

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ЛАБОРАТОРИЯ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ХТФ  
КАФЕДРА ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ  
ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ  
ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

*Методические указания*



Волгоград  
2010

УДК 678.4/6:541.124:620.181.4

Рецензент

профессор кафедры «Технология высокомолекулярных и волокнистых материалов»  
*А.В. Навроцкий*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

**Определение** кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным динамической термогравиметрии: метод. указания / сост. И.П. Петрюк, А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова; ВолгГТУ. – Волгоград, 2010. – 12 с.

В методических указаниях описаны методы расчета основных кинетических параметров термодеструкции полимерных материалов по данным термогравиметрического анализа. Для студентов по направлению 240100 «Химическая технология и биотехнология» специальностей 240501 «Химическая технология высокомолекулярных соединений» и 240502 «Технология переработки пластических масс и эластомеров», а также для студентов, обучающихся по магистерским программам 240115 «Технология переработки эластомеров» и 240110 «Химическая технология высокомолекулярных соединений».

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2010

## Введение

Полимерные материалы эксплуатируются и перерабатываются в широком диапазоне температур. При изменении температуры полимеров в них могут происходить различные физические переходы и химические превращения. Эти процессы сопровождаются тепловыми эффектами, а при прохождении химических реакций и некоторых физических процессов изменением массы образцов, что позволяет применять для исследования ряда свойств полимеров термический анализ.

Сущность термического анализа заключается в изучении физических и химических превращений, происходящих в индивидуальных веществах и системах при изменении температуры. При изучении свойств полимеров широко используется динамический термогравиметрический анализ, являющийся разновидностью термического анализа.

Метод динамической термогравиметрии заключается в регистрации массы образца в зависимости от температуры, при нагревании его с определенной скоростью.

Наиболее широко метод динамической термогравиметрии применяется для изучения термостойкости полимеров.

Термостойкость полимеров – способность полимеров сохранять неизменным химическое строение при повышении температуры. Изменение химического строения полимеров при нагревании может быть связано с их деструкцией, так и со структурированием, причем оба этих процесса, как правило, сосуществуют. Процесс, проходящий с большей скоростью, определяет характер химических превращений.

Динамический термогравиметрический анализ позволяет определить не только температуры начала и определенной степени деструкции, максимальной скорости и окончания физико-химических процессов в условиях испытания полимерных образцов, но и дает возможность рассчитать

кинетические параметры разложения полимеров – эффективные значения порядка, константы скорости и энергии активации.

Величина эффективной энергии активации термического разложения ( $E$ ) является одним из важнейших показателей, характеризующих устойчивость полимеров к действию высоких температур и используемым при изучении механизмов термической деструкции, старения и стабилизации полимерных материалов. Существует соотношение между сроком службы электроизоляционных материалов на основе высокомолекулярных соединений, абсолютной рабочей температурой и величиной энергии активации термодеструкции. Кинетические параметры термической деструкции полимеров могут быть использованы для расчета ряда характеристик процесса горения, например, критического теплоотвода от накаливаемого тела, скорости линейного пиролиза и других.

## 1. Цель и задачи лабораторной работы

Целью лабораторной работы является ознакомление с методами расчета основных кинетических параметров термодеструкции полимеров и композиций на их основе по данным динамического термогравиметрического анализа.

## 2. Теоретические основы

Для определения величины эффективной энергии активации процесса разложения органических полимеров можно использовать данные динамической термогравиметрии (ТГ). В ряде методик для определения кинетических параметров предлагается брать несколько ТГ–кривых снятых при разных скоростях нагрева, что в несколько раз увеличивает время проведения эксперимента. Поэтому наибольший интерес представляют методы, основанные на обработке одной ТГ–кривой.

При обработке результатов дифференциально-термического анализа (ДТА) делают следующие допущения:

1) химическую реакцию разложения схематически изображают



2) расчеты кинетических параметров по ТГ–кривой основаны на формальном кинетическом уравнении:

$$-\frac{dW}{dt} = kW^n \quad (1)$$

где  $W$  – масса образца, вступившая в реакцию;  $k$  – константа скорости реакции;  $n$  – порядок реакции;  $t$  – время;

это уравнение очень хорошо описывает кинетику термического разложения твердых веществ;

3) зависимость константы скорости реакции от температуры описывается уравнением Аррениуса.

Тогда из (1) получают дифференциальное уравнение:

$$-\frac{dW}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (2)$$

где  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T$  – температура

Часто уравнение (2) преобразуют в:

$$-\frac{dW}{dT} = A_T \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot W^n \quad (3)$$

где  $A_T = A/\beta$ ;  $\beta$  – скорость нагрева образца.

Из (3) получают интегральную форму [5]:

$$\int \frac{dW}{W^n} = -A_T \int \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (4)$$

Так как аналитически невозможно решить правую часть уравнения (4), то на практике применяют различные приближенные методы. Как следствие, в настоящее время существует большое количество методик для идентификации коэффициентов в уравнении (3).

Для обработки результатов термического анализа полимерных мате-

риалов наиболее часто используют следующие методы:

– Фримена и Кэррола

$$\Delta \ln(R_T) = n \cdot \Delta \ln(W) - \frac{E}{R} \Delta \frac{1}{T} \quad (5)$$

где  $R_T = dW/dT$  – скорость потери массы образца;

– Райха и Фуосса

$$\ln(R_T) = \ln(A_T) + \frac{E}{R} \left[ \left( \frac{W_m}{R_m \cdot T_m} \right) \ln(W) - \frac{1}{T} \right] \quad (6)$$

где  $W_m$ ,  $R_m$ ,  $T_m$  – параметры (масса, скорость потери массы, температура) соответствующие точке перегиба на ТГ–кривой

и кажущийся порядок реакции

$$n = \frac{E}{R} \left( \frac{W_m}{R_m \cdot T_m} \right) \quad (7)$$

– Вахуски и Воборила

$$\frac{\left( \frac{d^2 \alpha}{dt^2} \right) T^2}{\left( \frac{d\alpha}{dt} \right) \left( \frac{dT}{dt} \right)} = \frac{E}{R} - n \frac{\left( \frac{d\alpha}{dt} \right) T^2}{(1 - \alpha) \left( \frac{dT}{dt} \right)} \quad (8)$$

где  $\alpha$  – степень превращения;

– Коутса и Редферна

$$\ln \left[ \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{T^2 \cdot (1-n)} \right] = \ln \frac{AR}{\nu E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (9)$$

или для  $n = 1$

$$\ln \left[ \frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \ln \frac{AR}{\nu E} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

При использовании любого из методов в результате расчета получают значения эффективных энергии активации, предэкспоненты, порядка реакции.

*Пример.* Исследуется устойчивость полимерных композиций к воздействию высоких температур. Результаты ДТА четырех исследуемых образцов приведены на рисунке 1. Определить кинетические параметры термодеструкции исследуемых образцов.

*Решение.* Составим таблицу исходных данных (таблица 1). Результаты линейаризации исходных данных с помощью разных методов приведены на рисунке 2. При линейаризации данных с помощью метода Фримена-Кэрролла расчетные точки для всех образцов укла-

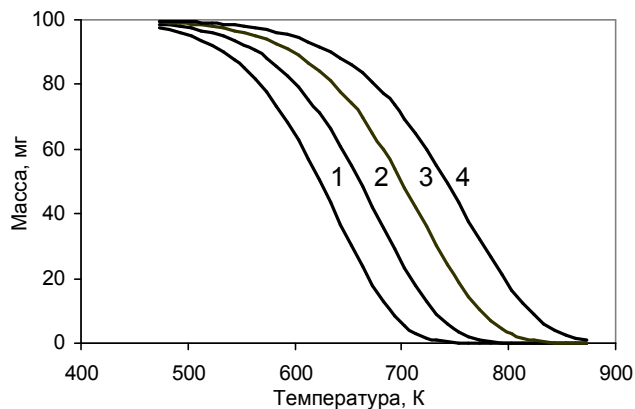


Рисунок 1 – Результаты термогравиметрического анализа исследуемых материалов

дываются на прямые линии, угол наклона которых близок друг к другу (рисунок 2,а). На рисунке 2,б приведены уравнения регрессии, построенные с помощью метода наименьших квадратов, для которых тангенс угла наклона соответствует  $-\frac{E}{R}$ , а отсекаемый участок на оси ординат – эффективному порядку реакции (процесса)  $n$ . Вычисленные  $E$  и  $n$  по этому методу приведены в таблице 2.

При линейаризации данных с помощью метода Райха-Фуосса расчетные точки для всех образцов укладываются на ломаную линию, точка излома которой соответствует точке перегиба на ТГ-кривой (рисунок 2,в). На рисунке 2,г приведены линейные уравнения регрессии для начальных участков ТГ-кривых до точки перегиба, соответствующей максимальной скорости разложения исследуемых полимерных материалов. Тангенс угла

Таблица 1 – Результаты термогравиметрического анализа

Температура, К	Масса образца, мг			
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
483	96,8	98,4		
493	96,0	98,0		
503	94,9	97,4	98,7	
513	93,6	96,7	98,3	
523	92,0	95,9	97,9	
533	90,0	94,9	97,4	98,7
543	87,7	93,6	96,8	98,4
553	84,9	92,1	96,0	98,0
563	81,6	90,6	95,1	97,5
573	77,8	88,2	93,9	96,9
583	73,5	85,7	92,6	96,2
593	68,5	82,8	91,0	95,4
603	63,0	79,4	89,1	94,4
613	56,9	75,5	86,9	93,2
623	50,5	71,0	84,3	91,8
633	43,7	66,1	81,3	90,2
643	36,8	60,7	77,9	88,3
653	30,1	54,8	74,0	86,0
663	23,6	48,6	69,7	83,5
673	17,8	42,2	64,9	80,6
683	12,7	35,7	59,7	77,3
693	8,6	29,3	54,1	73,6
703	5,4	23,3	48,3	69,5
713	3,1	17,8	42,2	65,0
723	1,7	13,0	36,1	60,0
733	0,8	9,0	30,0	54,8
743		5,9	24,3	49,3
753		3,6	19,0	43,6
763		2,0	14,3	37,8
773		1,1	10,3	32,0
783		0,5	7,0	26,5
793			4,5	21,3
803			2,7	16,6
813			1,5	12,4
823			0,8	8,9
833				6,1
843				4,0
853				2,4
863				1,4

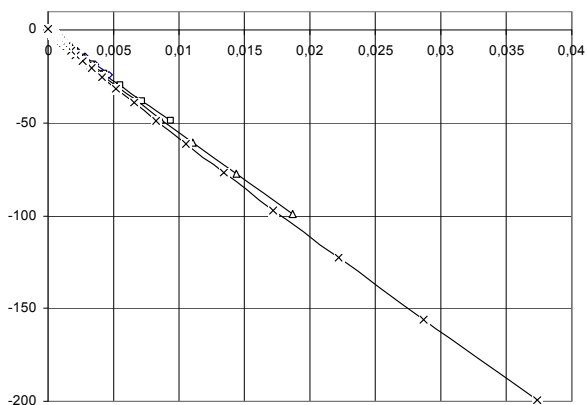


наклона этих прямых соответствует  $\frac{E}{R}$ , а отсекаемый участок на оси ординат – логарифму эффективной предэкспоненты в уравнении Аррениуса. Зная  $E$ , эффективный порядок реакции (процесса) можно вычислить с помощью уравнения (7). Результаты расчета  $E$  и  $n$  по методу Райха-Фуосса приведены в таблице 2.

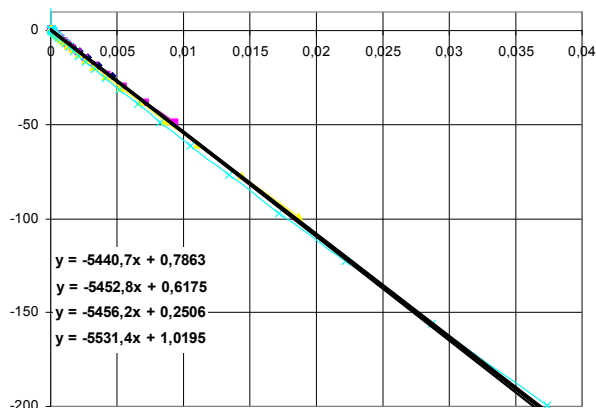
При линейзации данных с помощью метода Вахуски-Воборила расчетные точки для всех образцов укладываются на прямые линии (рисунок 2,д), пересекающие ось абсцисс в точке соответствующей точке перегиба на ТГ-кривой. Тангенс угла наклона линейных уравнений регрессий соответствует эффективному порядку реакции (процесса)  $n$ , а отсекаемый участок на оси ординат  $\frac{E}{R}$ . Результаты расчета  $E$  и  $n$  по методу Вахуски-Воборила приведены в таблице 2.

При линейзации данных с помощью метода Коутса-Редферна необходим подбор  $n$  таким образом, чтобы расчетные точки укладывались на линию близкую к прямолинейной зависимости. На рисунке 2,е представлены результаты линейзации с помощью этого метода. Тангенс угла наклона линейных уравнений регрессий соответствует  $-\frac{E}{R}$ . Результаты расчета  $E$  и  $n$  по методу Коутса-Редферна приведены в таблице 2.

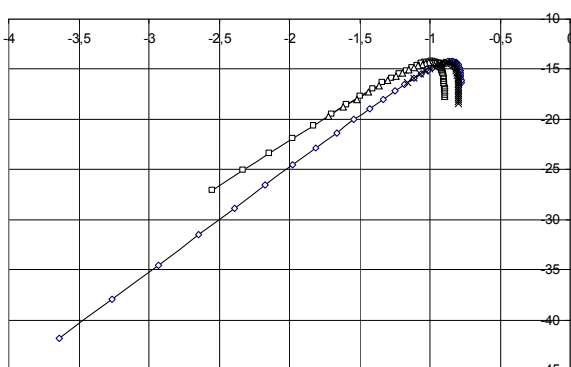
Анализ результатов линейзации (рисунок 2) и данных таблицы 2 позволяет сделать вывод, что наиболее приемлемыми для определения основных кинетических параметров термодеструкции исследуемых полимеров являются методы Райха-Фуосса и Вахуски-Воборила. Однако, метод Райха-Фуосса позволяет обрабатывать только начальный участок термогравиметрической кривой до точки перегиба, поэтому для определения  $E$  и  $n$  примем результаты расчета полученные с помощью метода Вахуски-Воборила.



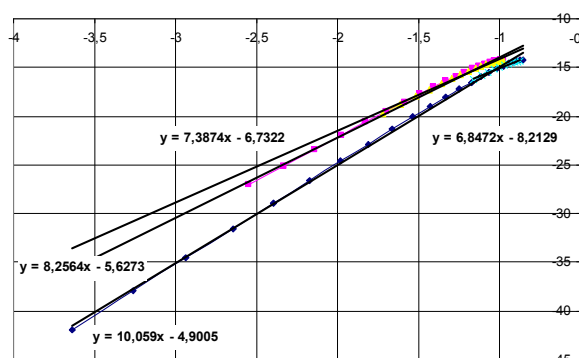
а)



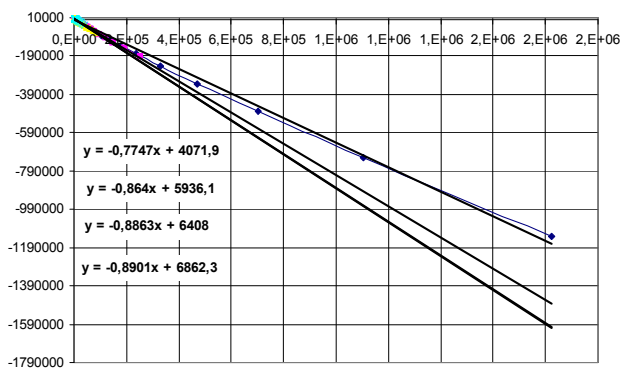
б)



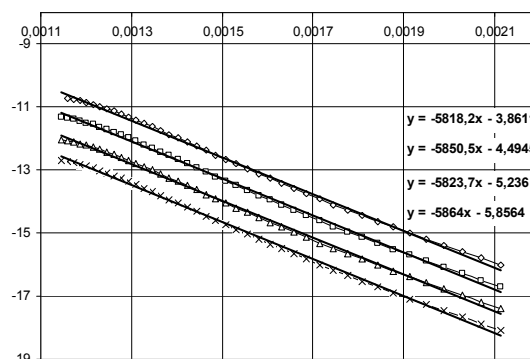
в)



г)



д)



е)

Рисунок 2 – Линеаризация данных динамической термогравиметрии исследуемых образцов (1 –  $\diamond$ , 2 –  $\square$ , 3 –  $\Delta$ , 4 –  $\times$ ) с помощью различных методов (а, б – Фримена-Кэрролла; в, г – Райха-Фуосса; д – Вахуски-Воборила; е – Коутса-Редферна)

Таблица 2 – Кинетические параметры деструкции исследуемых полимеров

N	Метод расчета							
	Фримена – Кэррола		Райха – Фуосса		Вахуски – Воборила		Коутса – Редферна	
	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n	Е, кДж/моль	n
1	45,2	0,79	83,6	0,84	47,3	0,88	48,4	0,95
2	45,3	0,62	68,6	0,80	49,4	0,86	48,6	0,91
3	45,4	0,25	61,4	0,72	53,3	0,89	48,4	0,81
4	46,0	1,02	56,9	0,59	57,1	0,89	48,7	0,65

### 3. Порядок выполнения работы

1) Подготовить протокол и получить допуск на проведение лабораторной работы у преподавателя.

2) Получить у преподавателя задание и подготовить исходные данные для расчета.

3) Провести линеаризацию исходных данных и вычислить основные кинетические параметры термического разложения в соответствии с методами Фримена–Кэрролла, Райха–Фуосса, Вахуски–Воборила, Коутса–Редферна.

4) Занести экспериментальные данные и результаты расчета в протокол лабораторной работы, построить необходимые графические зависимости.

5) Сравнить результаты расчета кинетических параметров, полученных с помощью разных методов.

### 4. Контрольные вопросы

1) Термический анализ и его назначение.

2) Виды термического анализа и их особенности.

3) Термический анализ полимеров и материалов на их основе.

- 4) Факторы, влияющие на характер термогравиметрических кривых.
- 5) Методы определения основных кинетических параметров по данным изотермической термогравиметрии.
- 6) Методы определения основных кинетических параметров по данным неизотермической термогравиметрии.
- 7) Основные кинетические параметры термодеструкции полимеров и материалов на их основе.
- 8) Факторы, влияющие на термическую устойчивость полимерных композиций.
- 9) Области применения термического анализа в химической технологии.
- 10) Прогнозирование (моделирование) поведения полимерных материалов в технологических и эксплуатационных ситуациях по данным термического анализа.

#### 5. Список рекомендуемой литературы

1. Уэндландт У. Термические методы анализа.– М.: Мир, 1978.- 528 с.
2. Мадорский С.Л. Термическое разложение органических полимеров.– М.: Мир, 1967.– 328 с.
3. Павлова С.А., Журавлева И.В., Толчинский Ю.И. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений.– М.:Химия,1983.– 144 с.
4. Применение средств ЭВМ при обработке активного эксперимента: Метод. указания к лабораторной работе/ сост. А.Н. Гайдадин, С.А. Ефремова; ВолгГТУ.– Волгоград, 2008.– 16 с.

---

Иван Павлович **Петрюк**, Алексей Николаевич **Гайдадин**, Светлана Анатольевна **Ефремова**

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПО ДАННЫМ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ  
*Методические указания к лабораторной работе*

Темплан изданий 2010 г., поз. № 3. Подписано в печать 23. 12.10. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Печать офсетная.. Усл.-печ. л. 0,69. Тираж 10 экз. Заказ

Волгоградский государственный технический университет.  
400131, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатан ов типографии ИУНЛ ВолгГТУ, 400131,  
г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, 28, корп. 7.