
5. *Г. Корн, Т. Корн, Справочник по математике, «Наука», 1973, стр. 686.*
6. *Ю. В. Кемниц, Определение параметров эмпирических формул методом наименьших квадратов, «Недра», 1964.*