

В.Ю. КРАМАРЕНКО, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 1. ПРОСТЫЕ РЕАКЦИИ

Путем преобразования основного аналитического уравнения неизотермической кинетики предложен алгоритм определения кинетических параметров для простых реакций.

Ключевые слова: термический анализ, неизотермическая кинетика, формальная кинетика, простые реакции, порядок реакции.

Введение. Использование данных термического анализа, полученных в неизотермических условиях, для последующего определения кинетических параметров исследуемого процесса, имеет давнюю историю. Согласно [1], первый эксперимент, посвященный такому подходу, был осуществлен в 1928 году. Развитие измерительной техники, накопление экспериментальных результатов и совершенствование методов математического описания данных, полученных в неизотермических условиях, послужило основой для расширения области использования таких измерений.

В настоящее время, неизотермическая кинетика применяется для трех основных направлений решения кинетических задач в физикохимии полимеров:

- 1) исследование кинетики термической (термоокислительной) деструкции методом термогравиметрии;
- 2) исследование кинетики химических реакций методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциального термического анализа (ДТА);
- 3) исследование кинетики кристаллизации методами дилатометрии, ДСК или ДТА.

Следует отметить, что, несмотря на очевидные особенности, связанные с приготовлением образцов (порошки, смеси реакционноспособных компонентов, расплавы) и условий проведения эксперимента (в режиме нагревания для реакций отверждения или охлаждения для кристаллизации из расплава), подходы к математической обработке получаемых результатов являются общими.

Классификация таких приемов впервые была осуществлена Флинном и

© В.Ю. Крамаренко 2013

Уоллом еще в 1966 году [2], и рассматривалась в ряде монографий, переведенных на русский язык [3, 4]. В зависимости от типа полученных экспериментальных данных и используемых преобразований такие приемы относят к интегральным, дифференциальным или специальным. Для первых двух групп методов определение кинетических параметров основывается на анализе температурной зависимости степени завершенности процесса α_i или ее производной по температуре $(d\alpha/dT)_i$.

Наиболее известными примерами таких подходов являются метод Киссинджера [5] и метод Фримена-Кэролла [6]. Использование специальных методов предполагает использование результатов, полученных несколькими экспериментами при различных скоростях нагревания; могут одновременно включать данные как в интегральной, так и в дифференциальной форме; и/или требуют дополнительных специальных преобразований. Приоритет этого направления относят к работам Рича [7] и Фридмана [8].

Следует отметить, что все предложенные подходы являются математически обоснованными и, следовательно, предполагают получение одинаковых расчетных результатов, различия в которых могут быть связаны только с возникновением погрешностей на стадии измерений или вследствие необходимых математических преобразований [9]. Необходимость повышения высокой плотности записи результатов для снижения первой группы погрешностей, в частности, отмечалась Шестаком [4].

Однако, эта проблема, как и сложности математической обработки неизотермических экспериментов в целом, на сегодняшний день не являются определяющими для современной измерительной техники, особенно при наличии специального программного обеспечения. Тем не менее, в качестве одного из недостатков неизотермического подхода рассматривается очень большой разброс в значениях кинетических параметров.

Например, анализ 15 исследований разложения карбоната кальция, цитируемый в [1], свидетельствует, что различия в определяемых энергиях активации составляют от 26 до 377 ккал/моль, а предэкспоненциального множителя от 10^2 до 10^{69} с^{-1} !

Подобная проблема большого несовпадения расчетных значений кинетических параметров относится и к изучению кинетики деполимеризации полистирола [9], и реакций отверждения эпоксидных смол аминными отвердителями [10], т.е. для всех задач термического анализа. Очевидно, что на фоне существенного развития измерительной техники, такая причина может быть

связана только с различием в использованных математических приемах обработки результатов. Другими словами, выбор оптимальной математической модели для описания кинетики по-прежнему остается проблемой для экспериментатора. Разработке наиболее простого алгоритма оценки кинетических параметров для простых реакций посвящена предлагаемая работа.

Теоретическое рассмотрение. К формально простым относят реакции (процессы), скорость которых в изотермических условиях описывается уравнением:

$$d\alpha / d\tau = k(T)(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

где α – степень завершенности процесса; n – порядок реакции; $k(T)$ – константа скорости, которая зависит от температуры в соответствии с уравнением Аррениуса:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

где E и A – значения энергии активации и предэкспоненциального множителя.

Разделение переменных и интегрирование позволяет представить зависимость степени завершенности процесса от времени τ_i :

$$\alpha_i = 1 - \exp(-k(T)\tau_i), \text{ для } n = 1 \quad (3a)$$

$$\alpha_i = 1 - [1 - (1 - n)k(T)\tau_i]^{1/(1-n)}, \text{ для } n \neq 1 \quad (3b)$$

В неизотермическом эксперименте с постоянной скоростью изменения температуры $\beta = dT/d\tau = const$, производная степени завершенности реакции от температуры представляется в виде:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

Для определения интегральной формы зависимости необходимо разделение переменных и интегрирование по α и T , соответственно:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0(\alpha=0)}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

где T_0 – температура, при которой измеряемый сигнал начинает отклоняться от базовой линии.

Интеграл в левой части уравнения (5) имеет строгое решение, аналогичное изотермическому эксперименту. Правый интеграл строгого решения не имеет, но может быть представлен разложением в ряд (в зарубежной литературе называется «основным аналитическим уравнением», ОАУ):

$$g(\alpha) = \frac{AE}{\beta R} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT}{E}\right)^{i+1} \quad (6)$$

В зависимости от значения n , температурная зависимость α_i представляется двумя уравнениями:

$$\alpha_i = 1 - \exp\left(-\frac{ART_i^2}{\beta E} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E}\right)^{i-1}\right), \quad n = 1 \quad (7a)$$

$$\alpha_i = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{ART_i^2}{\beta E} \left[\exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right] \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^{i+1} i! \left(\frac{RT_i}{E}\right)^{i-1} \right]^{1/(1-n)}, \quad n \neq 1 \quad (7b)$$

Таким образом, корректное определение трех неизвестных параметров – A , E и n , позволяет осуществить прямую проверку экспериментальных данных посредством построения дифференциальной или интегральной зависимости по уравнению (4) или (7), соответственно.

Необходимо учитывать, что нахождение сразу трех параметров (например, путем перебора), может привести к нескольким решениям с достаточно близким качеством подгонки, вследствие т.н. «компенсационного эффекта» [4, 11]. Именно по этой причине, даже для самых известных и многократно изученных объектов в значениях кинетических параметров обнаруживаются существенные расхождения. Уменьшение такого эффекта возможно путем ограничения числа переменных, что может быть осуществлено непосред-

ственно из экспериментальных результатов.

Дифференцирование уравнения (4) позволяет определить вторую производную по температуре:

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

В положении максимума теплового эффекта (ДСК, ДТА) или в точке перегиба на температурной зависимости потери массы (термогравиметрия) значение второй производной равняется нулю. Таким образом, уравнение (8) позволяет показать, что независимо от скорости нагревания между значениями E и n , в такой точке должно выполняться следующее условие:

$$E = nRT_{\max}^2 \frac{(d\alpha/dT)_{\max}}{(1-\alpha_{\max})} \quad (9)$$

или разделив определяемые и экспериментальные параметры:

$$\frac{E}{n} = RT_{\max}^2 \frac{(d\alpha/dT)_{\max}}{(1-\alpha_{\max})} = const \quad (10)$$

где T_{\max} , α_{\max} и $(d\alpha/dT)_{\max}$ – температура максимума теплового эффекта, степень завершенности и скорость реакции при T_{\max} , соответственно (рис. 1).

Постоянство отношения E/n означает: во-первых, что завышение, например, параметра E , должно компенсироваться соответствующим завышением n , и наоборот; а, во-вторых, зная один из параметров (E или n), можно легко определить второй по уравнению (9), используя данные, определяемые непосредственно из эксперимента. Дальнейшее упрощение нахождения кинетических параметров можно осуществить, предположив, что $RT \ll E$, т.е. что процесс осуществляется при сравнительно низкой температуре или при высоких значениях энергии активации. В рамках такого допущения можно ограничиться числом членов ряда i , что приводит к упрощению уравнений (7а) и (7б):

$$\alpha_i = 1 - \exp \left[- \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp \left(- \frac{E}{RT_i} \right) \right], n = 1 \quad (11a)$$

$$\alpha_i = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{ART_i^2}{\beta E} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \right]^{1/(1-n)}, n \neq 1 \quad (116)$$

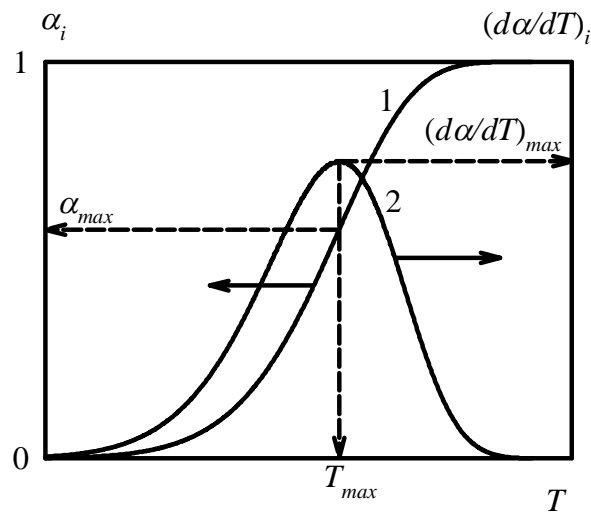


Рис. 1 – Температурная зависимость степени завершенности (1) и скорости процесса в неизотермическом эксперименте (2). Пояснения в тексте.

В характеристической точке $T_i = T_{max}$, осуществив замену $\alpha = \alpha_{max}$ и подстановку из уравнений (4) и (9), путем несложных преобразований получаем:

$$\alpha_{max} = 1 - \exp(-1) = 0.632, n = 1 \quad (12a)$$

$$\alpha_{max} = 1 - n \left(\frac{1}{1-n} \right), n \neq 1 \quad (12б)$$

Очевидно, что уравнение (12б) не имеет решения относительно определяемого параметра n через α_{max} , однако, эта зависимость легко определяется численно и может быть представлена графически (рис. 2) или в форме табличных значений (табл. 1).

Таблица 1 – Зависимость n от степени завершенности процесса при T_{max} .

α_{max}	0.750	0.632	0.556	0.500	0.457	0.423
n	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Примечательно, что существование такой корреляции было установлено Горовитцем и Мецгером еще в 1963 году при разработке метода анализа данных термогравиметрических измерений [12], а влияние отношения E/RT на предсказываемое значение n неоднократно рассматривалось различными ав-

торами [13]. Проверка существования такой корреляции также может быть использована для осуществления первых итераций при вычислении кинетических параметров методами нелинейной регрессии.

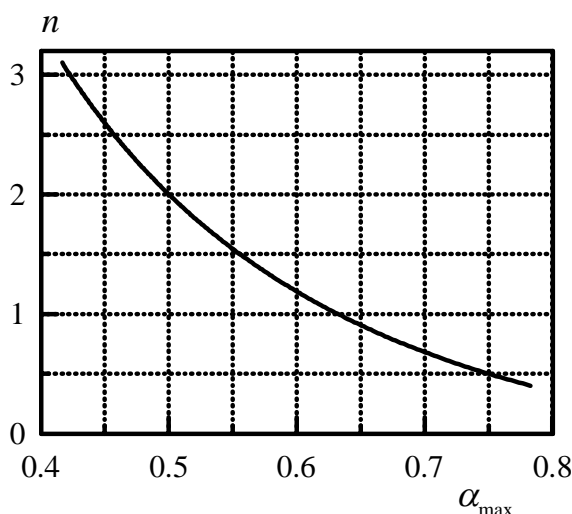


Рис. 2 – Зависимость порядка реакции от степени завершенности процесса при T_{\max} в соответствии с уравнением (12).

Моделирование. При очевидной условности подхода, выбор значений кинетических параметров осуществляли таким образом, чтобы, во-первых, не выполнялось условие $RT \ll E$, т.е. специально вносилась ошибка, требующая увеличения числа членов ряда в ОАУ.

Во-вторых, предполагалось, что при использовании наиболее распространенных экспериментальных скоростей нагревания от 1 до 10 К/мин., положение максимумов тепловых эффектов было близким к экспериментальным данным некаталитического отверждения эпоксидных олигомеров ароматическими диаминами [14].

Такой результат обеспечивает следующие кинетические параметры: $n = 2$, $E = 40$ кДж/моль, $A = 6 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹. Моделирование интегральных зависимостей осуществлялось для четырех скоростей нагревания (1, 2, 5, 10 К/мин.) с использованием подстановки $x = E/RT$ и дополнительной функции $\pi(x)$, позволяющей наиболее точно выразить сумму членов ряда в уравнении (7б) [15]:

$$\pi(x) = \frac{x^3 + 18x^2 + 88x + 96}{x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120} \quad (13)$$

Благодаря такой подстановке, уравнение (76) преобразуется к виду:

$$\alpha_i = 1 - \left[1 - (1-n) \frac{AT_i}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT_i}\right) \pi(x) \right]^{1/(1-n)} \quad (14)$$

Температурный интервал для каждой скорости нагревания задавался из расчета определения степени завершенности реакции на интервале 0,1 – 0,9 с шагом изменения температуры, обеспечивающей точность 0,1 К.

Дифференциальную зависимость, соответствующую форме теплового эффекта, можно рассчитать по уравнению (4), или путем численного дифференцирования α_i по T_i . В пределах выбранных температурных интервалов и шага T_i , эти два способа дают одинаковый результат.

Алгоритм расчета кинетических параметров. Из расчетных зависимостей, представленных на рис. 3, определяли значения T_{\max} , α_{\max} и $(d\alpha/dT)_{\max}$.

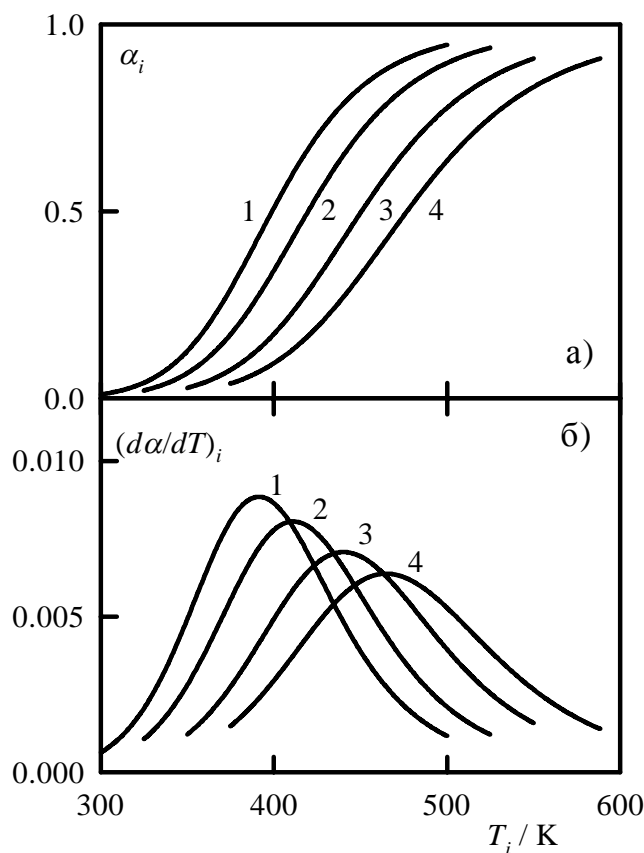


Рис. 3 – Температурная зависимость α_i и $(d\alpha/dT)_i$ для скоростей нагревания: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10 К/мин.⁻¹. Кинетические параметры: $n = 2$, $E = 40$ кДж/моль, $A = 6 \cdot 10^{-3}$ мин.⁻¹.

Затем рассчитывали отношение E/n по уравнению (10), а по значениям α_{\max} и уравнению (12б) – значение n , позволяющее определить значение энергии активации (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты моделирования.

β , К/мин.	Значения, определенные из термограмм			Расчетные параметры		
	T_{\max} , К	$(d\alpha/dT)_{\max} \times 10^3$, мин. ⁻¹	α_{\max}	E/n , кДж/моль	n	E , кДж/моль
1	391,5	8,849	0,434	19,93	2,82	56,22
2	411,2	8,057	0,431	19,91	2,84	56,52
5	440,3	7,074	0,427	19,90	2,93	58,29
10	464,9	6,379	0,424	19,90	2,98	59,37

Из данных, представленных в таблице 2, следует, что значения α_{\max} действительно оказываются практически независимыми от скорости нагревания. Наблюдается незначительная тенденция к уменьшению α_{\max} с увеличением β , что связано со смещением температурного интервала теплового эффекта, а, следовательно, с изменением соотношения E/RT .

Тем не менее, абсолютные значения n оказываются меньше теоретического 0,5 (табл. 1), и как следствие, прямое определение порядка и энергии активации непосредственно из экспериментальных данных по уравнениям (12б) и (10), приводит к одновременному завышению значений этих двух кинетических параметров. Примечательно, что отношение E/n оказывается очень близким к теоретическому (19,90 – 19,93 и 20,00, соответственно), вследствие компенсационного эффекта.

Нахождение истинных значений кинетических параметров может быть осуществлено несколькими простыми приемами. Очевидно, что логарифмирование уравнения (4) позволяет представить его в форме линейной зависимости:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i - n \ln(1 - \alpha_i) = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{R T_i} \quad (15)$$

Подстановка различных значений n (рис. 4) сопровождается искривлением этих зависимостей, и только истинное значение $n = 2$ позволяет получить прямую линию с коэффициентом парной корреляции $\langle r \rangle = 1$ и параметрами уравнения: $\ln(A/\beta) = 6,397$ и $E/R = 4810,9$, которые соответствуют значениям кинетических параметров, задаваемых на стадии моделирования:

$A = 5,9998 \cdot 10^{-3} \text{ мин.}^{-1}$ и $E = 39,9998 \text{ кДж/моль}$.

Более того, форма искривления зависимостей уравнения (15) может быть подсказкой, в какую сторону необходимо изменять варьируемый параметр n (рис. 4).

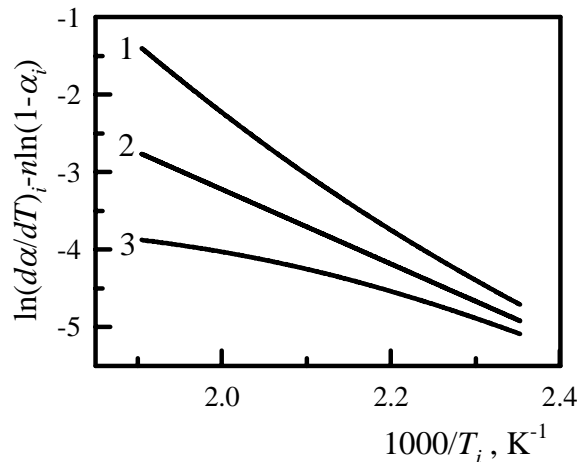


Рис. 4 – Зависимости в координатах уравнения (15) для различных значений n : 1 – 2,98; 2 – 2,00; 3 – 1,20. Скорость нагревания $\beta = 10 \text{ К/мин}$.

Как и ожидалось, представление данных, соответствующих другим скоростям нагревания (рис. 5), демонстрирует серию параллельных прямых (E/R – постоянная величина) с различными значениями пересечения с осью ординат (пропорционально различным β).

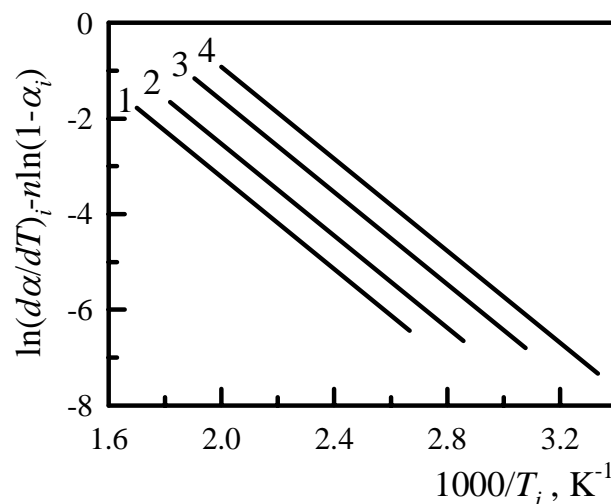


Рис. 5 – Зависимости в координатах уравнения (15) для $n = 2$ и различных значений β : 1 – 10; 2 – 5; 3 – 2; 4 – 1 К/мин.

Второй прием уточнения значения n был предложен Малеком [16]. Со-

гласно этому методу необходимо ввести дополнительное преобразование в виде функции $z(\alpha)$:

$$z(\alpha) = \pi(x) \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_i T_i \quad (16)$$

Замечательным свойством предложенного подхода является то обстоятельство, что представление $z(\alpha)$ от α_i независимо от скорости нагревания и от использованных значений энергии активации для последующего определения $\pi(x)$ по уравнению (13), характеризуется наличием максимума с общей координатой по оси абсцисс. Его положение позволяет определить параметр α_p (показано стрелкой на рис. 6), точно соответствующий значению n , по уравнению (12) или по данным табл. 1.

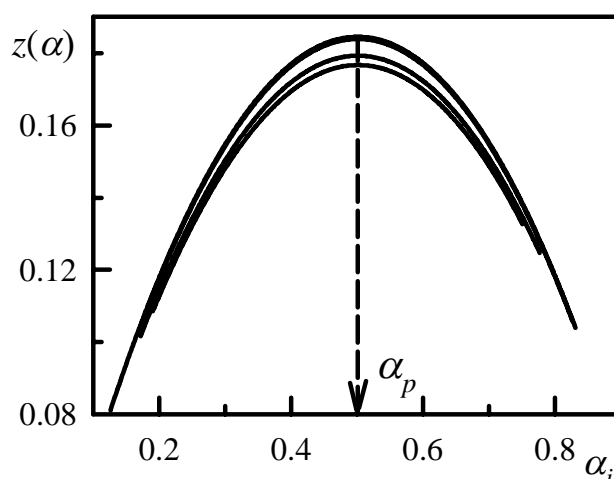


Рис. 6 – Зависимости функции $z(\alpha)$ для различных скоростей нагревания от степени завершенности процесса. Ордината положения максимума уменьшается с увеличением β .

Как видно из данных рис. 6, моделирование таких зависимостей для четырех скоростей нагревания и значений энергии активации, представленных в табл. 2, демонстрирует единственное значение $\alpha_p = 0,5$, соответствующее теоретическому значению α_{\max} для $n = 2$ (табл. 1).

Таким образом, для расчета кинетических параметров простых реакций предлагается следующий алгоритм:

- 1) определение значений T_{\max} , α_{\max} и $(d\alpha/dT)_{\max}$ непосредственно из экспериментальных данных;
- 2) Определение порядка реакции по уравнению (12);
- 3) расчет энергии активации по уравнению (9);

4) проверка линейности зависимости по уравнению (12) и уточнение значения n методом последовательных приближений или путем использования метода Малека для его точного определения;

5) расчет остальных кинетических параметров;

6) построение расчетных кинетических кривых по уравнениям (4) и (7).

Предлагаемый алгоритм может быть использован даже при единственной скорости измерения. Критерием правильности расчетных кинетических параметров должна быть их независимость для других скоростей нагревания и/или совпадение с расчетными значениями при проведении измерений в изотермических условиях.

Список литературы: 1. Prasad T.P. Non-isothermal kinetics: some merits and limitations / T.P. Prasad, S.B. Kanungo, H.S. Ray // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 203. – P. 503 – 514. 2. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // *J. Res. Natur. Bur. Stand.* – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. 3. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с. 4. Шестак Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с. 5. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // *Anal. Chem.* – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. 6. Freeman E.S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics. The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E.S. Freeman, B. Carrol // *J. Phys. Chem.* – 1958. – Vol. 62. – P. 394 – 397. 7. Reich L. A rapid estimation of activation energy from thermogravimetric traces / L. Reich // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* – 1964. – Vol. 2, № 6. – P. 621 – 623. 8. Friedman H.L. New methods for evaluating kinetic parameters from thermal analysis data / H.L. Friedman // *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* – 1969. – Vol. 7, № 1. – P. 41 – 46. 9. Carrasco F. The evaluation of kinetic parameters from thermogravimetric data: comparison between established methods and the general analytical equation / F. Carrasco // *Thermochim. Acta.* – 1993. – Vol. 213. – P. 115 – 134. 10. Vyazovkin S. Mechanism and kinetics of epoxy-amine cure studied by differential scanning calorimetry / S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuol // *Macromolecules* – 1996. – Vol. 29, № 6. – P. 1867 – 1873. 11. Zsako J. The kinetic compensation effect / J. Zsako // *J. Therm. Anal.* – 1976. – Vol. 9, № 1. – P. 101 – 108. 12. Horowitz H.H. A new analysis of thermogravimetric traces / H.H. Horowitz, G. Metzger // *Anal. Chem.* – 1963. – Vol. 35, № 10. – P. 1464 – 1468. 13. Agrawal R.K. Analysis of non-isothermal reaction kinetics. Part 1. Simple reactions / R.K. Agrawal // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 203. – P. 93 – 110. 14. Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. 15. Senum G.I. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function / G.I. Senum, R.T. Yang // *J. Therm. Anal.* – 1977. – Vol. 11, № 3. – P. 445 – 447. 16. Malek J. The kinetic analysis of non-isothermal data / J. Malek // *Thermochim. Acta.* – 1992. – Vol. 200. – P. 257 – 269.

Поступила в редколлегию 28.10.13

Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. КРАМАРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – (Серія Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 76. – Бібліогр.: 16 назв.

Шляхом перетворення основного аналітичного рівняння неізотермічної кінетики запропоновано алгоритм визначення кінетичних параметрів щодо простих реакцій.

Ключові слова: термічний аналіз, неізотермічна кінетика, формальна кінетика, прості реакції, порядок реакції.

An algorithm of kinetic parameters determination for simple reactions has been proposed by transformation of general analytic equation of non-isothermal kinetics.

Keywords: thermal analysis, non-isothermal kinetics, formal kinetics, simple reactions, reaction order.

В.Ю. КРАМАРЕНКО, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
А.А. АНАЦКИЙ, магистр, НТУ «ХПИ»,
И.Н. КАСЬЯНЕНКО, магистр, НТУ «ХПИ»

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Предложено уравнение температурной зависимости внутренних напряжений полимерных покрытий.

Ключевые слова: внутренние напряжения, температурная зависимость, полимерные покрытия.

Введение. Адгезионный контакт, возникающий при взаимодействии двух разнородных материалов, обычно сопровождается возникновением внутренних напряжений (ВН). Это связано с различием их физических свойств, а применительно к лакокрасочным материалам (ЛКМ), наносимым на твердые подложки – с возможностью реализации усадки только по толщине покрытия. Развитие усадочных явлений, обычно рассматриваемое с точки зрения уменьшения объема за счет: испарения растворителя или дисперсионной среды; охлаждения (в случае высокотемпературного формирования); протекания химических реакций или физических явлений (стеклование

© В.Ю. Крамаренко, А.Ю. Анацкий, И.Н. Касьяненко, 2013