

УДК 547:543.06

АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ ТЕРМИЧЕСКИХ КРИВЫХ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, И. М. ЛУКАШЕНКО, Е. С. БРОДСКИЙ, Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ
(Кафедра физической и коллоидной химии)

Использование термических кривых для оценки кинетических параметров процессов разложения высокомолекулярных соединений связано с определенными трудностями, поскольку продукты деструкции представляют собой сложные многокомпонентные смеси, и термические кривые в этом случае — это результат наложения ряда кривых для отдельных продуктов. Пиролитическая масс-спектрометрия позволяет преодолеть указанные трудности, так как при этом можно одновременно регистрировать термические кривые ряда продуктов деструкции [1, 2]. Однако и в данном случае не исключена вероятность наложения термических кривых нескольких продуктов деструкции, выделяющихся в одном температурном интервале. Если термические кривые перекрываются не полностью, то сложная суммарная кривая может быть разложена на составляющие.

Форма термических кривых определяется кинетическим уравнением

$$\frac{dX}{dt} = K_0 (1 - X)^n \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\}, \quad (1)$$

где E — энергия активации; n — порядок реакции; K_0 — предэкспоненциальный множитель; X — степень превращения вещества.

Если порядок реакции принять априорно равным единице, то определение кинетических параметров и восстановление термической кривой можно осуществлять по результатам измерений при трех температурах ($T_1 < T_2 < T_3$) в области максимальной скорости распада одной из стадий разложения. Предполагается, что перекрытия кривых в этой области не происходит. Выбор значений температур определяется удобством. Температурам T_1, T_2, T_3 соответствуют значения скоростей распада B_1, B_2, B_3 .

Решая приближенно кинетическое уравнение (1) и принимая во внимание условие $E \gg RT$, выражение для скорости разложения вещества можно преобразовать

$$\frac{dX}{dT} = \frac{K_0}{b} \exp \left\{ -\frac{E}{RT} \right\} \times \times \exp \left\{ -\frac{K_0 RT^2}{Eb} e^{-\frac{E}{RT}} \right\}; \quad n = 1 \quad (2)$$

Величину $\frac{E}{RT}$ представим в виде

$$\frac{E}{RT} = \frac{E}{RT_{\max}} + \frac{E}{R} \cdot \frac{T_{\max} - T}{T_{\max} T},$$

где T_{\max} — температура, при которой достигается максимальное значение производной.

В области температур, где протекают реакции,

$$T^2 \approx T_{\max}^2. \quad (3)$$

Из условия $\frac{d^2X}{dT^2} = 0$ получаем

$$\frac{K_0 RT_{\max}^2}{Eb} \exp \left[-\frac{E}{RT_{\max}} \right] \approx 1. \quad (4)$$

Принимая во внимание (3) и (4), из выражения (2) будем иметь

$$\begin{aligned} \frac{\frac{dX}{dT}}{\frac{dX}{dT} \Big|_{T=T_{\max}}} &= \frac{B}{B_0} = \\ &= \exp \left(-\frac{E}{R} \cdot \frac{T_{\max} - T}{T_{\max} T} + 1 \right) \times \\ &\times \exp \left[-e^{-\frac{E}{R} \cdot \frac{T_{\max} - T}{T_{\max} T}} \right]; \quad n = 1, \quad (5) \end{aligned}$$

где

$$B = \frac{dX}{dT}; \quad B_0 = \frac{dX}{dT} \Big|_{T=T_{\max}}.$$

Согласно уравнению (5)

$$\ln \frac{C}{B(T_1)} = \exp \left\{ -\frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1} \right\} + \frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1}, \quad (6)$$

$$\ln \frac{C}{B(T_2)} = \exp \left\{ -\frac{A(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2} \right\} + \frac{A(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2}, \quad (7)$$

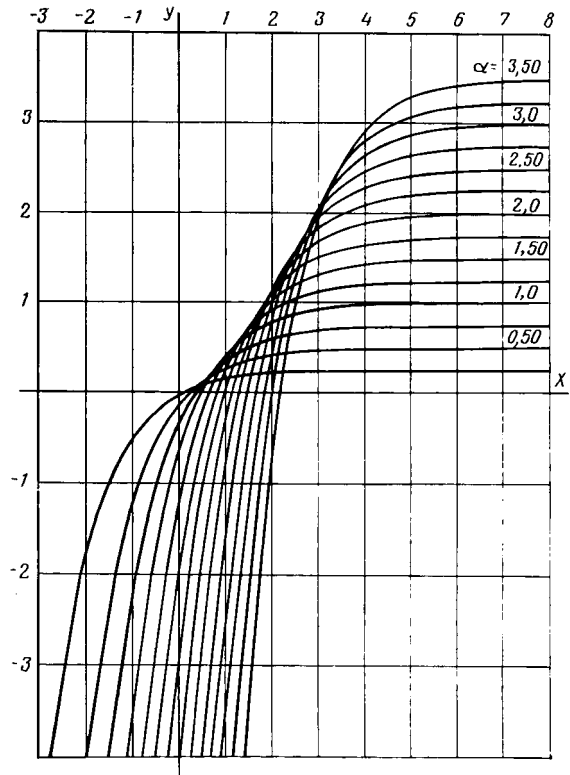
здесь $C = B_0 \exp \{1\}$.

Вычитая из (6) уравнение (7), получаем

$$\begin{aligned} \ln \frac{B(T_2)}{B(T_1)} &= \exp \left\{ -\frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1} \right\} - \\ &- \exp \left\{ -\frac{A(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2} \right\} + \\ &+ \frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1} - \frac{A(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2} = \\ &= e^{-x_1} - e^{-x_2} + \alpha + \alpha; \quad (8) \end{aligned}$$

$$X_1 = \frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1}; \quad \alpha = \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} A.$$

Рис. 1. Семейство кривых $y = e^{-x} - e^{-x+\alpha} + \alpha$ для $\alpha = 0,25; 0,5; \dots 3,5$.



Задаваясь различными значениями α , построим семейство кривых

$$y = e^{-x} - e^{-x+\alpha} + \alpha.$$

На рис. 1 показано семейство кривых для $\alpha = 0,25; 0,5; 0,75 \dots 3,5$. Условие равенства

$$\ln \frac{B(T_2)}{B(T_1)} = e^{-x_1} - e^{-x_2+\alpha} + \alpha \quad (9)$$

определяется точками пересечения кривых

$$y_1 = \ln \frac{B(T_2)}{B(T_1)} \text{ и } y = e^{-x} - e^{-x+\alpha} + \alpha.$$

Рассмотрим температуры T_2 и T_3 , которые соответствуют значениям $B(T_2)$ и $B(T_3)$. Аналогично имеем

$$\ln \frac{B(T_3)}{B(T_2)} = e^{-x_2} - e^{-x_2+\alpha_1} + \alpha_1, \quad (10)$$

где

$$x_2 = A \frac{(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2}; \quad \alpha_1 = \frac{A(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)}.$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} x_1 - x_2 &= \frac{A(T_2 - T_1)}{T_2 T_1} = \alpha; \\ \alpha_1 &= \alpha \frac{T_1(T_3 - T_2)}{T_3(T_2 - T_1)}. \end{aligned} \quad (11)$$

Остается подобрать такие значения α , при которых $X_1 - X_2 = \alpha$. Зададим произвольное значение $\alpha^{(1)}$ и по пересечению кривой

$y_1 = \ln \frac{B(T_2)}{B(T_1)}$ с кривой из семейства кривых

$y = e^{-x} - e^{-x+\alpha^{(1)}} + \alpha^{(1)}$ определим $x_{x_1}^{(1)}$. В соответствии с выражением (11)

находим $\alpha_1^{(1)}$. По пересечению $y_2 = \ln \frac{B(T_3)}{B(T_2)}$

с $y = e^{-x} - e^{-x+\alpha_1^{(1)}} + \alpha_1^{(1)}$ находим $x_2^{(1)}$.

Определим разность $x_1^{(1)} - x_2^{(1)}$. Зададим $\alpha^{(2)}$ и аналогичным образом определим $x_1^{(2)} - x_2^{(2)}$. Затем находим такое значение $\alpha^{(i)}$, при котором $|x_1^{(i)} - x_2^{(i)}| = \alpha^{(i)}$.

Тогда энергию активации вычислим из соотношения (8)

$$A = \frac{E}{R} = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} |x_1^{(i)} - x_2^{(i)}|. \quad (12)$$

Температуру, при которой достигается максимальное значение скорости, определим из соотношений

$$x_1^{(i)} = \frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1};$$

$$x_2^{(i)} = \frac{A(T_{\max} - T_2)}{T_{\max} T_2};$$

$$T_{\max} = \frac{A T_1}{A - T_1 x_1^{(i)}} = \frac{A T_2}{A - T_2 x_2^{(i)}}.$$

Из выражения (6) находим величину ско-

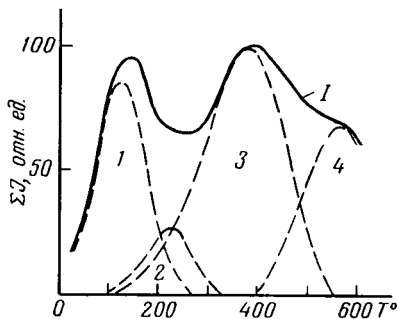


Рис. 2. Разложение сложной термической кривой суммарного выделения летучих продуктов на составляющие при пиролизе смолы I — суммарная кривая; 1, 2, 3, 4 — стадии выделения.

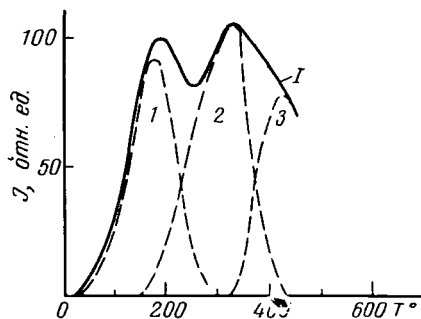


Рис. 3. Разложение термической кривой выделения продукта с молекулярной массой 228 на составляющие при пиролизе смолы ЭД-20. I — сложная кривая; 1, 2, 3 — стадии выделения.

рости реакции при заданной температуре

$$C = B(T_1) \exp \left\{ e^{\frac{-A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1}} + \frac{A(T_{\max} - T_1)}{T_{\max} T_1} \right\}. \quad (13)$$

Кривая, представленная на рис. 2, подобна дифференциальной термогравиметрической кривой, получаемой на дериватографе, и имеет два плохо разрешенных пика с максимумами при 120° и 400°. Пиролиз проводили на масс-спектральной пиролитической установке в условиях линейно-программированного нагревания со скоростью 15° в 1 мин в интервале температур 40—600°. Моделирование формы пиков по методике, описанной выше, позволило выделить четыре стадии процесса термического разложения одnorodных групп. Положение максимума для первой стадии соответствует 125°, для вто-

рой — 225, для третьей — 375 и для четвертой — 565°. Значения энергий активации для каждой стадии составляют соответственно 6,1; 10,0; 13,1; 30,6 ккал/моль.

На рис. 3 показана кривая с плохо разрешенными пиками, построенная для продукта с молекулярной массой 228. Путем моделирования формы пиков получены три разделенных пика, характеризующие различные процессы образования этого продукта.

Таким образом, разработанная методика позволяет провести анализ сложных термических кривых процесса деструкции высокомолекулярных соединений. В случае частично перекрывающихся стадий процесса термического разложения сложная термическая кривая разлагается на составляющие. Для выделенных термических кривых, соответствующих отдельным продуктам деструкции, рассчитывают положение максимума кривой, значение скорости реакции в заданной точке и энергию активации образования данного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коробейничев О. П. Применение масс-спектрометрии для изучения кинетики и механизма распада твердых веществ. — Успехи химии, 1969, т. 38, № 12, с. 2113. —
2. Лукашенко И. М., Хмельницкий Р. А., Бродский Е. С., Калинин Г. А., Ковалева Н. М., Ба-

тизат В. П. Применение пиролитической масс-спектрометрии для исследования жидких эпоксидных смол. — ВМС, 1976, т. 18А, № 5, с. 1133.

Статья поступила 26 апреля 1979 г.

SUMMARY

A method of analysing the complex thermal curves of the destruction process of high-molecular compounds is suggested. In case of partially overlapping stages of the thermal decomposition process the complex thermal curve is decomposed into components. For the isolated thermal curves which correspond to certain products of destruction the position of curve maximum, the value of reaction rate at a given point and the energy of the activation of forming a given product are calculated.