

Д.Г. Иванов, Л.Е. Чуйкова, М.К. Пактер

**КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДСК-КРИВЫХ
ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ**

Показано, что формирование полимерного покрытия отверждением эпоксидного порошкового материала в режиме сканирования удовлетворительно описывается кинетическим уравнением n -го порядка. Расчет кинетических параметров этой модели методом Борхардта–Даниэльса дополнен процедурой нахождения базисной линии с использованием предварительно установленного порядка реакции по фактору формы ДСК-кривой. Решена обратная кинетическая задача с использованием метода Дойла и приближенного аналитического метода и подтверждена достоверность найденных кинетических параметров с помощью статистического анализа. По этим кинетическим параметрам рассчитаны конверсии материала в изотермическом режиме для ряда температур.

Использование метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет находить кинетические характеристики процессов, сопровождающихся изменением энтальпии системы, в частности, процессов отверждения реакционноспособных олигомеров (РСО) — получения термореактивных полимеров. Это открывает широкие возможности для проведения кинетического анализа и оптимизации этих процессов.

Процедура сводится к получению ДСК-кривой в интервале температур протекания реакции, подбору адекватной кинетической модели и ее использованию для выбора оптимальных условий реакции [1, 2].

Во многих случаях формально-кинетическая модель может быть представлена в виде кинетического уравнения n -го порядка [3]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(T)[1 - \alpha]^n, \quad (1)$$

где α — степень конверсии; n — порядок реакции; τ — время; T — температура; k — константа скорости реакции, описывается уравнением Аррениуса:

$$k(T) = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (2)$$

где E — энергия активации; K_0 — предэкспоненциальный множитель; R — универсальная газовая постоянная.

Дифференциальный метод Борхардта–Даниэльса (БД) позволяет рассчитать кинетические параметры этой модели по ДСК-кривой [4]. Для этого должна быть предварительно задана базисная линия. Затем подбирают для n такое значение, при котором зависимость $\lg K = f(1/T)$ выражается прямой линией, по наклону которой находят величины E и K_0 . При использовании ДСК-модели 912 (термоаналитический комплекс Du Pont 9900) этот подход реализуется программным обе-

спечением ТА комплекса (базисная линия задается оператором вручную). Согласно описанию метода БД кинетического анализа использует 20 отрезков ДСК-кривых с равными интервалами по температуре и определенным выбором сегментов по высоте пика. При этом конверсия к моменту достижения температуры T (α_T) равна отношению площади под ДСК-кривой к этому моменту к общей площади под ДСК-кривой, то есть отношению количества тепла, выделившегося к моменту достижения T (ΔH_T), к общему тепловыделению (ΔH_0):

$$\alpha_T = \frac{\Delta H_T}{\Delta H_0}. \quad (3)$$

Однако результаты расчета по данному методу существенным образом зависят от проведения исходной базисной линии, поскольку ее положение влияет на величину определяемых эффективных кинетических параметров n , K_0 и E . Выбрать из большого набора получаемых величин эффективных кинетических параметров (ЭКП) наиболее достоверные и проверить применимость принятой кинетической модели без решения обратной задачи практически невозможно, поскольку нельзя сравнить расчетную кривую, например, степени протекания реакции в зависимости от температуры, с аналогичной экспериментальной кривой $\alpha_{\text{эксп}} = f(T)$. Различные упрощения, на которые при этом идут для принятия за основу найденных ЭКП, являются в общем плане малоодказательными. Решение обратной кинетической задачи программным обеспечением упомянутого ТА комплекса не предусмотрено.

Обратная кинетическая задача может быть решена на основании следующих рассуждений. С учетом того, что в неизотермическом режиме ДСК температура является линейной функцией

времени

$$T = T_0 + \Phi \cdot \tau, \quad (4)$$

где T_0 — некоторая начальная температура, К; Φ — скорость нагрева, град/мин; уравнение (1) может быть преобразовано к виду:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} = K(T) \cdot (1 - \alpha)^n. \quad (5)$$

При линейной скорости нагрева производная от температуры по времени является постоянной величиной:

$$dT/d\tau = \Phi. \quad (6)$$

Из уравнений (1), (2), (5), (6) следует:

$$\frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{K_0}{\Phi} \cdot e^{-E/RT} \cdot dT. \quad (7)$$

Интегрирование уравнения (7) проводится при начальных условиях: $\tau = 0$; $T = T_0$; $\alpha = 0$. Тогда

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{K_0}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT. \quad (8)$$

Решение интеграла, стоящего в левой части уравнения (8) методом замены переменных ($1 - \alpha = Z$ и $d\alpha = -dZ$), приводит к выражениям для $n \neq 1$ (то есть для любых порядков, кроме $n=1$ и $n \neq -1$):

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1 - \alpha)^n} = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1 - \alpha)^{n-1}} - 1 \right) \quad (9)$$

и для $n=1$:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{1 - \alpha} = -\ln(1 - \alpha). \quad (10)$$

Интеграл в правой части уравнения (8) можно найти либо численными, либо приближенными аналитическими методами.

После замены переменных ($u=E/RT$) и подстановки величин

$$du = -\frac{E}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad dT = -\frac{RT^2}{E} \cdot du$$

экспоненциальный интеграл из правой части уравнения (8) приводится к виду:

$$\frac{K_0}{\Phi} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} \cdot dT = \frac{K_0}{\Phi} \cdot \frac{E}{R} \cdot \left(-\int_0^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \right), \quad (11)$$

где x — значение u при температуре T .

Введем обозначение

$$P(x) = -\int_0^x \frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (12)$$

и осуществим решение уравнения (8).

Решение обратной кинетической задачи численным методом. Величина интеграла

$$P(x) = \frac{e^{-x}}{x} \cdot \left(-\int_x^\infty \frac{e^{-u}}{u^2} du \right)$$

дана в таблицах, составленных Дойлем для $x = 10-50$ [4].

Выражение (8) с учетом приведенных выше рассуждений можно преобразовать к виду:

$$g(\alpha) = \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} \cdot P(x), \quad (13)$$

где $g(\alpha)$ — функция, определяемая степенью протекания реакции.

Для расчетов на компьютере удобно пользоваться эмпирическим выражением [4]:

$$-\lg P(x) = 0.4828E^{0.435} + (0.449 + 0.217E)/T \cdot 10^{-3}. \quad (14)$$

Разница между величинами $\lg P(x)$, рассчитанными по этому выражению и приведенными в таблицах Дойла [4], не превышает 1%. Значения энергии активации в этом выражении следует подставлять в ккал/моль. После логарифмирования уравнения (13) получим:

$$\lg g(\alpha) - \lg P(x) = \lg \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} \quad (15)$$

или окончательно:

$$\lg g(\alpha) = \lg \frac{K_0 \cdot E}{\Phi \cdot R} - 0.48E^{0.44} - \frac{(0.45 + 0.22E)}{T} \cdot 10^{-3}. \quad (16)$$

Это уравнение позволяет находить степень протекания процесса α в зависимости от температуры, скорости нагревания и кинетических параметров K_0 , E , n исследуемого процесса с использованием выражения (14), аппроксимирующего табличные данные Дойла.

Решение обратной кинетической задачи приближенным аналитическим методом. Приближенный аналитический метод основан на быстрой сходимости асимптотического разложения в ряд экспоненциального интеграла:

$$\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \int_0^T e^{-u} dT.$$

Итак, рассмотрим уравнение (12). После разложения в ряд и использования только двух его первых членов получим:

$$P(x) = -\frac{u^{-2}e^{-u}}{-1} \left(1 - \frac{-2}{-1 \cdot u}\right) = e^{-u}u^{-2} \left(1 - \frac{2}{u}\right), \quad (17)$$

после подстановки $u=E/RT$:

$$P(x) = e^{-E/RT} \cdot \frac{R^2 T^2}{E^2} \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E}\right). \quad (18)$$

После подстановки $P(x)$ в уравнение (13) и его логарифмирования найдем:

$$\lg(\alpha) = \ln \frac{K_0 \cdot R}{\Phi \cdot E} + 2 \ln T + \ln \left(1 - \frac{2RT}{E}\right) - \frac{E}{RT}. \quad (19)$$

Это уравнение, по аналогии с уравнением (16), позволяет рассчитывать степень протекания процесса отверждения PCO (формирования полимерной системы) по известной функции $g(\alpha)$.

Уточнение положения базисной линии. Вместе с тем, даже при использовании решения обратной кинетической задачи, выбор наиболее приемлемых кинетических параметров затруднен ввиду все того же большого количества их вариантов, зависящих от упомянутого выше положения базисной линии, которое искажается за счет протекающих при отверждении PCO процессов — плавления твердых олигомеров, их взаимного растворения, формирования полимерной сетки и т.д.

Данный поиск, однако, можно существенно упростить, если использовать следующую схему расчета. Предварительно находят порядок реакции по методике Райха [5]. Для этого используют кривые изменения тепловыделения как функции температуры при двух различных скоростях нагревания. Этот метод определения величины n считается более точным.

Тот же порядок реакции, но с меньшей точностью, можно найти и по одной названной выше кривой по методу Киссинжера [5]. Для этого с помощью несложного графического построения находят фактор формы полученной экспериментальной кривой, а по нему рассчитывают порядок реакции и проводят базисную линию, ему соответствующую. В дальнейшем найденную величину n вместе с K_0 и E уточняют при решении обратной кинетической задачи.

Предложенную схему расчета кинетических параметров по ДСК-кривой рассмотрим более подробно на примере формирования полимерного покрытия из эпоксидного порошкового материала (ЭПМ) марки Scotchcoat.

На рис. 1 приведена ДСК-кривая отверждения данного материала. Используем ее для предварительного нахождения порядка реакции отверждения, применяя вышеописанный графический

метод Киссинжера [5]. Для этого на восходящей и нисходящей ветвях кривой находим точки перегиба B и C . Затем проводим касательные к кривой ДСК в найденных точках перегиба. Из точки D пересечения этих касательных опускаем перпендикуляр на ось абсцисс. Ниже точек перегиба B и C проведем линию MN , параллельную оси абсцисс, находим отрезки a и b (как расстояния от вышеупомянутого перпендикуляра (см. точку O) до точек пересечения касательных с линией MN).

Индекс формы кривой найдем из соотношения, характеризующего отношение углов наклона касательных в точках B и C : $\beta = a/b \approx 1$, а порядок реакции — из выражения $n = 1.26\sqrt{\beta}$.

После нахождения ориентировочной величины n методом подбора задаем положение базисной линии таким образом, чтобы среди определяемых ТА-комплексом кинетических параметров n , K_0 и E величина n приближенно равнялась найденной из графического построения величине n (полученные при этом значения n , K и E приведены на рис. 1).

На основе кривой ДСК с выбранной базисной линией, разбив ее на интервалы (сегменты), строим экспериментальную кривую $\alpha_{\text{экс}} = f(T)$. Как это делать, было пояснено ранее (см. уравнение (3)).

Используя величины n , K_0 и E (рис. 1) при заданной скорости нагрева (10 К/мин), можно решить обратную кинетическую задачу путем расчета теоретической функции изменения степени протекания реакции $g(\alpha)$ (см. уравнения (9) и (10)), применяя функцию, аппроксимирующую табличные данные Дойла (см. уравнение (16)), либо на основании приближенного аналитического мето-

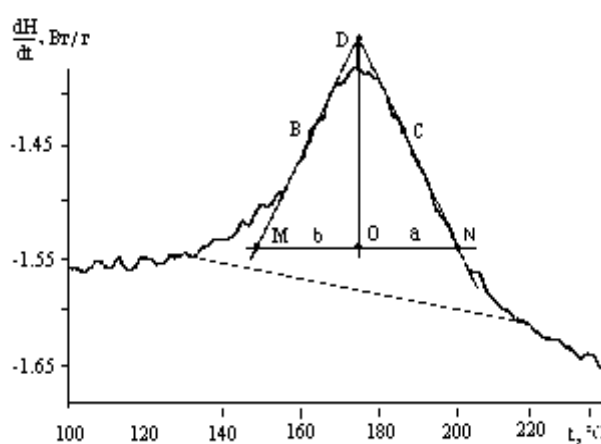


Рис. 1. ДСК-кривая ЭПМ марки Scotchcoat с базисной линией и найденными кинетическими параметрами (скорость нагрева 10 К/мин): $n = 1.26$; $E = 146.7$ кДж/моль; $\log K_0 = 17.04$ [1/мин].

да (см. уравнение (19)). С использованием приведенных выше алгоритмов составлена программа решения обратной кинетической задачи обоими методами (Кинетика-1).

Экспериментальная кривая $\alpha_{\text{эксп}} = f(T)$ вместе с полученными по двум упомянутым методам расчетными кривыми $\alpha_T = f(T)$ представлены на рис. 2 (расчет по программе Кинетика-1).

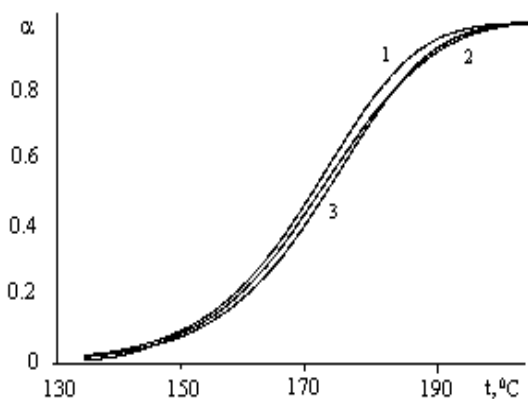


Рис. 2. Сравнение экспериментальной и расчетных кривых изменения степени отверждения ЭПМ Scotchcoat в процессе нагрева (10 К/мин): 1 — расчетные значения с использованием таблицы Дойла; 2 — экспериментальные значения; 3 — расчетные значения с использованием приближенного аналитического метода.

Для оценки значимости наблюдаемых отклонений расчетных кривых от экспериментальной использован метод математической статистики — проверка нулевой гипотезы о выборках с взаимно сопоставимыми членами [9].

В качестве выборки с фиксированными измерениями принимаем значения экспериментально достигнутых степеней превращения ($\alpha_{\text{эксп}}$), а рассчитанные величины степеней превращения (α_T), которые рассматриваем как случайные величины, являются другой выборкой. Подлежащие исследованию данные интерпретируются как наблюдаемые разности степеней превращения для величин из двух названных выборок, взятых при одних и тех же температурах.

Нулевая гипотеза состоит в том, что эти значения (разности) являются случайной выборкой из совокупности с нулевым средним.

При расчетах находят:

$$\text{среднюю разность } H = \left(\sum_{i=1}^N (\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_T) \right) / N ;$$

стандартное отклонение разностей:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_T)^2 - H \cdot \sum (\alpha_{\text{эксп}} - \alpha_T)}{N - 1}} ;$$

численное значение t -критерия (t -статистика):

$$t_{\text{расч}} = \frac{H \sqrt{N}}{S}$$

при известном числе степеней свободы ($N-1$).

Определяя уровень значимости по таблице в работе [10] для заданного числа степеней свободы, находим численное значение t -критерия.

Данная схема расчета после момента графического определения порядка реакции была осуществлена на персональном компьютере.

Из сравнения рассчитанных значений t -критерия ($t_{\text{расч}}$), равного 1.521 (для приближенного аналитического метода) и 2.141 (для численного метода Дойла), и табличного значения $t_{\text{табл}} = 2.145$ (найденного при уровне значимости 5% и числе степеней свободы $N-1=14$) следует $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$. То есть оба рассмотренных метода дают значения α_T , отличающиеся от соответствующих $\alpha_{\text{эксп}}$ при одной и той же температуре на статистически допустимую величину. Однако приближенный аналитический метод все же предпочтительней. Принятие нуль-гипотезы означает, что формирование полимерного покрытия при отверждении ЭПМ марки Scotchcoat удовлетворительно описывается формально-кинетическим уравнением n -го порядка при вышеприведенных значениях кинетических параметров.

Программа Кинетика-1 позволяет оптимизировать кинетические параметры рассмотренной модели, добиваясь наилучшего совпадения экспериментальной и расчетной кривых $\alpha_T(T)$ в целом

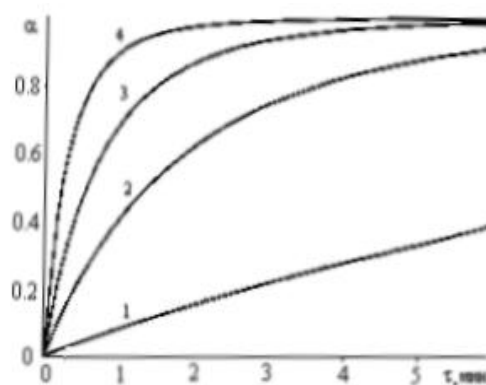


Рис. 3. Изменение степени отверждения ЭПМ марки Scotchcoat в изотермическом режиме при температурах: 1 — 150; 2 — 170; 3 — 180; 4 — 190 °C.

или на отдельных участках. Для этих параметров (рис. 1) были рассчитаны кривые конверсии в изотермических условиях по уравнению (1) в интегральной форме с использованием программного обеспечения ТА комплекса Du Pont 9900 (рис. 3). Таким образом, рассмотренный подход к анализу ДСК-кривых позволяет прогнозировать конверсию при заданном температурно-временном режиме переработки ЭПМ или оптимизировать температурно-временной режим его переработки согласно работе [1].

РЕЗЮМЕ. Доведено, що процес формування полімерного покриття шляхом отвердіння епоксидного порошкоподібного матеріалу в режимі сканування задовільно описується кінетичним рівнянням n -го порядку. Розрахунок кінетичних параметрів цієї моделі за методом Борхардта–Даніельса доповнено процедурою знаходження базисної лінії з використанням заздалегідь встановленого порядку реакції згідно з фактором форми ДСК-кривої. Розв'язано зворотну кінетичну задачу з використанням методу Дойла і наближеного аналітичного методу. Підтверджено вірогідність знайдених кінетичних параметрів шляхом статистичного аналізу. За цих кінетичних параметрів розраховані конверсії матеріалу в ізотермічному режимі для низки температур.

Украинский государственный научно-исследовательский институт пластмасс, Донецк

SUMMARY. It was shown that polymeric coating formation process by curing of epoxy powder material in scan mode can be described satisfactorily by n -order kinetic equation. Calculation of this model kinetic parameters by Borchardt and Daniels method is complemented by the procedure of basic line detection using predetermined reaction order from a shape factor of DSC curve. A reverse kinetic task was solved using the Doile method and approximate analytic method. Also, reliability of the obtained kinetic parameters was supported by statistic analysis. From these kinetic parameters there were calculated degrees of material conversion in isothermal mode for temperature series.

1. *Opfermann J., Wilke G., Jung J. et al.* // Thermische analysenverfahren in Industrie und Forschung, Vortrag zur VI. Herbstschule, Meisdorf 14-18 November 1988. -Jena: Friedrich-Schiller-Universität, 1991. -S. 51—79.
2. *Opfermann J., Kaisersberger E.* // Thermochim. Acta. -1992. -**203**. -P. 167—171.
3. *Laidler K.J.* Chemical Kinetics. -New York: Mc. Graw-Hill Book Company, 1950.
4. *Филалко М.Б.* Неизотермическая кинетика в термическом анализе. -Томск: Изд-во Томского ун-та, 1981.
5. *Sestak J.* // Silikaty. -1967. -**11**, № 2. -P. 153—190.
6. *Теннант-Смит Дж.* Бейсик для статистиков / Пер. с англ. -М.: Мир, 1988.
7. *Румишский Л.З.* Математическая обработка результатов эксперимента. -М.: Наука, 1971.

Поступила 10.01.2006