



基于分布活化能模型的热重测试技术完善

褚燕燕, 宋树芹, 张曰理, 欧阳红群, 赵 丹, 陈玉静

(中山大学 材料与工程学院, 广州 510006)

摘要: 采用分布活化能模型(DAEM)改进热重实验中高分子材料热解动力学参数分析技术, 以此提高教学实验平台的测试能力。通过对比近似积分法(Coats-Redfern)和分布活化能模型计算得到的硬质聚氨酯泡沫热解动力学参数, 说明如何通过完善实验技术, 获得高分子材料反应活化能的多阶段变化函数。实验结果表明, Coats-Redfern 法仅可以得到不同氛围中不同阶段的热解参数值, 并且由于热解过程的分段范围受人为因素影响, 比较难得到多阶段热解材料的转折温度点。DAEM 模型不仅可以获得高分子材料活化能大小, 同时可以获得活化能随转化率变化函数, 可以具体反映出高分子材料活化能的变化规律。研究结果表明采用分布活化能模型改进热分析技术, 可以提高测试平台的分析水平, 有助于提升高分子材料科学与工程专业实验教学效果。

关键词: 高分子材料; 热重分析; 对比近似积分法; 分布活化能模型

中图分类号: TQ314.2

文献标志码: A

DOI: 10.12179/1672-4550.20220121

Improvement of Thermogravimetry Analysis Technology Based on the Distributed Activation Energy Model

CHU Yanyan, SONG Shuqin, ZHANG Yueli, OUYANG Hongqun, ZHAO Dan, CHEN Yujing

(School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The distributed activation energy model (DAEM) was adopted to improve the analysis technique of the teaching experimental test platform on polymer material pyrolysis kinetic parameters in thermogravimetric experiments. By comparing the thermolysis kinetic parameters of rigid polyurethane foam calculated by the approximate integration method (Coats-Redfern) and the distributed activation energy model, it shows how to obtain the multi-stage variation function of the activation energy of the reaction of polymer materials by perfecting the experimental technique. The experimental results show that the Coats-Redfern method can only obtain the values of the pyrolysis parameters in different atmospheres and at different stages. But it is difficult for the Coats-Redfern method to obtain the switching temperature point of the multi-stage pyrolysis material because the segmentation range of the pyrolysis process is determined artificially. The DAEM model can not only obtain the activation energy value of the polymer material, but also obtain the function of activation energy with conversion rate, which can show the law of polymer materials activation energy in the process of pyrolysis. The research results show that distributed activation energy model can be utilized to improve the thermal analytical capabilities of the teaching experimental test platform and help to enhance the experimental teaching level of polymer material science and engineering majors.

Key words: polymer materials; TGA; Coats-Redfern; distributed activation energy model

热重分析技术是通过控温, 形成一定的温度条件, 并在此条件下监测样品的失重曲线, 从而定性、定量地表征被测物质的热稳定性和组分^[1-2]。通过热重分析实验测定的转化率、熔融温度、玻璃化转变温度等指标是衡量高分子材料的热稳定性、机械性能以及物理性能必不可少的关键参

数^[3]。热重分析实验可以帮助学生掌握高分子材料化学组成、分子量、相结构等材料表征参数与热解反应动力学性之间的关系, 辅助高分子材料科学与工程专业课堂教学, 巩固学生对材料领域各种实验方法、原理、技能的综合应用能力^[4-5]。

由于高分子材料特有的表现热行为, 如多相

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-05-19

基金项目: 广东省高等教育学会实验室管理专业委员会研究基金项目(GDJ20220158); 广东省自然科学基金(2021A1515010903); 中山大学本科教学质量工程项目(教务〔2019〕369号)。

作者简介: 褚燕燕(1979-), 女, 博士, 高级工程师, 主要从事工程热物理等方面的研究。E-mail: chuyan79@hotmail.com

热解反应的重叠现象、非线性热解反应现象等,给高分子材料热解反应动力参数的数据分析工作带来很多问题。目前普遍认为高分子材料的热解反应包括材料的硬段分解、软段分解以及扩链剂反应等。反应有生成小分子量的气体产物、固体残渣进一步分解这两阶段。以聚氨酯聚合物为例,文献[6-7]选取 PU 剂为研究对象,计算了 PU 在氮气氛围下的热分解过程;文献[8]采用分布活化能法计算得到 4 个不同反应阶段对应的活化能值,分别为 122 kJ/mol、140 kJ/mol、180 kJ/mol 和 340 kJ/mol。文献[9]采用热重实验分析了阻燃性聚氨酯泡沫材料的燃烧性能以及热稳定性。文献[10-11]分别研究了聚氨酯泡沫和聚苯乙烯泡沫在不同环境氛围下的热分解特性。文献[12]用等温法对聚氨酯泡沫塑料板进行了热解分析,一级反应更能表征聚氨酯的热解反应。同时还有很多采用热重分析技术,研究聚氨酯泡沫的热解反应参数及行为模式的文献报告,如文献[13]根据 OZAWA 法计算发泡 PU 的热解反应参数等。

但是高分子材料的复杂性决定了一阶甚至二阶热解动力学方程无法完全表达高分子材料热解过程中的细节。作为一种无限平行反应模型,分布活化能模型更能准确且全面地描述高分子材料热转化动力学过程,深度挖掘出高分子材料的各方面性质,如高分子材料的热解反应动力参数,高分子材料温度与失重质量之间的非线性关系等。为了提高热重分析技术对高分子材料科学与工程实验课程的辅助作用,可以采用平行反应模型进一步分析高分子材料的多阶段热解反应动力学参数。

以硬质聚氨酯泡沫为样品,本研究进行了不同气氛、不同温升速率的热重实验,并分别采用单一反应模型 Coats-Redfern 分析方法和平行反应分布活化能 DAEM 模型,计算硬质聚氨酯泡沫在不同氛围中的活化能、指前因子等热解反应动力学参数。通过对比单一反应模型和平行反应模型对高分子材料热稳定性参数的分析,探讨如何通过改进热重分析技术,展示高分子材料热解反应细节,提高高分子材料科学与工程专业的实验教学效果。

1 动力学分析方法

1.1 Coats-Redfern

Coats-Redfern 法是一种近似积分法,适用于

计算等温分析法测定的动力学参数^[13]。认为实验硬质聚氨酯泡沫的热分解为一级动力反应过程,通过不可积分温度部分的近似推导,可导出式(1)^[14]:

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

式中: α 为反应转化率(%), $\alpha = (w_0 - w_t) / (w_0 - w_f)$, w_t 为测试样品初始质量(mg), w_0 为热解反应中样品质量(mg), w_f 为反应结束时样品质量(mg); t 为时间, min; A 为指前因子, min^{-1} ; T 为反应温度, K; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; β 为加热速率, K/s。

对于大多数反应, $2RT/E$ 远小于 1, 则 $\frac{AR}{\beta E} \times \left(1 - \frac{2RT}{E} \right)$ 可被处理为常数。因此, 当反应级数为一级时, $\ln \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 可得到斜率 $\frac{E}{R}$ 和截距 $\ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right]$, 进而计算出热解反应动力学参数、指前因子和活化能。

1.2 分布活化能模型(DAEM)

分布活化能模型首先假定满足无限平行反应设定, 假设由多个平行一级反应构成反应, 并且这些反应是互相不依赖的^[15]。同时认为每个一级不可逆反应的活化能不仅满足连续函数分布, 并且彼此独立, 其数学描述^[16]分别为:

$$\ln \left(\frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left(\frac{k_0 R}{E} \right) - \ln \left[-\ln \left(1 - \frac{\Delta V}{\Delta V^*} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

$$\Phi(E, T) = \exp \left(-\frac{k_0 R T^2}{\beta E} e^{-E/RT} \right) \quad (3)$$

根据不同 β 条件下的失重数据, $\ln \left[\frac{\beta}{T^2} \right]$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图, 此直线斜率即为 $-\frac{E}{R}$, 即可求得不同温升条件下活化能 E 。由截距 $n \left(\frac{k_0 R}{E} \right) + 0.6075$ 可求得每一个活化能对应的 k_0 值。

2 热解实验

选取硬质聚氨酯泡沫塑料为研究对象, 进行空气气氛下的热重试验。该硬质聚氨酯泡沫塑料由二苯基甲烷二异氰酸酯($\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$)和聚醚多元醇(主链为醚键—R—O—R—、侧基为多个羟基—OH)为主要原料发泡聚合而成。使用热重分析仪(TG209F3, NETZSCH), 记录 5 mg 样品在 2.5 K/min、10 K/min 升温环境下, 空气、氮气氛围中的失重过程, 如图 1 和图 2 所示。图 1 为样品的热失重曲线(TG), 图 2 为失重速率曲线(DTG)。

由图1和图2的TG及DTG曲线可知,聚氨酯的热解过程温度范围为470~770 K。并且聚氨酯表现出明显的多阶段特征。在氮气氛围中,硬质聚氨酯泡沫表现出明显的二阶段特征:首先是聚氨酯软泡热解,分解为聚氨酯热解物(软段)和其他热解产物;第二阶段是软段进一步分解,在氮

气氛围下软段最终形成灰分和气体分解物。但是硬质聚氨酯泡沫在空气氛围中,多元醇会同时发生氧化反应和无氧分解,残余物还包含很多碳化物,各步反应相互重叠,二阶反应动力模型无法完全表现出硬质聚氨酯泡沫在空气氛围中的热解行为。

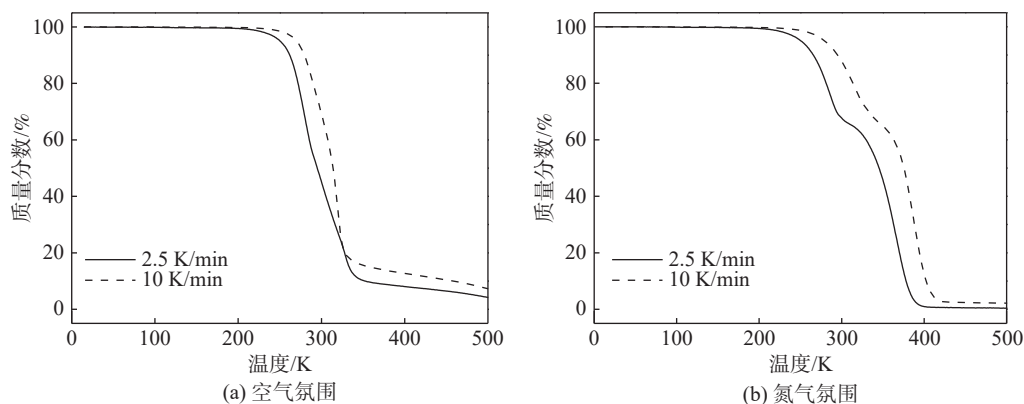


图1 硬质聚酯泡沫 TG 曲线

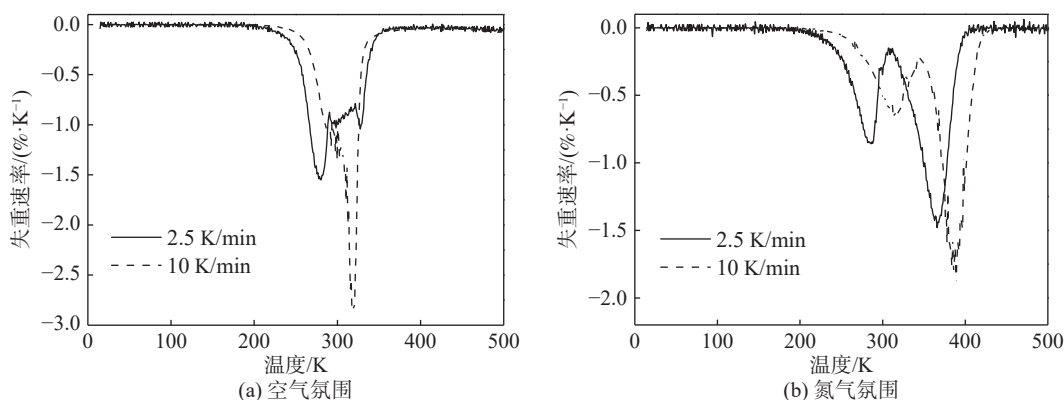


图2 硬质聚酯泡沫 DTG 曲线

3 实验数据分析

3.1 Coats-Redfern 法

将硬质聚氨酯泡沫热解过程近似看成二阶段一级动力反应过程,采用 Coats-Redfern 近似积分法可得到各阶段热解参数。做不同升温速率,空气、氮气氛围的 $\ln\left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2}\right]$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系图,如图3和图4所示。从图中可看出,采用一级反应模型在各个阶段获得了具有较好线性程度的直线,相关系数均很高,大于0.99。根据各直线截距和斜率,获得聚硬质聚氨酯泡沫在不同升温速率环境中各阶段的活化能和指前因子,如表1所示。

由表1可知,硬质聚氨酯在不同氛围中均表现为随着热解反应进行,活化能逐渐增大,究其原因由于热解反应过程中传热阻力随温度升高而

变大,增加了热解反应的难度,从而导致活化能逐渐增大。对比两种氛围下的热重实验结果发现,硬质聚氨酯泡沫在的热解第一阶段起始温度在空气中为530 K和550 K,在氮气中为533 K和555 K,因而热解初始温度受氛围中的氧气浓度影响并不显著,并且升温速率越大发生热解反应略微困难。但是在聚氨酯第二热解阶段,当多元醇开始发生氧化反应时,热解速率受氛围中的氧气含量影响比较明显。 $\beta=2.5$ K/min时,氮气中硬质聚氨酯活化能为181 kJ/mol,而在空气中为110 kJ/mol, $\beta=10$ K/min时,在氮气中该材料活化能为266.19 kJ/mol,而在空气中为205.85 kJ/mol。因而,空气中的硬质聚氨酯的活化能值表现为氮气中的80%。这表明,硬质聚氨酯泡沫更容易在有氧环境下发生热降反应。

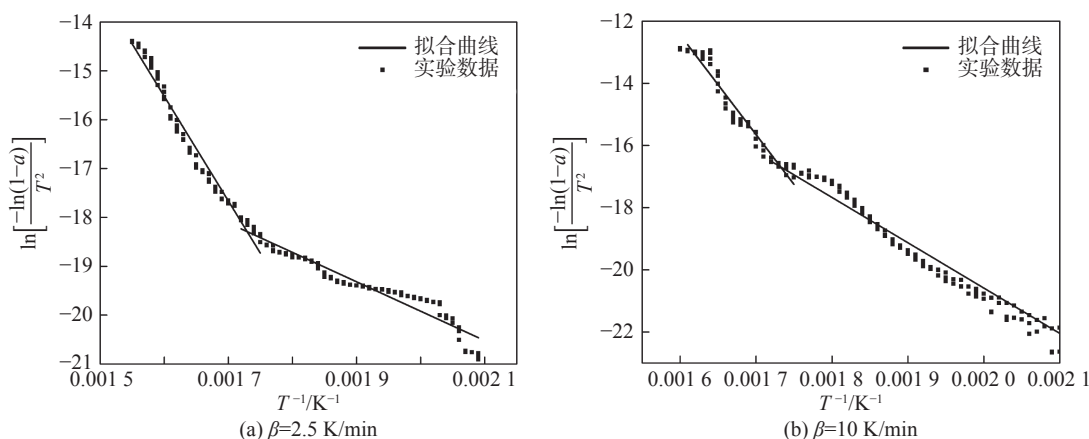


图 3 基于 Coats-Redfern 近似积分法的空气氛围下硬质聚氨酯泡沫热解动力学曲线

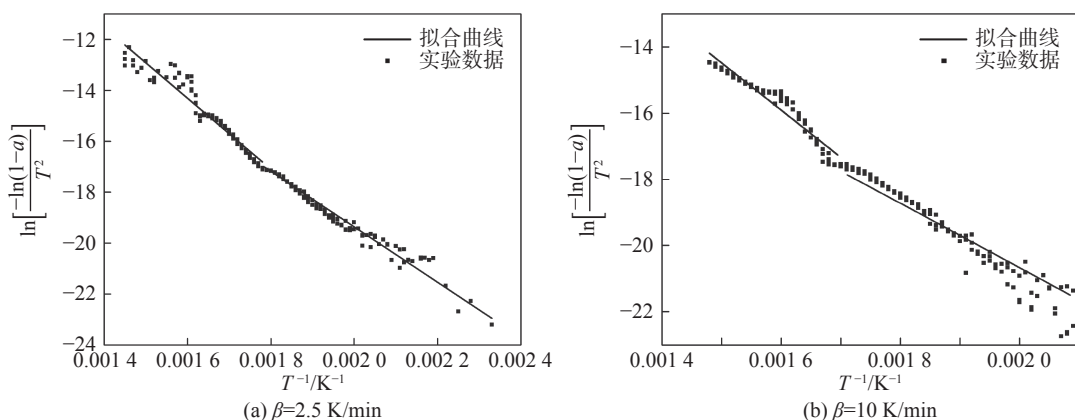


图 4 基于 Coats-Redfern 近似积分法的氮气氛围下硬质聚氨酯泡沫热解动力学曲线

表 1 利用 Coats-Redfern 法求得硬质聚氨酯泡沫表观

氛围	升温速率/ (K·min ⁻¹)	失重阶段	温度/K	活化能/ (kJ·mol ⁻¹)	指前因子
空气	2.5	I	531~549	120.49	6.76×10 ⁶
	2.5	II	566~607	189.75	1.09×10 ⁸
	10	I	555~580	110.89	3.87×10 ⁵
	10	II	593~631	205.29	1.66×10 ⁸
氮气	2.5	I	533~560	198.07	4.41×10 ⁸
	2.5	II	611~657	231.03	7.49×10 ¹²
	10	I	555~580	181.19	8.21×10 ⁸
	10	II	593~683	266.85	5.59×10 ¹⁸

尽管 Coats-Redfern 法二阶段反应动力学模型可以解释聚氨酯的部分热解行为,但是硬质聚氨酯在空气氛围中表现多阶段热解过程,并且各阶段相互重叠,对于此类高分子材料的热解反应参数,采用 Coats-Redfern 法,较难确定各阶段间的过渡点,并且分段范围受人为因素影响,难以解释当多元醇开始发生氧化反应时,硬质聚氨酯热解速率受氛围中的氧气含量的影响。因而 Coats-Redfern 法二阶段反应动力学模型可以得到较为准确氮气氛围中各阶段的动力学参数。但是对聚氨

酯在空气氛围中热解动力学参数的变化过程的分析有一定局限性。

3.2 DAEM 法

采用分布活化能模型,进行聚氨酯在空气氛围中热解反应过程分析。首先实验测定升温速率为 2.5、5.0、7.5、10 K/min 下的聚氨酯的失重行为。利用 DAEM 模型,根据 V/V^* 与 T 的关系进一步对硬质聚氨酯在空气氛围中的多阶段反应动力学参数。根据空气氛围 TG 曲线数据,分析 $\ln(\beta/T^2)$ 与 $\frac{1}{T}$ 关系,绘制不同升温速率下相同硬质聚氨酯 V/V^* 值的 Arrhenius 谱图,如图 5 所示。根据直线斜率求出空气氛围不同转化率下的聚氨酯活化能,如图 6 所示。

由图 6 可见,无论在空气还是在氮气氛围中,硬质聚氨酯泡沫的活化能呈现下降-升高的变化趋势。这种变化趋势与聚氨酯组成成分的不同热解特性有关。在热解初始阶段,转化率较小时,主要组分中的 C—O 键断裂,裂解反应产生异氰酸酯和多元醇;当 V/V^* 大于 0.5 时,发生多元醇热解反应,反应活跃,其表征出反应活化能

随着热解反应加深而升高的特点。而在两个阶段之间,随着分解反应失重量增加,硬质聚氨酯泡沫主体基元分解程度增加, E 值逐渐减小,直至进入第二阶段热解反应的发生。这一规律与Marquisa^[12]通过数值模拟计算得出的活化能变化趋势不谋而合。因而,根据DAEM模型,聚酯泡沫的活化能不再是一个单一数值,而是随转化率变化的分布函数,它既反映高分子材料在各个热解阶段的特性,也反映出活化能的变化规律。

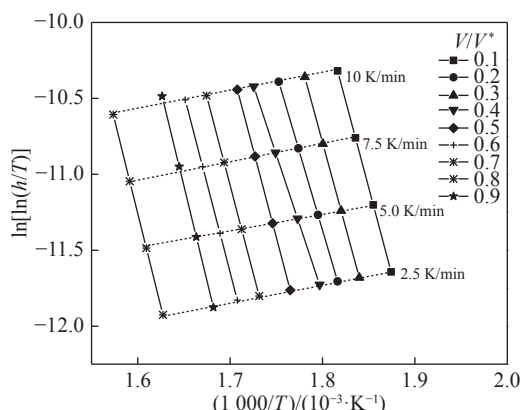


图5 空气氛围硬质聚氨酯热解阿累尼乌斯动力学图

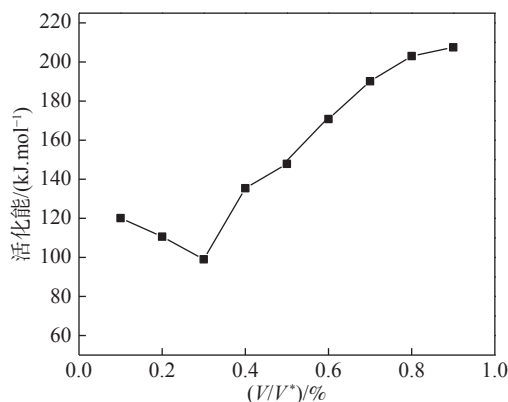


图6 空气氛围硬质聚氨酯热解活化能

4 结束语

高分子材料的失重过程大部分属于多组分多阶段反应,通常具有反应阶段相互重叠、各阶段转折温度点很难界定的特点,为材料的热稳定性分析带来困难。分布活化能模型可以给出高分子材料随转化率变化的分布函数,它既可以反映出高分子材料在各个热解阶段的特性,更能具体反映出活化能的变化规律,突破了热重分析技术在高分子材料热稳定性测试中的技术瓶颈,使其能够更进一步应用于高分子材料科学与工程专业相关实验教学。

参考文献

- [1] 田秀娟,赵丽芬. 高分子材料专业“聚合物表征与测试”综合性实验设计[J]. 当代化工研究, 2021, 11(21): 104-106.
- [2] 王慧,贾娜,辛颖. 木材的热重分析实验及动力学分析[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(9): 1209-1212.
- [3] 王秋凤. 热分析动力学在聚合物材料分解过程中的应用[C]//中国化学会第七届全国热分析动力学与热动力学学术会议. 合肥:中国化学会, 2019.
- [4] 杨芳,贾慧青,姚自余. 热失重分析仪在高聚物材料研究中的应用[J]. 石油化工应用, 2012, 31(7): 74-76.
- [5] 谢启源,陈丹丹,丁延伟. 热重分析技术及其在聚合物材料表征中的应用[J]. 高分子学报, 2022, 53(2): 193-210.
- [6] BERTA M, LINDSAY C, PANS G, et al. Effect of chemical structure on combustion and thermal behavior of polyurethane elastomer layered silicate nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1179-1191.
- [7] NAPIER D H, WONG T W. Toxic products from the combustion and pyrolysis of polyurethane foams[J]. British Polymer Journal, 1972, 4(1): 45-52.
- [8] KANNAN P, BIERNACKI J J, VISCO D P, et al. Kinetics of thermal decomposition of expandable polystyrene in different gaseous environments[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 84(2): 139-144.
- [9] 罗凤姿. 可膨胀型石墨阻燃聚氨酯建筑保温材料的燃烧与热降解性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(10): 81-86.
- [10] ROSU D, TUDORACHI N, ROSU L. Investigations on the thermal stability of a MDI based polyurethane elastomer[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 89(2): 152-158.
- [11] BILBAO R, MASTRAL J F, CEAMANOS J, et al. Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1996, 37(1): 69-82.
- [12] MARQUISA D M, GUILLAUME E, CAMILLO A, et al. Existence and uniqueness of solutions of a differential equation system modeling the thermal decomposition of polymer materials[J]. Combustion and Flame, 2013, 160(4): 818-829.
- [13] 纪登辉,唐贵德,李岩峰,等. 样品制备过程中的新热重分析方法[J]. 功能材料, 2011, 42(z1): 114-117.
- [14] 吕福全,孟玉霞,张元军,等. 成型玉米秸秆气化的热重分析及动力学研究[J]. 当代化工研究, 2019(4): 147-150.
- [15] 孙云娟,蒋剑春,王燕杰,等. Coats-Redfern 积分法研究生物质与煤单独热解和共热解动力学特性[J]. 林产化学与工业, 2014, 34(5): 8-14.
- [16] 汪义忍,费兆阳,邢佑鑫,等. Mn₂O₃/HY 催化聚丙烯的临氧裂解反应动力学[J]. 南京工业大学学报(自然科学版), 2021, 43(1): 13-18.

编辑 张莉