

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

III. AUSWERTUNG EXPERIMENTELLER TG-KURVEN AM BEISPIEL DES ABBAUS VON POLYPHENYLEN

J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN

Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der DDR, Teltow

(Eingegangen am 11. Oktober, 1977)

Kinetic values from non-isothermal thermogravimetric curves of polyphenylene have been calculated using the method of Flynn and Wall and that of Zsakó. These methods at first give unreal kinetic parameters, for it has been established that the degradation of polyphenylene is a system of two mutually independent reactions occurring simultaneously. With the use of a special relation between the degree of conversion of the unit reaction and that of the components, the kinetic parameters of the two reactions could be investigated by the method of Zsakó.

In zwei vorangegangenen Artikeln [1, 2] haben wir verschiedene Verfahren zur Auswertung von nichtisothermen Masseverlustkurven auf Grund theoretischer Überlegungen miteinander verglichen. Im folgenden wollen wir einige der in diesen Arbeiten abgeleiteten Aussagen am Beispiel des thermooxidativen Abbaus von Polyphenylen überprüfen. Für die Auswahl des Polyphenylens sprechen vor allem folgende Eigenschaften dieses Polymeren: Polyphenylen ist unschmelzbar und kann über einen weiten Temperaturbereich hinweg untersucht werden, ohne daß dabei physikalische Umwandlungen berücksichtigt werden müssen, und der Abbau kann bis zur vollständigen Zersetzung des Materials verfolgt werden.

Versuchsdurchführung

Die Herstellungsbedingungen der verwendeten Polyphenylenprobe sind in [3] beschrieben.

Die Untersuchungen wurden mit einem Mettler-Thermoanalyser TA1 unter folgenden Bedingungen durchgeführt:

Probenmasse 50 ± 0.5 mg. Tiegelmaterial Platin. Tiegelform Tellertiegel, \varnothing 14 mm. Thermoelement für Temperaturmessung Pt/Rh 10%-Pt. Atmosphäre Luft. Strömungsgeschwindigkeit 7 l/h. Empfindlichkeitsbereich der Waage 100 mg. Aufheizgeschwindigkeit 0,5; 1; 2; 4; 8 und 15°/min.

Versuchsergebnisse und Diskussion

Formalkinetische Beschreibung der Bruttoreaktion

Die experimentellen TG-Kurven (Abb. 1) weisen einen relativ glatten Verlauf auf und scheinen somit Ausdruck eines einheitlichen Abbaumechanismus zu sein.

Wir haben daher die formalkinetische Auswertung zunächst auf der Grundlage einer einheitlichen Reaktionskoordinate

$$d\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0} = \frac{\Delta m}{m_0} \quad (1)$$

im gesamten Abbaubereich durchgeführt.

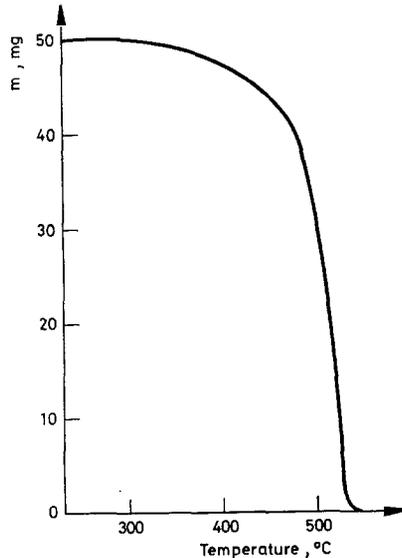


Abb. 1. Masseabnahme einer Polyphenylenprobe (Einwaage $m_0 = 50$ mg) beim linearen Aufheizen ($q = 2^\circ/\text{min}$)

Bei der Auswertung nach den differentiellen Methoden wurden die Geschwindigkeitswerte $\frac{dm}{dt}$ unmittelbar aus den registrierten DTG-Kurven gewonnen. Die relativ geringe DTG-Empfindlichkeit führt jedoch zu einer stark fehlerbehafteten Meßwertbestimmung und der Anfangsbereich der Zersetzung läßt sich deshalb nur

Tabelle 1

Ergebnisse der Auswertung der experimentellen TG-Kurve nach Freeman und Carroll für den Fall $q = 2^\circ/\text{min}$ unter Berücksichtigung verschiedener Punktmengen $\{P_i\}$ (nach Abb. 2)

$\{P_i\}$	$E, \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	n
1—6	57	0.3
2—6	65	0.5
3—6	73	0.6

sehr ungenau beurteilen. Die Abb. 2 zeigt, daß lediglich im Bereich höherer Umsätze ($\alpha > 0.25$) der zur Auswertung nach Freeman und Carroll [4] notwendige lineare Zusammenhang gegeben ist. Auch in diesem Abschnitt hängen die berechneten Aktivierungsparameter stark von der Auswahl der in die Auswertung einbezogenen Punktmenge $\{P_i\}$ ab (Tab. 1).

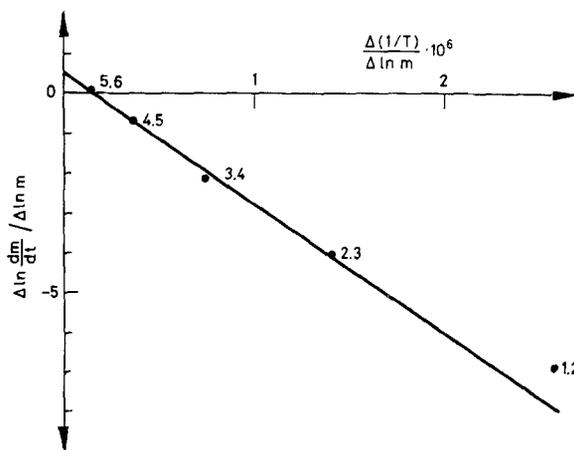


Abb. 2. Auswertung der experimentellen TG-Kurve (Abb. 1) nach Freeman-Carroll [4]. Die Punkte sind nach den Wertepaaren, denen die Differenzbildung zugrundeliegt, bezeichnet ($\alpha > 0.25$).

Bei der Auswertung nach dem Verfahren von Dávid und Zselyányzski [5], das nur für Reaktionen 1. Ordnung gilt, ergaben sich hinsichtlich der Startphase durch die zu geringe DTG-Empfindlichkeit die gleichen Schwierigkeiten wie nach der zuvor genannten Methode. Deutlich ist jedoch eine Aufteilung der Zersetzung in 3 Abschnitte zu erkennen (Abb. 3a).

Von den integralen Methoden, denen eine einfache Approximation bei der Lösung des Temperaturintegrals $\int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT$ zugrundeliegt, sei hier nur die von Madhusudan und Ramachandran Nair [6] angewandt, da sie eine besonders genaue Auswertung im Anfangsbereich der Zersetzung erlaubt. In Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen läßt sich im Bereich kleiner Umsätze (im vorliegenden Fall $\alpha \leq 0.06$) eine Bestimmung des Frequenzfaktors und der Aktivierungsenergie vornehmen, während sich die Reaktionsordnung nicht eindeutig festlegen läßt.

Die Methode von Zsakó [7] wurde entsprechend den Ausführungen in (1) eingesetzt. Dabei bestätigte sich die bereits nach dem Verfahren von Dávid und Zselyányzski festgestellte Unterteilung der Zersetzung in 3 Abschnitte (Abb. 3b). Obwohl der Abbau mit Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit zu höheren Temperaturen verschoben wird, erfolgt der Übergang von Abschnitt I nach II bzw. II

nach III, unabhängig von der Aufheizgeschwindigkeit stets bei den gleichen Umsatzgraden ($\alpha_{I,e}$ bzw. $\alpha_{III,a}$ in Tab. 2). Auch die den Abschnitten zuzuordnenden Aktivierungsparameter (E , A und n) weisen auf eine substanzspezifische, von den Versuchsbedingungen im wesentlichen unbeeinflusste Ursache der Zerlegung des Abbauprozesses in einzelne Stufen hin. Die in Tab. 2 zusammengefaßten Ergeb-

Tabelle 2

Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung der experimentellen TG-Kurven nach Zsakó unter Berücksichtigung der Beziehung (1) (nach Abb. 3b)

$q, ^\circ/\text{min}$	$\alpha_{I,e}$	$E_I, \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	A_I, s^{-1}	n_I	$\alpha_{III,a}$	$E_{III} \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	$A_{III} \text{s}^{-1}$	n_{III}
0.5	0.05	18	$1.45 \cdot 10^1$	1.1	0.21	36	$8.84 \cdot 10^6$	0.0
1	0.04	22	$6.01 \cdot 10^2$	0.0	0.22	37	$1.54 \cdot 10^7$	0.0
2	0.05	19	$7.42 \cdot 10^1$	1.5	0.25	36	$6.46 \cdot 10^6$	0.0
4	0.05	18	$4.80 \cdot 10^1$	0.0	0.21	35	$3.10 \cdot 10^6$	0.2
8	0.05	19	$1.58 \cdot 10^2$	1.2	0.22	27	$1.65 \cdot 10^4$	0.3
15	0.05	23	$5.90 \cdot 10^3$	0.6	0.20	24	$2.95 \cdot 10^3$	0.8
+	0.05	20	$10^1 \dots 10^2^*$	—	0.22	36^*	$10^6 \dots 10^7^*$	0.0^*

+ Mittelwert

* Nur die ersten drei Werte berücksichtigt

$\alpha_{I,e}$ — Umsatzgrad zum Ende des ersten Abschnitts

$\alpha_{III,a}$ — Umsatzgrad am Anfang des dritten Abschnitts

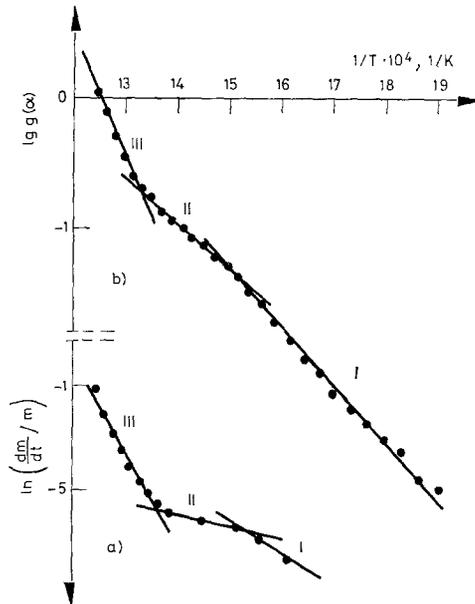


Abb. 3. Auswertung der experimentellen TG-Kurve (Abb. 1) nach Dávid-Zselenyánszki [5] (a) und nach Zsakó [7] (b)

nisse bestätigen die in [1, 2] getroffene Feststellung, daß im Bereich kleiner Umsätze (Abschnitt I) keine gesicherte Bestimmung der Reaktionsordnung möglich ist. Im Abschnitt III werden jedoch bei $q = 0.5$; 1 und $2^\circ/\text{min}$ praktisch identische Aktivierungsparameter erhalten. Bei $q = 4^\circ/\text{min}$ tritt aber offensichtlich bereits eine unmittelbare Einflußnahme der Versuchsbedingungen auf die Versuchsergebnisse ein, wobei die Erhöhung der Reaktionsordnung von $n = 0$ auf $n = 0.2$ durchaus signifikant sein sollte und eventuell auf den Einfluß von Stoff- bzw. Wärmetransportvorgängen in der Probe zurückzuführen ist.

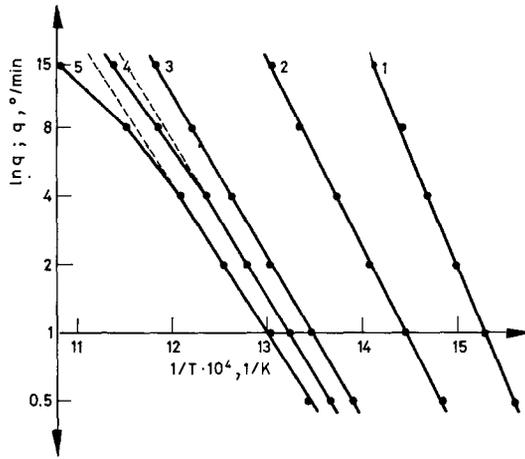


Abb. 4. Flynn—Wall-Diagramm [8] für die experimentelle TG-Kurve (Abb. 1) bei einem Bruttoumsatzgrad $\alpha = 0.05$ (1); 0.1 (2); 0.3 (3); 0.5 (4) und 0.8 (5)

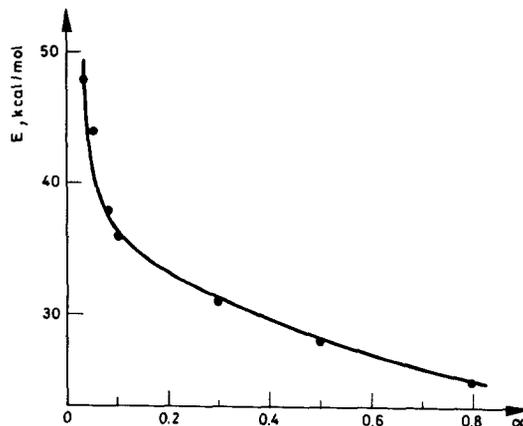


Abb. 5. Scheinbare Umsatzabhängigkeit der Aktivierungsenergie E im Ergebnis der Aktivierungsenergie E im Ergebnis der Auswertung einer zusammengesetzten Bruttoreaktion nach Flynn und Wall (Abb. 4)

Auswertemethoden unter Variation der Aufheizgeschwindigkeit sind bekanntermaßen gut geeignet, den komplexen Charakter einer Bruttoreaktion deutlich zu machen. So zeigt auch im vorliegenden Fall das Flynn–Wall-Diagramm [8] (Abb. 4) den für eine aus mehreren Komponenten bestehende Bruttoreaktion typischen Verlauf: die Geraden laufen fächerförmig auseinander und täuschen eine Umsatzabhängigkeit der Aktivierungsenergie vor (Abb. 5); über ein größeres Variationsintervall der Aufheizgeschwindigkeit ist zudem der lineare Zusammenhang zwischen $\ln q$ und $\frac{1}{T}$ nicht mehr gegeben.

In Tab. 3 sind die nach den verschiedenen Methoden bestimmten formalkinetischen Aktivierungsparameter gegenübergestellt. Im Bereich kleiner Umsätze weisen sowohl die aus den beiden integralen Methoden [6, 7] als auch die nach

Tabelle 3

Gegenüberstellung der nach verschiedenen Methoden bestimmten formalkinetischen Parameter E , A und n für den Fall $q = 2^\circ/\text{min}$

Auswertung nach	$\alpha \leq 0.05$			$\alpha \geq 0.25$		
	$E, \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	A, s^{-1}	n	$E, \text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$	A, s^{-1}	n
Freeman-Carroll [4]	—	—	—	57 ... 73	—	0.3 ... 0.6
Dávid-Zselenyánszki[5]	23	$1.1 \cdot 10^3$	1.0*	83	$5.2 \cdot 10^{20}$	1.0*
Madhusudanan, Ramachandran Nair [6]	20	$7.75 \cdot 10^1$	1.0*	—	—	—
Zsakó [7]	19	$7.4 \cdot 10^1$	1.5	36	$6.5 \cdot 10^6$	0.0
Flynn-Wall** [8]	45 ... 48	—	—	25 ... 31	—	—

* $n = 1$ nach Definition bzw. Festlegung zur Bestimmung von A

** Aufheizgeschwindigkeit $q = 0.5 \dots 15^\circ/\text{min}$

der differentiellen Methode [5] berechneten Werte eine gute Übereinstimmung auf. Bei großen Umsätzen unterscheiden sich dagegen die nach der integralen Methode [7] und den beiden differentiellen [4, 5] bestimmten Aktivierungsparameter erheblich. Dieser Unterschied kann nicht nur durch die bereits erwähnte Ungenauigkeit der DTG-Meßwerte erklärt werden, sondern ist vielmehr eine Folge der bei der Auswertung nach den integralen Methoden benutzten Definition des Umsatzgrades nach Beziehung (1). Diese Definition berücksichtigt nämlich nicht den wahrscheinlich komplexen Charakter des untersuchten Abbauprozesses, da sie auf Grund der zu beobachtenden vollständigen Zersetzung der Probe den im Nenner stehenden Gesamtumsatz mit der Einwaage m_0 gleichsetzt. Dagegen ist eine Auswertung nach den beiden hier eingesetzten differentiellen Methoden [4, 5] von der Definition des Umsatzgrades und damit auch von der Festlegung des Gesamtumsatzes unabhängig. Die nach Freeman–Carroll bestimmten Akti-

vierungsparameter E und n sollten daher ungeachtet ihrer relativen Ungenauigkeit die Größenordnung der zu erwartenden Werte im Bereich hoher Umsätze mit $E = 55 \dots 75 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $n = 0,3 \dots 0,6$ festlegen.

Die nach der Methode von Flynn und Wall berechneten Werte für die Aktivierungsenergie sind dagegen als völlig falsch anzusprechen, da sie sich nicht nur erheblich von den Ergebnissen der anderen Verfahren unterscheiden sondern zudem auch in ihrer Tendenz unlogisch sind und die bei niedrigerer Temperatur einsetzende Reaktion eine bedeutend höhere Aktivierungsenergie aufweisen würde.

Formalkinetische Beschreibung der Einzelreaktionen

Im folgenden soll versucht werden, die wahrscheinlich komplexe Bruttoreaktion des Polyphenylenabbaus zumindest teilweise in ihre Komponenten zu zerlegen. Zur eindeutigen Lösung dieser Aufgabe sind, wie wir bereits bei der Diskussion der theoretischen Modelle gezeigt hatten [2], zusätzliche Informationen notwendig.

Im vorliegenden Fall besitzen diese zusätzlichen Informationen zunächst hypothetischen Charakter, d.h. es wird ein Modell aufgestellt, das im Ergebnis der Auswertung zu bestätigen ist. Insbesondere die bei der Auswertung nach Zsakó erhaltenen Ergebnisse (Tab. 2, Abb. 3b) weisen auf das Modell zweier unabhängig voneinander verlaufender, sich jedoch teilweise überlagernder Einzelreaktionen hin. Außerdem muß vorausgesetzt werden, daß im Anfangsbereich der Zersetzung (Abschnitt I in Abb. 3b) die Bruttoreaktion nur durch die Reaktion 1, bei hohen Umsätzen (Abschnitt III in Abb. 3b) dagegen nur durch die Reaktion 2 bestimmt wird. Der Abschnitt II (Abb. 3b) wäre dann durch die Überlagerung beider Reaktionen charakterisiert.

Der Bruttoumsatz α kann dann formuliert werden als

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{1 + \frac{1}{s}} + \frac{\alpha_2}{1 + s}, \quad (2)$$

wobei $s = \frac{m_{0_1}}{m_{0_2}}$ ist. Den Festlegungen entsprechend wird der Abschnitt I (Abb. 3b) bei $\alpha_2 = 0$ ausgewertet und wir erhalten aus (2)

$$\alpha = \frac{\alpha_1}{1 + \frac{1}{s}} \text{ bzw. } \alpha_1 = \left(1 + \frac{1}{s}\right) d\alpha \quad (3)$$

Für Abschnitt III (Abb. 3b) gilt $\alpha_1 = 1$ und somit

$$\alpha = \frac{\alpha_2 + s}{1 + s} \text{ bzw. } \alpha_2 = (1 + s)\alpha - s. \quad (4)$$

Im Ergebnis der Auswertung der Umsatzgrößen α_1 und α_2 erhalten wir aber nur dann die den Teilreaktionen eigenen Aktivierungsparameter (E_1, A_1, n_1) und ($E_2,$

A_2, n_2), wenn die unbekannte Größe s bestimmt worden ist. Die Festlegung von s kann durch systematische Variation dieser Größe mit dem Ziel einer bestmöglichen Übereinstimmung der theoretischen mit der experimentellen TG-Kurve erreicht werden. Da s gleichermaßen von m_{0_1} wie m_{0_2} abhängt, ist nur über die gleichzeitige systematische Änderung beider Größen die geforderte systematische Variation von s möglich. Ist der Gesamtumsatz beider Teilreaktionen $m_0^* = m_{0_1} + m_{0_2}$ bekannt, kann er z. B. beim vollständigen Umsatz der Probe mit der Einwaage m_0 gleichgesetzt werden ($m_0^* = m_0$), so ist nur die systematische Änderung einer der beiden Größen m_{0_1} oder m_{0_2} erforderlich.

Beim thermooxidativen Abbau des Polyphenylens weist der DTG-Kurvenverlauf jedoch ab einem Restgewicht der Probe von etwa 3 mg eine quantitativ schwer zu bestimmende Unregelmäßigkeit auf, so daß die Festlegung $m_0^* = m_0$ nicht möglich ist und neben m_{0_1} auch $m_{0_2}^*$ zur Variation von s herangezogen werden mußte. In Übereinstimmung mit dem gewählten Modell lassen sich Einschränkungen für das Variationsintervall von s treffen. Nach Tabelle 2 ist die Reaktion 1 bei $\alpha < 0.05$ noch nicht, bei $\alpha > 0.16$ dagegen mit Sicherheit abgeschlossen. Bei einer Einwaage von $m_0 = 50$ mg erhalten wir somit die Bedingung $2,5 \text{ mg} < m_{0_1} < 8 \text{ mg}$. m_{0_1} wurde im Intervall von 3 mg bis 7 mg, $m_{0_2}^*$ von 45 mg bis 50 mg jeweils mit einem Schritt von 1 mg variiert. Die erhaltenen 30 Werte für s liegen im Intervall von 0,064 bis 0,184. Für jeden dieser Werte wurde eine formalkinetische Auswertung nach Zsakó in der von uns beschriebenen Form [1] durchgeführt, in deren Ergebnis jeweils zwei Parametertripel (E_1, A_1, n_1) und (E_2, A_2, n_2) bestimmt worden sind.

Die Näherung für das Temperaturintegral, die bei der Methode von Zsakó eingesetzt wird, gestattet es bekanntlich, für die beiden genannten Parametertripel theoretische Umsatzkurven $\alpha_1(T)$ und $\alpha_2(T)$ zu berechnen, die nach (2) zu einer theoretischen Bruttoumsatzkurve $\alpha_t(T)$ zusammengefaßt werden können. Als Kriterium für die Festlegung von s haben wir die kleinste mittlere quadratische Abweichung $\Delta\alpha$ der experimentellen Bruttoumsatzwerte α_e von den berechneten α_t im gesamten Abbaubereich gewählt. Die Anwendung dieses Kriteriums führt bei allen eingesetzten Aufheizgeschwindigkeiten zu dem gleichen, eindeutigen Ergebnis. Demnach ist die Komponente 1 mit $m_{0_1} = 4$ mg die Komponente 2 mit $m_{0_2} = m_0^* - m_{0_1} = 47 \text{ mg} - 4 \text{ mg} = 43 \text{ mg}$ in der Probe enthalten. Bezogen auf die Gesamtprobenmasse $m_0 = 50$ mg entspricht das einem relativen Anteil von 8% bzw. 86%. Die verbleibenden 3 mg (6%) sind offensichtlich der oben erwähnten Unregelmäßigkeit zum Zersetzungsende zuzuschreiben.

In Tabelle 4 sind die formalkinetischen Aktivierungsparameter der beiden Teilreaktionen für den als optimal anzusehenden Wert von s dargestellt. Die Übereinstimmung der bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten gewonnenen Werte kann als gut bezeichnet werden, umso mehr wenn man berücksichtigt, daß bei jeder Aufheizgeschwindigkeit jeweils nur ein Versuch durchgeführt und ausgewertet worden ist. Als mittlere Aktivierungsenergien lassen sich $E_1 = 19,5 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $E_2 = 46,5 \pm 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ angeben. Einen genauen Zahlenwert für die die mittleren Frequenzfaktoren beider Teilreaktionen anzugeben,

Tabelle 4

Ergebnisse der formalkinetischen Auswertung der experimentellen TG-Kurven nach Zsákó unter Berücksichtigung der Beziehungen (3) und (4)
($m_{0_1} = 4$ mg, $m_{0_2} = 43$ mg, $s = 0.093$)

q , °/min	E_1 , kcal·mol ⁻¹	A_1 , s ⁻¹	n_1	E_2 , kcal·mol ⁻¹	A_2 , s ⁻¹	n_2
0.5	19	$4.42 \cdot 10^2$	0.1	46	$9.98 \cdot 10^9$	0.0
1	22	$7.42 \cdot 10^3$	0.0	47	$1.40 \cdot 10^{10}$	0.0
1	19	$9.08 \cdot 10^2$	0.1	47	$9.58 \cdot 10^9$	0.1
4	18	$5.92 \cdot 10^2$	0.0	46	$3.72 \cdot 10^9$	0.3

ist nicht sinnvoll, sie liegen jedoch in Größenordnungen von $A_1 = 10^2 s^{-1}$ bzw. $A_2 = 10^{10} s^{-1}$. Die wahrscheinlichste Reaktionsordnung ist in beiden Fällen $n_1 = n_2 = 0$.

Die für die Reaktion 2 berechneten Werte der Aktivierungsenergie und der Reaktionsordnung, die den Abbauverlauf im Bereich hoher Umsätze beschreiben, unterscheiden sich jedoch merklich von den in der Tabelle 1 angegebenen Werten, die wir zur Abschätzung der Größe der Aktivierungsparameter in diesem Reaktionsabschnitt herangezogen hatten. Um diese Frage zu klären, haben wir das Parametertripel (E_2 , A_2 , n_2) nochmals durch Variation von s und unter Anwendung des gleichen Kriteriums der kleinsten quadratischen Abweichung bestimmt, wobei wir jedoch nur die wenigen Meßpunkte in die Auswertung und die Fehlerbestimmung einbezogen haben, die auch bei der Methode von Freeman und Caroll berücksichtigt werden konnten. Tatsächlich liegen die nun bestimmten Werte mit $E_2 = 59$ kcal·mol⁻¹, $A_2 = 2,8 \cdot 10^{13} s^{-1}$ und $n_2 = 0,3$ im Rahmen der getroffenen Abschätzung ($q = 2^\circ/\text{min}$). Der aufgetretene Widerspruch ist somit aus der nicht ausreichend repräsentativen Auswahl der Meßpunkte bei der Auswertung nach Freeman und Carroll zu erklären, was nochmals die Unzulänglichkeiten dieser Methode erkennen läßt. Den in Tabelle 4 zusammengefaßten Ergebnissen ist daher unbedingt der Vorzug zu geben.

Zur experimentellen Bestätigung des oben postulierten Modells der Überlagerung zweier unabhängiger Reaktionen haben wir die Polyphenylenprobe bis zu einem bestimmten Umsatzgrad (Gewichtsverlust) aufgeheizt, dann abgekühlt und erneut aufgeheizt, bis die vollständige Zersetzung eingetreten ist. Handelt es sich nun tatsächlich um eine Überlagerung zweier unabhängiger Reaktionen und wurde bei einem Gewichtsverlust $\Delta m > m_{0_1}$ abgebrochen, so müßte der Abbau beim wiederholten Aufheizen durch eine einfache Reaktion gekennzeichnet sein. Stellen dagegen die beiden Komponenten konkurrierende Reaktionen dar, so müßte unabhängig von der thermischen Vorbehandlung der komplexe Charakter der Bruttoreaktion erhalten bleiben.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5 dargestellt. Wird der Masseverlust im ersten Versuchsschritt kleiner als m_{0_1} gehalten, ist also die Komponente 1 noch nicht vollständig umgesetzt, so bleibt der komplexe Charakter

beim wiederholten Aufheizen erhalten (Abb. 5a). Wird dagegen m_{0_1} im ersten Versuchsschritt nur geringfügig überschritten, so ist die erste Komponente vollständig umgesetzt und die Auswertung nach Zsakó weist auf eine einfache Reaktion hin (Abb. 5b). Die dargestellten Ergebnisse können als eine zusätzliche Bestätigung für die Richtigkeit des oben postulierten Modells angesehen werden.

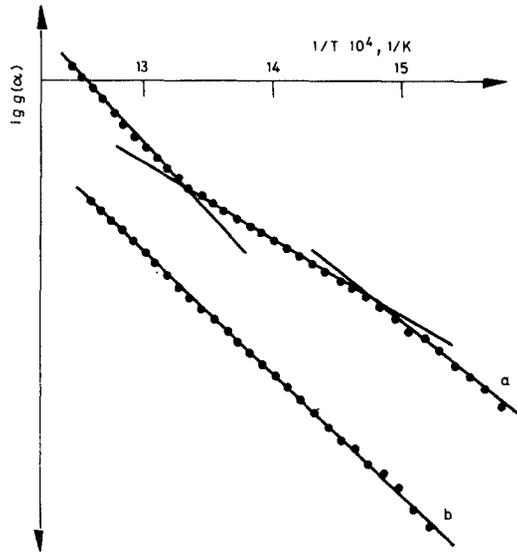


Abb. 6. Auswertung experimenteller TG-Kurven nach Zsakó [7] bei wiederholtem Aufheizen ($q = 2^\circ/\text{min}$) nach thermischer Vorbehandlung bis zu einem Gewichtsverlust von a) $\Delta m < m_{0_1}$ und b) $\Delta m > m_{0_1}$.

Schlußfolgerungen

Die integrale Methode nach Zsakó [7] ist in der in [1] beschriebenen Form zur formalkinetischen Auswertung nichtisothermer TG-Kurven gut geeignet und anderen differentiellen wie integralen Methoden vorzuziehen. Bei einer aus mehreren Teilreaktionen zusammengesetzten Bruttoreaktion, wie in dem gewählten Beispiel beim thermooxidativen Abbau des Polyphenylens, ist eine formalkinetische Auswertung auf der Grundlage der Definition des Bruttoumsatzgrades nach (1) zwar möglich, die erhaltenen Parametertripel stehen jedoch in keinem direkten Zusammenhang mit den Aktivierungsparametern der die Bruttoreaktion bildenden Teilreaktionen.

Bei Vorliegen zusätzlicher Informationen bzw. im Rahmen eines vorgegebenen Modells kann eine eindeutige Zerlegung der komplexen Bruttoreaktion in die Teilreaktionen erfolgen. Am Beispiel des thermooxidativen Abbaus des Polyphenylens konnten das postulierte Modell einer Überlagerung zweier unabhängiger

Teilreaktionen im Ergebnis der Auswertung bestätigt, sowie die formalen Aktivierungsparameter beider Teilreaktionen und das Verhältnis der Ausgangsmassen beider Komponenten in der Probe berechnet werden.

Literatur

1. J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978) 117.
2. J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN, *J. Thermal Anal.*, 13 (1978) 129.
3. E. BONATZ, G. RAFLER, G. REINISCH, H. ZIMMERMANN, V. A. SERGEJEV, V. K. SITIKOV und V. I. NEDELKIN, *Faserforsch. und Textiltechnik Z. Polymerforschung* 28 (1977) 95.
4. F. S. FREEMAN and B. CARROLL, *J. Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
5. P. K. DÁVID and E. ZELENYÁNSZKI, *J. Thermal Anal.*, 5 (1973) 337.
6. P. M. MADHUSUDANAN and C. G. RAMACHANDRAN NAIR, *Thermochim. Acta*, 12 (1975) 97.
7. J. ZSAKÓ, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2406.
8. J. H. FLYNN and L. A. WALL, *Polymer Letters, Ser. B.* 4 (1966) 323.

RÉSUMÉ — On a calculé les paramètres cinétiques du polyphénylène à partir des courbes thermogravimétriques non-isothermes en se servant de méthodes de Flynn et Wall et de celle de Zsakó. Ces méthodes ont d'abord donné des paramètres cinétiques non-réels, du fait qu'il a été établi que la dégradation du polyphénylène pouvait être définie par un système à deux réactions mutuellement indépendantes qui ont lieu simultanément. En utilisant une relation spéciale entre le degré de conversion de la réaction de base et celui des composants, il devient possible d'étudier les paramètres cinétiques des deux réactions par la méthode de Zsakó.

ZUSAMMENFASSUNG — Eine formalkinetische Auswertung nichtisothermer TG-Kurven des Polyphenylens ist mit Hilfe der Methode von Flynn und Wall und der von Zsakó durchgeführt worden. Die Auswertung nach diesen Methoden führt zunächst zu unrealen Ergebnissen, da festgestellt werden konnte, daß der thermooxidative Abbau des Polyphenylens durch das System zweier sich überlagernder, unabhängig verlaufender Reaktionen bestimmt wird. Durch die Anwendung einer speziellen Beziehung zwischen dem Umsatzgrad der Bruttoreaktion und dem der beiden Komponenten gelingt es, die formalkinetischen Parameter beider Teilreaktionen mit Hilfe der Methode von Zsakó zu bestimmen.

Резюме — Из неизотермических термогравиметрических кривых полифенилена были вычислены кинетические параметры, используя метод Флинна и Уолла, а также метод Жако. Первоначально эти методы дают не реальные кинетические параметры и было установлено, что деструкция полифенилена определяется как система двух взаимно независимых реакций, протекающих одновременно. Используя особую связь между степенью конверсии элементарной реакции и одной из компонент, кинетические параметры двух реакций могут быть исследованы по методу Жако.