

FORMALKINETISCHE BEHANDLUNG DES MASSEVERLUSTES BEI THERMISCHEN ABBAUPROZESSEN VON POLYMEREN UNTER NICHTISOTHERMEN BEDINGUNGEN

I. AUSWERTUNG BEI EINER VORGEgebenEN AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT

J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN

Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow, DDR

(Eingegangen am 2. Mai 1977)

On the basis of the formal basic relation

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n$$

methods of calculating kinetic values from non-isothermal thermogravimetric curves have been critically evaluated. It has been established that in general integral methods are preferable to differential methods. Methods basing on a series expansion of the exponential integral

$$\int_0^T e^{-\frac{ET}{RT}} dT$$

are applicable without limitations to any cases. It has been concluded that the integral method suggested by Zsakó is the most reliable.

Bei der thermischen Behandlung von Polymeren in fester Phase oder in der Schmelze werden in vielen Fällen niedermolekulare flüchtige Spaltprodukte gebildet, deren Abgabe bei thermogravimetrischen Messungen als Masseverlust der Probe registriert wird. Wenn die Bildung der flüchtigen Spaltprodukte direkt durch die Hauptabbaureaktion bedingt ist, wie es z. B. bei Depolymerisationen der Fall ist, oder wenn sie bei vorhandenen Kenntnissen über den Chemismus des Abbauprozesses zumindest bestimmten Abbauschritten zugeordnet werden kann, ermöglicht die Thermogravimetrie in bequemer Weise eine Verfolgung von Abbaureaktionen der betreffenden Polymerprobe in Abhängigkeit von der Zeit und der Temperatur. Die Thermogravimetrie ist daher seit mehr als 15 Jahren erfolgreich zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit zahlreicher Polymermaterialien eingesetzt worden [1]. Konnte man sich zu Beginn dieser Entwicklung mit einer vergleichenden qualitativen Beschreibung des Abbauverlaufs der untersuchten Proben begnügen, so ist seit einiger Zeit in immer stärkerem Maße das Bestreben zu verzeichnen, aus der Thermogravimetrie quantitative Aussagen über die Geschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit der Masseverluste der Polymeren abzuleiten.

Zur kinetischen Beschreibung des Zersetzungsverlaufs von Festkörpern sind von verschiedenen Autoren eine Reihe von Auswerteverfahren und -variationen

vorgeschlagen worden, die aufgrund ihrer Vielfalt und z. T. schwieriger theoretischer Begründung die Auswahl eines geeigneten Verfahrens für ein spezielles Problem erschweren. Obwohl auf diesem Gebiet bereits verschiedene Übersichtsarbeiten existieren [2–14], erscheint es uns doch gerechtfertigt, einige dieser Verfahren im Hinblick auf ihre Eignung zur Beschreibung des Abbauperlaufs von Polymeren einer vergleichenden und kritischen Betrachtung zu unterziehen.

Der reaktionskinetische Ansatz

Allgemein läßt sich die kinetische Gleichung einer Zersetzungsreaktion darstellen als

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha), \quad (1)$$

wobei $k(T)$ und $f(\alpha)$ zwei zunächst nicht näher bestimmte Funktionen der Temperatur T bzw. der Reaktionskoordinate α sind. α wird bei der Behandlung thermogravimetrischer Kurven als Umsatzgrad bezeichnet und als

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_e}, \quad \begin{array}{l} m_0 \text{ — Ausgangsmasse} \\ m_e \text{ — Endmasse} \\ m \text{ — Momentanmasse} \end{array} \quad (2)$$

definiert, ist also eine maßeinheitenlose Größe.

Im Falle einer isothermen Reaktionsführung ergibt sich aus (1)

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_T \cdot dt \quad \text{oder} \quad \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k_T \cdot t \quad (3)$$

d. h. ist $f(\alpha)$ bekannt, so läßt sich jeder Temperatur T eine Geschwindigkeitskonstante k_T zuordnen. Als zusätzliche Bedingung sollen diese k_T dem Arrhenius-Gesetz gehorchen, d. h.

$$k_T = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad \begin{array}{l} A \text{ — Frequenzfaktor} \\ E \text{ — Aktivierungsenergie} \\ R \text{ — Gaskonstante} \end{array} \quad (4)$$

sein. Bereits die wiederholte Anwendung der Gleichungen (3) und (4) auf zwei, bei verschiedenen Temperaturen isotherm geführte Versuche genügt zur Bestimmung der formalen Reaktionsparameter A und E . Um Fehlerquellen auszuschließen und die Gültigkeit der Beziehung (4) für ein größeres Temperaturintervall zu überprüfen, bedarf es allerdings einer größeren Anzahl isothermer Versuche.

Eine anisotherme Versuchsführung gestattet es dagegen, die Parameter der Gleichung (4) aus einer einzigen TG-Kurve für ein beliebiges Temperaturintervall zu bestimmen. Bei linearer Temperatur–Zeit-Abhängigkeit, d. h.

$$q = \frac{dT}{dt} = \text{konst.}, \quad q - \text{Aufheizgeschwindigkeit} \quad (5)$$

ergibt sich aus (1)

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T) \cdot \frac{dT}{q} \quad (6a)$$

bzw.

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{q} \cdot \int_0^T k(T) \cdot dT. \quad (6b)$$

Die Gleichungen (6a) und (6b) erlauben eine Unterteilung der Auswertemethoden anisotherm ($q = \text{konst.}$) erhaltener TG-Kurven in a) differentielle und b) integrale Methoden. Zunächst müssen die Funktionen $f(\alpha)$ und $k(T)$ jedoch noch konkretisiert werden.

In Analogie zur Gaskinetik wird allgemein

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, \quad n - \text{Reaktionsordnung} \quad (7)$$

gesetzt.

Auf andere Formulierungen der Funktion $f(\alpha)$ soll hier nicht eingegangen werden, so auch nicht auf die Methode von Šestak, Šatava u. Wendlandt [15], bei der verschiedene analytische Ausdrücke für $f(\alpha)$ benutzt werden, um zwischen bestimmten Modellen der Kernbildung, Diffusion etc. zu unterscheiden. Dieses Verfahren wurde später von Šestak selbst [16] als nicht genügend empfindlich eingeschätzt.

Die Funktion $k(T)$ sei auch bei anisothermer Versuchsführung durch die Arrhenius-Beziehung (4) gegeben. Gegen die einfache Übertragbarkeit dieser Beziehung von isothermen auf anisotherme Bedingungen liegen allerdings Bedenken vor [17–19], die aber ebenfalls nicht zum Gegenstand dieser Arbeit gemacht werden sollen.

Differentielle Methoden

Die stärkste Anwendung unter den differentiellen Methoden hat wahrscheinlich die Methode von Freeman und Carroll [20] gefunden. Zunächst wird die Gleichung (6a) unter Berücksichtigung von (4) und (7) logarithmiert, und dann wird die Differenz für zwei α - T -Paare gebildet:

$$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt} = -\frac{E}{R} \cdot \Delta \left(\frac{1}{T} \right) + n \cdot \Delta \ln (1 - \alpha). \quad (8)$$

$\frac{\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt}}{\Delta \ln (1 - \alpha)}$ über $\frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \ln (1 - \alpha)}$ aufgetragen muß demnach eine Gerade ergeben, aus deren Anstieg E und aus deren Ordinatenabschnitt n zu bestimmen sind.

Die explizit erhaltene Reaktionsordnung n und die Möglichkeit der Anwendung auf ausgewählte Abschnitte der TG-Kurve werden zu den wesentlichen Vorzügen dieser Methode gezählt. Lengyel und Székely [4] haben allerdings auf die hohe Unsicherheit dieser Methode hingewiesen, die insbesondere daraus resultiert, daß

$$\Delta \ln \frac{d\alpha}{dt} \text{ letztlich } \ln \frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2} \text{ bedeutet,}$$

d. h. das Verhältnis zweier ohnehin schon fehlerbehafteter Größen $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{1,2}$ ist. Aus dem analytischen Ausdruck des relativen Fehlers bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie $\frac{\Delta E}{E}$ wird deutlich, daß der Fehler nur im Bereich $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\max}$ in annehmbaren Grenzen gehalten werden kann, diese Methode also insbesondere zur Charakterisierung des Reaktionsbeginns nicht einsetzbar ist. Die gleichen Autoren schlagen in derselben Arbeit [4] eine eigene differentielle Methode vor, die die zweite Ableitung $\frac{d^2\alpha}{dt^2}$ bzw. $\frac{d^2\alpha}{dT^2}$ in die Auswertung einbezieht. Im Prinzip wiederholt diese Methode aber den Fehler von Freeman und Carroll, denn die mehr oder weniger genaue Bestimmung der zweiten Ableitung verlangt einen glatten, stetigen Verlauf der TG-Kurve. Die Autoren weisen auch selbst darauf hin, daß eine gute Statistik verlangt wird und mitteln daher mehrere TG-Kurven. Dabei geht einer der wesentlichen Vorteile der anisothermen Versuchsführung verloren.

Ebenfalls zu den differentiellen Methoden zählt der Ansatz von Dávid und Zelenyánszki [21], bei dem unter der Annahme $n = 1$, $\ln \frac{dm}{dt}$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen wird und sich nach

$$\ln \frac{dm}{dt} = \ln \frac{A}{m_0} - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (9)$$

eine Gerade ergibt, aus deren Anstieg die Aktivierungsenergie und aus deren Ordinatenabschnitt der Frequenzfaktor zu bestimmen sind. Da gezeigt werden kann, daß die Reaktionsordnung n auf den Reaktionsbeginn nur einen untergeordneten Einfluß hat [4] und sich der relative Fehler bei der Bestimmung der Aktivierungsenergie in Grenzen hält, ist diese Methode neben Reaktionen, die tatsächlich nach einem Gesetz erster Ordnung ausgewertet werden können, auch auf die Anfangsphase von beliebigen anderen Zersetzungsreaktionen anwendbar.

Eine weitere Möglichkeit der Auswertung von TG-Kurven in der differentiellen Form von Gleichung (6a) entsteht bei Berücksichtigung der Extremwertbedingung $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ bzw. $\frac{d^2\alpha}{dT^2} = 0$ [22]. Ist nämlich T_{\max} die so definierte Temperatur, bei der die Umsatzgeschwindigkeit $\frac{d\alpha}{dt}$ bzw. $\frac{d\alpha}{dT}$ ihr Maximum erreicht, so ergibt sich aus (6a)

$$E = - \frac{n \cdot R \cdot T_{\max}^2}{\alpha_{\max}} \cdot \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=T_{\max}} \quad (10)$$

Die Anwendung dieser Gleichung wirft allerdings einige Probleme auf. Die Reaktionsordnung n muß nach zusätzlichen Gesichtspunkten festgelegt bzw. aus anderen Methoden bestimmt werden [22–25]. Darüber hinaus kann der Fall eintreten, daß das Maximum der derivativen Kurve gar nicht oder nur sehr ungenau angegeben werden kann. Prinzipiell offen bleibt bei der Anwendung von Gleichung (10) auch die Frage, inwieweit die für die Temperatur T_{\max} gewonnenen Parameter charakteristisch für die gesamte TG-Kurve sind.

Integrale Methoden

Gleichung (6b) stellt sich unter Berücksichtigung von (4) und (7) dar als

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{q} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (6'b)$$

wobei das Integral auf der linken Seite in Gleichung (6'b), das sogenannte »Umsatzintegral«, eine analytische Lösung besitzt:

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \quad \text{für } n \neq 1 \quad (11a)$$

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = -\ln(1-\alpha) \quad \text{für } n = 1. \quad (11b)$$

Das Integral der rechten Seite, das sogenannte »Temperaturintegral«, ist dagegen analytisch nicht lösbar, was in den 60er Jahren zu einer großen Zahl verschiedener Methoden geführt hat, denen der gleiche Ansatz, aber unterschiedliche Näherungslösungen zugrundeliegen. Nach dem angewandten Näherungsprinzip lassen sich im wesentlichen zwei Gruppen unterscheiden: Lösungen durch einfache Approximation und die Approximation durch Reihenentwicklung.

Einfache Approximation

Zu dieser Gruppe sollen alle integralen Methoden gehören, die es vermeiden, das Temperaturintegral durch eine Reihenentwicklung näherungsweise zu berechnen. Diesen Methoden ist gemeinsam, daß die Näherung durch das Einführen eines Referenzpunktes (Referenztemperatur) gewonnen wird.

Häufig zitiert wird die Näherung nach Horowitz und Metzger [26]. Die Autoren setzen für die Temperatur $T = T_s + \vartheta$, wobei T_s eine ausgewählte Temperatur im Reaktionstemperaturbereich ist und als neue Variable um T_s variiert wird.

Der Ausdruck $\frac{1}{T}$ im Exponenten des Temperaturintegrals läßt sich näherungsweise darstellen als

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_s + \vartheta} = \frac{T_s - \vartheta}{T_s^2 - \vartheta^2} \approx \frac{1}{T_s} - \frac{\vartheta}{T_s^2}, \quad (12)$$

wenn

$$\vartheta \ll T_s. \quad (13)$$

Das nach (12) modifizierte Temperaturintegral ist analytisch lösbar und wir erhalten

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT \approx \frac{RT_s^2}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT_s}} \cdot \left(1 - \frac{\vartheta}{T_s}\right) \quad (14)$$

bzw.

$$\frac{A}{q} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E}{RT}} \cdot dT \approx \frac{E}{2.303 RT_{\max}^2} \cdot \vartheta \quad (15)$$

wenn $T_s = T_{\max}$, wobei T_{\max} die Temperatur im Maximum der Umsatzgeschwindigkeit $\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\max}$ ist. Fordern wir eine Genauigkeit unter 5%, so darf z. B. bei einer Temperatur $T_s = 500$ K ϑ den Bereich $|\vartheta| \leq 20^\circ$ nicht überschreiten. Sollen also die nach dieser Methode gewonnenen formalen Parameter charakteristisch für die gesamte Zersetzungsreaktion sein, so muß diese sich schnell, d. h. in einem kleinen Temperaturintervall vollziehen, andernfalls erhalten wir nach (14) nur eine Aussage über den Temperaturbereich um eine Temperatur T_s . Der erste Fall ist beim thermischen Abbau von Polymeren in der Regel nicht anzutreffen, dagegen läßt sich diese Methode im zweiten Fall durchaus zur teilweisen Charakterisierung des Polymerabbaus verwenden (T_s ist frei wählbar, kann also auch z. B. in den Anfangsbereich der Reaktion gelegt werden). Eine Anwendung von (15) scheint allerdings beim Polymerabbau nicht empfehlenswert zu sein, da, wie bereits erwähnt, 1. T_{\max} schwer zu bestimmen ist und 2. die so gewonnenen Angaben nur im unmittelbaren Bereich um T_{\max} Gültigkeit haben.

Van Krevelen et al. [27] haben durch empirische Approximation abgeleitet

$$e^{-\frac{E}{RT}} \approx \left[\frac{T}{T_{\max}} \cdot e^{-1} \right]^{\frac{E}{T_{\max}}}, \quad (16)$$

wobei T_{\max} wiederum die Temperatur für das Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum ist. Da T_{\max} als Referenzpunkt stark durch die Versuchsbedingungen beeinflusst wird, haben Madhusudanan und Ramachandran Nair [28] vorgeschlagen, T_{\max} durch die Anfangstemperatur T_i der Reaktion zu ersetzen, die durch die äußeren Bedingungen wesentlich weniger beeinflusst wird:

$$e^{-\frac{E}{RT}} = \left[\left(\frac{T}{T_i} \right)^x \cdot e^{-1} \right]^{\frac{E}{RT_i}}. \quad (17)$$

Für den Temperaturbereich $T_i \leq T \leq 1.25 \cdot T_i$ haben die Autoren bei einem Fehler $\leq 0.2\%$ den freien Parameter x bestimmt zu $x = 0.89$. Die auf Beziehung (17) aufbauende Methode ist also insbesondere auch zur Charakterisierung der Anfangsphase der thermischen Zersetzung von Polymeren geeignet.

Approximation durch Reihenentwicklung

Durch Einführen von $x = \frac{E}{RT}$ in das Temperaturintegral der Gleichung (6'b) erhält man

$$\frac{A}{q} \cdot \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT = \frac{AE}{qR} \cdot \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx = \frac{AE}{qR} \cdot p(x), \quad (18)$$

wobei

$$p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx \text{ ist.} \quad (19)$$

Diese prinzipiell neue Lösungsmöglichkeit geht auf Doyle [29] zurück. Ihre Bedeutung liegt darin, daß $p(x)$ durch partielle Integration auf das bekannte Exponentialintegral $Ei(-x)$ zurückgeführt werden kann:

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - Ei(-x), \quad (20)$$

wobei

$$Ei(-x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x} dx \quad (21)$$

bzw.

$$Ei(-x) = -\frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1!}{x} + \frac{2!}{x^2} - \frac{3!}{x^3} + \dots \right]. \quad (22)$$

Auf diese asymptotische Reihenentwicklung aufbauend, sind für diskrete x Tabellen aufgestellt worden [29–31], wobei Biegen und Czanderna höchste Genauigkeit erzielen, indem sie jeweils $n = x - 1$ Glieder berücksichtigen.

Tabelle 1

Vergleichende Gegenüberstellung einiger wesentlicher integraler Auswertemethoden

Autoren	Approximation	$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dt =$	Rest F	$F \leq 5\%$
Doyle [29]	2 Glieder asymptotisch	$\frac{RT^2}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$	$\frac{2}{x}$	$\frac{E}{RT} \geq 40$
Coats, Redfern [33]	3 Glieder asymptotisch	$\left[1 - \frac{2 \cdot RT}{E}\right] \frac{RT^2}{E} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$	$\frac{6}{x^2}$	$\frac{E}{RT} \geq 11$
	i Glieder asymptotisch		$\frac{i!}{x^{i-1}}$	
Gorbachev [34]	3 Glieder nach Schlömlich	$\frac{RT^2}{E + 2 \cdot RT} \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$	$\frac{2}{(x + 2)^2}$	$\frac{E}{RT} \geq 5$

Werden nur die ersten 2 oder 3 Glieder dieser Reihenentwicklung berücksichtigt, erhält man eine mit einfachen rechnerischen Mitteln (ohne Rechenprogramm) anwendbare analytische Form [3, 32]. Neben der in Gleichung (22) aufgeführten Reihe ist auch folgende Entwicklung nach Schlömlich anwendbar [3] (Tabelle 1).

$$Ei(-x) = \frac{e^{-x}}{x} \left[1 - \frac{1}{(x+1)} + \frac{1}{(x+1)(x+2)} - \dots \right]. \quad (23)$$

Der in der vierten Spalte in Tabelle 1 angegebene »Rest« F wird (nach einer Anregung in [34]) erhalten, indem die jeweilige Näherungslösung (Spalte 3) nach der Temperatur dT differenziert und in der Form

$$(1 \pm F) e^{-\frac{E}{RT}}$$

dargestellt wird (würde es sich nicht um eine Näherung sondern eine exakte analytische Lösung handeln, so müßte $F = 0$ sein). Soll die Auswirkung des Restes F auf die Lösung des Temperaturintegrals $\leq 5\%$ sein, so erhält man aus $F \leq 0.05$ die in Spalte 5 angeführten Bedingungen. Die Methoden sind demnach von oben nach unten nach zunehmender Genauigkeit geordnet.

Der zunehmende Einsatz der Rechentechnik hat eine unmittelbare Anwendung der Beziehungen (18–23) und somit eine hinreichend genaue Bestimmung des Temperaturintegrals möglich gemacht. Als wesentliche Konsequenz ergibt sich, daß der theoretische Ansatz (2) unter Berücksichtigung von (4) und (7) zu einem

mathematisch exakten, d. h. ausreichend genau bestimmbaren Ergebnis geführt werden kann. Gleichzeitig sind nun die Voraussetzungen geschaffen, »ideale«, d. h. sich nur aus dem theoretischen Ansatz ergebende Zersetzungskurven zu ermitteln.

Doyle [29] erreichte durch Variation der formalen Parameter E und A eine optimale Näherung der »idealen« und der experimentellen TG-Kurven (oder auch nur ausgewählter Bereiche). Diese »trial-and-error« Methode wurde von Zsakó [30] wesentlich vereinfacht. Aus dem integralen Ansatz (6'b) wird unter Berücksichtigung von (18)

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{AE}{qR} \cdot p(x) \quad (24)$$

und nach Logarithmieren

$$\lg \frac{AE}{qR} = \lg g(\alpha) - \lg p(x) = C = \text{konst. } (T, \alpha), \quad (25)$$

Diese Darstellung bietet zwei Vorteile. Erstens läßt sich in einem Rechenprogramm die mittlere quadratische Abweichung

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{r}}, \quad r = \text{Anzahl der berücksichtigten Meßpunkte} \quad (26)$$

als Maß für die Güte der Näherung sehr leicht bestimmen, und zweitens ergibt $\lg p(x)$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen mit genügender Genauigkeit eine Gerade, d. h. für gut auswertbare Abschnitte der Experimentalkurve soll $\lg g(\alpha)$ über $\frac{1}{T}$ ebenfalls eine Gerade sein. Diese zuletzt getroffene Feststellung bestimmt den ersten Schritt bei der praktischen Anwendung dieser Methode. Die zur Verfügung stehenden Meßpunkte (x_i, T_i) werden bei verschiedenen Reaktionsordnungen (z. B. $n = 0; 1/3; 2/3; 1; \dots$) als $\lg g(\alpha)$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen, um in annähernd gerade Abschnitte einteilen zu können (Abb. 1). Eine genaue Bestimmung der Reaktionsordnung ist zunächst nicht erforderlich, da sie auf die Grenzen der Abschnitte kaum Einfluß hat und im Folgenden durch Fehlerminimierung ohnehin genau ermittelt wird. Im zweiten Schritt dieser Methode werden nun die so erhaltenen Abschnitte gesondert ausgewertet: für eine fest vorgegebene Reaktionsordnung n wird unter Anwendung der Gleichungen (25) und (26) durch Variation die zugehörige Aktivierungsenergie ermittelt; sie entspricht der, für die δ minimal ist. Diese Operation wird nun systematisch mit anderen Reaktionsordnungen wiederholt und unter der so erhaltenen Menge von Fehlerminima δ_{min_i} wird sich ein kleinstes befinden, $\delta_{\text{min}_{\text{min}}}$, das dann der optimalen Reaktionsordnung entspricht. $\lg g(\alpha)$ und $\lg p(x)$ müssen dann, über $\frac{1}{T}$ aufgetragen, zwei parallele Geraden darstellen,

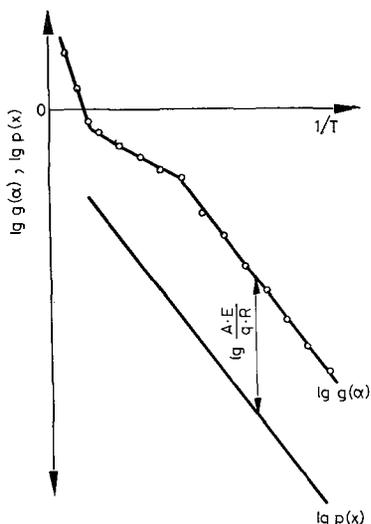


Abb. 1. Die integrale Methode nach Zsakó [30]

aus deren Abstand parallel zur Ordinate der Frequenzfaktor A zu bestimmen ist (Abb. 1).

Zsakó hat zwar die Werte $-\lg p(x)$ für $100^\circ \leq T \leq 430^\circ$ und $10 \text{ kcal/mol} \leq E \leq 66 \text{ kcal/mol}$ tabelliert, da aber ohnehin ein Programm zur Bestimmung von δ_{min} eingesetzt wird, kann $p(x)$ auch direkt ermittelt werden. Der gleiche Autor schlägt auch eine Näherungslösung mit hinreichender Genauigkeit ($\leq 0.5\%$) für $x > 1.6$ vor [35]:

$$p(x) \approx \frac{e^{-x}}{(x-d)(x+2)}, \quad \text{wobei } d = \frac{16}{(x^2 - 4x + 84)} \text{ ist.} \quad (27)$$

Schlußfolgerungen

Die auf Gleichung (6a) aufbauenden differentiellen Methoden sind in der Regel mit großen Unsicherheiten bei der Bestimmung der formalen Reaktionsparameter verbunden. Die von Dávid und Zelenyánszki [21] vorgeschlagene Methode zeigt jedoch, daß unter bestimmten Bedingungen auch der differentielle Ansatz mit geringem Aufwand zu zuverlässigen Resultaten führen kann, vorausgesetzt, daß neben der TG- auch die DTG-Kurve unmittelbar zur Verfügung steht.

Den integralen Methoden ist im allgemeinen der Vorzug zu geben, obwohl auch hier ein systematischer, durch mehr oder weniger gute Näherungslösungen des Temperaturintegrals bedingter Fehler zu Verfälschungen führen kann. Bei den angeführten einfachen Approximationen müssen insbesondere die Bedingungen und Einschränkungen beachtet werden, die notwendige Voraussetzung

für die jeweilige Näherung sind. Es ist u. a. darauf zu achten, daß die getroffenen Aussagen nur für den Bereich um die Referenztemperatur Gültigkeit haben. Die genauesten Ergebnisse erhält man bei der formalkinetischen Auswertung der TG-Kurven nach den Methoden, bei denen eine Approximation durch Reihenentwicklung angewandt wird und die im Verfahren nach Zsakó [30, 35] ihren Höhepunkt erreichen. Die zuletzt genannte Methode zeichnet sich nicht nur dadurch aus, daß sie mathematisch exakt ist in dem Sinne, daß keine einschränkenden Bedingungen auferlegt werden müssen, sondern auch dadurch, daß sie universell einsetzbar ist und somit zu einer einheitlichen Auswertung aller TG-Kurven herangezogen werden kann. Sie gestattet es weiterhin, die unter anisothermen Bedingungen gewonnene TG-Kurve formal in Abschnitte zu unterteilen, die durch drei formale Parameter (Reaktionsordnung, Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie) mit hinreichender Genauigkeit beschrieben werden können. Letztlich kann also die gesamte TG-Kurve durch einige wenige, formale Parametertripel charakterisiert und für jede gewünschte Temperatur T im Abbaubereich nach Gleichung (4) die entsprechende Geschwindigkeitskonstante k_T angegeben werden.

Literatur

1. H. ZIMMERMANN und J. BAUDISCH, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 107.
2. I. A. SCHNEIDER, *Wiss. Z. TH Leuna-Merseburg*, 15 (1972) 61.
3. G. G. CAMERON und J. D. FORTUNE, *Europ. Polym. J.*, 4 (1968) 333.
4. B. LENGYEL und T. SZÉKELY, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 24.
5. J. H. SHARP und S. A. WENTWORTH, *Anal. Chem.*, 41 (1969) 2060.
6. R. AUDEBERT und C. AUBINEAU, *Europ. Polym. J.*, 6 (1970) 965.
7. D. T. Y. CHEN, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 109.
8. J. R. MAC CALLUM und J. TANNER, *Europ. Polym. J.*, 6 (1970) 907.
9. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 601.
10. J. SIMON, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 271.
11. B. CARROLL und E. P. MANCHE, *Thermochim. Acta*, 3 (1972) 449.
12. J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 239.
13. H. JÜNTGEN und K. H. VAN HECK, *Fortsch. Chem. Forsch.*, 13 (1970) 601.
14. J. ŠESTÁK, *Proceedings of the 3rd ICTA, Davos, Switzerland, Vol. 2, p. 3*, Birkhäuser, Basel-Stuttgart 1972.
15. J. ŠESTÁK, V. ŠATAVA und W. W. WENDLANDT, *Thermochim. Acta*, 7 (1973) 333.
16. F. ŠKVÁRA und J. ŠESTÁK, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 477.
17. J. R. MAC CALLUM und J. TANNER, *Nature*, 225 (1970) 1127.
18. R. M. FELDER und E. P. STAHEL, *Nature*, 228 (1970) 1085.
19. P. HOLBA und J. ŠESTÁK, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 80 (1972) 1.
20. F. S. FREEMAN und B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
21. P. K. DÁVID und E. ZELENYÁNSZKI, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 337.
22. V. S. PAPKOV und G. L. SLONIMSKII, *Vysokomolekul. Soedin.*, 8 (1966) 80.
23. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
24. K. J. HÜTTINGER, *Chemie Ing. Techn.*, 42 (1970) 812.
25. G. GYULAI und E. J. GREENHOW, *Thermochim. Acta*, 6 (1973) 254.
26. H. M. HOROWITZ und G. METZGER, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
27. D. W. VAN KREVELEN, C. VAN HEERDEN und F. J. HUNTGENS, *Fuel*, 30 (1951) 251.
28. P. M. MADHUSUDANAN und C. G. RAMACHANDRAN NAIR, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 97.

29. C. D. DOYLE, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5 (1961) 285.
 30. J. ZSAKÓ, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
 31. J. R. BIEGEN und A. W. CZANDERNA, *J. Thermal Anal.*, 4 (1972) 39.
 32. C. D. DOYLE, *Nature*, 207 (1969) 290.
 33. A. W. COATS und J. P. REDFERN, *Nature*, 201 (1964) 68.
 34. V. M. GORBACHEV, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 349.
 35. J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.*, 8 (1975) 593.

RÉSUMÉ — Partant de la relation de base

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n$$

les auteurs font une évaluation critique des méthodes de calcul des valeurs cinétiques obtenues à partir de courbes thermogravimétriques non-isothermes. Ils établissent qu'en général les méthodes intégrales sont préférables aux méthodes différentielles. Les méthodes qui s'appuient sur un développement en série de l'intégrale de l'exponentielle

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

peuvent être appliquées à tous les cas, sans limitations. Cette étude permet de conclure que la méthode intégrale proposée par Zsakó est la plus sûre.

ZUSAMMENFASSUNG — Auf dem formalkinetischen Ansatz

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n$$

beruhende Auswerteverfahren nichtisothermer TG-Kurven werden kritisch eingeschätzt. Den integralen Methoden ist im allgemeinen der Vorzug vor den differentiellen zu geben. Die Methoden, die eine Reihenentwicklung für die Lösung des Exponentialintegrals

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

benutzen, sind uneingeschränkt auf beliebige Fälle anwendbar. Es wurde festgestellt, daß die integrale Methode nach Zsakó die zuverlässigste ist.

Резюме — Исходя из формального основного уравнения

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} (1 - \alpha)^n$$

критически оценены методы вычисления кинетических параметров из неизотермических термогравиметрических кривых. Установлено, что интегральные методы, в общем, предпочтительны дифференциальным. Методы, основанные на серии расширения экспоненциального интеграла

$$\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$$

применимы к любым случаям без ограничений. Сделано заключение, что интегральный метод Жако является наиболее надежным.