

1003-7713/2003/01-064-5

聚甲基丙烯酸甲酯热氧化降解的化学动力学研究^{*}

曾文茹^a, 李疏芬^{a**}, 周允基^b

(a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 香港理工大学屋宇设备工程学系, 香港)

摘要: 使用质谱、热分析手段研究了 PMMA 热解反应. 结果表明, 在氮气中, PMMA-CH=CH₂ 有两个失重阶段, 分别对应于主链末端双键引发的断链和主链无规则断链反应, 转折点的失重率约为 26%. 其中, 第一阶段的失重速率受扩散过程控制, 平均表观活化能 E 为 158.5 kJ/mol, $\ln A$ 为 27.69; 第二失重阶段为 1.5 级化学反应, 平均表观活化能 E 为 214.79 kJ/mol, $\ln A$ 为 40.46. 在空气中, PMMA 也有两个失重阶段, 反应机理为 1 级化学反应, 转折点处的失重率约为 70%. 其中在第一失重阶段平均表观活化能 E 为 130.32 kJ/mol, $\ln A$ 为 24.81, 在此阶段中, 过氧化基团的分解反应对 PMMA 的失重速率有重要影响; 在空气中第二失重阶段平均表观活化能 E 为 78.25 kJ/mol, $\ln A$ 为 13.97.

关键词: PMMA; 有氧热解; 反应动力学

中图分类号: O643 文献标识码: A

Chemical Kinetics on Thermal Oxidative Degradation of PMMA^{*}

Zeng Wenru^a, Li Shufen^{a**}, Chow W. K.^b

(a. Department of Chemical Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026;

b. Department of Building Services Engineering, Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong)

Abstract Effect of oxygen on the thermal degradation of PMMA was studied by mass spectrometry and thermal analysis with TG and DTA. For radical polymeric PMMA, there were two main degradation models in N₂: the end-chain scission model and the random chain-breaking model. The conversion rate at turning point was about 26%. Kinetic analysis results indicated the end-chain scission was controlled by diffusion process and the average activation energy E was 158.5 kJ/mol and $\ln A$ was 27.69. The random chain-breaking reaction was 1.5 order chemical reaction. The average activation energy E and $\ln A$ was 214.79 kJ/mol and 40.46, respectively. In air, there were also two stages of mass loss and the turning point conversion rate was about 70%. In the first stage, the decomposition of peroxy radicals has a notable effect on the overall degradation rate. The associated kinetic mechanism was first order chemical reaction and the average activation energy E was 130.32 kJ/mol and $\ln A$ was 24.81. In the second stage of mass loss, PMMA had already burnt and the reaction was also first order chemical reaction. The average activation energy and $\ln A$ were 78.25 kJ/mol and 13.97, respectively.

Key words PMMA, Thermal oxidative degradation, Reaction kinetic

1 引言

聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 俗称有机玻璃, 是目前透明性最好的塑料之一, 同时还具有良好的抗

腐蚀性、机械强度和电绝缘性能, 应用广泛^[1]. PMMA 是一种热塑性塑料, 氧指数约为 17.3^[2], 属于较易燃烧的物质, 热稳定性较差, 热变形温度也较低, 因而从实用的角度出发, 研究 PMMA 的热行为

* 香港理工大学策略性学术发展领域高密度都市先进建筑科技基金(1-A038)资助.

** 通讯联系人, E-mail: lsf@ustc.edu.cn 收稿日期: 2002-01-25; 修回日期: 2002-06-05.

具有重要的意义。

目前有关 PMMA 的研究主要集中于其无氧条件下的热解反应以及热稳定性的研究上^[3,4], 而关于 PMMA 有氧热解的报道很少, 尤其是在温度较高的情况下, 氧气对 PMMA 降解反应的影响, 仍有许多问题值得研究。本研究采用质谱和热分析手段考察了 PMMA 在有氧条件下的热解及燃烧反应, 并着重对其动力学过程进行了研究, 旨在为提高其热稳定性以及阻燃性提供一定的理论依据。

2 实验

2.1 样品制备

PMMA 样品(自由基聚合)由 Polymer Laboratories (Thermal Sciences Division) 提供, 研磨后, 筛选粒径为 0.42~0.64 mm 的粉末备用。

2.2 质谱

使用瑞士 Balzers 公司产的 Omnistar 300 O2 四极质谱仪检测 PMMA 热解过程中单体 MMA, 以及 CO₂ 和 O₂ 浓度随温度的变化曲线, 气氛分别为氩气和含氧混合气(O₂: 20%, Ar: 80%), 流量为 30 mL/min, 升温速率 10 °C/min, 升温范围 20~600 °C, 样品用量为 60 mg。

2.3 热重和差热分析

热重分析(TG)实验在 Pyris-1 型热分析仪上进行, 升温速率分别为 5、10、20 °C/min, 升温范围均为 20~600 °C。气氛分别为氮气和空气, 气体流量为 30 mL/min。采用 CDR-1 型差动热分析仪进行 PMMA 样品的差热分析(DTA), 升温速率 10 °C/min, 气氛为氮气和空气, 气体流量 30 mL/min, 每次样品用量约为 3~5 mg。

3 结果与讨论

3.1 质谱结果

图 1 示出了在氩气和含氧气氛中 PMMA 的热解产物单体 MMA 浓度随温度的变化曲线。由图可见, 在氩气中, 随着温度的升高, MMA 先后出现了两个明显的峰, 表明自由基聚合的 PMMA-CH=CH₂ 在氩气中有两种解聚方式, 即链末端双键引发的断链和主链无规则 C-C 键的断链^[5,6]。在含氧气氛中, MMA 的曲线也出现两个明显的峰, 表明在有氧条件下, PMMA-CH=CH₂ 的解聚仍然存在与氩气中一样的两种方式。与氩气中的结果比较, 含氧条件下 MMA 生成时的温度相对滞后, 而结束时的温度有所提前, 说明在有氧条件下, PMMA-CH

=CH₂ 的解聚初始受到抑制, 但随着温度的上升, 解聚的速度相对加快。

此外, 由图 1 可见, 在有氧条件下, 当温度升至 370 °C 左右时, 体系中开始有大量 CO₂ 生成, 同时 O₂ 的含量也明显减少, 并且随着温度的上升, CO₂ 和 O₂ 的浓度变化曲线几乎对应, 表明此时 PMMA 已经发生燃烧反应。

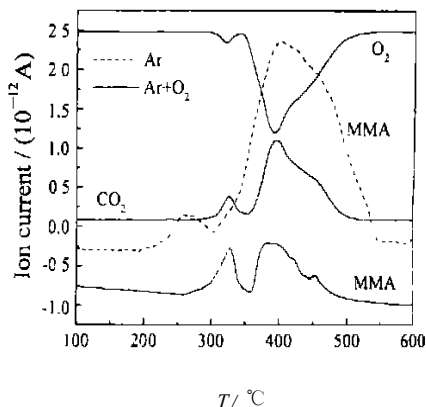


图 1 PMMA 在氩气和含氧气氛中热分解的质谱图
Fig. 1 MS curves of PMMA decomposition under Ar and atmosphere containing oxygen

3.2 热分析

图 2 示出了 PMMA 在氮气和空气中的热重(TG)及微商热重(DTG)曲线。由图可见, 在氮气中, PMMA 存在两个失重阶段。第一个失重阶段为 218~315 °C, 重量损失约 26%; 第二个失重阶段从 315 °C 开始至 400 °C 结束, 重量损失 73%。PMMA 在氮气和空气中的 DTA 曲线示于图 3, 由图可见, 在氮气中, PMMA 的 DTA 曲线上存在两个吸热峰, 与两个失重段相对应, 其中第二个吸热峰明显较大, 表明 PMMA 的两个失重阶段均为吸热过程。在空气

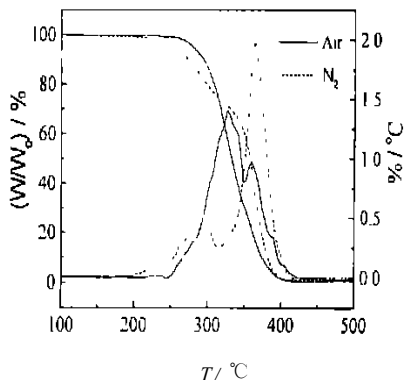


图 2 PMMA 在空气和氮气中的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 2 TG and DTG curves of PMMA at the heating rate 10 °C/min under Air and N₂

中,

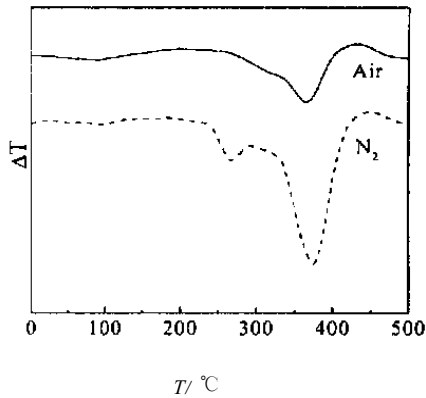


图3 PMMA 在空气和氮气中的DTA 曲线
Fig.3 DTA curves of PMMA at the heating rate 10 °C/min under Air and N₂

PMMA 的失重起始温度约为 255 °C, 比在氮气中的失重起始温度约高 40 °C, 这与图 1 的质谱结果一致. 此外, 在空气中, 由 PMMA 的 DTG 曲线可以观察到两个相互重叠的失重速率峰, 表明 PMMA 在空气中也存在两个失重阶段, 第一个失重阶段温度范围为 255 ~ 350 °C, 重量损失约 70 %; 第二个失重阶段从 350 °C 开始至约 400 °C 时结束, 重量损失约 30 %.

在其相应的 DTA 曲线上(图 3), 有一个较宽的吸热峰, 与氮气中的结果比较, 其吸热峰明显较小, 这可能是由于此时 PMMA 已经发生燃烧, 有热量释放. 比较 PMMA 在氮气和空气中的 TG 和 DTG 曲线, 可以看出, 在空气中的两个失重阶段发生转折时的温度大约为 350 °C, 所对应的失重率(1 - W/W₀)约为 70 % (图 2). 远远高于在氮气中两个失重阶段转折点对应的失重率(约 26 %, 图 2). 为了解造成这种现象的原因, 我们采用热分析动力学方法研究了 PMMA 在空气和氮气中的热解反应.

使用热分析动力学法对非等温动力学数据进行分析, 常采用将微分法和积分法相结合的方法^[7], 如果这两种方法所得结果相符合的话, 那就可以断定该反应的机理. 这一方法的提出解决了获得反应机理的困难, 因而得到广泛的应用. 常采用的微分和积分形式的动力学机理函数 $f(a)$ 和 $g(a)$ 列于表 1^[8]. 在本研究中, 所采用的微分和积分计算方法分别为 Achar 法^[9] 和 Coats-Redfern 法^[10], 基本方程如式(1)和(2)所列, 它们在非等温动力学研究中的应用十分广泛.

Achar 微分法:

$$\ln \frac{da}{dTf(a)} = \ln \frac{A}{B} - \frac{E}{RT} \quad (1)$$

表 1 固相分解反应机理函数

Table 1 Classification of kinetic mechanisms of solid degradation

No.	Function	Reaction model	$f(a)$	$g(a)$
1	Mampel power law		$4a^{3/4}$	$a^{1/4}$
2	Mampel power law		$3a^{2/3}$	$a^{1/3}$
3	Mampel power law		$2a^{1/2}$	$a^{1/2}$
4	Mampel power law		1	a
5	Parabola law	One dimensional diffusion	$1/(2a)$	a^2
6	Valensi	Two-dimensional diffusion	$[-\ln(1-a)]^{-1}$	$a + (1-a)\ln(1-a)^2$
7	Ginstling-Broushstein	Three-dimensional diffusion	$3/2[(1-a)^{-1/3}-1]$	$(1-2a/3)-(1-a)^{2/3}$
8	Avrami-Erofeev	$n=2$	$2(1-a)[- \ln(1-a)]^{1/2}$	$[- \ln(1-a)]^{1/2}$
9	Avrami-Erofeev	$n=3$	$3(1-a)[- \ln(1-a)]^{2/3}$	$[- \ln(1-a)]^{1/3}$
10	Avrami-Erofeev	$n=4$	$4(1-a)[- \ln(1-a)]^{3/4}$	$[- \ln(1-a)]^{1/4}$
11	Phase boundary reaction	Contraction cylinder	$2(1-a)^{1/2}$	$1-(1-a)^{1/2}$
12	Phase boundary reaction	Contracting sphere	$3-(1-a)^{2/3}$	$1-(1-a)^{1/3}$
13	Chemical reaction	$n=1$	$1-a$	$-\ln(1-a)$
14	Chemical reaction	$n=1.5$	$(1-a)^{3/2}$	$2[(1-a)^{-1/2}-1]$
15	Chemical reaction	$n=2$	$(1-a)^2$	$(1-a)^{-1}-1$

Coats-Redfern 积分法:

$$\ln\left[\frac{g(a)}{T^2}\right] = \ln\left[\frac{AR}{\beta E}\right] - \frac{E}{RT} \quad (2)$$

其中, A 为指前因子; E 为反应的表观活化能; R 为气体常数; T 为反应温度; β 为升温速率。

对 PMMA 在氮气和空气中的 TG 和 DTG 曲线, 在某一失重阶段取一系列失重率 a 、温度 T 和 da/dT 数据, 根据表 1 所列的 15 个机理函数计算其相应的 $f(a)$ 和 $g(a)$, 分别代入方程 (1) 和 (2) 中, 以 $\ln[(da/dT)/f(a)]$ 和 $\ln[g(a)/T^2]$ 对 $1/T$ 作图, 并对曲线进行线性回归, 再根据所得直线斜率和截距求得动力学参数 E 、 A , 比较同一机理函数的微分和积分计算结果, 以此推测 PMMA 热解过程中所遵循的反应机理。一般判断最适合机理函数的依据为: 用微分法和积分法计算结果的线性相关系数均要大于 0.98, 微分和积分计算结果应尽量一致^[11]。

根据上述判断依据, 我们对 PMMA 在氮气和空气中的动力学拟合结果作筛选, 筛选结果示于表 2。

由上述结果总结出的 PMMA 在氮气和空气中的热分析动力学结果列于表 3, 其中活化能和指前因子为微分和积分结果的平均值。根据报道^[5,6],

表 2 PMMA 在氮气和空气中的热分析动力学拟合结果

Table 2 The thermal analysis results of PMMA in N₂ and Air

Weight loss stage		Function No.	Calculation method	$E/(kJ/mol)$	$\ln A/\min^{-1}$	R
N ₂	I	7	Achar	156.02	27.10	-0.9945
		7	Coats	160.98	28.27	-0.9997
	II	14	Achar	211.25	39.82	-0.9977
		14	Coats	218.33	41.09	-0.9998
Air	I	13	Achar	129.32	24.62	-0.9943
		13	Coats	131.32	24.99	-0.9997
	II	13	Achar	77.80	13.97	-0.9860
		13	Coats	78.69	13.97	-0.9994

表 3 PMMA 在氮气和空气中热解反应的动力学参数

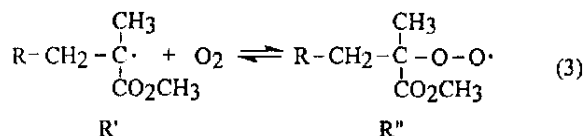
Table 3 The degradation of kinetic parameters of PMMA in N₂ and Air

Weight loss stage		Weight loss rate / %	Range of temp. / °C	Reaction model	$E/(kJ/mol)$	$\ln A/\min^{-1}$
N ₂	I	26	218 ~ 315	Three-dimensional	158.50	27.69
	II	73	> 315	Chemical reaction; $n=1.5$	214.79	40.46
Air	I	70	255 ~ 350	Chemical reaction; $n=1$	130.32	24.81
	II	30	> 350	Chemical reaction; $n=1$	78.25	13.97

PMMA 在氮气中两个失重阶段应分别对应于 PMMA 链末端双键引发的断链和主链无规则断链两种解聚方式。由表可见, 在氮气中, PMMA 第一失重阶段活化能为 158.50 kJ/mol, 远高于链末端双键所引发的断链反应本身活化能 (约 75 kJ/mol)^[12], 并且其相应的动力学机理为三维扩散方程, 这表明此阶段的反应速率受扩散过程控制, 可能是由于链末端双键所引发的断链而产生的单体 MMA 需从体系中扩散出去, 在此情况下扩散过程的影响不能排除。PMMA 在氮气中第二失重阶段的活化能为 214.79 kJ/mol, 与主链无规则断链反应的活化能 (约 210 kJ/mol) 相符^[13], 相应的动力学机理为 1.5 级化学反应, 说明此阶段反应控制步即为主链的无规则断链。

在空气中, PMMA 第一失重阶段的平均表观活化能 E 约为 130 kJ/mol (表 3), 与上述两个解聚方式的活化能相差较大, 同时, 由表 3 可见, PMMA 在氮气中两个失重阶段的反应, 即链末端双键引发的断链和主链无规则的断链大约在失重率为 26% 时发生转变, 而空气当中 PMMA 的两个失重阶段之间的转折点大约位于 70% 的失重率处, 这一结果表明 PMMA 在空气中第一失重阶段的速控步不是由上述两种解聚方式控制的。

前述质谱和热重结果显示了在 PMMA 热解的初始阶段, 氧气对反应有抑制作用, 对于这一点, Peterson 等人提出以下机理^[14]:



认为 PMMA 初始解聚产生的自由基 R' 与氧结合后生成了稳定性更高的过氧化基团 R'', 因而抑制了聚合物的进一步降解. 由于此反应为放热反应, 当温度升高后, 过氧化基团会分解生成大量的活泼自由基, 加剧了 PMMA 的解聚. 因此, 在有氧条件下, 反应(3)会影响 PMMA 的解聚速度. 报道的反应(3)的逆反应平均表观活化能约 100 kJ/mol^[15], 比本实验所得到的 PMMA 在空气中第一失重阶段(低于 350 °C)的活化能值(约 130 kJ/mol)要低, 表明在这一阶段, PMMA 的解聚速度除了受过氧化基团 R'' 的分解反应影响外, 还受到其他反应的影响, 如扩散过程或者主链无规则断链. 当温度高于 350 °C 时(PMMA 第二失重阶段), 由表 3 可见, PMMA 失重反应的平均表观活化能 E 降为 78.25 kJ/mol, 反应机理为 1 级化学反应, 这是由于此时 PMMA 已经发生燃烧(由质谱和 DTA 结果得到), 其失重速率主要受传输过程, 如解吸附、蒸发和热传递等步骤控制^[16].

参 考 文 献

- [1] Harper C A. Modern Plastics Handbook, McGraw-Hill Companies Inc., New York 2000.
- [2] Fenimore C P, Martin F J. *Combust. Flame*, 1966, **10**: 135
- [3] Melsters A, Moad G, Rizzardo E, et al. *Polym. Bull.*, 1988, **20**: 499
- [4] Ganesh K, Latha R, Kishore K, et al. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1997, **66**: 2149
- [5] Kashiwagi T, Inaba A, Brown J E, et al. *Macromolecules*, 1986, **19**: 2160
- [6] Grassie N, Scott G. *Polymer Degradation and Stabilization*, Cambridge University Press, Cambridge 1985.
- [7] Bagchi T P, et al. *Thermochimica Acta*, 1981, **51**: 175
- [8] Shi Qizhen (史启祯), et al. *Thermal Analysis Kinetics and Thermodynamics (热分析动力学与热动力学)*, The Publishing Company of Science and Technology of Shanxi (陕西科学技术出版社), 2001.
- [9] Achar B N, Bringly G W, Sharp G W. *Proc. J. H. Int. Clay. Cont. Jerusalem*, 1966, **1**: 67
- [10] Coats A W, Redfern J P. *Nature*, 1964, **201**: 68
- [11] Zhang T L, Hu R Z, Li F P. *Thermochimica Acta.*, 1994, **244**: 177
- [12] Mita I, In Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers Jelinek HHG, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1978. 247
- [13] Hirata T, Kashiwagi T, Brown J E. *Macromolecules*, 1985, **18**: 1410
- [14] Peterson J D, Vyazovkin S, Wight C A. *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**: 8087
- [15] Benson S W. *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters* 2nd Ed., J. Wiley & Sons New York 1976.
- [16] Arisawa H, Brill T B. *Combust. Flame.*, 1997, **109**: 415