

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

II. AUSWERTUNG UNTER VARIATION DER AUFHEIZGESCHWINDIGKEIT

J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN

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

(Eingegangen am 2. Mai, 1977)

Methods of calculating kinetic values from non-isothermal thermogravimetric curves obtained at different heating rates have been critically evaluated. It has been established that these methods give unreal kinetic parameters, when applied to a system of two mutually independent reactions occurring simultaneously. Cases in which components of the unit reaction could be investigated by the method of Zsakó are discussed.

Im Teil I dieser Arbeit [1] wurden Verfahren zur Auswertung von TG-Kurven behandelt, mit deren Hilfe eine einzelne, bei einer festgelegten Aufheizgeschwindigkeit $q = \frac{dT}{dt}$ erhaltene TG-Kurve innerhalb des formalkinetischen Ansatzes

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

ausgewertet werden kann.

In der Literatur wird aber auch eine Reihe von Verfahren empfohlen, bei denen zur Bestimmung der formalen Reaktionsparameter A , E und n aus Gleichung (1) mehrere, bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten erhaltene TG-Kurven herangezogen werden. Diese Verfahren gehen unmittelbar aus den bereits beschriebenen (differenziellen wie integralen) Methoden hervor, wobei in den Grundgleichungen nicht $\alpha = f(T)$ bzw. $\frac{d\alpha}{dt} = f(T)$ bei $q = \text{konst.}$ betrachtet, sondern die Beziehung zwischen q und T bei $\alpha = \text{konst.}$ untersucht wird. Die Beurteilung der Methoden unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit kann somit zunächst auf die Einschätzung ihrer »Ursprungsmethode« zurückgeführt werden. Generell ist daher den Verfahren, die auf einer integralen Methode aufbauen, der Vorzug gegenüber den differenziellen zu geben. Im folgenden soll deshalb auch nur auf einige integrale Methoden eingegangen werden.

Flynn und Wall [2] gehen von der für integrale Methoden allgemeingültigen Beziehung

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{AE}{qR} \cdot p(x) \quad (2)$$

aus und leiten für konstante Umsätze ab:

$$\lg g(\alpha) - \lg \frac{AE}{R} = -\lg q + \lg p(x) = C = \text{konst.} (\alpha). \quad (3)$$

Bei Anwendung einer Lösung des Exponentialintegrals $p(x)$ nach Doyle [3] (für $\frac{E}{RT} \geq 20$)

$$\lg p(x) \approx -2.315 - 0.457 \cdot \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4)$$

folgt aus (3) und (4)

$$E = -R \cdot \left[\frac{d(\ln q)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{\alpha}. \quad (5)$$

Bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten q wird also die einem bestimmten Umsatz $\alpha = \text{konst.}$ zugeordnete Temperatur bestimmt und $\ln q$ über $\frac{1}{T}$ aufgetragen. Aus dem Anstieg der dabei entstehenden Gerade läßt sich dann die Aktivierungsenergie E bestimmen.

Eine ähnliche Gleichung leitet Reich [4] aus einer anderen Näherungslösung von Doyle [5] ab und erhält

$$E = -R \cdot \left[\frac{d\left(\ln \frac{q}{T^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \right]_{\alpha}. \quad (6)$$

Beide Methoden lassen sich unter der von Kissinger [6] gemachten Annahme, daß beim Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum (Temperatur T_{\max}) der Umsatz α von der Aufheizgeschwindigkeit q unabhängig ist, auch wie folgt anwenden

$$E = -R \cdot \frac{d(\ln q)}{d\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)} \quad (5a)$$

bzw.

$$E = -R \cdot \frac{d\left(\frac{\ln q}{T_{\max}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{\max}}\right)}. \quad (6a)$$

Kennzeichnend für diese Methoden ist, daß Aktivierungsenergien bestimmt werden, ohne zunächst Festlegungen über die Reaktionsordnung (den Reaktionsmechanismus) treffen zu müssen. Diesem Vorteil steht allerdings ein wesentlicher Nachteil gegenüber.

Reaktionsordnung n und Frequenzfaktor A gehen beide in die Konstante C in Gleichung (3) ein, können also ohne zusätzliche Kriterien nicht bestimmt werden. Hier liegt die besondere Bedeutung der Arbeiten von Ozawa [7, 8], in denen der Autor zwei Verfahren vorschlägt, die letztlich auf eine durch Variation der Reaktionsordnung n oder des Frequenzfaktors A zu erzielende optimale Anpassung der experimentellen an eine theoretische Kurve hinauslaufen.

Nun gibt es in der Literatur eine Reihe von Hinweisen, wonach bei den hier beschriebenen Methoden wesentlich andere formale Reaktionsparameter ermittelt wurden, als bei der gesonderten Auswertung der einzelnen Thermogramme mit den mathematisch exakten integralen (oder auch differentiellen) Methoden. Bei der Suche nach der Ursache dieser Diskrepanzen haben sich in der Literatur zwei entgegengesetzte Standpunkte herausgebildet.

Die eine Gruppe von Autoren (z. B. [9–12]) äußert aus verschiedenen Gründen Zweifel an der Aussagekraft der Methoden mit Variation der Aufheizgeschwindigkeit. So verlangt eine sichere Auswertung nach den beschriebenen Methoden u. a. ein breites Variationsintervall der Aufheizgeschwindigkeiten, und es werden somit Daten in Relation zueinander gebracht, die unter verschiedenen Versuchsbedingungen erhalten wurden und in der Regel ohnehin weit von einem quasistationären Gleichgewichtszustand entfernt sind. Die zuverlässigsten Ergebnisse sollen deshalb bei der Auswertung einer einzelnen TG-Kurve bei niedrigen (maximal $1 \dots 2^\circ/\text{min}$) Aufheizgeschwindigkeiten zu erzielen sein.

Eine andere Gruppe von Autoren (z. B. [13–15]) steht dagegen auf dem Standpunkt, daß nur solche Auswerteverfahren, bei denen die Aufheizgeschwindigkeit variiert und somit deren Einfluß berücksichtigt und letztlich eliminiert wird, zu gültigen Aussagen führen können.

Zur Klärung dieser Problematik wollen wir im folgenden versuchen, mit rein theoretischen Mitteln (letztlich durch Diskussion an berechneten, »idealen« TG-Kurven) den Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit auf die Ergebnisse thermogravimetrischer Untersuchungen darzulegen. Außer der Aufheizgeschwindigkeit sollen alle anderen Versuchsbedingungen konstant gehalten werden. Da die Diskussion an »idealen« TG-Kurven erfolgt, sind unerwünschte Effekte wie Transporterscheinungen, Temperaturgradienten usw. ohnehin ausgeschlossen.

Zunächst sei der Fall behandelt, daß eine einfache (d. h. mit einem einzigen Parametertripel A , E und n zu beschreibende) Reaktion zu untersuchen ist. Alle Methoden werden dann (im Rahmen ihrer Genauigkeit) zu einheitlichen Ergebnissen führen [14], da sie letztlich nur auf mathematisch mehr oder weniger exakten Ableitungen des allgemeinen Ansatzes (1) beruhen, also letztlich ineinander überführbar sind. So muß also z. B. eine Auswertung an »idealen« TG-Kurven unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit nach Gleichung (6) genau denselben Wert für die Aktivierungsenergie E ergeben, wie bei der gesonderten Auswertung einer einzelnen TG-Kurve nach der integralen Methode von Doyle [5].

Wenn die auszuwertende TG-Kurve durch Überlagerung mehrerer Reaktionsabläufe entstanden ist, was ja gerade beim Abbau von Polymermaterialien in

den meisten Fällen unterstellt werden muß, ist dieser einfache Zusammenhang nicht mehr gegeben.

Im folgenden soll versucht werden, den durch Überlagerung solcher komplexer Reaktionen bewirkten Masseverlust mathematisch zu behandeln. Die Betrachtungen seien dabei auf den Fall der Überlagerung zweier unabhängig voneinander verlaufender Reaktionen beschränkt:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha_1}{dt} &= A_1 \cdot e^{-\frac{E_1}{RT}} \cdot (1 - \alpha_1)^{n_1} \\ \frac{d\alpha_2}{dt} &= A_2 \cdot e^{-\frac{E_2}{RT}} \cdot (1 - \alpha_2)^{n_2},\end{aligned}\quad (7)$$

wobei

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= \frac{m_{0_1} - m_1}{m_{0_1}} = 1 - \frac{m_1}{m_{0_1}} \\ \alpha_2 &= \frac{m_{0_2} - m_2}{m_{0_2}} = 1 - \frac{m_2}{m_{0_2}}.\end{aligned}\quad (8)$$

Ein derartiger Sachverhalt kann z. B. beim thermischen Abbau von Copolymeren oder Polymermischungen vorliegen, oder die Bildung flüchtiger Abbauprodukte wird durch die Abgabe flüchtiger niedermolekularer Produkte (z. B. Wasser, Lösungsmittelreste, Monomere, Oligomere) überlagert. Eine weitere Ursache für hier zur Diskussion stehende unabhängig voneinander verlaufende Abbauprozesse kann gegeben sein durch das Vorhandensein bestimmter Moleküleinheiten, die vom regulären chemischen Aufbau der Polymermoleküle abweichen und so als Fehlstellen im Kettenaufbau wirken, an denen Abbaureaktionen eintreten, die nicht identisch sind mit dem thermischen Abbau des »idealen« Polymermoleküls und anderen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen.

Zu beachten ist, daß bei der Definition der Reaktionskoordinaten $\alpha_{1,2}$ in Gleichung (8) vom vollständigen Umsatz der beiden Komponenten ausgegangen wird. Diese Festlegung ist eine unmittelbare Konsequenz aus der praktischen Auswertung von realen TG-Kurven, da in der Regel beim Polymerenabbau eine andere Definition des erzielten Gesamtumsatzes nicht durchführbar ist. Sie soll auch für die aus beiden Komponenten resultierende Bruttoreaktion gelten:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} = 1 - \frac{m}{m_0}.\quad (9)$$

Von besonderer Bedeutung für die weiteren Untersuchungen ist die Formulierung des Zusammenhangs zwischen den Umsatzgraden beider Komponenten α_1 und α_2 (8) und dem der Bruttoreaktion α (9). Ozawa [16] schlägt einen additiven Zusammenhang vor:

$$\begin{aligned}\alpha &= \alpha_1 + \alpha_2 \\ \frac{d\alpha}{dt} &= \frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt}.\end{aligned}\quad (10)$$

Die unter (10) angeführten Beziehungen beinhalten jedoch einen grundlegenden Widerspruch: Der vollständige Umsatz beider Komponenten $\alpha_1 = \alpha_2 = 1$ führt zu $\alpha = 2$. Nach der Definition (9) gilt jedoch $0 \leq \alpha \leq 1$. Die formale Einführung des Normierungskoeffizienten $\frac{1}{2}$, wonach $\alpha = \frac{1}{2} \cdot (\alpha_1 + \alpha_2)$ ist, führt jedoch zu einem neuen Widerspruch, denn dann müßte auch $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt} \right)$ geschrieben werden und in dem Falle, daß eine Teilreaktion noch nicht eingesetzt hat bzw. bereits abgelaufen ist, müßte dann z. B. $\frac{d\alpha_2}{dt} = 0$ gesetzt werden und es ergibt sich somit $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\alpha_1}{dt}$ und nicht, wie zu erwarten wäre, $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha_1}{dt}$. Diese Schwierigkeiten finden ihre Erklärung in der Tatsache, daß die Reaktionskoordinate α eine abgeleitete Größe ist und deshalb an Stelle von (10) die Beziehungen zwischen den unmittelbar zu beobachtenden physikalischen Grundgrößen, nämlich den Massen m_1 , m_2 und m , verwendet werden müssen:

$$\begin{aligned} m_0 &= m_{0_1} + m_{0_2} \\ m &= m_1 + m_2 \\ \frac{dm}{dt} &= \frac{dm_1}{dt} + \frac{dm_2}{dt}. \end{aligned} \quad (11)$$

Für den Umsatzgrad α der Bruttoreaktion erhält man dann aus (9) und (11)

$$\alpha = 1 - \frac{m}{m_0} = 1 - \frac{m_1 + m_2}{m_{0_1} + m_{0_2}} \quad (12)$$

und durch einige elementare Umformungen

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{1 + \frac{1}{s}} + \frac{\alpha_2}{1 + s}, \quad (13)$$

wobei $s = \frac{m_{0_1}}{m_{0_2}}$ ist.

Außerdem gilt:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{d\alpha_1}{dt}}{1 + \frac{1}{s}} + \frac{\frac{d\alpha_2}{dt}}{1 + s}. \quad (14)$$

Im folgenden soll, ohne die Allgemeingültigkeit der zu treffenden Aussagen damit einzuschränken, der Spezialfall $m_{0_1} = m_{0_2}$, d. h. $s = 1$ behandelt werden. Dann gilt

$$\alpha = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{\frac{d\alpha_1}{dt} + \frac{d\alpha_2}{dt}}{2}, \quad (15)$$

d. h. der oben diskutierte Normierungskoeffizient $\frac{1}{2}$ trifft genau auf den Spezialfall $m_{0_1} = m_{0_2}$ zu und $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\alpha_1}{dt}$ bei $\frac{d\alpha_2}{dt} = 0$ ist eine Folge der Definition der Reaktionskoordinate α . Die Abb. 1a und b machen diese Tatsache deutlich. Für die derivative TG-Kurve muß allerdings $\frac{dm}{dt} = \frac{dm_1}{dt}$ bei $\frac{dm_2}{dt} = 0$ gelten, was in voller Übereinstimmung mit Gleichung (11) steht.

Eine getrennte Auswertung der resultierenden Bruttoreaktion bei zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (Kurve 3 in Abb. 1a und b) nach dem beschriebenen Verfahren von Zsakó [1, 17] führt zur Unterteilung der resultierenden TG-Kurve in 2 bzw. 3 Abschnitte (Abb. 2), die mit genügender Genauigkeit durch die in Tabelle 1 angeführten Parametertripel beschrieben werden. Es fällt auf, daß sich die aus den resultierenden TG-Kurven berechneten Parameter wesentlich von den Werten unterscheiden, die in die beiden ursprünglichen Komponenten eingegeben wurden. Lediglich für die ersten Abschnitte ergeben sich mit der Komponente 1 vergleichbare Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren – ein Ergebnis, das seine Erklärung in der Tatsache findet, daß im Anfangs-

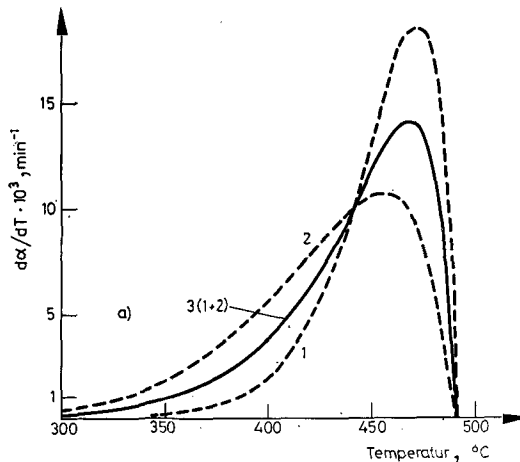


Abb. 1a. Überlagerung (3) zweier unabhängiger Reaktionen (1) und (2) mit folgenden Parametern: $A_1 = 10^4 \text{ min}^{-1}$; $E_1 = 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n_1 = 0.5$; $s = 1$; $A_2 = 10^{10} \text{ min}^{-1}$; $E_2 = 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n_2 = 0.5$; $q = 0.5 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$

bereich die resultierende TG-Kurve im wesentlichen nur durch den Gewichtsverlust der ersten Komponente bestimmt wird. Wesentlich ist weiterhin, daß es sich hierbei um den Bereich geringer Umsätze handelt, wo ohnehin eine geringe Empfindlichkeit hinsichtlich der Umsatzabhängigkeit zu verzeichnen ist. Aus diesem Grund sind auch keine eindeutigen Aussagen über die Reaktionsordnung n zu treffen (Tab. 1).

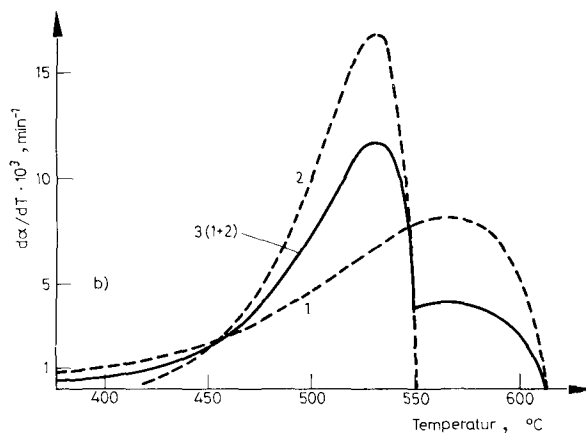


Abb. 1b. Überlagerung (3) zweier unabhängiger Reaktionen (1 und 2) entsprechend Abb. 1a bei $q = 4 \text{ grad} \cdot \text{min}^{-1}$

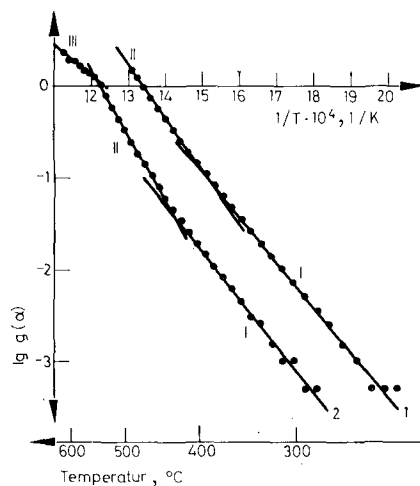


Abb. 2. Darstellung von $\lg g(\alpha)$ über $\frac{1}{T}$ zur Auswertung nach Zsákó [17] der in Abb. 1a (1) und Abb. 1b (2) beschriebenen Fälle

Tabelle 1

Formalkinetische Auswertung nach Zsakó [17] der in Abb. 1a und b dargestellten Bruttoreaktionen

$q, \text{ }^\circ/\text{min}$		n	A^* min^{-1}	E^* $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	Fehler, %
0,5	I	2.2	$1.3 \cdot 10^4$	21	1.3
	II	0.3	$1.3 \cdot 10^5$	24	0.7
4	I	0	$1.3 \cdot 10^4$	21	1.6
	II	0.2	$2.6 \cdot 10^6$	28	0.7
	III	0.3	2.0	7	0.2

Anders verhält es sich beim letzten Teil der resultierenden TG-Kurve bei $q = 4 \text{ }^\circ/\text{min}$ (Abb. 1b). Auch hier wird die Bruttoreaktion (Kurve 3) im wesentlichen durch nur eine Komponente charakterisiert. Die Auswertung (Abschnitt III in Abb. 2) ergibt hingegen in keiner Weise übereinstimmende Reaktionsparameter (Tab. 1), da hier, bei hohen Umsätzen, die Definition des Bruttoumsatzgrades α von wesentlicher Bedeutung ist und nach (15) $\alpha = \frac{\alpha_1 + 1}{2}$, nicht aber $\alpha = \alpha_1$ gilt.

Für die gleichen Ausgangsparameter der beiden Komponenten α_1 und α_2 soll nun eine Auswertung der resultierenden TG-Kurve bei Variation der Aufheizgeschwindigkeit erfolgen. Zu diesem Zweck wurden die theoretischen Kurven noch für weitere Aufheizgeschwindigkeiten berechnet und aus diesen Daten für verschiedene Umsätze der resultierenden TG-Kurve das Flynn–Wall-Diagramm aufgestellt (Abb. 3). Auffällig sind das fächerförmige Auseinanderlaufen der einzelnen Kurven und deren z. T. starke Abweichung von einer Geraden, wobei

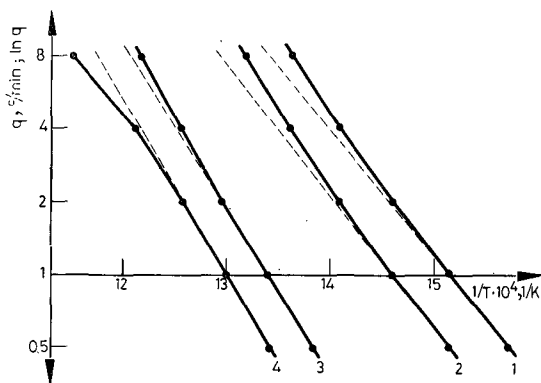


Abb. 3. Flynn–Wall-Diagramm für die Bruttoreaktion des in Abb. 1b beschriebenen Falls bei $\alpha = 0.05$ (1); 0.1 (2); 0.5 (3) und 0.8 (4)

die erste Tatsache zu einer scheinbaren und permanenten Umsatzabhängigkeit der Aktivierungsenergie führt, der zweite Fakt dagegen überhaupt eine gesicherte Auswertung in Frage stellt. Am gewählten Beispiel läßt sich also zeigen, daß diese tatsächlich bei einer Auswertung mit Variation der Aufheizgeschwindigkeit an realen TG-Kurven beobachteten Effekte (z. B. [18]) keinesfalls materialspezifischen Charakter tragen, sondern lediglich auf das Vorhandensein eines zusammengesetzten Reaktionsablaufs hinweisen, ohne jedoch weitere Aussagen über die Komponenten machen zu können.

Die am Flynn – Wall-Diagramm für eine zusammengesetzte Reaktion (Abb. 3) deutlich gewordenen Effekte (die Auswertung nach Reich – Gleichung (6) – würde zu gleichwertigen Aussagen führen, ist jedoch etwas aufwendiger) sind keineswegs an einige Sonderfälle oder gar nur an den besprochenen Fall gebunden, obwohl die gewählten Ausgangsparameter natürlich Einfluß auf Größe und Richtung der genannten Effekte haben. Die prinzipielle Ursache liegt vielmehr darin, daß eine Änderung der Aufheizgeschwindigkeit je nach den zugrundeliegenden Parametern unterschiedlichen Einfluß auf die einzelnen Komponenten einer zusammengesetzten Reaktion haben (s. Abb. 1a und b), sich also z. B. bei Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit nicht die resultierende TG-Kurve als ganzes und mehr oder weniger unverändert in einen Bereich höherer Temperaturen verschiebt, sondern durch die bereits erwähnte unterschiedliche Verlagerung ihrer Komponenten eine völlig neue Form erhalten kann.

Man kann also feststellen, daß es selbst unter »idealen«, theoretischen Bedingungen nicht ohne weiteres möglich ist, die Komponenten einer komplexen Reaktion zu bestimmen. In der Literatur werden daher in zunehmendem Maße kombinierte Analysemethoden vorgeschlagen und angewandt, um zusätzlich benötigte Informationen zu erhalten. Am bereits genannten Beispiel (Abb. 1a und b) sollen nun die Bedingungen diskutiert werden, unter denen detaillierte Angaben über die Komponenten einer komplexen Reaktion zu gewinnen sind, ohne dabei den Bereich der Thermogravimetrie verlassen zu müssen. Prinzipiell stehen im Falle der Überlagerung zweier unabhängiger Reaktionen 3 unabhängige Ausgangsgleichungen zur Verfügung: (7) und (13) oder (7) und (14). Die Anzahl der unbekanntenen Größen beträgt dagegen 9: $\alpha_1, \alpha_2, s, A_1, E_1, n_1, A_2, E_2, n_2$; der Bruttoumsatzgrad α ist allerdings experimentell bestimmbar. Das so beschriebene Gleichungssystem ist also nicht lösbar. Im folgenden sollen daher 3 unterschiedliche Ausgangsbedingungen aufgeführt werden, unter denen eine Lösung des Problems möglich ist.

1. Die formalen Reaktionsparameter beider Komponenten (A_1, E_1, n_1 und A_2, E_2, n_2) sind bekannt. In diesem Fall enthalten die 3 Gleichungen genau 3 Unbekannte (α_1, α_2, s), die nun eindeutig bestimmt werden können. Es besteht also z. B. die Möglichkeit, über die Größe s und aus der Bedingung $m_{0_1} + m_{0_2} = m_0$ den Masseanteil beider Komponenten eines Copolymeren zu bestimmen, wenn aus Einzelmessungen die jeweiligen Reaktionsparameter bekannt sind und vorausgesetzt werden kann, daß die Wechselwirkung beider Komponenten im Copolymeren vernachlässigbar ist.

2. Die formalen Reaktionsparameter (z. B. A_1 , E_1 , n_1) für eine Komponente und deren Ausgangsmasse (z. B. m_{01}) sind bekannt. Dann sind auch α_1 und s bekannt und über die Beziehung (13) kann der Bruttoumsatzgrad α auf α_2 reduziert werden, d. h. bei der üblichen Bestimmung der Reaktionsparameter nach einer der beschriebenen Auswertverfahren ergeben sich die Werte für die zweite Komponente (A_2 , E_2 , n_2).

3. Das Verhältnis s der Ausgangsmassen (oder diese selbst) beider Komponenten sind bekannt und in einem bestimmten Temperaturintervall läuft nur eine Reaktion mit meßbarer Geschwindigkeit ab. Hierbei kann die benötigte teilweise Trennung beider Komponenten durch eine geeignete Auswahl der Aufheizgeschwindigkeit erfolgen (vgl. z. B. Abb. 1a und b). Sind diese Voraussetzungen geschaffen, so ist die Auswertung im genannten Intervall ein Spezialfall des unter 2. beschriebenen Lösungswegs: hat nämlich z. B. die Reaktion 2 noch nicht eingesetzt bzw. ist bereits abgelaufen, so ist $\alpha_2 = 0$ bzw. $\alpha_2 = 1$ und über (13) läßt sich der Bruttoumsatzgrad α auf α_1 reduzieren. Bei der Auswertung ergeben sich also die formalen Parameter der ersten Komponente (A_1 , E_1 , n_1). A_2 , E_2 und n_2 werden dann wie unter 2. angeführt bestimmt, wobei nun das Temperaturintervall berücksichtigt wird, in dem beide Reaktionen zur Überlagerung kommen.

Die in Tabelle 2 angeführten Zahlenbeispiele bestätigen die eben getroffenen Aussagen. In den Fällen 1 und 2 (Tab. 2) wurden den Berechnungen die Aufheizgeschwindigkeit $q = 0.5^\circ/\text{min}$ (Abb. 1a) zugrundegelegt. Im Fall 3 wurden die formalen Parameter A_1 , E_1 und n_1 aus dem letzten Abschnitt (in Richtung höherer Temperaturen) bestimmt, d. h. aus (13) wird $\alpha = \frac{\alpha_1 + 1}{2}$ oder $\alpha_1 = 2\alpha - 1$. Der Bereich kleiner Umsätze, wo $\alpha_2 \rightarrow 0$ und somit $\alpha = \frac{\alpha_1}{2}$ oder

Tabelle 2

Aus der Bruttoreaktion (3) in Abb. 1b bestimmte Parameter

	Bekannt	Bestimmt
Fall 1	(A_1, E_1, n_1) und (A_2, E_2, n_2)	$s = 1.01 \pm 0.05$
Fall 2	(A_1, E_1, n_1) und $s = 1$	$A_2 = 1.1 \cdot 10^{10} \text{ min}^{-1}$ $E_2 = 41 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $n_2 = 0.5$
Fall 3	$s = 1; \alpha_2 = 1$	$A_1 = 1.02 \cdot 10^4 \text{ min}^{-1}$ $E_1 = 20 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $n_1 = 0.5$ $A_2 = 9.97 \cdot 10^9 \text{ min}^{-1}$ $E_2 = 40 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ $n_2 = 0.5$

$\alpha_1 = 2\alpha$ zu setzen wäre, ist allerdings zur Bestimmung des Parametertripels A_1 , E_1 , n_1 ungeeignet, da keine eindeutige Festlegung für die Reaktionsordnung zu treffen ist.

Schlußfolgerungen

1. Verfahren unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit sind formal anwendbar auf die Analyse einfacher Reaktionen, bieten dabei jedoch keine Vorteile, da die entsprechenden Parameter bereits aus einer einzelnen Kurve nach einem der in [1] beschriebenen Verfahren berechnet werden können. Daneben bestehen jedoch insbesondere bei thermooxidativen Reaktionen Einwände gegen hohe Aufheizgeschwindigkeiten, da dann Transportvorgänge (Wärme- und Stofftransport in die Probe als auch aus der Probe) stärkeren Einfluß gewinnen können.

2. Die Anwendung der Verfahren unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit auf komplexe Reaktionen führt zu unbrauchbaren Ergebnissen. Außerdem ist in vielen Fällen (insbesondere bei Überlagerung unabhängiger Reaktionen) der zur Anwendung der Verfahren benötigte lineare Zusammenhang nicht gegeben.

3. Bei gegebener Problemstellung ist es jedoch sinnvoll, die Aufheizgeschwindigkeit zu variieren, da dadurch einerseits auf das Vorliegen komplexer Reaktionen geschlossen werden kann und zum anderen eine Aufheizgeschwindigkeit ausgewählt werden kann, bei der eine weitestgehende Trennung der Einzelreaktionen erfolgt.

4. Zur Bestimmung der Aktivierungsparameter der Einzelreaktionen komplexer Reaktionsabläufe sind zusätzliche Informationen erforderlich. Unter bestimmten Voraussetzungen gelingt es, unmittelbar aus den erhaltenen Thermogrammen und ohne den Einsatz kombinierter Methoden zu eindeutigen Ergebnissen zu kommen.

Literatur

1. J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978) 129.
2. J. H. FLYNN und L. A. WALL, *Polymer Letters*, 4 B (1966) 323.
3. C. D. DOYLE, *J. Appl. Polymer Sci.*, 6 (1962) 639.
4. L. REICH, *J. Polymer Sci.*, 2 B (1964) 621.
5. C. D. DOYLE, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5 (1961) 285.
6. H. E. KISSINGER, *Anal. Chem.*, 29 (1957) 1702.
7. T. OZAWA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
8. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 9 (1976) 369.
9. B. LENGYEL und T. SZÉKELY, *Monatsh. Chem.*, 103 (1972) 24.
10. J. ZSAKÓ, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 239.
11. J. SIMON, E. BUZÁGH-GERE und S. GÁL, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 87 (1975) 199.
12. J. H. FLYNN und B. DICKENS, *Thermochim. Acta*, 15 (1976) 1.
13. R. AUDEBERT, C. AUBINEAU, *Europ. Polym. J.*, 6 (1970) 965.

14. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 7 (1975) 601.
15. G. GYULAI und E. J. GREENHOW, *J. Thermal Anal.*, 6 (1974) 279.
16. T. OZAWA, *J. Thermal Anal.*, 9 (1976) 217.
17. J. ZSAKÓ, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
18. I. A. SCHNEIDER, *Makromol. Chem.*, 125 (1969) 201.

RÉSUMÉ — On donne une évaluation critique des méthodes de calcul des paramètres cinétiques à partir des courbes thermogravimétriques non-isothermes, obtenues avec diverses vitesses de chauffage. On établit que ces méthodes donnent des paramètres cinétiques faux qui ne correspondent pas à la réalité quand elles sont appliquées à un système où deux réactions mutuellement indépendantes se produisent simultanément. On discute les cas où les composants de la réaction unitaire peuvent être étudiés par la méthode de Zsakó.

ZUSAMMENFASSUNG — Auswerteverfahren nichtisothermer TG-Kurven, die auf der Variation der Aufheizgeschwindigkeit beruhen, werden kritisch eingeschätzt. Es wird gezeigt, daß diese Methoden, auf ein System zweier gleichzeitig ablaufender unabhängiger Reaktionen angewandt, zu unrealen kinetischen Parametern führen. Fälle, in denen die Komponenten der Bruttoreaktion nach dem Verfahren von Zsakó bestimmt werden können, werden diskutiert.

Резюме — Критически оценены методы вычисления кинетических параметров из неизотермических термогравиметрических кривых, полученных при различных скоростях нагрева. Установлено, что эти методы дают фальшивые, не реальные кинетические параметры, когда они применяются к системам с двумя совместными независимыми реакциями, протекающими одновременно. Обсуждены случаи, в которых компоненты индивидуальной реакции могут быть исследованы по методу Жако.