

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物热降解反应动力学

袁 军, 陈小霞, 刘 明

(武汉工程大学化工与制药学院, 绿色化工过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430074)

摘 要:研究了丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物热分析动力学参数. 采用热重差热分析法, 分别测定了在氮气气氛中 5、10、15、20 °C/min 4 种不同升温速率下的的热降解过程, 得到了 4 条热重和差热曲线, 并用 Kissinger 法对其热降解过程进行了动力学分析. 结果表明: 提高升温速率, 热重曲线向高温方向移动, 温度滞后越严重. 初始分解温度及终止分解温度更高, 温度区间也变宽. 升温速率的不同对最终失重率影响不大, 最终失重率都在 90% 以上. 随着升温速率的增加, 差热曲线峰变高且峰顶温度向高温方向移动. 通过 Kissinger 法分析在不同升温速率下丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物热降解反应的热重差热数据得出反应的活化能为 160.9 kJ/mol, 表观指前因子为 27.61、热降解反应级数为 0.965 4 等动力学参数.

关键词:丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物; 热降解; 热分析; 动力学

中图分类号: TQ325.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2013.04.006

0 引 言

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 的分子式可以写为 $(C_3H_5 \cdot C_4H_6 \cdot C_3H_3N)_x$, 但实际上往往是含丁二烯的接枝共聚物与丙烯腈-苯乙烯共聚物的混合物, 其中, 丙烯腈占 15%~35%, 丁二烯占 5%~30%, 苯乙烯占 40%~60%. ABS 是一种高分子材料, 性能介于工程塑料和通用塑料之间, 被称作亚工程塑料^[1]. ABS 塑料广泛应用于汽车产业、建材、办公室及家用器材等领域. ABS 树脂是丙烯腈, 丁二烯, 苯乙烯三者的共聚物, 因此它不仅具有 PS(聚苯乙烯)树脂的光泽性和刚性, PAN(聚丙烯腈)树脂的耐热性和化学稳定性以及 PB(聚丁二烯)橡胶的低温抗冲击性和韧性, 因而具有耐热、耐冲击、耐化学品、耐低温、表面光泽性好和易加工成型等优异的综合性能^[2]. ABS 材料^[3]在一定温度范围内具有良好的抗冲击强度和表面硬度, 有较好的尺寸稳定性, 一定的耐化学药品性和良好的电气绝缘性. 但对于其热降解机理、热行为及热性能的研究, 至今报导不多, 而关于热降解动力学方面研究更少. 因此, 本实验采用了多升温法研究 ABS 的热降解过程. 通过 ABS 热降解反应动力学的研究, 可知其热性能, 对它的注塑、加工成型等工艺有着重要作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ABS: 758 (台湾奇美); TG/DTA7300 日本精工热重差热综合热分析仪 (宁波市鄞州赛茵仪器有限公司).

1.2 实验方法

采用 TG/DTA 热重分析仪程序控温, 对 ABS 在 30~800 °C 范围进行热失重测量. 用高纯氮气为载气, 保持热重分析仪内的惰性氛围, 将热降解生成的挥发性产物及时带出, 在不同的升温速率 (5、10、15、20 °C/min) 下, 测定 ABS 热降解的 TG 曲线和 DTA 曲线.

2 结果与讨论

2.1 ABS 的 TG、DTA 分析

由图 1 可知, 对于 ABS 树脂的热降解过程, 明显分为三个阶段. 在 T_i 初始分解温度之前, ABS 树脂的失重率小于 1%, 可观察到 ABS 基本上没分解, 此阶段主要是吸热熔融, 所以可称之为吸热熔融阶段. 随着温度的升高, 在初始温度 T_i 之后, ABS 的失重率大于 90%, 可知 ABS 明显地已经分解, ABS 高分子链断裂, 从 TG 曲线的斜率可得出在很小的温度区间内 ABS 迅速分解, 所以

收稿日期: 2012-10-17

基金项目: 武汉工程大学研究生教育创新基金 (CX201110)

作者简介: 袁 军 (1968-), 男, 湖北洪湖人, 教授, 博士, 硕士研究生导师. 研究方向: 功能高分子材料及废旧物回收处理.

此阶段可称之为高速热降解阶段. 在 T_f 终止温度之后, 当温度持续增加时, ABS 树脂非常缓慢地分解, 最终失重率在 90% 以上, 之后不再变化, 说明 ABS 树脂已经基本热降解完全了, 所以可称之为热解衰退阶段^[4]. 不同升温速率下, ABS 熔融温度不同, 在 5 °C/min 时最小, 为 320 °C 左右; 20 °C/min 时最大为 360 °C 左右. 实验结果表明, 提高升温速率, TG 曲线向高温方向移动, 温度滞后现象更严重. 初始分解温度及终止分解温度更高, 温度区间也变宽. 因此, 在选择合理的升温速率很重要.

此外, 从图 1 中可以观察到, 加热速率的不同对最终失重率的影响不大, ABS 树脂的最终失重率都在 90% 以上.

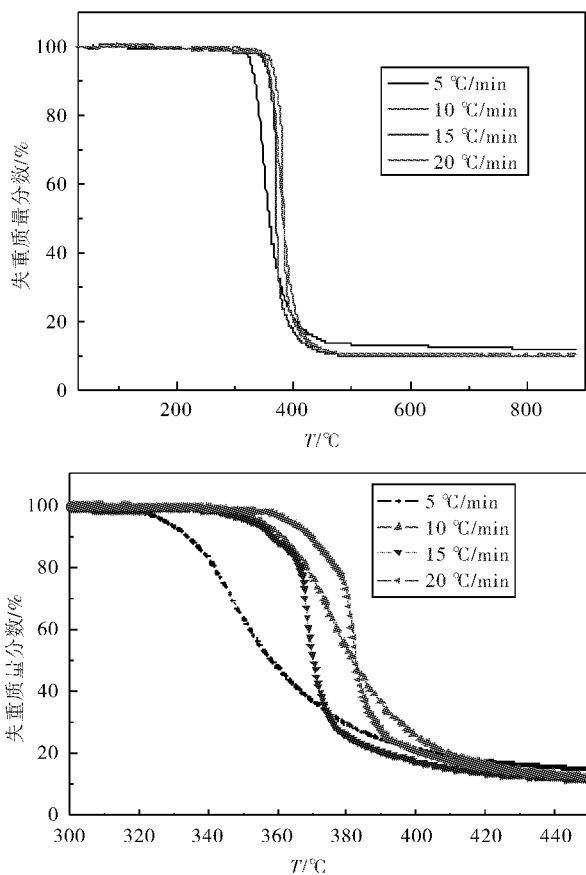


图 1 在 N_2 的气氛下 ABS 在不同升温速率时的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of ABS at different heating rate in N_2 (the decomposition stage enlargement in right)

注: 右图为分解阶段的放大图.

从图 2 可知, 加热速率不同, DTA 曲线变化不同. 四条曲线中均有一个明显的热失重峰, 是 ABS 的热失重峰, 随升温速率从 5 °C/min 升到 10, 15, 20 °C/min 时对应峰温分别为 371, 385, 390, 400 °C 逐渐向高温区移动. 加热速率的提高, 在同一时间间隔将有较多的反应发生, 因而单位时间产生的热效应大, 所以温差大, 差热峰变高.

而加热速度增大导致热惯性也增大, 因此使得峰顶温度向高温方向移动. 升温速率越高, 最大热失重速率发生的温度也越高. 图中所看到的另外两个峰并不是 ABS 在实验过程中发生放热而造成的, 只是实验过程中基线发生动荡所造成的.

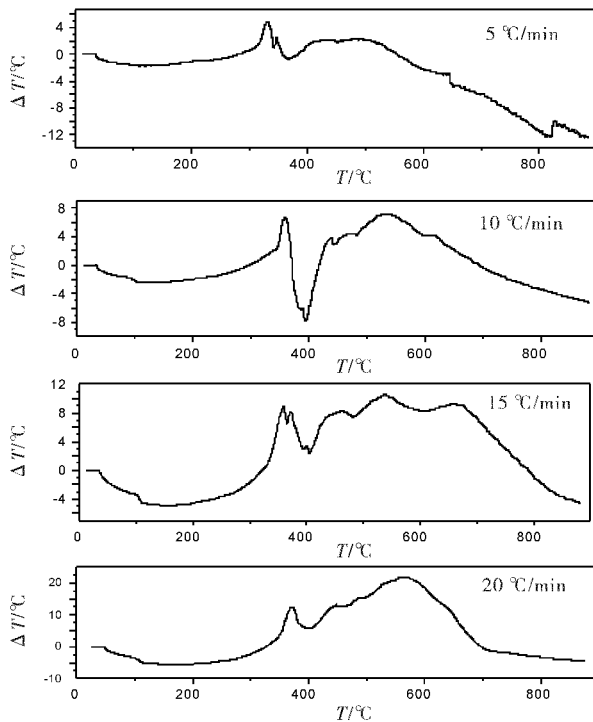


图 2 在 N_2 的气氛下 ABS 在不同升温速率下的 DTA 曲线

Fig. 2 DTG curves of ABS at different heating rate in N_2

2.2 动力学分析

2.2.1 理论模型 热降解动力学参数是描述物质热行为的基本参数. 用热重法分析 ABS 树脂受热失重过程, 可确定它的活化能的大小. 通常物质的活化能越高, 反应活性越低, 性能越好.

描述反应动力学问题时, $A(s) \rightarrow B(s) + C(s)$

可以用以下方程表示: $\frac{da}{dt} = kf(a)$ (1)

式中, a 为 t 时物质 A 已反应的分数; k 为反应速率常数; $f(a)$ 为动力学机理函数. k 与反应温度 T (热力学温度) 之间的关系可以用 Arrhenius 方程^[5]表示:

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

式中, A 为表观指前因子; E 为表观活化能; R 为摩尔气体常量.

而机理函数: $f(a) = (1-a)^n$ (3)

可以由 (2.1)、(2.2)、(2.3) 式得:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-a)^n \quad (4)$$

Kissinger^[6]对 (4) 式两边微分后再取对数, 得到

Kissinger 方程

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R T_{pi}} \quad (5)$$

式中, T 为某一转化率(α) 时的温度, K; T_{pi} 为升温速率等于 β_i 时的峰值温度, K; E_k 为表观活化能, kJ/mol; R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K); A 为指前因子, min⁻¹; β_i 为升温速率, K/min.

2.2.2 活化能求解 根据表 1 的数据, 利用作图软件 Origin 8.0 由 $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图, 得到一条直线, 从直线斜率求 E_k , 从截距求 A_k , 并可得到相关系数 r , 拟合直线如图 3 所示. 根据曲线的斜率, 求出的 ABS 的热降解活化能为 160.9 kJ/mol, 指前因子为 21.76, 线性拟合系数为 0.964 89.

表 1 在氮气气氛下, 不同升温速率 β 下的 T_p 值
Table 1 Data of T_p at various heating rates in N_2

$\beta/(K \cdot \min^{-1})$	5	10	15	20
$T_p/^\circ C$	371	385	390	400

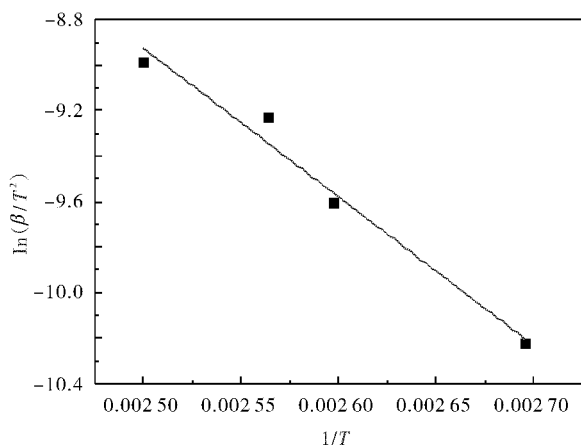


图 3 ABS 热降解过程中 $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$ 与 $\frac{1}{T_{pi}}$ 的关系曲线

Fig. 3 Relation curve of $\ln(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2})$ versus $\frac{1}{T_{pi}}$ in

ABS thermal degradation process

2.2.3 热降解反应的级数 热降解反应的级数可以用 Crane 公式^[7]求解, 如下式所示:

$$d\ln\beta/d(1/T_{pk}) = -E_a/nR - 2T_{pk} \quad (6)$$

当 $-E_a/nR \geq 2T_{pk}$ 时, 右边为一常数, 从而 $\ln\beta$ 与 $\frac{1}{T_{pk}}$ 呈直线关系. 热降解反应的反应级数(n) 可以根据 $\ln\beta$ 与 $\frac{1}{T_{pk}}$ 所作直线的斜率求出. 对于固体

物质, 热降解反应的机理一般可以分为界面化学反应、固体产物的结晶中心形成(成核)及其生长、气体产物在气相边界层的外扩散、随机成核与生长机理控制这四种, 反应级数依次为 0、1/2、2/3 和 1, 材料热降解反应机理可以通过计算材料热降

解反应级数来确定^[8].

以 $\ln\beta$ 与 $\frac{1}{T_{pk}}$ 作图, 得到图 4, ABS 热降解反应级数可以从直线斜率求得. 在氮气的气氛下, ABS 降解的 n 为 0.965 4, 线性拟合系数为 0.970 2.

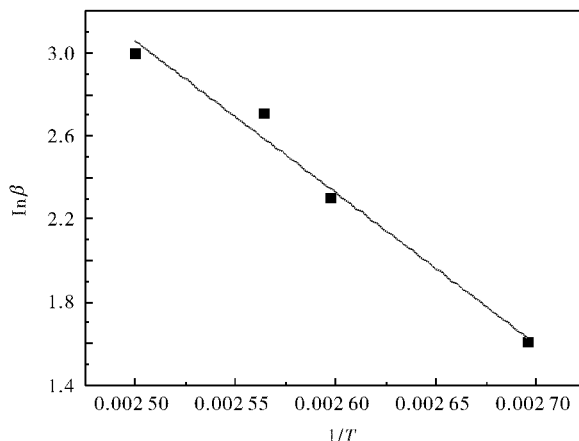


图 4 ABS 热降解过程中 $\ln\beta$ 与 $\frac{1}{T_{pk}}$ 的关系曲线

Fig. 4 Relation curve of $\ln\beta$ versus $\frac{1}{T_{pk}}$ in
ABS thermal degradation process

3 结 语

a. 提高升温速率, TG 曲线向高温方向移动, 升温速率越大温度滞后越严重.

b. 随着加热速度的增加, DTA 峰变高且峰顶温度向高温移动.

c. 采用 Kissinger 法对降解过程进行动力学分析时, ABS 的降解活化能 E_k 为 160.9 kJ/mol, 表观指前因子 $\ln A$ 为 21.76 以及反应级数 n 为 0.965 4.

致谢

感谢武汉工程大学研究生处提供的支持.

参考文献:

- [1] 陆书来, 罗丽宏, 何琳, 等. ABS 树脂的技术概况和发展趋势[J]. 化工科技, 2003, 11(5): 55-59.
- [2] 赵国威, 杜雪. 试论 ABS 树脂技术发展趋势[J]. 工业技术, 2011(13): 21.
- [3] 杨有财, 李荣勋, 刘光烨. 基于 TGA-FTIR 联用技术研究 ABS 树脂的热氧降解行为[J]. 分析测试学报, 2010, 29(8): 777-781.
- [4] 闫月香. 概述热分析技术在氧化铝工业中的应用[J]. 轻金属, 2001(10): 17-18.
- [5] Brown M E, Maciejewski M, Vyazovkin S, et al. Computational aspects of kinetics analysis-Part A:

- The ICTAC kinetics project-data, methods and result [J]. *Thermochim Acta*, 2000, 355: 125-143.
- [6] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29 (11): 1702-1706.
- [7] 司伟, 高宏, 王晶, 等. 纳米晶 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ 的合成及其热分析动力学[J]. *无机化学学报*, 2010, 26(8): 1443-1449.
- [8] 魏齐龙, 王永欣, 陈 铮. Al-Li 合金相变的热分析动力学表征[J]. *稀有金属材料与工程*, 2006, 35(6): 941-944.

Thermal degradation kinetics of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer

YUAN Jun, CHEN Xiao-xia, LIU Ming

(Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: To study kinetic parameter of thermal analysis with acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, thermal degradation process of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer was measured by thermogravimetric and differential thermal analysis method at different heating rates of 5, 10, 15 and 20 °C/min in N_2 . Four thermogravimetric and differential thermal analysis curves were investigated by Kissinger method kinetic analysis. With increase of the heating rate, thermogravimetric curve moves to high temperature, temperature hysteresis becomes more serious. Moreover, the initial decomposition temperature and the decomposition temperature of termination become higher, and the temperature interval becomes wider. The rates of final weight loss are not influenced by different heating rates and they all are over 90%. The peak of differential thermal analysis curve becomes higher and peak temperature gets higher when the heating rate increases. The apparent activation energy of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer thermal degradation at different heating rates is 160.9 kJ/mol, preexponential factor is 27.61, and the reaction order is 0.965 4 by Kissinger method kinetic analysis.

Key words: acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; thermal degradation; thermal analysis; dynamic

本文编辑:张 瑞