

石油发酵尼龙 1313 热降解性能的研究

王志敏 王玉东 赵清香 刘民英 申小清 张 勇

赵天增

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

(河南省化学研究所, 郑州 450002)

摘要 利用热重分析和差示热重分析法研究了石油发酵尼龙 1313 在 N_2 气流中以不同速率升温时的热降解过程及其动力学,发现尼龙 1313 的热降解过程为一步反应;随着升温速率的增大,降解温度线性升高,降解率则变化不大;分别用 Coats-Redfern 方法、Ozawa 方法和 Friedman 方法进行了反应动力学处理,确定尼龙 1313 的表观降解反应级数为 1.0,反应活化能为 277.8 kJ/mol 左右。

关键词 石油发酵尼龙 1313 热降解过程 热降解动力学 活化能

热稳定性是高分子材料加工和应用过程中最为重要的性能之一,它是高分子科学中的一个重要研究课题,涉及到耐热高分子的发展,烧蚀与不耐热高分子的热稳定性等诸多领域^[1]。聚合物热降解和动力学的研究,对于了解降解机理及其影响因素,进而研究稳定方法,为高分子的加工和应用提供理论依据等均有着重要意义。热重分析(TG)正是研究聚合物热降解和动力学的有力工具,通过 TG-差示热重分析(DTG)曲线还可以推测聚合物的热降解机理^[2]。

石油发酵尼龙(PA)1313 是以石油副产品轻蜡中的十三碳正构烷烃经发酵得十三碳二元酸,再经腈化、胺化得十三碳二元胺,两者中和成盐后聚合而成的长碳链尼龙新品种。石油发酵 PA1313 是石油发酵法制备长碳链尼龙系列中碳链最长的品种,具有许多短碳链尼龙所不具有的优异性能,如较低的密度及介电常数,较弱的亲水性等^[3]。

笔者在参考其它聚合物热降解表征的基础上,利用 TG-DTG 法研究了在 N_2 气条件下,以不同速率加热时 PA1313 的热降解过程及降解机理,并通过几种不同的数学处理方法,分析了不同加热速率对其热降解过程及热稳定性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

石油发酵 PA1313: 相对粘度 η 为 1.91,熔点为 170℃,郑州大学工程塑料研究室。

1.2 仪器

热分析仪: TG-209 型,德国 Netzsch 公司。

1.3 样品测试

取 5~8 mg 样品,在 N_2 环境下,以 5~30℃/min 的升温速率由室温加热到 600℃,得到 TG-DTG 曲线。

1.4 数据处理

在变温条件下利用 TG-DTG 曲线进行热降解过程的动力学参数的计算,求解热降解过程的活化能以及反应级数的处理方法很多,笔者主要用 Coats-Redfern 方法对数据进行处理,用 Friedman 方法和 Ozawa 方法分别计算了表观反应级数和降解活化能,并对处理结果进行了比较。

(1) Coats-Redfern 方法^[4]

由反应动力学方程 $d\alpha/dt = k(1-\alpha)^n$ 和 Arrhenius 方程,通过处理可得到如下方程:

$$\lg \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{t^2(1-n)} = \lg \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.303RT} \quad (\text{当 } n \neq 1 \text{ 时}) \quad (1)$$

$$\lg \frac{-\ln(1 - \alpha)}{t^2} = \lg \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{2.303RT} \quad (\text{当 } n = 1 \text{ 时}) \quad (2)$$

式中: α ——失重率;

n ——反应级数;

t ——时间, s;

A ——频率因子;

R ——气体常数;

β ——升温速率,℃/min;

E ——反应活化能, kJ/mol;

T ——绝对温度, K。

(2) Friedman 方法^[5]

$$\ln(A) = \ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - n\ln(1 - \alpha) + \frac{E}{RT} \quad (3)$$

以 $\ln(d\alpha/dt)$ 对 $1/T$ 作图得一直线,斜率为 $-E/R$,由此可计算出 E 值。同样以 $\ln(1 - \alpha)$ 对 $1/T$

作图, 斜率为 E/nR , 由此即可得出 n 值。

(3) Ozawa 方法^[4]

Ozawa 方法是一个相对简单的计算活化能的方法, 这个方法假设 A 、 $(1 - \alpha)^n$ 和 E 与温度无关, 同时 A 和 E 与失重率 α 无关, 从而可以得到如下的对数形式:

$$\lg F(\alpha) = \lg(AE/R) - \lg \beta + \lg P(E/RT) \quad (4)$$

再应用 Doyle 假设

$$\lg P(E/RT) \approx -2.315 - 0.4567E/RT \quad (5)$$

于是可以将对数形式改写为:

$$\lg F(\alpha) = \lg(AE/R) - \lg \beta - 2.315 - 0.4567E/RT \quad (6)$$

在不同的失重率下, 以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图, 从得到的直线的斜率可以求得活化能 E , 直线的截距可以求得 A 。

2 结果与讨论

2.1 热降解过程及降解机理

图 1、图 2 分别为 PA1313 在 N_2 气流中不同升温速率时热降解的 TG 和 DTG 曲线。此时是在热作用下的降解过程, 主要影响因素为升温速率。

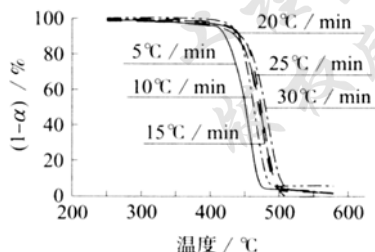


图 1 不同升温速率石油发酵 PA1313 的 TG 曲线

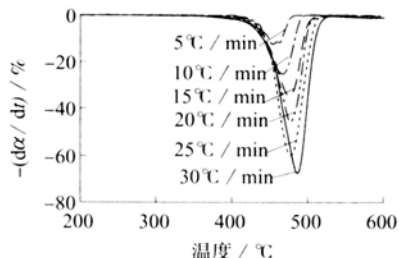


图 2 不同升温速率石油发酵 PA1313 的 DTG 曲线

由图 1、图 2 可以看出, PA1313 的热降解 TG 曲线在 250 ~ 600°C 范围内基本上为一平滑曲线, 并且随着升温速率的提高, TG - DTG 曲线均向高温方向移动, 说明在 N_2 气流中, PA1313 的热降解过程为一步反应, 这与缩聚反应产物的热降解均为无规断链的机理相吻合^[6]。

参照 PA66 的热降解机理^[7], 可以大致说明 PA1313 的热降解机理: 降解开始时, 先有酰胺基

团间的交联脱水和 C—N 键的断裂, 交联反应产生的少量水又可以使酰胺键水解, 随着反应的进行, 在 T_p 附近 C—C 键大量断裂, 降解逐渐趋于完全。PA1313 是长碳链 PA, 其降解机理与短碳链 PA 有较大差别, 生成环状物的可能性很小, 其降解主要是 C—C 键和 C—N 键的断裂。

2.2 升温速率对降解温度的影响

图 3 是升温速率对 PA1313 降解温度的影响。

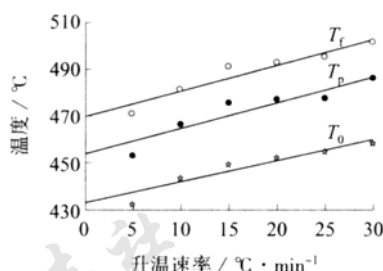


图 3 不同升温速率对 PA1313 降解温度的影响

由图 3 可见, 随升温速率升高, 热降解温度均呈上升趋势。用双切线法外推 PA1313 失重起始温度 T_0 、终止温度 T_i 和最大失重速率时, 失重率峰值温度 T_p 与升温速率 β 的关系式为:

$$T_0 = 433 + 1.13 \beta \quad (7)$$

$$T_p = 454 + 1.38 \beta \quad (8)$$

$$T_i = 470 + 1.29 \beta \quad (9)$$

随 β 升高, 热降解温度均呈上升趋势。 T_i 与 T_0 之差表征了 DTG 峰的宽度。式 (9) - (7) 得:

$$T_i - T_0 = 37 + 0.16 \beta \quad (10)$$

由上式可见, 升温速率由 5°C/min 增加到 30°C/min, DTG 峰的宽度略有增加 (约 4°C), T_p 与 T_0 之间的距离:

$$T_p - T_0 = 21 + 0.25 \beta \quad (11)$$

也随升温速率增大有一定的增加。由于降解温度受到升温速率的影响, 因此其特征降解温度可用外推到升温速率为 0°C/min 时的平衡降解温度 T_i^0 表示, 即式 (7) ~ (9) 方程右边的常数项, 由此 PA1313 在 N_2 气中的平衡降解温度为 $T_0^0 = 433^\circ\text{C}$ 、 $T_p^0 = 454^\circ\text{C}$ 、 $T_i^0 = 470^\circ\text{C}$ 。

2.3 升温速率对热降解率的影响

图 4 为升温速率对 PA1313 热降解率的影响。

由图 4 可见, T_p 对应的热降解率 α 曲线上除了升温速率为 10°C/min 时的值较低外 (44.9%), 其余均在 60% 左右, 平均值为 58.7%, T_i 对应的 α 均在 90% 左右, 说明升温速率对 α 略有影响, 但影响不大, 其终点失重率 α 基本不受 β 的影响。

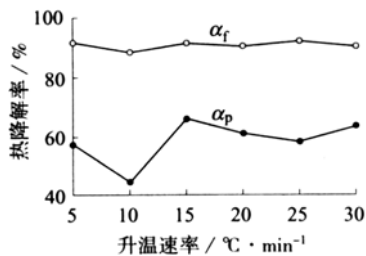


图4 升温速率对石油发酵 PA1313 热降解率的影响

2.4 热降解反应动力学

图5 为 Coats-Redfern 方法处理数据得到的石油发酵 PA1313 热降解曲线,升温速率为 15℃/min、反应级数为 1。

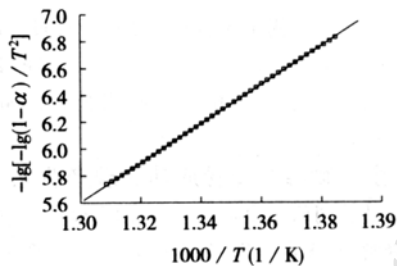


图5 Coats - Redfern 方法处理得到的石油发酵 PA1313 热降解曲线

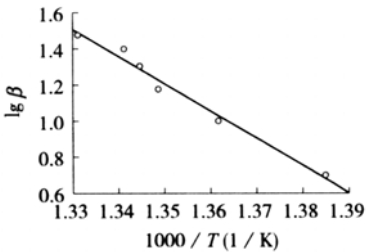


图6 在 α 为 45% 时用 Ozawa 方法处理的石油发酵 PA1313 的热降解曲线

表1 为石油发酵 PA1313 热降解动力学参数。表1 中除 5℃/min 和 10℃/min 时降解活化能和反应级数与平均值有较大偏差外,其它均接近平均值,由此可以确定 PA1313 热降解反应级数为 1.0,热降解活化能为 277.8 kJ/mol。

表 1 石油发酵尼龙 1313 热降解动力学参数

项目	升温速率/℃·min ⁻¹						
	5	10	15	20	25	30	平均
反应级数	0.7	1.49	1.0	0.84	1.20	0.96	1.03
活化能/kJ·mol ⁻¹	233.2	386.2	277.4	239.4	322.6	258.8	286.3
频率因子	1.21 ×10 ¹⁴	9.68 ×10 ²⁴	1.63 ×10 ¹⁶	5.46 ×10 ¹⁴	8.82 ×10 ¹⁹	5.01 ×10 ¹⁴	1.61 ×10 ²⁴
线性因子	0.999	0.999	1.000	0.999	0.999	0.999	0.999

3 结论

- (1) 在氮气气氛下,以不同速率升温时,尼龙 1313 的热降解过程为一步反应。
- (2) 随着升温速率的提高,热降解温度线性升高,而总降解率基本没有变化。
- (3) 采用外推法,确定尼龙 1313 热降解平衡温度 $T_0 = 433\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_p = 454\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_f = 470\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- (4) 通过不同的方法进行动力学处理,确定尼龙 1313 在氮气条件下的热降解反应为一级反应,降解活化能为 277.8 kJ/mol。

参考文献

1 Sina Beier W. 聚合物降解原理及应用. 陈用烈, 张培尧, 宋中健

译. 北京: 化学工业出版社, 1988. 18

2 李余增. 热分析. 北京: 清华大学出版社, 1987. 52

3 Wang L H, Balta Calleja F J, Kanamoto T, et al. The characterization and properties of nylon 1313. Polymer, 1993, 34(22) :4688

4 Cooney J D, Day M, Wills D M. Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate): A kinetic analysis of thermogravimetric data. Journal of Applied Polymer Science, 1983, 28: 2887

5 Wang X S, Li X G, Yan D Y. Thermal decomposition kinetics of thermotropic poly(oxybenzoate-co-trimethylene terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, 2000, 78: 2025

6 Huo W L. 聚合物的稳定化. 吕世光译. 北京: 中国轻工业出版社, 1986. 182

7 栗原福次. 塑料的老化. 吴三硕译. 北京: 国防工业出版社, 1977. 253

STUDY ON THE PROPERTY OF THERMAL DEGRADATION OF PETROLEUM FERMENTATIVE NYLON 1313

Wang Zhimin, Wang Yudong, Zhao Qingxiang, Liu Mingying, Shen Xiaoqing, Zhang Yong
(College of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

Zhao Tianzeng

(Chemistry Institute, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT TG-DTG is used in investigating the degradation process and kinetics of nylon 1313 in N_2 with different heating rates(β). It is found that the thermal degradation of nylon1313 is one-step reaction. The degradation temperature rise linearly with the increasing of β whereas the degradation degree is not distinct. The treatment of thermal degradation kinetics has been conducted by Coats - Redfern, Ozawa and Friedman methods respectively. The apparent reaction order is 1.0. And the activation energy is about 277.8 kJ/mol.

KEYWORDS petroleum fermentative nylon1313, process of thermal degradation, kinetics of thermal degradation, activation energy

塑料格栅填料的应用

用 PVC、PP 等制成的塑料格栅填料具有比表面积大,表面光滑,具有通气量大、压降小、抗堵性强等突出优点,价格低廉,可以低成本对旧的填料塔改造,是木格栅填料替代品。塑料格栅是以塑料型材加工而成,不造成环境污染,用该产品替代木格栅填料后,可节约大量木材,对环境保护、生态平衡具有积极的意义,专家建议在氮肥行业内推广使用。

塑料格栅是由塑料板、棒、管,经过加工后根据塔径、入孔的大小进行组装而成,设计、制造更简单,并提高了塔的利用空间。它是以塑料板片作为主要传质构件,塑料板片垂直于塔截面,与气流和液流方向平行,上下两层呈 45° 旋转,塔内气流和液流通过旋流流动接触。传热效果好,吸收效率高。

采用塑料格栅填料对旧塔改造可以选用较高的空塔速度,是一般填料的 1.5 ~3 倍。大大提高了生产能力,对新塔的设计可以降低塔的直径和高度。在正常操作条件下,通量比板式塔高 80%。

塑料格栅填料由杭州华纳塔器分离工程有限公司研究开发。浙江巨化股份公司合成氨厂将其 3 号脱硫塔全部改用聚丙烯格栅填料,改造后系统阻力大大降低,脱硫效率由 94% 提高到 97%,不堵塔,合成氨年生产能力从 12.5 万 t 提高到 17 万 t,每年节约成本近 15 万元。

国内小型氮肥厂有 600 家,中型氮肥厂有 35 家,其它焦化厂、城市煤气和工业煤气厂近 100 多家。初步统计需要改造的脱硫塔约 1000 座,如果全部改造不仅可以解决硫膏堵塞造成的“堵塔”现象,保证正常生产,而且可以提高效率,减小阻力,降低能耗。如果全部改造后节能降耗每年约 2.5 亿元,节约木材约 5 万 m^3 ,对环境保护和生态平衡具有重大的意义。

(孙瑞华)

我国泡沫塑料生产态势良好

今年我国泡沫塑料生产态势良好,预计今年全年产量有望达到 80 万 t。这延续了去年以来泡沫塑料产量的强劲增长态势,去年我国全年泡沫塑料产量(规模以上企业)达到 66.84 万 t,创历史新高,同比增长 23.9%,是各类塑料制品中增长较快的一类,产量约占塑料制品总产量的 5.3%。

泡沫塑料是塑料制品中的重要类别,品种繁多,在工业、农业、建筑业和日常生活中具有广泛的用途,随着石油化工

和塑料制品业的迅速发展,我国泡沫塑料的产量增长较快。目前我国有泡沫塑料生产企业近 300 家,大多数为小型企业。2002 年产量在 5 千 t 以上的企业有 11 家;超过 10 万 t 的企业仅有 2 家。无锡市兴达泡塑新材料有限公司 2002 年泡沫塑料产量达到 18.58 万 t,约占全国总产量的 27.8%,居全国首位;其次是宁波新桥化工有限公司,2002 年产量 10.06 万 t,约占全国总产量的 15.1%。

(崔月琪)

全生物降解母粒成功实现产业化

上海林达公司研发出降解母粒,加入聚乙烯中制成的塑料薄膜可降解,且无毒副作用,不污染环境,实现了清洁化生产。这项科技转化为产业化的成果已获得国家环保总局的通过。据悉,使用该降解母粒后可节约 20% 的原料,一些薄膜生产企业不会增加成本,但市场销路却大增,上海的家乐福、农工商、华联等大型连锁超市已用上了加入降解母粒的塑料袋。江浙闽等地也有 30 多家薄膜厂使用了林达公司的降解母粒,前景看好,经济、社会、环保效益十分显著。

(顾定槐)

首套“塑料加工数据库”将面世

由北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所历时三年组织开发的“塑料加工数据库”系统已开发成功。该数据库是国内第一个集塑料原料、助剂、制品、加工机械、模具及检测仪器等上下游一体化的塑料工业大型数字化信息系统,共收录 20 多万条商业资讯和技术数据。该系统共设有塑料材料、塑料助剂、塑料机械、塑料制品、检测设备、生产厂家、专家库、协会学会和成果库九大模块,具有智能化查询、数据编辑处理、专家查询和产品展示等功能。

(李闻芝)

台湾推出新型多层软管制管机

台湾致铭公司最近新开发的高周波热风式多层软管制管机采用高周波方式熔接,可生产 LDPE 加铝膜多层软管及 LDPE 加尼龙膜多层软管。以往两台机器才能生产的,如今只要一台机器即可完成。每分钟产量达 120 支,效率提高一倍以上。多层软管兼具塑料软管的质感及铝质软管的阻隔性,且可作精美的表面印刷。此外,产品气味不外溢,可长久保存,现广泛应用于牙膏、药品、日常用品、化妆品及食品的包装。该机采用电气及气压控制,成品无污染,噪音低,同时可把输送带同多层软管牙颈成型接合机连接起来,成连线作业。

(张秀娟)