

ZUR VERGLEICHBARKEIT KINETISCHER PARAMETER AUS ISOTHERMEN UND NICHTISOTHERMEN TG- UNTERSUCHUNGEN *

J. BEHNISCH, E. SCHAAF und H. ZIMMERMANN

Institut für Polymerenchemie der Akademie der Wissenschaften der D.D.R., Teltow (D.D.R.)

(Eingegangen am 6 Mai 1980)

ABSTRACT

Investigations on the thermal degradation of polyphenylene in air show that the combined kinetic analysis of isothermal and non-isothermal thermogravimetric measurements is an effective method for determining the most probable formal kinetic mechanism of a decomposition process of a polymer. On the other hand, the correct formulation of this mechanism is a presumption to obtain identical values for the kinetic parameters (activation energy and frequency factor) from isothermal as well as non-isothermal investigations.

ZUSAMMENFASSUNG

Am Beispiel des thermooxidativen Abbaus von Polyphenylen wird gezeigt, dass die kombinierte kinetische Auswertung isothermer und nichtisothermer thermogravimetrischer Untersuchungen eine effektive Methode zur Bestimmung des wahrscheinlichsten formalkinetischen Mechanismus eines Polymerabbauprozesses ist. Auf der anderen Seite ist die richtige Formulierung dieses Mechanismus eine Voraussetzung, um aus isothermen wie nichtisothermen Untersuchungen übereinstimmende Werte für die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor) zu erhalten.

EINLEITUNG

Das Problem der Vergleichbarkeit von isothermer und nichtisothermer Reaktionskinetik in Auswertung thermoanalytischer Messungen war Anfang der 70iger Jahre Gegenstand einer Reihe theoretisch orientierter (z. B. Lit. 1—15) und experimenteller (z. B. Lit. 6—8) Veröffentlichungen.

Im Rahmen unserer Arbeiten zur formalkinetischen Behandlung des Masseverlustes bei thermischen Abbauprozessen von Polymeren [9—12] haben wir Unterschiede zwischen den aus isothermen und nichtisothermen TG-Untersuchungen bestimmten kinetischen Parametern (Aktivierungsenergie, E , und Frequenzfaktor, A) des thermooxidativen Abbaus von Polyphenylen [11,12] gefunden. In der vorliegenden Arbeit sollen diese

* Auszugsweise vorgetragen auf dem Mikrosymposium Polykondensation, Łodz, 26 März, 1979.

experimentellen Ergebnisse auf der Grundlage des von Šesták und Kratochvíl [5] vorgestellten theoretischen Konzepts diskutiert werden.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Die Herstellung der für die Untersuchungen eingesetzten Polyphenylenproben ist in Lit. 13 beschrieben*. Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einem Mettler-Thermoanalyzer TA 1 unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Probenmasse 50 ± 0.5 mg; Tiegelmaterial, Platin; Tiegelform, Tellertiegel, $\phi = 14$ mm; Thermoelemente zur Temperaturmessung, Pt/Rh 10%—Pt; Atmosphäre, Luft; Strömungsgeschwindigkeit, 7 l h^{-1} ; und Empfindlichkeitsbereich der Waage, $100 \text{ mg}/25 \text{ cm}$.

Die nichtisothermen Untersuchungen [11] wurden mit Aufheizgeschwindigkeiten von $0,5\text{--}4 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt. Bei den isothermen Versuchen [12] wurde mit einer Geschwindigkeit von 8 K min^{-1} bis zur Isothermentemperatur T_1 aufgeheizt.

VERSUCHSERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nichtisotherme Untersuchungen

Die Auswertung der nichtisothermen Untersuchungen des thermooxidativen Abbaus des Polyphenylens ist eingehend in Lit. 11 beschrieben. Bei der Auftragung der Versuchsergebnisse im Šatava-Diagramm [14]

$$\log g(\alpha) = f(1/T)$$

wobei

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

ist (m_0 und m sind die Anfangs- bzw. Momentanmasse der Probe), zeichnen sich deutlich drei Abschnitte ab (Abb. 1), die wir als Hinweis auf das Vorliegen eines komplexen Reaktionsmechanismus werteten. Das von uns aufgestellte Modell der Überlagerung zweier unabhängig voneinander verlaufender, sich jedoch teilweise überlagernder Einzelreaktionen konnte im Ergebnis der weiteren Auswertung bestätigt werden.

Die kinetischen Parameter (Aktivierungsenergie, E , und Frequenzfaktor, A) für die beiden Einzelreaktionen wurden in Lit. 11 nach dem integralen Auswerteverfahren nach Zsakó [15] auf der Grundlage des formalkinetischen Ansatzes

$$\frac{d\alpha}{dt} = F(\alpha, T) = K(T) f(\alpha) \quad (2)$$

$$K = A e^{-E/RT} \quad (3)$$

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n \quad (4)$$

* Wir danken den Autoren dieser Arbeit für die Bereitstellung des Probematerials.

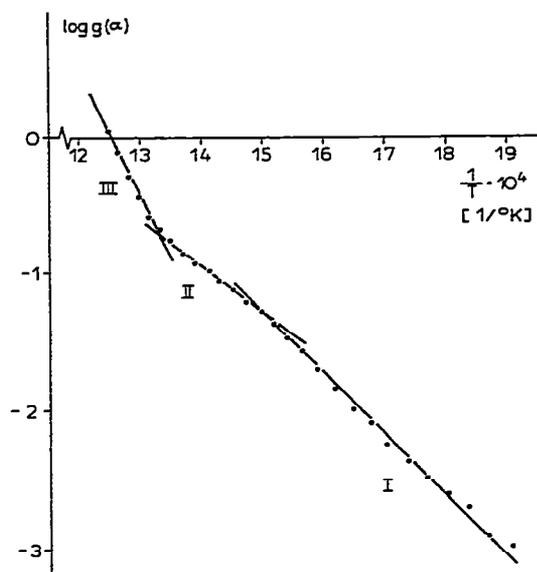


Abb. 1. Darstellung nach Šatava [14] einer nichtisothermen TG-Bruttokurve bei einer Aufheizgeschwindigkeit $q = 2 \text{ K min}^{-1}$ [11].

bestimmt (n ist die Reaktionsordnung).

Die erste Abbaustufe mit einem Anteil von 8% an der Gesamtmasse und einer Aktivierungsenergie von 82 kJ mole^{-1} ($A = 1,3 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$) wird Strukturdefekten und/oder niedermolekularen Anteilen und die zweite Stufe mit einer Aktivierungsenergie von 195 kJ mole^{-1} ($A = 9,7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$) dem Abbau der einheitlichen Polyphenylensegmente zugeordnet. Ähnlichen Schlussfolgerungen sind auf anderem Wege auch von Sazanov, et al. gezogen worden [16].

Isotherme Untersuchungen

Die isothermen thermogravimetrischen Untersuchungen wurden bei 250, 300, 350, 400 und 450°C durchgeführt. Dabei konnte innerhalb einer praktisch sinnvollen Versuchsdauer bei 350, 400 und 450°C ein vollständiger Umsatz erzielt werden, bei 250 und 300°C wurde dagegen lediglich bis 2% bzw. 20% Gesamtumsatz untersucht.

Für den beim Abbau von Polyphenylen auf Grund der nichtisothermen Untersuchungen anzunehmenden Fall der Überlagerung zweier unabhängiger Reaktionen ist, wie bei komplexen Prozessen überhaupt, die Auswertung isothermer Bruttoumsatzkurven durch in der Aufheizphase bis zum Erreichen von T_1 einsetzenden Umsatz und die sich daraus ergebenden nicht eindeutig definierten Anfangsbedingungen erschwert [12], was nicht ohne Auswirkungen auf die Bestimmung der Aktivierungsenergie bleiben kann. Um das zu demonstrieren, haben wir die Bruttoumsatzkurven der isothermen Experimente in der Startphase und im Bereich von $\alpha = 0,5$ nach einem Zeitgesetz 0 Ordnung (in Analogie zu den nichtisothermen Ergebnissen) ausgewertet. Im Arrhenius-Diagramm (Abb. 2) zeigen die in der Startphase

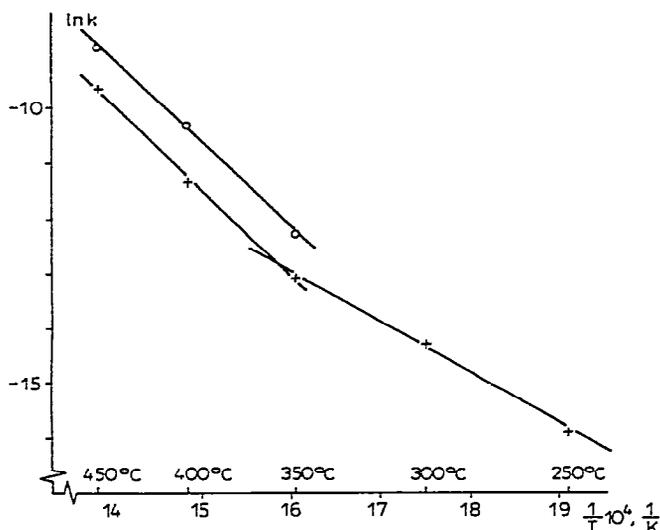


Abb. 2. Arrhenius-Diagramm der isothermen TG-Abbauuntersuchungen des Polyphenylens Auswertung in der Startphase (+) und bei $\alpha = 0,5$ (O) nach einem Geschwindigkeitsgesetz O, Ordnung.

ermittelten Werte keinen zufriedenstellenden linearen Zusammenhang. Ursache hierfür ist die Tatsache, dass bei 250 und 300°C die erste Komponente nach der Aufheizphase im wesentlichen erhalten geblieben ist und im isothermen Experiment in der Startphase die dominierende Rolle spielt. Diese Aussage lässt sich quantitativ dadurch bestätigen, dass eine Auswertung bei den 3 unteren Temperaturwerten (250, 300 und 350°C) eine Aktivierungsenergie von 78 kJ mole^{-1} ergibt, ein Wert, der dem aus dem nichtisothermen Experiment ($E = 82 \text{ kJ mole}^{-1}$) nahekommt.

Bei 400 und 450°C ist dagegen die erste Komponente schon weitgehend bzw. vollständig während des Aufheizens umgesetzt, so dass auch die Startphase durch die 2. Reaktion bestimmt wird. Die aus den 3 Versuchen bei $T_i = 350, 400$ und 450°C bestimmte Aktivierungsenergie von 131 kJ mole^{-1} entspricht tatsächlich dem im Bereich von $\alpha = 0,5$ gefundenen Wert von 129 kJ mole^{-1} . Da die bei der Auswertung isothermer Umsatzkurven bestimmte Aktivierungsenergie von der Formulierung des formalkinetischen Ansatzes unabhängig ist, muss die Aktivierungsenergie von $E \approx 130 \text{ kJ mole}^{-1}$ als ein für die Reaktion 2 relevanter kinetischer Parameter gewertet und dem Wert von 195 kJ mole^{-1} aus dem nichtisothermen Experiment gegenübergestellt werden. Zwei mögliche Ursachen für diese offensichtliche Diskrepanz sollen unter Bezug auf die Arbeit von Šesták und Kratochvíl [5] diskutiert werden:

(1) Fehlerhafte Bestimmung der benötigten Basisgrößen α und T . Die Temperatur kann in der Regel mit ausreichender Genauigkeit und Sicherheit bestimmt werden; bei den vorliegenden experimentellen Ergebnissen auf $\pm 1 \text{ K}$. Auch die aktuelle Probenmasse kann mit $\pm 0,05 \text{ mg}$ bei 50 mg Gesamtumsatz ($=0,1\%$) ausreichend genau bestimmt werden; bei der daraus abgeleiteten Umsatzvariablen können jedoch prinzipielle Unkorrektheiten durch ein komplexes Reaktionsgeschehen auftreten. Im vorliegenden Fall ist die Überlagerung zweier Reaktionen durch den in [11] formulierten Ansatz

so exakt wie möglich berücksichtigt worden, so dass hier eine mögliche Ursache für die aufgetretene Diskrepanz weitgehend auszuschliessen ist.

(2) Vereinfachte Trennung des funktionellen Zusammenhanges $F(\alpha, T)$ in $F(\alpha, T) = f(\alpha)K(T)$ und/oder fehlerhafte Formulierung dieser Funktionen: Weder die Trennung $F(\alpha, T) = f(\alpha)K(T)$ noch die Übertragbarkeit der Arrhenius-Beziehung $K(T) = A \exp(-E/RT)$ auf die nichtisotherme Versuchsführung sind Gegenstand dieser Arbeit. Beide Annahmen werden als zulässig vorausgesetzt.

Offen bleibt somit die Frage nach der richtigen Formulierung der Funktion $f(\alpha)$. Ob hiermit eine Erklärung für die erwähnte Diskrepanz gefunden werden kann, wird im folgenden Abschnitt überprüft.

Bestimmung des wahrscheinlichsten formalkinetischen Mechanismus

Die Formulierung der Funktion $f(\alpha)$ soll zunächst anhand der isothermen Experimente untersucht werden. Hierzu wird der allgemeinere kinetische Ansatz nach Šesták und Berggren [17]

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p \quad (5)$$

angewandt und die in der Literatur [18] empfohlene Auftragung α über $t/t_{0,5}$ vorgenommen, wobei $t_{0,5}$ die Zeit vom Beginn der isothermen Versuchphase bis zum Erreichen des halben Gesamtumsatzes, also bei $\alpha = 0,5$, ist. In dieser Darstellung weisen unterschiedliche Formulierungen für $f(\alpha)$ (die untersuchten 11 Mechanismen und ihre Symbole sind in Tabelle 1 auf-

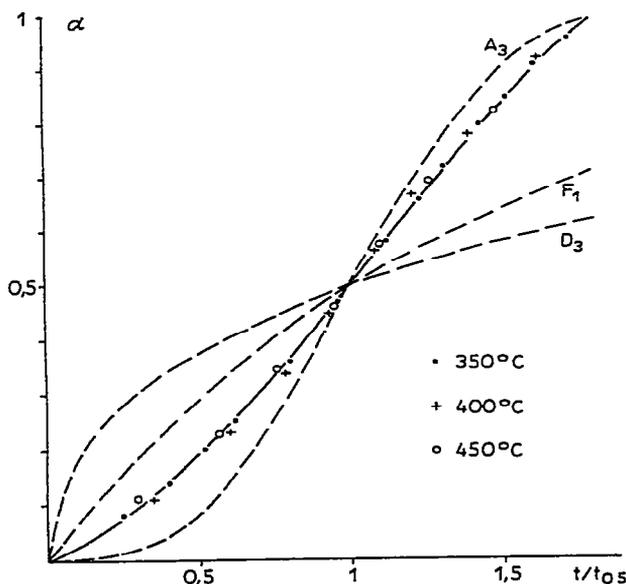


Abb. 3. Umsatz α der 2 Komponente des Polyphenylenabbaus bei 350, 400 und 450°C als Funktion der reduzierten Zeit und Vergleich mit den theoretischen Kurven für verschiedene Zeitgesetze. 3D = dreidimensionale Diffusion (Jander); 1F = 1 Ordnung, 3A = Avrami 3 Ordnung.

TABELLE 1

Klassifizierung der untersuchten formalen Reaktionsmechanismen nach Gleichung (5) und unter nichtisothermen Bedingungen bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten q (in K min^{-1}) erhaltene Ergebnisse der Auswertung der zweiten Stufe des Polyphenylenabbaus

Neben der Aktivierungsenergie E ist die auf den Minimalwert $S_{\min}^2 = S_{\text{OD}}^2$ normierte Reststreuung t angegeben (die gekennzeichneten Werte sind nicht signifikant zu unterscheiden).

| Mechanismus | | E (kJ mole $^{-1}$) | | | | $t = s_i^2 / s_{\text{min}}^2$ | | | |
|-------------|-----|------------------------|---------|----------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------------------------|--------------------------|--------------------------|
| m | n | P | Symbol | $q = 0,5$ K min $^{-1}$ | $q = 1$ K min $^{-1}$ | $q = 2$ K min $^{-1}$ | $q = 0,5$ K min $^{-1}$ | $q = 1$ K min $^{-1}$ | $q = 2$ K min $^{-1}$ |
| 0 | 1/2 | 0 | 2R | 231 | 231 | 227 | 7,75 | 5,31 | 4,11 |
| 0 | 2/3 | 0 | 3R | 242 | 242 | 240 | 13,48 | 8,32 | 6,63 |
| 0 | 1 | 0 | 1F | 268 | 268 | 267 | 32,95 | 17,89 | 15,08 |
| 0 | 3/2 | 0 | 1,5F | 312 | 312 | 308 | 90,88 | 44,71 | 39,98 |
| 0 | 2 | 0 | 2F | 360 | 360 | 357 | 198,53 | 92,84 | 86,05 |
| 0 | 0 | 0 | 0D | 197 | 199 | 195 | 1* | 1* | 1* |
| -1 | 0 | 0 | 1D | 407 | 409 | 403 | 4,02 | 4,01 | 4,00 |
| 0 | 0 | -1 | 2D | 447 | 448 | 445 | 14,65 | 11,91 | 9,19 |
| 0 | 1 | 1/2 | 2A | 128 | 128 | 126 | 8,20 | 4,51 | 3,84 |
| 0 | 1 | 2/3 | 3A | 83 | 79 | 75 | 3,64 | 2,35* | 2,00* |
| | | | 0D + 3A | 135 | 135 | 133 | 3,50 | 2,07* | 1,8* |

geführt) unabhängig vom Wert der beiden Parameter A und E verschiedenartige Kurvenverläufe auf.

Die für die 2 Abbaustufe relevanten Experimentalwerte bei $T_1 = 350, 400$ und 450°C liegen auf einer gemeinsamen S-förmigen Kurve (Abb. 3), die die Zeitgesetze von Diffusion (z. B. 3 D) und Oberflächenreaktionen, sowie 0 bzw. 1 Ordnung (1F) ausschliesst und auf einem Avrami-Ansatz (z. B. 3 A) hinweist, wobei für den Avrami-Exponenten n weder 2 bzw. 3 noch eine andere gebrochene Zahl eindeutig bestimmt werden kann. Eine weiterführende Analyse hat gezeigt, dass die experimentell gefundene Kurve hinreichend genau beschrieben werden kann, wenn dem Avrami-Ansatz für $n = 3$ ein additives Glied 0 Ordnung hinzugefügt wird (3A + OD).

Da aber bei der Auswertung isothermer Experimente der Wert der errechneten Aktivierungsenergie, wie bereits erwähnt, nicht vom gewählten Ansatz $f(\alpha)$ abhängt, ändert die zuletztgenannte Formulierung (3A + OD) zunächst nichts an der Tatsache einer Differenz zu den unter nichtisothermen Bedingungen gewonnenen Werten. Ungeachtet dessen ist es wichtig festzustellen, dass die isothermen TG-Kurven auf keinen Fall mit Hilfe eines Ansatzes 0 Ordnung (OD), wie er in Lit. 11 für den nichtisothermen Fall gefunden worden war, zu beschreiben sind. Berücksichtigt man ausserdem die Tatsache, dass bei der Auswertung nichtisothermer Versuche mit integralen Methoden die Formulierung des formalkinetischen Ansatzes $f(\alpha)$ und die Aktivierungsenergie nicht unabhängig voneinander bestimmt werden, so liegt es nahe, das vorliegende Experimentalmaterial an nichtisothermen Versuchen einer auf dem allgemeinen Ansatz (5) beruhenden weitergehenden Analyse zu unterziehen. Dazu war eine Erweiterung des in Lit. 11 ursprünglich nur für den Ansatz (4) ausgearbeiteten Rechenprogramms zur Auswertung nach Zsakó [15] notwendig, wonach für 11 in der Tabelle angegebene formalkinetische Mechanismen von chemischen und Festphasenreaktionen und beliebige Linearkombinationen dieser Mechanismen die Aktivierungsenergie und der Frequenzfaktor bestimmt werden können. Einer Anregung aus Lit. 19 folgend werden die untersuchten Mechanismen in einem F-Test hinsichtlich ihrer Reststreuung s_r^2 verglichen [20].

Die Ergebnisse dieser Auswertung für 3 verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Sie bestätigen zunächst die Reaktion 0 Ordnung (OD) als den Formalmechanismus mit der besten Übereinstimmung zwischen theoretischer und experimenteller Kurve ($s_{OD}^2 = s_{min}^2$) [11]. Bei einem Signifikanzniveau von 10% und unter Berücksichtigung von jeweils 14 Messpunkten [$F(13; 13; 0,95) = 2,58$ nach Lit 20] sind jedoch die Mechanismen 3A und OD + 3A hinsichtlich ihrer Eignung zur Beschreibung der experimentellen Kurven nicht vom Mechanismus OD zu unterscheiden ($t < F$). Akzeptiert man nun die Forderung nach Übereinstimmung der isotherm und der nichtisotherm bestimmten formalkinetischen Parameter als weiteres Kriterium für den wahrscheinlichsten formalkinetischen Mechanismus, so sprechen die Werte in der Tabelle bei einer Zuverlässigkeit der ermittelten Aktivierungsenergie von $\pm 10 \text{ kJ mole}^{-1}$ eindeutig für den bereits aus den isothermen Experimenten auf der Grundlage der reduzierten Umsatz-Zeit-Kurve (Abb. 3) bestimmten und mit OD + 3A bezeichneten Mechanismus. Ob neben der Aktivierungsenergie auch die Werte für den Frequenz-

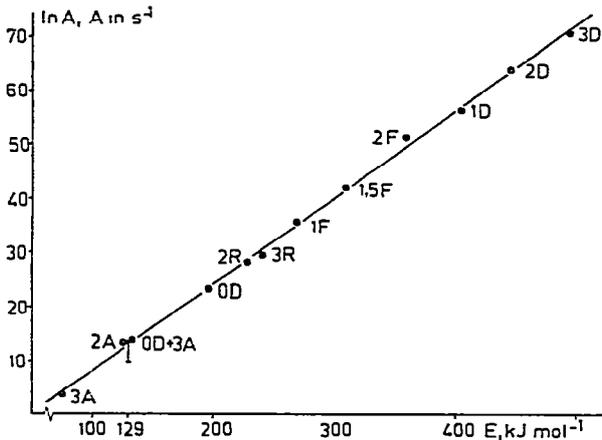


Abb. 4. $\ln A$ über E für die in der Tabelle angeführten formalkinetischen Mechanismen. Die nichtisothermen Werte ($q = 2 \text{ K min}^{-1}$) sind einzeln dargestellt (●), die isothermen in einem Geradenabschnitt (I) zusammengefasst.

faktor übereinstimmen, lässt sich auf anschauliche Weise in einem $\ln A$ – E -Diagramm (Abb. 4) darstellen. Dabei bilden die Werte für das nichtisotherme Experiment über einen weiten Variationsbereich von $\ln A$ und E in guter Näherung eine Gerade ("Kompensationseffekt"). Die Darstellung der isothermen Ergebnisse besteht aus einem in $\ln A$ eng begrenzten Geradenabschnitt parallel zur Ordinatenachse [$E = \text{konstant}$ für alle $f(\alpha)$]. Die Identität zwischen isothermen und nichtisothermen Experiment ist nur möglich, wenn beide Geraden einen gemeinsamen Punkt besitzen, der (einschliesslich seiner unmittelbaren Umgebung) isotherm wie nichtisotherm den gleichen formalkinetischen Ansatz repräsentiert. Im vorliegenden Fall trifft dies nur für die beiden formalkinetischen Mechanismen 2 A und den minimale Reststreuung aufweisenden Mechanismus OD + 3A zu.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

(a) Aus einem einzigen nichtisothermen Experiment können Hinweise auf einen komplexen Reaktionsablauf gewonnen werden, wobei letzterer unter bestimmten Voraussetzungen in seine Teilprozesse zerlegt werden kann. Diesem Vorteil steht der Nachteil gegenüber, dass die Festlegung des wahrscheinlichsten Reaktionsmechanismus und damit auch der formalkinetischen Parameter der einzelnen Prozesse nicht immer eindeutig vorzunehmen ist.

(b) Bei isothermen Untersuchungen wird die Analyse eines komplexen Reaktionsgeschehens durch bereits in der Aufheizphase ablaufende Prozesse erschwert.

Bei einfachen Prozessen (insbesondere bei Reaktionen 1. Ordnung) kann die isotherme Arbeitsweise dagegen den Vorteil bieten, dass einerseits Aussagen über die wahrscheinlichste Formulierung für den Ansatz $f(\alpha)$ ohne Kenntnisse über die Arrhenius-Parameter getroffen werden können und

andererseits die Aktivierungsenergie ohne Kenntnis der wahrscheinlichsten Formulierung für $f(\alpha)$ bestimmt werden kann.

(c) Das im nichtisothermen Experiment gefundene komplexe Reaktionsmodell erleichtert die Analyse der isothermen Untersuchungen des gleichen Systems. Dadurch wird auch im isothermen Experiment eine Auftrennung in die Teilprozesse möglich, für die dann die unter (b) genannten Vorteile der isothermen Arbeitsweise wirksam werden können. Die Vergleichbarkeit der aus isothermen und nichtisothermen Versuchen abgeleiteten Mechanismen bzw. formalkinetischen Parameter ist dann ein zusätzliches Kriterium für die Richtigkeit des aufgestellten Modells.

LITERATUR

- 1 J.R. MacCallum und J. Tanner, *Nature (London)*, 225 (1970) 1127.
- 2 R.A.W. Hill, *Nature (London)*, 227 (1970) 703.
- 3 R.M. Felder und E.P. Stahel, *Nature (London)*, 228 (1970) 1085.
- 4 P. Holba und J. Šesták, *Z. Phys. Chem.* 80 (1972) 1.
- 5 J. Šesták und J. Kratochvíl, *J. Therm. Anal.*, 5 (1973) 193.
- 6 J.R. MacCallum und J. Tanner, *Eur. Polym. J.*, 6 (1970) 907.
- 7 R. Audebert und C. Aubineau, *J. Chem. Phys.*, 67 (1970) 617.
- 8 D.W. Johnson und P.K. Gallagher, *J. Phys. Chem.*, 76 (1972) 1474.
- 9 J. Behnisch, E. Schaaf und H. Zimmermann, *J. Therm. Anal.*, 13 (1978) 117.
- 10 J. Behnisch, E. Schaaf und H. Zimmermann, *J. Therm. Anal.*, 13 (1978) 129.
- 11 J. Behnisch, E. Schaaf und H. Zimmermann, *J. Therm. Anal.*, 15 (1979) 285.
- 12 E. Schaaf, J. Behnisch, H. Zimmermann und D. Becker, *Z. Tech. Hochsch. Lodz, Ser. Chem.*, im Druck.
- 13 E. Bonatz, G. Rafler, G. Reinisch, H. Zimmermann, V.A. Sergejev, V.K. Sitikov und V.I. Nedelkin, *Faserforsch. Textiltech.*, 28 (1977) 95.
- 14 V. Šatava, *J. Therm. Anal.*, 5 (1973) 217.
- 15 J. Zsakó, *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2406.
- 16 Y.N. Sazanov, L.A. Shibaev, B.A. Zaitsev und G.K. Khramova, *Thermochim. Acta*, 19 (1977) 141.
- 17 J. Šesták und G. Berggren, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 1.
- 18 G.J. Keatch und D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*. Heyden, London, 1975, S. 68.
- 19 S. Boy und K. Bohme, *Thermochim. Acta*, 20 (1977) 195.
- 20 P.H. Müller, P. Neumann und R. Storm, *Tafeln der mathematischen Statistik*, VEB Fachbuchverlag, Leipzig, S. 137 ff.