

热重法测定聚合物热降解反应动力学参数进展^{*}

刘元俊^{1,2} 贺传兰³ 邓建国³ 冀克俭² 张银生² 孙思修¹

(1. 山东大学化学化工学院, 济南 250100; 2. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031;

3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 绵阳 621900)

摘要 概述热重法测定聚合物热降解反应动力学参数的方法, 主要分为定温法、非定温法和高解析法三类, 而每一类中又包括几种方法。通过对各种方法的分析, 指出了它们的优缺点, 对正确选择研究方法具有一定的指导意义。

关键词 热重 热降解 反应动力学 聚合物

硬质聚氨酯泡沫塑料是一种性能优良的结构材料, 被广泛应用于国民经济各个领域^[1], 但该材料的抗老化性能仍然是大家所关注的问题。为了研究硬质聚氨酯泡沫塑料的老化机理, 测定不同老化状态下该材料的活化能 E 、指前因子 A 和反应级数 n ^[2] 等热降解反应动力学参数是非常必要的, 其中最重要的参数是活化能。目前测定反应动力学参数的方法主要有热重法(TG)、差示扫描量热法(DSC)和差热分析法(DTA)3种。热重法中又分为定温法、非定温法和高解析法3类。笔者仅就热重法测定聚合物热降解反应动力学参数进行综述。

鉴于文献中所用符号各异, 为便于叙述, 现将文中所用符号及其含义约定如下(没有异议的不再列出):

E ——活化能, kJ/mol;

A ——指前因子或频率因子, s^{-1} ;

α ——转化率, 即样品在时间 t 时已经反应的分率;

$f(\alpha)$ ——转化率函数的微分形式;

$g(\alpha)$ ——转化率函数的积分形式;

β ——加热速率, K/min;

$p(x)$ ——温度积分;

T_p ——反应速率最大时的温度, K;

α_p ——反应速率最大时的转化率。

1 定温法

定温法也称等温法, 它是在不同的温度下考察样品质量随恒温时间的变化。该方法利用阿累尼乌斯方程, $k =$

$A \exp \frac{-E}{RT}$ 导出 $\ln k = \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$ 公式。用 $\ln k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 从直线的斜率和截距可以求得活化能 E 和指前因子 A 。

定温法适用于转化率 $\alpha \leq 0.05$ 的场合。定温法的突出特点是在每一温度下反应速率常数定义明确, 用不同温度下的反应速率常数可以求出活化能 E 。但是在不同的温度下反应的本质及最终反应产物都可能不同, 导致计算出来的反应动力学参数意义模糊, 并且在定温法中必须将样品预加热到实验温度, 在此期间样品就有可能发生分解^[3]。

2 非定温法

非定温法也称非等温法或动态法, 它是研究线性升温条件下样品质量随温度的变化。非定温法分为单加热速率法

和多加热速率法。

2.1 单加热速率法

单加热速率法是只对一个加热速率下测得的一条 TG 曲线上的数据点进行动力学分析。根据转化率函数表达方式的的不同而又分为微分法和积分法两类。

2.1.1 微分法

(1) Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法^[4]

该方法利用公式 $\ln \frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)} = \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{A}{\beta}$,

用 $\ln [(d\alpha/dT) / f(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图, 从直线的斜率和截距求出活化能 E 和指前因子 A 。

(2) Chang 法^[5]

该方法利用公式 $\ln \frac{d\alpha/dt}{f(\alpha)} = \frac{-E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A$,

用 $\ln [d\alpha/dt / f(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图, 从直线的斜率和截距求出活化能 E 和指前因子 A 。

(3) Freeman-Carroll 法(也称差减微分法)^[6]

设 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$,

得到 $\frac{\Delta \ln (d\alpha/dt)}{\Delta \ln (1 - \alpha)} = \frac{-E}{R} \cdot \frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln (1 - \alpha)} + n$ 。

用 $\frac{\Delta \ln (d\alpha/dt)}{\Delta \ln (1 - \alpha)}$ 对 $\frac{\Delta (1/T)}{\Delta \ln (1 - \alpha)}$ 作图, 从直线的斜率和截距求出活化能 E 和反应级数 n 。

2.1.2 积分法

(1) Krevelen-Heerden-Huntjens 法^[7]

该方法利用公式 $\lg(\alpha) =$

$\frac{E}{RT_p} + 1 \ln T + \ln \frac{A}{\beta} \frac{E}{RT_p} + 1 - \frac{0.368}{T_p} \frac{E}{RT_p}$,

用 $\lg(\alpha)$ 对 $\ln T$ 作图, 从直线的斜率和截距求出活化能 E 和指前因子 A 。

(2) Coats-Redfern 法^[8,9]

该方法利用公式 $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} - \frac{E}{RT} \right)$ 用

* 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金项目(10176027)

收稿日期: 2005-03-20

$\ln[g(\alpha)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图,从直线的斜率和截距求出活化能 E 和指前因子 A 。(3) Horowitz-Metzger 法^[10]

该方法利用公式 $\ln(g(\alpha)) = \frac{E}{RT_s^2} \theta + \ln \frac{ART_s^2}{\beta E} - \frac{E}{RT_s}$, 用 $\ln(g(\alpha))$ 对 θ 作图,从直线的斜率和截距求出活化能 E 和指前因子 A 。

采用单加热速率法求得反应动力学参数时,必须将不同的 $f(\alpha)$ 或 $g(\alpha)$ 依次代入公式中,看它们的线性关系如何,选择线性关系好的直线计算活化能,这将较多地增加数据处理的工作量,并且单加热速率法只用一条 TG 曲线进行计算,结果的可靠性差。相对而言,在单加热速率法中,Free-man-Carroll 法和 Coats-Redfern 法应用得较广泛一些。

2.2 多加热速率法

多加热速率法是指用不同加热速率下所测得的多条 TG 曲线进行反应动力学分析,根据转化率函数表达方式的的不同而分为微分法和积分法两类。

2.2.1 微分法

(1) Friedman 法^[11]

该方法利用公式 $\ln \beta \frac{d\alpha}{dT} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A f(\alpha)$, 在恒定转化率 α 的情况下,用 $\ln(\beta d\alpha/dT)$ 对 $1/T$ 作图,从直线的斜率求出活化能 E 。若不同转化率下的活化能相同,则应得到一组平行线。

(2) Kissinger 法^[12]

Kissinger 方程为 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E}$,

用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图可以得到一条直线,从直线斜率和截距求出活化能 E 及指前因子 A 。这时的活化能代表整个反应阶段的平均活化能。

2.2.2 积分法

积分法即 Ozawa-Flynn-Wall 法^[13~15] 也称 Flynn-Wall-Ozawa (FWO 法)、Ozawa-Flynn 法、Flynn-Wall 法、Ozawa 法、Flynn 法,一般称 Ozawa 法的多。该方法利用方程:

$\lg \beta = -\frac{0.4567E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \lg \frac{AE}{R} - \lg g(\alpha) - 2.315$ 处理数据时分为两种方式。其一是在固定转化率条件下,用 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线,从直线的斜率求活化能。若不同转化率下的活化能相同,则应得到一组平行线;其二是用 T_p 代替上式中的 T ,因为不同加热速率下峰值温度处的转化率不相同,因此用 $\lg \beta$ 对 $1/T_p$ 作图只能得到一条直线,从直线的斜率求出活化能。这时得到的活化能代表整个反应阶段的平均活化能。

美国材料与试验协会标准 ASTM E 698 - 01^[16] 用 Dussalt 法^[17] (即 Ozawa 法中的处理方法 II) 或者 Kissinger 法计算活化能。

多加热速率法避开了转化率函数的选择而直接求出活化能,因此不仅结果比较可靠,而且该方法还提供了活化能与转化率的关系。

非定温法适用于存在不同的降解过程及降解程度高的反应动力学参数的计算,它能在更宽的温度范围内获得反应动力学信息,并且不存在样品预加热问题^[3]。与单加热速率法相比,多加热速率法所得结果往往更可靠一些。目前 Friedman 法、Kissinger 法和 Ozawa 法已得到了广泛的应用。

3 高解析法^[18]

设 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$,

则 $\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} + \ln \frac{AR}{E} n(1 - \alpha_p)^{n-1}$ 。尽管高解析法的原理与非定温法不同,但所用公式与 Kissinger 方程相同。用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图,由直线的斜率求出活化能 E 。

高解析法的特点是,当没有发生反应时加热速率比较快,而当发生反应时加热速率会变得很低。这样使得高解析法具有很高的分辨率和较短的实验时间。因此自 20 世纪 90 年代初高解析法诞生以来,已经得到了广泛的应用。

3 结语

以上综述了热重法测定聚合物热降解反应动力学参数的方法,简单评价了各自的优缺点。目前用热重法测定聚合物热降解反应动力学参数的实验方案选择次序依次为:①高解析法;②同时采用 Friedman 法、Kissinger 法和 Ozawa 法;③同时采用 Freeman-Carroll 法和 Coats-Redfern 法。

参考文献

- 方禹声,等.聚氨酯泡沫塑料.第2版.北京:化学工业出版社,1994.
- 胡荣祖,等.热分析动力学.北京:科学出版社,2001.
- Lu M G, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 1514
- Achar B N, et al. Proc Int Clay Conf, Jerusalem, 1966(1): 67
- Chang W L. J Appl Polym Sci, 1994, 53: 1759
- Freeman E S, et al. J Phys Chem, 1958, 62: 394
- Van Krevelen D W, et al. Fuel, 1951, 30: 253
- Coats A W, et al. Nature, 1964, 201: 65
- Coats A W, et al. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1965(3): 917
- Horowitz H H, et al. Anal Chem, 1963, 35(10): 1464
- Friedman H L. J Polym Sci C, 1964(6): 183
- Kissinger H E. Anal Chem, 1957, 29(11): 1702
- Ozawa T. Bull Chem Soc Jpn, 1965, 38(11): 1881
- Flynn J H, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Lett, 1966, 4(3): 323
- Ozawa T. J Therm Anal, 1970(2): 301
- ASTM E 698 - 01 Standard test method for arrhenius kinetic constants for thermally unstable materials.
- Dussalt A A. Thermochim Acta, 1974(8): 57
- Salin I M, et al. J Appl Polym Sci, 1993, 47: 847

ADVANCE OF MEASURING REACTION KINETICS PARAMETERS BY TG METHOD

Liu Yuanjun^{1,2}, He Chuanlan³, Deng Jianguo³, Ji Kejian², Zhang Yinsheng², Sun Sixiu¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China; 2. CNGC Institute 53, Jinan 250031, China;

3. Institute of Chemical Materials, Chinese Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

ABSTRACT The methods of measuring reaction kinetics parameters by thermogravimetry(TG) method are summarized. These methods include isothermal method, non-isothermal method and high-resolution method mainly, whereas each method includes several methods. The advantages and disadvantages of each method are pointed out by comparison of them and the right direction for choosing reasonable method is instructed.

KEYWORDS thermogravimetry, thermal degradation, reaction kinetics, polymer

新型高吸水性聚合物实现产业化

近日,由胜利油田长安控股集团有限公司与武汉海格尔科技有限公司等联合承担的国家“十五”重大科技专项“新型高吸水性聚合物产品的研制及产业化开发”获得成功,取得了多项专利,形成了 2 万 t/a 的产业化生产能力。

高吸水性聚合物是一种高分子功能材料,它可以吸收比自身重几百倍甚至上千倍的水,而且在压力下仍能保持大部分水。我国北方因干旱导致区域植被破坏、沙漠化日益严重,而西部大开发需要进行生态环境恢复、种草种树等,这一切都对多功能、低成本的高吸水性聚合物有较大的需求,开发新型高吸水保水、耐盐碱、低成本的功能材料迫在眉睫。长安控股公司与中科院兰州化学物理研究所等单位合作,在现有产品的基础上,以降低高吸水性聚合物成本、改善其耐盐碱性能为突破口,进行了适合中西部土壤特点的新型高吸水性聚合物的研制开发,现已研制出丙烯酸/无机矿物保水剂、丙烯酸/无机矿物保水剂、聚丙烯酸/凹凸棒/腐植酸保水剂等多种新型高吸水性聚合物。

有关专家认为,该工艺技术成熟可靠、能耗低、效益高,生产设备和材料可立足国内,产品质量稳定可靠,吸盐倍率大于 70 倍、吸钙镁倍率大于 35 倍,反复吸放水 5 次后,产品的吸水能力仍保持其初始吸水能力的 85% 以上。

为了证实新型高吸水性聚合物的实际应用效果,长安控股公司已在内蒙古、新疆、甘肃和黄河三角洲四个大区分别建立了多处保水剂应用示范区。采用不同的试验方法,种植不同的作物对新型高吸水性聚合物进行了系统、科学的应用试验。内蒙古的试验结果表明,该产品实际应用效果好,可有效提高雨水利用率、提高作物产量 30%;黄河三角洲盐碱地的试验证明,可有效改良土壤,提高作物的抗盐碱能力,提高作物产量 20%~35%。另外,在甘肃的试验中,使用新型高吸水性聚合物的多个树种平均成活率达到 92%,提高了 18%。

(刘国光)

美茂金属聚合物需求增长将超 20%

美国弗里多尼亚咨询公司的最新研究报告显示,未来 5 年美国市场对茂金属聚合物的需求有望以年均 20.1% 的速度增长,到 2009 年需求量有望达到 230 万 t/a,价值达到 53 亿美元。

该咨询公司表示,市场对这类产品需求快速增长的原因,主要是这些材料在加工和性能方面优于其它聚合物。但是,茂金属催化剂成本的居高不下在一定程度上制约了该市场的更快发展。

该公司的报告指出,线性低密度聚乙烯(LLDPE)仍将占

据茂金属聚合物市场中最大的份额,未来 5 年其年均增长率将达到 17%,市场需求总量将从 2004 年时的 61.2 万 t/a 增长至 2009 年的 134 万 t/a。

茂金属薄膜级的高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)比普通 HDPE 和 PP 更具有性能和加工上的优势,已成为新一代热塑性弹性体和塑性体。其中茂金属 HDPE 的市场需求将以年均 28.5% 的速度高速增长,市场需求量将从 2004 年的 9 万 t/a 增长至 2009 年的 31.8 万 t/a。而茂金属 PP 的市场需求将以年均 30% 的速度高速增长,市场需求量将从 2004 年的 7 万 t/a 增长至 2009 年的 26.1 万 t/a。(虎晓华)

今年农膜市场将增长 9%

据专家预测,近期国内市场对塑料薄膜的需求量将继续增长,今年可能保持 9% 左右的增长幅度。

20 世纪 80 年代以后我国开始使用的棚膜、地膜、遮阳网、防虫网等现代农用覆盖材料发展较快,应用领域越来越广泛。目前我国棚膜覆盖面积约 160 万 hm^2 ,各种棚膜年使用量约为 150 万 t,年更新需求量约 70 万 t。自 1994 年以来,我国地膜覆盖面积平均每年增长 66.7 万 hm^2 左右,目前地膜覆盖面积已达 1 334 万 hm^2 以上,每年地膜的实际消费量约 45 万 t,居世界首位。

有关统计数据显示,我国适宜推广地膜覆盖的农田面积约 3700 万 hm^2 。随着农业科学技术的迅速发展,国内市场对地膜的需求将会继续增长。目前,我国农用塑料薄膜约占全国薄膜总消费量的 30%。

(国军)

巴斯夫公司计划扩大增塑剂生产能力

据报道,巴斯夫公司计划投资 6 000 万美元进行一系列生产装置建设以扩大北美增塑剂业务,其中将在美国得克萨斯州新建一个邻苯二甲酸酯生产厂,新厂将向北美市场供应新型增塑剂邻苯二甲酸二丙基庚酯(DPHP)。巴斯夫公司还将把在美国的现有 12.5 万 t/a 2-乙基己醇(2-EH)生产装置改造成 12 万 t/a 的 2-丙基庚醇(2-PH)生产装置,为新建 DPHP 提供原料。此次投资将使巴斯夫公司实现由乙烯原料生产邻苯二甲酸酯路线向丁烯原料路线制 2-丙基庚醇(2-PH)的转换。

(兴鹤)

阿联酋博禄公司扩大聚乙烯生产能力

阿联酋博禄聚乙烯公司日前宣布,其耗资 4 000 万美元、位于阿联酋阿布达比石化总厂的聚乙烯装置扩能项目已完成,其聚乙烯生产能力将由 45 万 t/a 增加到 58 万 t/a,且将全部用来生产聚乙烯。博禄公司是中东最大的聚乙烯生产商之一,其生产的聚乙烯产品主要满足中东和亚太地区包装和管道行业的需求。

(童全生)