

modulating angles and directions of magnetic rotation of the plane of laser irradiation polarization up to optical compensator. The features of interaction of the electromagnetic irradiation of various types of polarization with PMMA under linear change of the value of intensity of magnetic field impulses of opposite directions were also considered.

УДК 541 (64+127):536.4

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЯ ПОЛИМЕРОВ: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ

Ключников В. Н., Сахарова Л. Н., Блюменфельд А. Б., Аршава Б. М.

Машинные эксперименты на синтетических и экспериментальных кривых ТГА показали, что некоторые преобразования данных динамического ТГА приводят к снижению коэффициентов парной корреляции между кинетическими параметрами уравнения Аррениуса и тем самым повышают эффективность работы нелинейного метода наименьших квадратов. Оценено влияние величины интервала между точками выбранного участка и длины кривой ТГА на качество оценок кинетических параметров. Обсуждены вопросы устойчивости решения к погрешностям эксперимента.

Относительная простота и быстрота проведения ТГА в динамических условиях нагревания, возможность получения кинетической информации даже из одной кривой стимулировали разработку большого разнообразия методов расчета кинетических параметров деструкции [1–3].

В основу большинства методов обработки экспериментальных данных динамического ТГА положена математическая модель, базирующаяся на зависимости Аррениуса

$$-\frac{dM}{dt} = A_0 \exp[-E_a/R(T_0 + \alpha t)] M^n, \quad (1)$$

где A_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T_0 – начальная температура потери веса; α – скорость нагревания; t – время; n – порядок реакции.

С использованием уравнения (1) нами составлена программа для определения эффективных значений A_0 , E_a и n одностадийного процесса деструкции вещества по одной или нескольким кривым динамического ТГА. Численное интегрирование проводили по алгоритму Рунге – Кутта – Мерсона пятого порядка. Параметры A_0 , E_a и n подбирали итерационным путем с использованием нелинейного метода наименьших квадратов. Программа составлена на языке Фортран.

С помощью составленной программы рассчитаны коэффициенты парной корреляции между $\ln A_0$ и E_a , E_a и n , $\ln A_0$ и n . Установлено, что параметры в уравнении (1) сильно коррелируют между собой, так как коэффициенты парной корреляции $>0,999$. Это приводит к компенсационному эффекту – возможности описания кривой ТГА существенно различными наборами параметров E_a , $\ln A_0$ и n . Из рис. 1 видно, что при точности измерения веса образца 5% модельные кривые ТГА с кинетическими параметрами, различающимися в $\sim 1,5$ раза, достаточно хорошо совпадают. Кроме того, сильная корреляция параметров резко снижает эффективность итерационной процедуры, т. е. увеличивает количество итераций и соответственно время счета.

Развязка параметров в уравнении (1) возможна, например, путем следующего преобразования

$$\frac{1}{\theta} = \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*},$$

где T^* – температура, при которой $M = (M_0 - M_k)/3$; M_0 и M_k – начальный и конечный вес образца. При полном разложении вещества $M_k = 0$.

Безразмерный вес μ выражается как $\mu = M/M^*$, где $M^* = 2(M_0 - M_k)/3$. Вводится также параметр

$$B = \ln A_0 - E_a/RT^* + \ln M^*.$$

Тогда уравнение (1) в преобразованных переменных принимает вид

$$-\frac{d\mu}{dt} = \exp(B - E_a/R\theta + n \ln \mu) \quad (2)$$

С использованием уравнения (2) с преобразованными переменными процесс итерации протекает достаточно быстро, так как коэффициенты парной корреляции

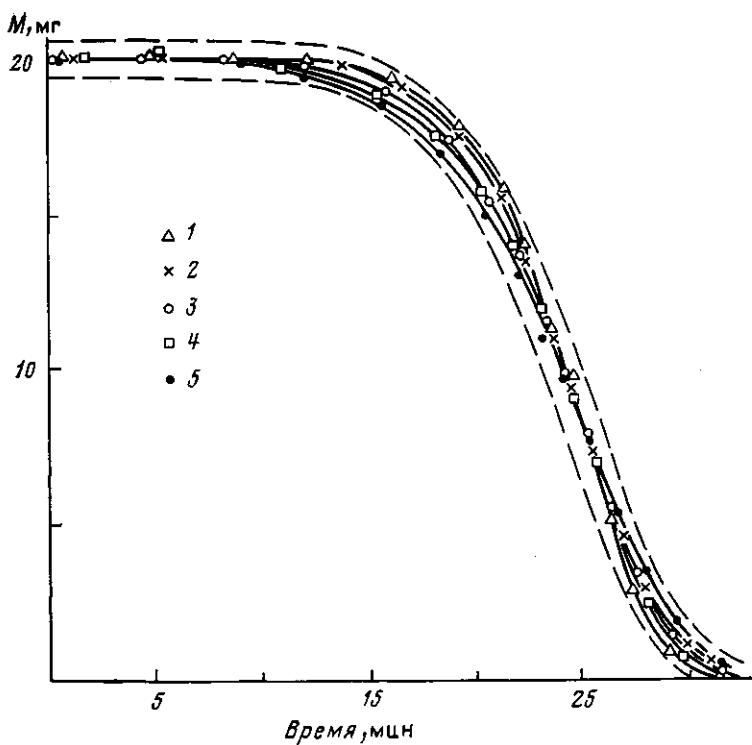


Рис. 1

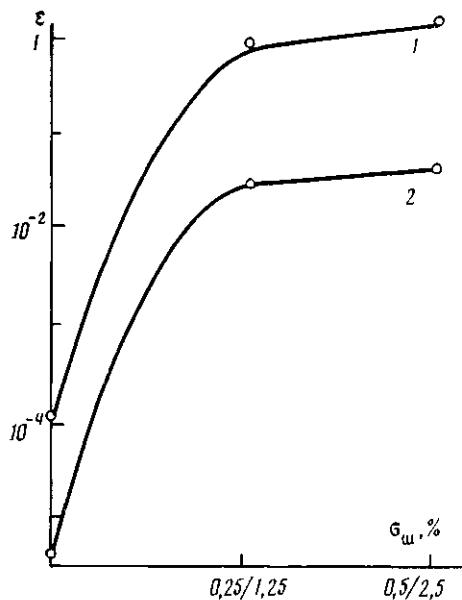


Рис. 2

Рис. 1. Кривые динамического ТГА, рассчитанные по уравнению (1) при $M_0=20$ мг, $T_0=497$ К, $\alpha=4,488$ град/мин и $n=1$, $\ln A_0=43,5$, $E_a=226$ кДж/моль (1); $n=1,349$, $\ln A_0=43,2$, $E_a=226$ кДж/моль (2); $n=1$, $\ln A_0=35$, $E_a=184$ кДж/моль (3); $n=0,656$, $\ln A_0=28,5$, $E_a=151$ кДж/моль (4); $n=1$, $\ln A_0=28,5$, $E_a=152$ кДж/моль (5). Область, ограниченная штриховой линией – разброс точек кривой ТГА с абсолютной среднеквадратичной амплитудой шумов $\sigma_m=5\%$

Рис. 2. Зависимость абсолютной погрешности ε определения E_a (1) и n (2) от σ_m

между параметрами E_a , n и B , как правило, не превышают 0,98 и уверенно сходятся в одну точку, являющуюся глобальным минимумом также и в пространстве переменных E_a , n и A_0 . Количество итераций равно 3–5, а время счета 5–7 мин.

С использованием усовершенствованной программы проведен машинный эксперимент, позволивший решить методические вопросы, связанные с выбором температурной области превращения и необходимого количества точек на кривой ТГА, с влиянием точности измерения веса образца на величины оценок кинетических параметров. Эксперимент проведен на синтетической кривой ТГА, полученной по уравнению (1) при $E_a=184$ кДж/моль, $n=1$, $\ln A_0=35$, $T=497$ К, $\alpha=4,488$ град/мин. Кривая ТГА построена по 35 точкам, соответствующим изменению потери в весе от 0 до 99,5%.

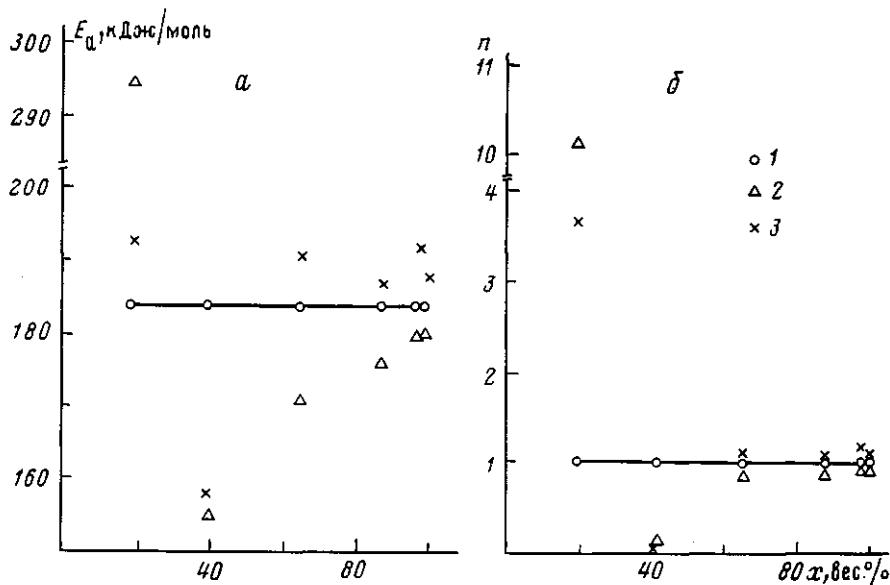


Рис. 3. Зависимость E_a (а) и n (б), рассчитанных по уравнению (2), от степени превращения x на участке модельной кривой ТГА при разбросе точек кривой ТГА с $\sigma_{ш}=0$ (1), 0,25/1,25 (2) и 0,5/2,5% (3)

Расчеты показали, что синтетическая кривая ТГА содержала явно избыточное количество точек. При уменьшении количества точек до 8–9 значения кинетических параметров практически не изменялись. Однако при наличии случайных шумов избыточное количество точек полезно для эффективной фильтрации случайных отклонений.

Влияние различных случайных погрешностей измерений на качество определения кинетических параметров имитировано путем наложения на идеальную модельную кривую ТГА гауссовых шумов с абсолютными среднеквадратичными амплитудами 0,5/2,5 и 0,25/1,25% (значения в числителе относятся к пологим, в знаменателе – к крутым участкам кривой ТГА).

Влияние шумов на величины параметров E_a , n и погрешностей их определения представлено на рис. 2 и 3. Из рис. 2 следует, что для определения E_a и n с точностью не менее 10% точки кривой ТГА необходимо измерять с погрешностью $<1\%$.

При обработке результатов реальных экспериментов иногда возникает необходимость определять кинетические параметры по какой-либо части кривой ТГА. Для выяснения влияния длины отрезка кривой ТГА и температурной области превращения на кривой ТГА на качество определения кинетических параметров проведены машинные эксперименты двух типов. Во-первых, использована часть кривой ТГА путем отсечения различной длины участков с высокой степенью превращения (20–100%). Из рис. 3 видно, что в отсутствие шумов оценки параметров E_a и n остаются устойчивыми вплоть до 20%-ной конверсии. При наличии шумов надежность оценок E_a и n резко падает с уменьшением используемой длины кривой ТГА ниже степени превращения 70%. Аналогичный результат получен при испытаниях образца ПОМ.

Во-вторых, использованы различные участки кривой ТГА. На кривой ТГА выделено четыре участка с равным количеством точек (12) на каждом участке. Репрезентативность участков оценивали по устойчивости оценок параметров, определяемых на каждом отдельном участке независимо. Как видно из таблицы, наибольшей репрезентативностью обладают начальный и конечный участки кривой ТГА, включающие соответственно стадию медленной конверсии, переход от медленной к быстрой (участок 1) и от быстрой стадии к медленной (участок 4). Наличие шумов и в этом случае резко снижает возможности надежного определения параметров по неполной кривой ТГА; абсолютные погрешности определения E_a и n возрастают в 10^3 – 10^4 раза.

Эффективность работы составленной программы расчета кинетических параметров деструкции проверена для кривых динамического ТГА в инертной атмосфере образцов ПОМ. При использовании для расчета всей кривой ТГА (скорость повышения температуры 1,9 град/мин) значения $E_a=151$ кДж/моль и $n=0,84$. Расчет данных ТГА при скорости повышения температуры 9,2 град/мин дал близкие значения E_a и n , равные соответственно 143 кДж/моль и 1,2. Полученные значения E_a и n отвечают литературным данным [4]. Во всех случаях конечный участок экспериментальной кривой ТГА со степенью превращения $>90\%$ не совпадает с расчетной, т. е. не описывается уравнением Аррениуса с кинетическими параметрами основного процесса разложения ПОМ. Это, по-видимому, связано с изменением механизма протекающих в полимере термохимических процессов.

**Кинетические параметры и абсолютные погрешности их определения,
рассчитанные по различным участкам синтетической кривой ТГА**

Участок, №	Интервал степени превращения на участке кривой ТГА, вес. %	Нулевое приближение кинетических параметров		Рассчитанные значения кинетических параметров	
		E_a , кДж/моль	n	E_a , кДж/моль	n
1	0–26	188,4	1,1	$184,0 \pm 1,33 \cdot 10^{-2}$	$0,999 \pm 7,39 \cdot 10^{-4}$
		247,0	1,16	$184,0 \pm 1,31 \cdot 10^{-2}$	$0,99 \pm 7,32 \cdot 10^{-4}$
		152,0	1,44	$184,0 \pm 1,31 \cdot 10^{-2}$	$0,999 \pm 7,32 \cdot 10^{-4}$
2	14–65	188,4	1,1	$185,5 \pm 117,7$	$1,20 \pm 1,48$
		186,3	0,76	$204,7 \pm 50,7$	$1,27 \pm 0,59$
		103,8	0,85	$196,8 \pm 107,2$	$1,09 \pm 1,27$
3	50–95	188,4	1,1	$189,7 \pm 144,0$	$1,15 \pm 0,69$
		186,3	0,76	$218,6 \pm 1,0$	$1,13 \pm 3,90 \cdot 10^{-3}$
		215,6	0,61	$201,0 \pm 355,9$	$0,79 \pm 0,71$
4	84–99,5	188,4	1,1	$183,8 \pm 1,05 \cdot 10^{-1}$	$0,999 \pm 1,93 \cdot 10^{-4}$
		247,0	1,16	$183,8 \pm 1,05 \cdot 10^{-1}$	$0,999 \pm 1,93 \cdot 10^{-4}$
		152,0	1,44	$183,8 \pm 1,05 \cdot 10^{-1}$	$0,999 \pm 1,93 \cdot 10^{-4}$

Таким образом, уравнение Аррениуса с некоторыми преобразованиями данных ТГА, позволяющими ослабить корреляции между E_a , n и B , можно использовать для получения надежных значений кинетических параметров при наличии достаточно представительной базы экспериментальных данных. Целесообразно снижать случайные погрешности измерений степени превращения образца, что возможно при полной автоматизации ТГА-эксперимента и его обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райх Л., Леви Д. // Новое в методах исследования полимеров/Под ред. Роговина З. А., Зубова В. П. М., 1968. С. 148.
2. Hishizaki H. // J. Appl. Polymer Sci. 1980. V. 25. P. 2869.
3. Dickens B. // Degradat. and Stab. Polymer. 1983. V. 1. P. 554.
4. Ениколопян Н. С., Вольфсон С. А. // Химия и технология полиформальдегида. М., 1968. С. 101.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
25.VIII.1988

THERMOGRAVIMETRY OF POLYMERS: DETERMINATION OF KINETIC PARAMETERS

Klyuchnikov V. N., Sakharova L. N., Blyumenfel'd A. B.,
Arshava B. M.

Summary

Computer experiments on model and experimental TGA curves show that some transformations of the dynamic TGA data (mass and temperature) result in decrease of the coefficients of paired correlation between kinetic parameters of the Arrhenius equation and thus enhance the efficiency of the work of the nonlinear least squares method. Influence of the value of the distance between points of the chosen part and of the TGA curve length on the quality of kinetic parameters evaluation has been estimated. The stability of the solution towards experimental errors is discussed.