

УДК 541.124/.127

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПО ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИМ ТОЧКАМ НА КРИВЫХ ДТГ

Г. А. КАЛИНКЕВИЧ, Е. С. БРОДСКИЙ, И. М. ЛУКАШЕНКО, В. А. КОНЧИЦ,
Р. А. ХМЕЛЬНИЦКИЙ

(Кафедра физической и коллоидной химии)

Термическая деструкция является одним из основных методов изучения строения и термических свойств полимеров. Кинетические параметры, характеризующие процесс термической деструкции полимеров, могут быть получены путем обработки термограмм — кривых ТГ, ДТГ и газовыделения [1, 7]. Предположим, что реакция термической деструкции может быть представлена в виде

$$A_{ТВ} = B_{ТВ} + C_{газ}.$$

Термическое разложение такого типа, проводимое в условиях возрастания температуры с постоянной скоростью, описывают кинетическим уравнением

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{b} (1-x)^n e^{-E/RT}, \quad (1)$$

где x — степень превращения в долях единицы; E — энергия активации; k_0 — предэкспоненциальный множитель; n — порядок реакции; b — скорость нагрева; T — температура в градусах Кельвина. При этом считается, что термические и диффузионные барьеры незначительны и выполняется уравнение Аррениуса, k_0 и n — постоянны в течение всей реакции.

Для описания процесса деструкции необходимо определить величины кинетических параметров k_0 , E , n , характеризующих каждую стадию процесса разложения, на основе одной или нескольких термограмм, полученных при разных температурах или при различных скоростях нагрева [7—11]. Одним из наиболее удобных и распространенных методов их определения служит метод характеристических температурных точек, в качестве которых обычно используются температура максимальной скорости процесса и температура, при которой скорость равна половине максимального значения [5]. Указанный метод применим в случаях, когда максимумы на кривой ДТГ, соответствующие кинетическим параметрам отдельных стадий процесса деструкции, не перекрываются. Перекрывание максимумов, отвечающих разным этапам термической деструкции, приводит к значительным ошибкам в оценке параметров и усложняет интерпретацию получаемых данных.

Нами разработан метод определения кинетических параметров, основанный на измерении скорости потери массы в различных характеристических точках на кривой ДТГ, которые берутся на восходящих и спадающих частях кривых ДТГ, свободных от наложения. Приближенно решается кинетическое уравнение (1). Если $E \gg RT$ [11], то уравне-

ние (1) и выражение для скорости разложения преобразуются следующим образом:

$$x = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{k_0 RT^2}{Eb} e^{-E/RT} \right]^{1-n} \quad (2)$$

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{b} e^{-E/RT} \left[1 - (1-n) \frac{k_0 RT^2}{Eb} e^{-E/RT} \right]^{\frac{n}{1-n}} \quad (2a)$$

$$x = 1 - \exp \left\{ -\frac{k_0 RT^2}{Eb} e^{-E/RT} \right\} \quad (3)$$

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{b} e^{-E/RT} \exp \left\{ -\frac{k_0 RT^2}{Eb} e^{-E/RT} \right\} \quad (3a)$$

При этом

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

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

В области температур, где протекают реакции, можно принять [3, 10]

$$T^2 \approx T_{\max}^2. \quad (4)$$

Киссинджер [10] показал, что величина

$$\frac{k_0 RT_{\max}^2}{Eb} e^{-E/RT_{\max}} \approx 1. \quad (5)$$

Принимая во внимание (4) и (5), из выражений (2a) и (3a) получаем

$$\frac{dx/dT}{dx/dT|_{T=T_{\max}}} =$$

$$= \frac{B}{B_0} = n \frac{n}{1-n} e^{-\frac{E(T_{\max}-T)}{RT_{\max}T}} \left[1 - (1-n) e^{-\frac{E(T_{\max}-T)}{RT_{\max}T}} \right]^{\frac{n}{1-n}}; \quad n \neq 1 \quad (6)$$

$$\frac{dx/dT}{dx/dT|_{T=T_{\max}}} = \frac{B}{B_0} = e^{\left[-\frac{E(T_{\max}-T)}{RT_{\max}T} + 1 \right]} \exp \left\{ -e^{-\frac{E(T_{\max}-T)}{RT_{\max}T}} \right\}; \quad n = 1 \quad (7)$$

где $B = \frac{dx}{dT}$, а $B_0 = \frac{dx}{dT}|_{T=T_{\max}}$.

Для расчетов кинетических параметров воспользуемся характеристическими точками на кривой ДТГ, соответствующими максимуму скорости потери массы и скорости потери массы на уровне l (величина l выражается в долях максимального значения скорости, принятого за единицу). Этим точкам на кривой соответствуют температуры T_{\max} и T_l . Тогда из выражений (6) и (7) получаем

$$\ln \frac{n}{1-n} = e^{-\frac{E(T_{\max}-T_l)}{RT_{\max}T_l}} \left[1 - (1-n) e^{-\frac{E(T_{\max}-T_l)}{RT_{\max}T_l}} \right]^{\frac{n}{1-n}}; \quad n \neq 1;$$

$$1 - \ln l = e^{-\frac{E(T_{\max}-T_l)}{RT_{\max}T_l}} + \frac{E(T_{\max}-T_l)}{RT_{\max}T_l}; \quad n = 1. \quad (8)$$

В результате решений трансцендентных уравнений (8) относительно величины

$$-\frac{E(T_{\max}-T_l)}{RT_{\max}T_l}$$

находим зависимость

$$-\frac{E(T_{\max} - T_l)}{RT_{\max}T_l} = f_l(n). \quad (9)$$

Подобные зависимости для l , равной 0,4, 0,5, 0,6, 0,75, представлены на рис. 1. Каждому значению n соответствуют два решения: отрицательное — для случая $T_{\max} > T_l$ и положительное — для случая $T_{\max} < T_l$.

Для двух уровней l и k имеем

$$\frac{(T_{\max} - T_l)T_k}{(T_{\max} - T_k)T_l} = \frac{f_l(n)}{f_k(n)} = \Phi_{l,k}(n).$$

По полученным значениям $f_l(n)$ и $f_k(n)$ можно построить зависимости $\Phi_{l,k}(n)$ для различных значений T_l и T_k (рис. 2 и 3).

Значения кинетических параметров могут быть определены следующим образом. По выбранным характеристическим точкам на кривой ДТГ определяются температуры T_{\max} , T_l , T_k (в качестве T_l и T_k выбираются любые две точки соответствующие уровням l и k , равным 0,4, 0,5, 0,6 и 0,75) и вычисляется величина $(T_{\max} - T_l)T_k / (T_{\max} - T_k)T_l$. Далее проводится прямая линия параллельная оси абсцисс со значением ординаты, равным величине $(T_{\max} - T_l)T_k / (T_{\max} - T_k)T_l$. Ордината точки пересечения этой прямой с кривой $\Phi_{l,k}(n)$, соответствующей T_l и T_k , определяет порядок реакции n (рис. 2 и 3).

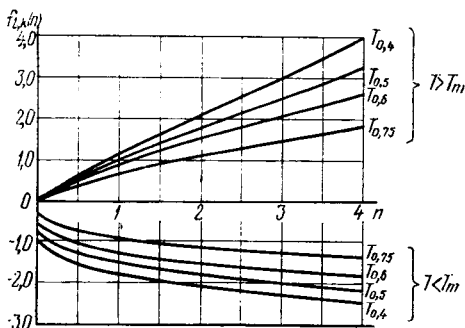


Рис. 1. График зависимости $f_{l,k}(n)$ для определения энергии активации.

По данному значению n из графика (рис. 1) находят величины $a_1 = -\frac{E(T_{\max} - T_l)}{RT_{\max}T_l}$; или $a_2 = -\frac{E(T_{\max} - T_k)}{RT_{\max}T_k}$, по которым вычисляется энергия активации. Значение предэкспоненциального множителя находится по уравнению (5):

$$k_0 = e^{E/RT_{\max}} \frac{Eb}{RT_{\max}^2}.$$

Для проверки полученных результатов операцию вычисления кинетических параметров можно повторить для любых других пар температур и при необходимости выполнить усреднение. В случае порядков реакций $n=1$ и $n=2$ выражение для энергии активации приобретает следующий вид:

$$E = 2,87 \frac{T_{\max}T'_{0,5}}{T_{\max} - T'_{0,5}}; \quad n = 1. \quad (10)$$

$$E = 3,46 \frac{T_{\max}T'_{0,5}}{T_{\max} - T'_{0,5}}; \quad n = 2.$$

Значения энергий активации, вычисленные по уравнениям (10), отличаются от полученных в работе [5] менее чем на 5%.

С помощью описанного метода были обработаны полученные на дериватографе кривые ДТГ для оксалата кальция. Результаты расчета

Энергия активации и порядок реакции термической деструкции оксалата кальция при различных скоростях нагрева

b , град/мин	T , °C	n	E , ккал/моль
2,5	835	0,30	33,0
5,0	875	0,36	38,5
10,0	895	0,32	36,3

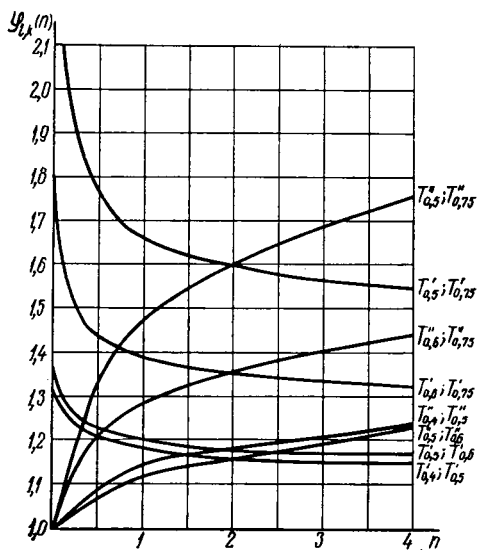


Рис. 2. График зависимости $\varphi_{1,k}(n)$ для определения порядка реакции. Характеристические точки взяты на одной ветви эффекта.

энергии активации и порядка реакции при различных скоростях нагрева представлены в таблице. По литературным данным [6, 12], $n = 0,3-0,4$, $E = 35-42$ ккал/моль.

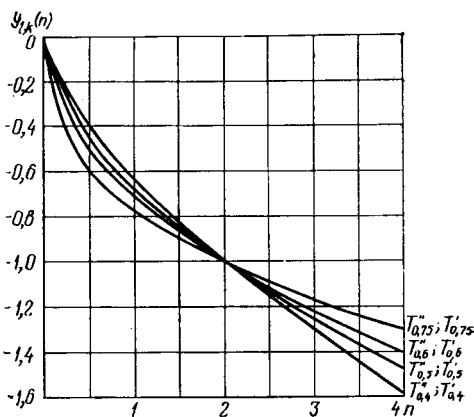


Рис. 3. График зависимости $\varphi_{1,k}(n)$ для определения порядка реакции. Характеристические точки взяты на обеих ветвях эффекта.

Таким образом, предложенный метод позволяет выбрать для расчета характеристические точки в наиболее удобных частях кривой ДТГ как в области подъема, так и в области спада. Это необходимо при анализе кривых, имеющих сложную форму с частично перекрывающимися максимумами. Кроме того, он дает возможность определить из данных одного опыта и энергию активации, и порядок реакции, причем измерение этих величин в разных точках кривой позволяет контролировать их постоянство в процессе реакции или усреднять полученные значения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аллахвердов Г. Р., Степин Б. Д. О новом варианте определения кинетических характеристик по данным термогравиметрического анализа. «Журн. физ. химии», 1969, т. XIII, вып. 9, с. 2268—2272. — 2. Нелюбин Б. В., Алаев Г. П. К вопросу оценки кинетики реакций газообразования при пиролизе угля. «Химия твердого топлива», 1969, № 6, с. 18—23. — 3. Пилюян Г. О., Новиков О. С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации. «Журн. неорг. химии», 1967, т. XII, вып. 3, с. 602—604. — 4. Райх Л., Леви Д. Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров. В кн.: Новое в методах исследования полимеров. М., «Мир», 1968, с. 148—199. — 5. Смольянинов С. И., Лозбин В. И., Икрин В. М., Белих-

майер Л. А. Определение кинетических параметров процесса термического разложения торфа по дериватографическим данным. «Химия твердого топлива», 1973, № 4, с. 50—56. — 6. Britton H. T. S., Gregg S. I., Winsor G. W. "Trans. Faraday Soc.", 1952, vol. 48, p. 63. — 7. Freeman E. S., Carroll B. J. "Phys Chem.", 1958, vol. 62, p. 394—397. — 8. Gyulaj G., Greenhow E. J. "Thermochemica Acta", 1973, vol. 6, p. 254—256. — 9. Horowitz H. H., Metzger G. "Analytical Chem.", 1963, vol. 35, N 10, p. 1464—1468. — 10. Kissinger H. E. "Analytical Chemistry", 1957, vol. 29, N 11, p. 1702—1706. — 11. Murray P., White J. "Trans Brit. Ceram. Soc.", 1955, vol. 54, p. 151—187. — 12. Vallet P., Richer A. "Compt rend.", 1954, vol. 238, p. 1020.

Статья поступила 25 января 1978 г.

SUMMARY

A method of determining kinetic parameters of the process of thermal destruction of high-molecular compounds by characteristic points on differential thermometry curves corresponding to different relative values of the reaction rate has been suggested. The nomograms allowing to determine the order of reaction and the activation energy by temperatures at which the reaction rate makes 0.4, 0.5, 0.6 and 0.75 of its maximum value have been constructed.