

سینتیک تخریب حرارتی پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات

حمیدرضا عظیمی، مصطفی رضائی*، مجید جمالی، علی چرچی

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، پژوهشکده مواد پلیمری

پیام‌نگار: rezaei@sut.ac.ir

چکیده

در این مقاله، در زمینه سینتیک تخریب حرارتی (پیرولیز) پلیمرها بررسی و تحلیل کلی صورت گرفته و سپس، درباره پیرولیز حرارتی پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات، به عنوان دو پلیمر ترموپلاستیک (گرمانرم)، مطالعه موردی انجام شده است. اساس انجام محاسبات سینتیکی آنالیز گرموزن سنجی است که در کنار روش‌های مختلف به منظور مطالعات سینتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طریق روش‌های متنوع مانند؛ روش فلین-وال-زاوا، روش فریدمن، روش کیسینجر و روش کوتس-دفن ارزیابی و محاسبه پارامترهای سه گانه سینتیکی صورت گرفته و مدل مناسب سینتیکی برحسب درصد تبدیل برای هر دو نوع پلیمر پیشنهاد شده و در نهایت، منحنی‌های شبیه‌سازی شده با منحنی‌های آزمایشی مقایسه گردیده است. مطالعات انجام شده در زمینه تخریب حرارتی پلی استایرن نشان می‌دهد که مکانیسم غالب پذیرفته شده گسست تصادفی زنجیر با مقدار کمی باز شدن و انتقال درون مولکولی می‌باشد. تخریب حرارتی پلی متیل متاکریلات نیز در چند مرحله کاهش وزن؛ پیشرفت می‌کند؛ بطوریکه ناپایداری‌ترین مرحله با گسست پیوندهای سربه‌سر آغاز می‌شود.

کلمات کلیدی: پیرولیز، سینتیک تخریب حرارتی، گسست تصادفی، پلی استایرن، پلی متیل متاکریلات

۱- مقدمه

این فرایند تحت مکانیسم‌های متفاوت سینتیکی قابل انجام است، بنابراین مطالعه سینتیک تخریب حرارتی پلیمرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. برای این منظور آنالیز گرما وزن سنجی^۱، بطور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد [۷-۱]. به این ترتیب که داده‌های درصد تبدیل در برابر دما یا زمان مربوط به منحنی افت

واژه تخریب شامل تغییرات در ساختار شیمیایی، یا خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمر به واسطه اثر یک عامل شیمیایی یا یک تنش مکانیکی همراه با یک واکنش شیمیایی می‌باشد که با گسستگی پیوند در پیکره اصلی درشت مولکول همراه است. واپلیمریزاسیون و تکه‌تکه شدن زنجیر دو مکانیسم متفاوت برای تخریب پلیمر می‌باشند. از آنجاییکه

1. Thermal gravimetry

از انتهای فعال شده زنجیر جدا می‌شوند. و در مرحله اختتام، رادیکالها با یکدیگر واکنش می‌دهند.

۲-۳ گسست تصادفی

در گسست تصادفی، در برخی قسمت‌های پیکره اصلی پلیمر، یک رادیکال آزاد تشکیل می‌گردد که منجر به تشکیل سری‌های کوچک تکرار شونده از الیگومرهایی می‌شود که عموماً به لحاظ طول زنجیر باهم تفاوت دارند. سه نوع گسست پیوند بدون در نظر گرفتن مکانیسم متصور است: شکستن پیکره اصلی، شکست پیوند C-C و انتقال هیدروژن که منجر به تشکیل گروه‌هایی با انتهای اشباع و غیراشباع می‌شود. اگر گسست تصادفی در پلیمر و محصولات تخریب پی‌درپی تکرار شود، کاهش وزن مولکولی و سرانجام افت وزنی اتفاق می‌افتد، دلیل این موضوع آن است که مولکول‌ها آنقدر کوچک می‌شوند که قابل تبخیر می‌گردند. مهم‌ترین شرط تصادفی بودن فرایند تخریب پلیمر، شرکت کردن پیوندهای شیمیایی مشابه است؛ یعنی آنهایی که انرژی تفکیک پیوند مشابه دارند. شرط دوم تصادفی بودن، تمایل اندک برای واپلیمریزاسیون است [۱۲].

به طور کلی مکانیسم تخریب پلیمرهای وینیلی مانند پلی‌استایرن بصورت واکنش‌های زنجیری رادیکالی است که در مجموع به چند دسته زیر تقسیم بندی می‌شوند [۱۳]:

الف) واکنش‌های آغازگر که خود شامل گسست تصادفی زنجیر اصلی پلیمر و گسست در موقعیت ویژه می‌باشند.

ب) واکنش‌های رشد رادیکالهای واسط که شامل واکنش‌های گسست بتا^۹، واکنش‌های گسست بتا در موقعیت‌های ویژه، واکنش‌های ایزومریزاسیون، واکنش‌های آلکیلی و واکنش جذب هیدروژن^{۱۰} می‌باشند.

ج) واکنش‌های اختتام (ترکیب یا تسهیم نامتناسب) که شامل ترکیب رادیکال‌ها هستند.

۲-۴ سینتیک تخریب حرارتی

سه پارامتر انرژی فعال سازی (E)، درصد تبدیل (α) و مرتبه واکنش تخریب حرارتی (n)، پارامترهای سه گانه سینتیکی نامیده می‌شوند. در کنار این مقادیر، پارامترهای تأثیرگذار دیگر نیز مانند نرخ حرارت دهی

وزنی، اساس انجام محاسبات سینتیکی قرار می‌گیرد. این آزمون به دو طریق همدم و دینامیک قابل انجام است؛ بطوریکه هم در حالت همدم منحنی‌های درصد تبدیل در برابر زمان در چند دمای انتخابی، و هم در حالت غیر همدم (دینامیک)، منحنی‌های درصد تبدیل در برابر دما در نرخ‌های حرارت دهی متفاوت، رسم می‌شوند. در کنار این آزمایش از روش‌هایی مانند آنالیز گرمایی تفاضلی^۱، وزن‌سنجی گرمایی تفاضلی^۲ و گرماسنجی پویایی تفاضلی^۳ نیز به منظور بررسی و مطالعه تخریب حرارتی یک پلیمر می‌توان استفاده کرد. روش‌های سینتیکی متفاوتی به منظور تعیین پارامترهای سینتیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش فلین-وال-اوزاوا^۴، روش فریدمن^۵، روش کیسینجر^۶ و روش کوتس - ردفرن^۷؛ اشاره کرد [۸-۱۱].

۲-۲ تئوری

تخریب حرارتی پلیمرها در سه مسیر اصلی انجام می‌گیرد که عبارتند از: حذف گروه‌های جانبی، واپلیمریزاسیون و گسست تصادفی [۱۲].

۲-۱ حذف گروه‌های جانبی

در این مرحله درشت مولکول‌های پلی‌ان آزاد می‌شود که می‌تواند منجر به واکنش‌هایی نظیر، شکست مولکول به اجزای کوچکتر و یا تشکیل خاکستر (به عنوان مثال در پلی وینیل کلرید) شود [۱۲].

۲-۲ واپلیمریزاسیون

واپلیمریزاسیون تحت مکانیسم رادیکال آزاد اتفاق می‌افتد. تشکیل رادیکال آزاد روی پیکره اصلی باعث می‌شود که پلیمر به مولکول‌های کوچک غیراشباع بشکند. مکانیسم به صورت جدا شدن واحدهای مونومری از انتهای زنجیر پلیمر انجام می‌شود که برعکس مکانیسم پلیمریزاسیون است [۱۲]. واپلیمریزاسیون شامل، مراحل آغاز در انتهای زنجیر^۸، انتشار و اختتام می‌باشد. در مرحله انتشار، مونومرها به سرعت

1. Differential Thermal Analysis
2. Differential Thermal Gravimetry
3. Differential Scanning Calorimetry
4. Flynn-Wall-Ozawa
5. Friedman
6. Kissinger
7. Coats-Redfern
8. Chain End Initiation

9. β -Scission
10. H- Abstraction

واکنش به صورت زیر مرتب می‌شود،

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (4)$$

از ترکیب معادلات (۳) و (۴)، رابطه زیر حاصل می‌گردد:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

انتگرال گیری از معادله اخیر از دمای اولیه که معادل با درصد تبدیل اولیه (α_o) است تا دمایی برابر با T_p انجام می‌گیرد $(\alpha = \alpha_p)$:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_o}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_o}^{T_p} e^{-E/RT} dT \quad (6)$$

که $g(\alpha)$ تابع انتگرال درصد تبدیل است. از این توابع، برای تخمین مکانیسم واکنش با استفاده از آزمایش‌های دینامیک TG استفاده می‌شود [۱۷-۱۴].

مطالعه سینتیک تخریب حرارتی پلیمرها در محیط خنثی و یا محیط اکسیژن، امکان پذیر است. تخریب در حضور اکسیژن به صورت تخریب اکسایشی است که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲-۵ تخریب اکسایشی

واکنش‌های ترکیبات آلی که بوسیله حمله مولکول اکسیژن آغاز می‌گردند، خوداکسایش نامیده می‌شوند. به علت سرعت پایین تولید رادیکال در شرایط متعادل، سرعت اکسایش پلیمرها نیز معمولاً بسیار پایین است [۱۸].

اکسایش پلیمرها یک واکنش رادیکال آزاد روی زنجیر است و تفاوت مهمی که با سایر واکنش‌های زنجیری دارد این است که در کنار سه مرحله معمول، یعنی آغاز، انتشار و اختتام، دو مرحله مهم اضافی نیز باید مد نظر قرار گیرد؛ تبدیل هیدروکربن‌های رادیکالی تشکیل شده به رادیکال‌های پراکسیدی (که واکنش اصلی مصرف کننده اکسیژن است) و متلاشی شدن زنجیرهای شاخه‌دار (واکنشی که در تسریع ماهیت خودبه‌خودی فرایند نقش دارد). مهمترین مراحل اکسایش پلیمرها در طرح (۱)، نشان داده شده است [۱۸].

(β) ، دما (T) و تابع درصد تبدیل $(f(\alpha))$ ، در انجام محاسبات سینتیکی مورد توجه ویژه‌ای قرار می‌گیرند. در محاسبات سینتیکی، درصد

تبدیل (α) ، بصورت $\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o - W_f}$ تعریف می‌شود که در این

معادله، W_o ، W_t و W_f به ترتیب وزنه‌های اولیه، واقعی و نهایی نمونه

می‌باشند. تعریف دیگر درصد تبدیل به صورت $\alpha = \frac{W_o - W_t}{W_o}$

است. هر دو تعریف در مقالات مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

اطلاعات سینتیکی از آزمایش‌های دینامیکی و توسط روش‌های مختلف قابل استخراج می‌باشند. فرض اساسی در همه مطالعات

سنتیکی این است که نرخ درصد تبدیل، $\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ ، به صورت خطی با

تابع تبدیل دیفرانسیلی، $f(\alpha)$ ، تغییر می‌کند، به طوری که:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Kf(\alpha) \quad (1)$$

که در رابطه فوق، K ثابت سرعت وابسته به دما و $f(\alpha)$ تابع درصد تبدیل و مستقل از دما می‌باشد. در واقع همان مدل سینتیکی است و به مکانیسم واکنش تخریب بستگی دارد. تابع K همواره از طریق رابطه آرنیوس به دما ارتباط پیدا می‌کند،

$$K = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

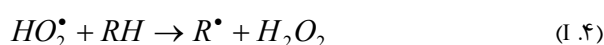
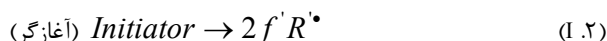
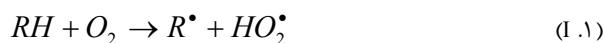
که A ثابت آرنیوس (min^{-1}) و مستقل از دما؛ E انرژی فعال‌سازی (kJ.mol^{-1}) ، T دمای مطلق (K) و R ثابت جهانی گازهاست. با ترکیب معادلات (۱) و (۲) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha).e^{-\frac{E}{RT}} \quad (3)$$

اگر دمای نمونه با یک نرخ حرارت‌دهی ثابت، $\beta = \frac{dT}{dt}$ ، تغییر کند،

تغییرات درصد تبدیل به صورت تابعی از دما بیان می‌شود، به طوری که به مدت زمان حرارت‌دهی نیز بستگی خواهد داشت. لذا سرعت

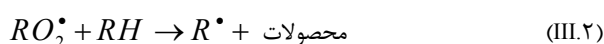
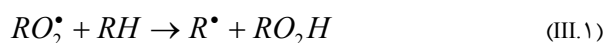
(الف) آغاز:



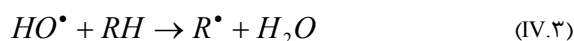
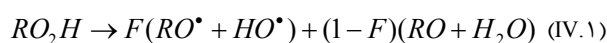
(ب) تبدیل رادیکال (پایدارسازی):



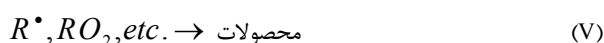
(ج) انتشار زنجیر:



(د) متلاشی شدن زنجیرهای شاخه‌دار:



(ه) اختتام:



طرح ۱- شمای کلی مراحل اکسایش پلیمرها [۱۸].

(الف) آغاز: آغاز توسط واکنش مستقیم ساختار پلیمر و مولکول اکسیژن، چنانکه در قسمت (I.1) طرح (۱) نشان داده شده است، صورت می‌گیرد که برای اکثر پلیمرها از نظر ترمودینامیکی و سینتیکی نامطلوب است. متلاشی شدن زنجیرهای شاخه‌دار از حد واسطه‌های فرایند (IV.1)، یک یا چند رادیکال تولید می‌کند. احتمال انجام واکنش (I.1) وقتی پلیمر حاوی هیدروژن واکنش‌پذیر باشد، بیشتر است. به عنوان مثال، پایداری اکسایشی اندک پلی‌پروپیلن، در مقایسه با پلی‌اتیلن، توسط همین اتم‌های هیدروژن نوع سه قابل توجه است که فقط در پلی‌پروپیلن وجود دارند [۱۸].

f' بازدهی آغاز (بازدهی رادیکال) است. بعد از تفکیک مولکول آغازگر، رادیکال‌های جفت شده می‌توانند دوباره در شبکه (قفس) باهم ترکیب، یا برای تولید رادیکال‌ها جدا شوند. تأثیر قفس نکته مهمی است، بویژه زمانی که مطالعه اکسایش پلیمرها در محیط گرانبه اتفاق می‌افتد، این تأثیر نقش مهمتری پیدا می‌کند. در محیط‌های گرانبه،

رادیکال برای جدا شدن شانس کمتری دارد.

محصولات پرتحرک مراحل آغازی با هیدروژن‌های پلیمر واکنش می‌دهند. بنابراین رادیکال HO_2^{\bullet} تشکیل شده در (I.1) به H_2O_2 در واکنش (I.4) تبدیل می‌شود. R^{\bullet} تشکیل شده از آغازگر در (I.2) به $R'H$ و در واکنش (I.3) به یک محصول فرار تبدیل می‌شود به طوری که هر دو واکنش، موجب تشکیل هیدروکربن‌های رادیکالی R^{\bullet} (آکیل) می‌شود.

(ب) تبدیل رادیکال (پایدارسازی): تبدیل هیدروکربن‌های رادیکالی به رادیکال پراکسیدی، مرحله‌ای است که بیشتر جذب اکسیژن توسط پلیمر در این مرحله اتفاق می‌افتد. به محض اینکه یک رادیکال آکیلی در واکنش آغازی، تولید می‌شود با نزدیک‌ترین اکسیژن واکنش می‌دهد. رادیکال‌های آکیل پراکسیدی اشباع در محدوده $300-400^{\circ}C$ کاملاً پایدارند، بنابراین واکنش (II) را گاهی پایدارسازی رادیکال نیز می‌نامند [۱۸].

(ج) انتشار زنجیر: انتشار زنجیر در اکسایش پلیمرها شامل واکنش حذف هیدروژن توسط رادیکال‌های پراکسیدی است. با افزایش ثابت سرعت این واکنش، سرعت اکسایش افزایش می‌یابد. در طرح (۱) دو مورد از این واکنش‌ها مطرح شده است:

مرحله III.1، واکنش با تشکیل هیدروپراکسید را نشان می‌دهد و مرحله III.2، واکنش بدون تشکیل هیدروپراکسید را بیان می‌کند.

واکنش‌هایی که منجر به تبدیل رادیکال‌های مختلف به یک رادیکال آکیلی می‌شوند، ذاتاً همان واکنش‌های حذف هیدروژن هستند که به عنوان مراحل انتشار به کار می‌روند. واکنش‌پذیری هیدروژن‌ها به ترتیب نوع اول > نوع دوم > نوع سوم افزایش می‌یابد که به کاهش انرژی‌های تفکیک پیوند مربوط است.

(د) متلاشی شدن زنجیرهای شاخه‌دار: تجزیه هیدروپراکسیدها به رادیکال‌ها، مهمترین مرحله در اکسایش پلیمرهاست. هیدروپراکسیدها حدواسطه‌های اکسایش هستند. آنتی‌اکسیدان‌های شکننده زنجیر^۱، به عنوان مثال، سولفیدها، سولفوکسیدها، تیوسولفونات‌ها، سلنیدها، آمین‌های نوع سوم، فسفین‌ها، فسفیت‌ها و نظایر آن، که در واکنش (III.1) مشارکت می‌کنند، می‌توانند مانع تشکیل هیدروپراکسیدها شوند.

1. Chain Breaking

است. اما در صورت تغییر انرژی فعال سازی با درصد تبدیل، فرایند پیرولیز پیچیده و به اصطلاح چند مرحله‌ای است. بنابراین شکل منحنی $E - \alpha$ ؛ مکانیسم واکنش را پیش‌بینی می‌کند. همان‌طور که اشاره شد، در این روش‌ها لازم است منحنی‌های $\alpha - T$ به ازای β های متفاوت موجود باشند.

روش فلین-وال-اوزاوا، یکی از روش‌های هم تبدیلی است که در آن نیازی به تخمین مدل سینتیکی وجود ندارد. در این روش، دماهای متناسب با درصد تبدیل ثابت در نرخ‌های مختلف حرارت‌دهی، β ، سنجیده شده و در نهایت، نمودار $\ln(\beta)$ در مقابل $(1/T)$ رسم می‌شود.

$$\ln \beta = \ln\left(\frac{AE}{R}\right) - \ln g(\alpha) - 5.3305 - 1.052\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

از طریق محاسبه شیب این نمودار خطی، انرژی فعال‌سازی، E ، محاسبه می‌شود. اگر انرژی فعال‌سازی با درصد تبدیل تغییر کند، مکانیسم‌های واکنشی چند مرحله‌ای حاکم است [۸].

روش فریدمن، یکی دیگر از روش‌های هم تبدیلی است:

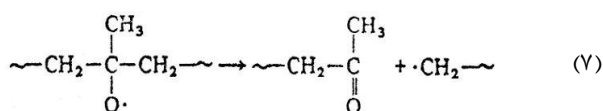
$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln\left(\beta \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln A + \ln[f(\alpha)] - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

از ترسیم $\ln(d\alpha/dt)$ در مقابل $(1/T)$ خط مستقیمی حاصل می‌شود که از طریق شیب این خط، انرژی فعال‌سازی محاسبه می‌گردد. برای محاسبه فاکتور آرنیوسی ($\ln A$)، می‌توان از روشی تحت عنوان "روش روابط ایزو سینتیک"^۲ استفاده کرد [۱۹-۲۰].

۲-۶-۲ روش‌های وابسته به مدل‌های سینتیکی

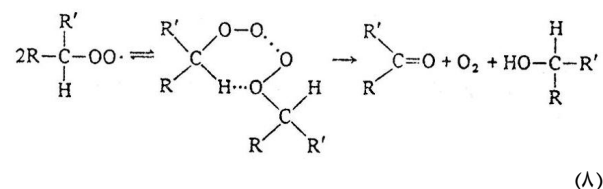
از جمله این روش‌ها، روش کوتس-ردفرن، است که برخلاف دو روش قبلی، محتوی مدل‌های سینتیکی $f(\alpha)$ مختلفی است که براساس آن‌ها شکل کلی معادله تغییر می‌کند. یکی از روش‌های بدست آوردن تابع انتگرال دمایی (سمت راست معادله ۶)، تقریب آن با بسط جملات یک سری می‌باشد، در این صورت، شکل کلی معادله ۶ به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۱]:

واکنش (IV.۱) نه فقط به دلیل نقش زنجیرهای شاخه‌دار بلکه به دلیل ارتباط آن به تشکیل محصولات اکسایش، حائز اهمیت است. رادیکال‌های آلکوکسی نوع سوم (RO^{\bullet}) که در واکنش اکسایش پلی‌پروپیلن تولید می‌شود، منجر به واکنش گسست β می‌شوند (که باعث تشکیل کتون می‌گردد).



(ه) **اختتام:** در بیشتر شرایط، اختتام تک‌مولکولی یا دومولکولی رادیکال‌های آزاد در اکسایش پلیمر، تقریباً با شرکت کردن رادیکال‌های پراکسیدی اتفاق می‌افتد [۱۸].

هنگامی که محلول‌های پلیمر یا پلیمرهای مذاب با گرانشی پایین اکسید می‌شوند، فرض می‌شود که مرحله اختتام، شامل واکنش دو پلیمر رادیکالی می‌باشد. این واکنش شامل تشکیل یک حد واسط تتراکسیدی حلقوی می‌باشد که می‌تواند بازیابی گردد و به کتون، الکل و اکسیژن تجزیه شود.



۲-۶-۲ روش‌های ارزیابی پارامترهای سینتیکی

۲-۶-۱ روش‌های مستقل از مدل‌های سینتیکی

در این روش‌ها نیازی به مدل سینتیکی خاصی نیست؛ لذا این روش‌ها برای شروع محاسبات سینتیکی از اهمیت خاصی برخوردار است. به این گونه روش‌ها، روش‌های هم تبدیلی^۱، گفته می‌شود. در این روش‌ها منحنی‌های $\alpha - T$ در نرخ‌های حرارت‌دهی متفاوت مورد نیاز می‌باشند. در واقع توسط این آنالیز، وابستگی یا عدم وابستگی انرژی فعال‌سازی (E) به درصد تبدیل α مشخص می‌شود. اگر E از α مستقل باشد (که کمتر اتفاق می‌افتد)؛ فرایند تخریب حرارتی، تک مرحله‌ای و ساده

برای حالت $n=1$ حل جداگانه‌ای وجود دارد،

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

$n = 1$:

$$\ln \frac{1}{1-\alpha} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (15)$$

در هر دو معادله (۱۴) و (۱۵) در صورتیکه نمودار سمت چپ رابطه در مقابل $(1/T)$ رسم شود، از روی شیب خط مستقیم حاصل، انرژی فعال‌سازی قابل محاسبه خواهد بود. برای این منظور در دست داشتن یک سری منحنی $\alpha - T$ به همراه مقادیر مختلفی از n ضروری است، به طوری که n برای هر ترسیم به گونه‌ای تعیین می‌شود که خط مستقیم حاصل دارای بالاترین مقدار ضریب همبستگی (R^2) باشد. در این صورت علاوه بر انرژی فعال‌سازی، مکانیسم یا مدل سینتیکی تخریب نیز تعیین می‌شود. از روی عرض از مبدأ نیز ضریب A قابل محاسبه است. در بسیاری از موارد، اختلاف‌های زیادی بین پارامترهای سینتیکی در مدل‌های مختلف مشاهده می‌شود.

۳- نتایج و بحث

با توجه به تحقیقاتی که توسط نویسندگان مقاله در خصوص سینتیک و مکانیسم‌های تخریب حرارتی پلی استایرن انبساطی و فوم کوپلیمر متیل متاکریلات-استایرن، در حال انجام است، در این مقاله دو پلیمر پلی‌استایرن و پلی متیل متاکریلات به عنوان مبنای مطالعات سینتیک تخریب حرارتی پلیمرهای ترموپلاست قرار گرفته و جمع‌بندی نتایج مطالعات انجام شده در مورد آنها آورده شده است.

۳-۱- تخریب حرارتی پلی استایرن

تخریب پلی‌استایرن تحت شرایط پیرولیز در محیط هوا و در نرخ‌های حرارت دهی متفاوت در شکل (۱) نشان داده شده است [۲۲]. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد تخریب پلی‌استایرن در محیط هوا در دو مرحله انجام گرفته است.

خاکستر میانی در محدوده دمایی $300-500^\circ\text{C}$ تشکیل می‌شود که این خاکستر در دماهای بالاتر به طور کلی تخریب می‌شود. مقدار خاکستر نهایی به ازای همه مقادیر β ، مساوی صفر است. در شکل (۲)

سپس با استفاده از تقریب دوپل^۱ که در آن $\ln(1-2RT/E) \rightarrow 0$ معادله فوق به صورت زیر در می‌آید [۲۱]:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (12)$$

به روش مشابه، انرژی فعال‌سازی از ترسیم نمودار $\ln \frac{g(\alpha)}{T^2}$ در مقابل $(1/T)$ بدست می‌آید. در حالتی که $g(\alpha)$ برحسب n (درجه واکنش) موجود باشد، شکل رابطه فوق تغییر خواهد کرد. در واقع این معادله در حالتی به کار می‌رود که مکانیسم دقیق تخریب حرارتی مشخص نیست و با توجه به درجه کلی واکنش، این مکانیسم یا مدل سینتیکی برای روش کوتس-ردفرن تعیین می‌شود. در چنین مواقعی با فرض $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ و جاگذاری آن در رابطه استاندارد پیرولیز (معادله (۶)) رابطه زیر حاصل می‌شود:

$$\int_{\alpha_a}^{\alpha_0} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{A}{\beta} \int_{T_a}^{T_0} e^{-E/RT} dT \quad (13)$$

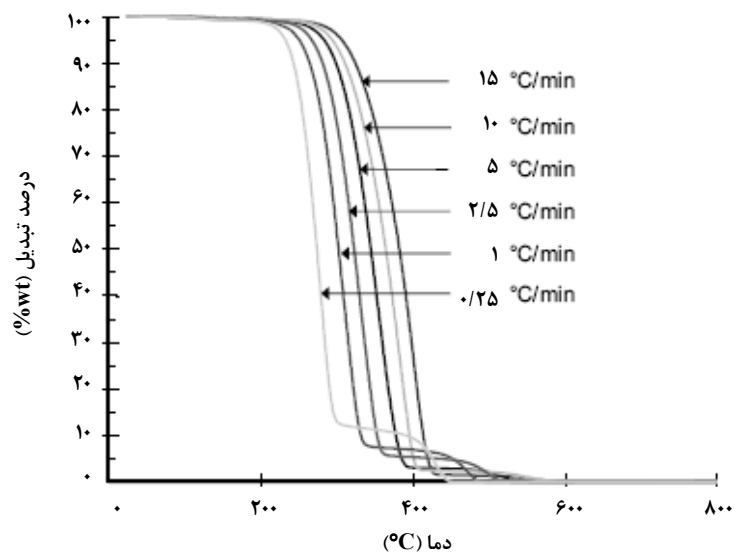
از سمت راست معادله فوق نمی‌توان مستقیماً انتگرال‌گیری کرد، زیرا عبارت $\int_{T_a}^{T_0} e^{-E/RT} dT$ که به عنوان انتگرال دمایی شناخته می‌شود، شکل تحلیلی دقیقی ندارد. سمت چپ رابطه (۶)، به ازای مقادیر مختلف n قابل انتگرال‌گیری است. همان‌طور که گفته شد، در روش کوتس-ردفرن، انتگرال دمایی به صورت یک سری تقریب زده می‌شود و بعد از انجام یکسری تغییرات در رابطه و لگاریتم‌گیری از آن، رابطه (۶) به صورت زیر در می‌آید [۱۱].

$$\ln \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} = \ln \frac{AR}{\beta E} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (14)$$

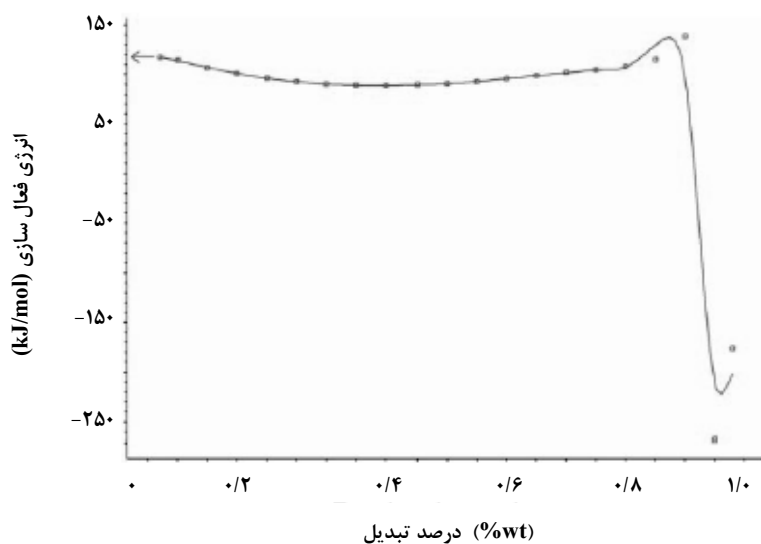
همان‌طور که مشاهده می‌شود، رابطه فوق به ازای $n=1$ جواب ندارد. لذا

2. Correlation Coefficient

1. Doyle Approximation



شکل ۱- تخریب حرارتی پلی استایرن در محیط هوا در نرخ های مختلف حرارت دهی [۲۲].



شکل ۲- آنالیز فریدمن، تغییرات انرژی فعال سازی در برابر درصد تبدیل در محیط هوا [۲۲]

واکنش‌های تخریب است. زمانیکه مقدار درصد تبدیل از ۰/۸۵ فراتر می‌رود، انرژی فعال‌سازی ناپایدار می‌شود و مقدار آن به طور ناگهانی سقوط می‌کند. وقوع این پدیده نیز تاییدی بر این نظریه است که تخریب پلی‌استایرن از طریق واکنش‌های چند مرحله‌ای اتفاق می‌افتد. تخریب PS در محیط هوا با دو مجموعه واکنش‌های رقابتی که به

نحوه تغییرات انرژی فعال‌سازی بر حسب درصد تبدیل نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد برای انجام محاسبات از روش فریدمن استفاده شده است به ازای مقادیر درصد تبدیل بین ۰/۰۵ تا ۰/۸۵، انرژی فعال‌سازی در محدوده $120-85 \text{ kJmol}^{-1}$ تغییر می‌کند. این غیر یکسان بودن انرژی فعال‌سازی، بیانگر پیچیدگی

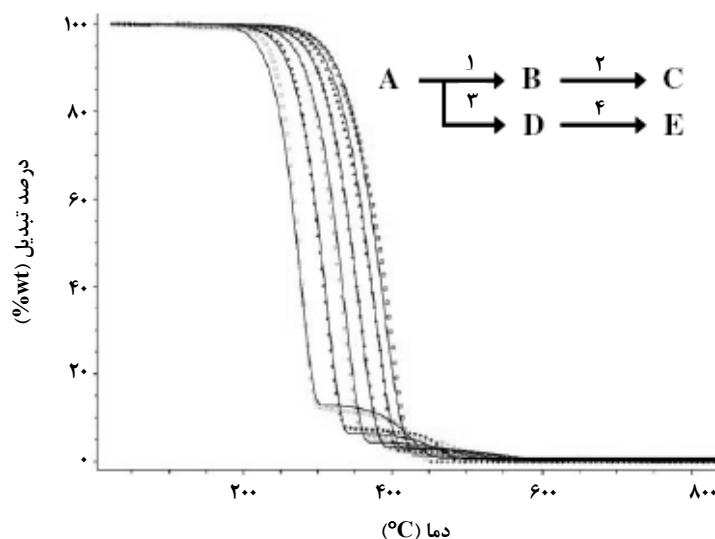
واکنش‌های (۲) و (۴) به اکسیداسیون خاکستر نسبت داده می‌شوند. با توجه به مقادیر مربوط به انرژی فعال‌سازی واکنش‌های (۲) و (۴) که به ترتیب، $131/8 \text{ kJmol}^{-1}$ و $122/1 \text{ kJmol}^{-1}$ می‌باشند، مشخص می‌شود که فرایند اکسیداسیون خاکستر باقیمانده، تحت یک فرایند تک مرحله ای اتفاق می‌افتد.

مطالعات انجام شده در زمینه تخریب حرارتی پلی‌استایرن با اشکال مختلف اتاکتیک، ایزوتاکتیک و سیندیوتاکتیک نشان می‌دهد که مکانیسم غالب پذیرفته شده، گسست تصادفی زنجیر با انتقال بین-مولکولی با مقدار کمی باز شدن زنجیر و انتقال درون مولکولی می‌باشد [۱۲].

در میان شکل‌های مختلف ساختاری، جهت‌گیری^۱ نقش مهمی ایفا می‌کند. پلی‌استایرن سر به سر در محدوده وسیعی از دما پایدار است در حالیکه ماهیت تخریب پلیمر سر به دم شدیداً به دما وابسته است. در دمای پایین‌تر از 300°C تخریب اولیه شامل گسستن پیوندهای سر به سر می‌باشد. در دماهای بالا تخریب پیچیده‌تر می‌شود و شامل گسست تصادفی زنجیر، تغییر و تبدیل‌های پی‌درپی می‌باشد و این فرایند به خوبی فرایند گسست سر به سر صورت می‌گیرد.

صورت سری قرار دارند، مدل شده است. مدل سینتیکی پیشنهادی به صورت $f(\alpha)=\alpha^n$ است. با استفاده از این مدل و داده‌های آزمایشی TG برای واکنش‌های مذکور پارامترهای سینتیکی محاسبه می‌شوند. شکل (۳) نشان می‌دهد که منحنی شبیه‌سازی شده با استفاده از این پارامترها و مدل پیشنهادی با داده‌های آزمایش همپوشانی مناسبی دارند. در شکل ۳ A پلی‌استایرن، D, B باقیمانده‌های میانی و E, C نیز مقادیر نهایی باقیمانده (خاکستر) می‌باشند. پارامترهای سینتیکی محاسبه شده در هر مرحله در جدول (۱) آورده شده است.

تخریب در شرایط هوا (تخریب ترمو-اکسیدی)؛ شامل تولید رادیکال‌های هیدرو پراکسیدی در مرحله رشد پیرولیز است. انرژی فعال‌سازی واکنش ۱ در جدول ۱ در محدوده انرژی فعال‌سازی واکنش‌هایی است که شروع واکنش تخریب آنها با اکسیژن بوده است ($110-80 \text{ kJmol}^{-1}$). واکنش ۳ به تخریب مولکولی هیدرو پراکسیدها نسبت داده می‌شود. نشان داده شده است که واکنش اخیر مرحله کنترل کننده سرعت در واکنش‌های تخریب پلیمر است. معمولاً انرژی فعال‌سازی این واکنش در حدود 30 kJmol^{-1} است که تقریباً با مقدار موجود در جدول (۱)، $23/6 \text{ kJmol}^{-1}$ ، سازگاری دارد.



شکل ۳- منحنی‌های گرماوزن‌سنجی آزمایشی (نقطه چین) و شبیه‌سازی شده (خط)؛ برای پلی‌استایرن در محیط هوا [۲۲]

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی محاسبه شده برای پلی استایرن در محیط هوا [۲۲]

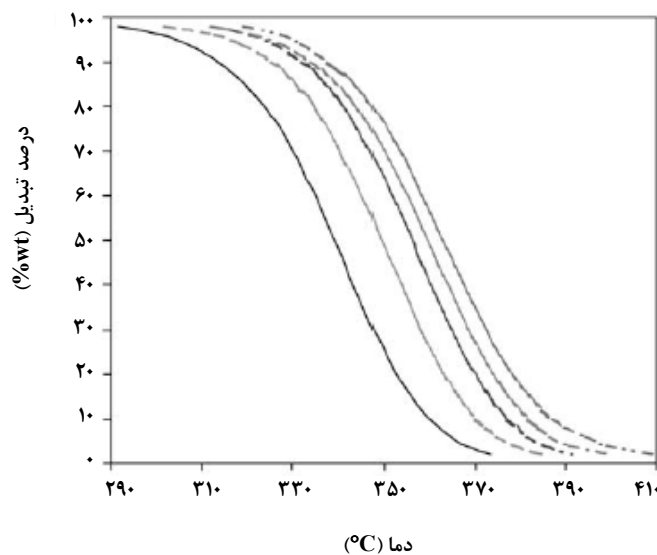
شماره واکنش	$\log A (A : s^{-1})$	$E (kJ/mo)$	درجه واکنش
۱	$5/89 \pm 0/06$	$102/0 \pm 1$	$0/7 \pm 0/02$
۲	$5/90 \pm 0/06$	$131/8 \pm 2$	$0/24 \pm 0/01$
۳	$-2/76 \pm 0/04$	$23/6 \pm 0/4$	$2/70 \pm 0/05$
۴	$4/98 \pm 0/05$	$122/1 \pm 2$	$0/73 \pm 0/02$

۲-۳ تخریب حرارتی پلی متیل متا کریلات

مطالعه‌ای روی سنتیک تخریب پلی‌متیل‌متاکریلات تجاری توسط هولند و های^۱، در محیط نیتروژن انجام گرفته است [۲۳]. در این مطالعه روش‌های متفاوت ارزیابی پارامترهای سینتیکی در تخریب پلیمر بررسی شده و نتایج حاصل از انجام آزمایش‌های همدمای دینامیک گرم‌اوزن‌سنجی، با یکدیگر مقایسه شده‌اند. آزمایش‌های همدمای در محدوده دمایی $370-410^{\circ}C$ انجام گرفته‌اند. آزمایش‌های غیر همدمای یا دینامیک نیز در نرخ‌های حرارتی متفاوتی انجام شده‌اند

(شکل (۴) ملاحظه گردد). در این مطالعه، تخریب پلی‌متیل‌متاکریلات تحت سرعت واکنش از مرتبه اول همدمای صورت گرفته و انرژی فعال سازی با استفاده از روش ازاولا برای تبدیل‌های در محدوده $0/05$ تا $0/95$ محاسبه شده است. از طریق محاسبه شیب قسمت خطی نمودار، ثابت‌های سرعت، قابل محاسبه هستند [۲۳]. مقادیر محاسبه شده به قرار زیر می‌باشند:

$$E=210 \pm 10 kJmol^{-1}, A=4/15 \pm 0/42 \times 10^{14} s^{-1}$$



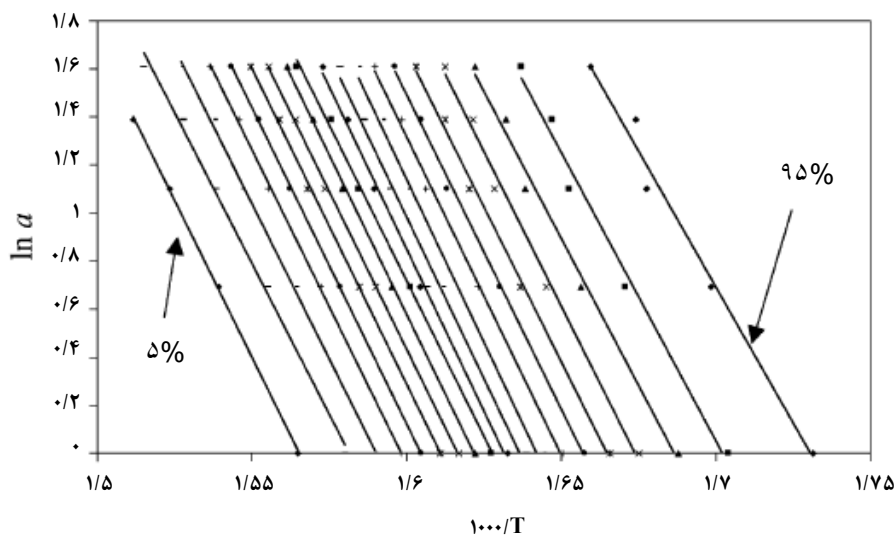
شکل ۴- آنالیز دینامیکی تخریب حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات در نرخ‌های حرارتی مختلف در محیط نیتروژن که به ترتیب از چپ به راست $5.2, 3.4$ و $7^{\circ}C/min$ می‌باشند [۲۳].

1. Holland and Hay

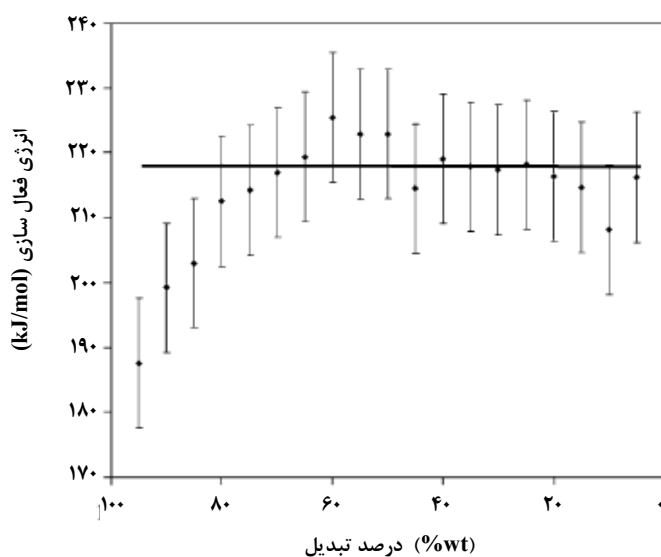
مربوطه برای پلی‌متیل‌متاکریلات در شکل ۷ در نرخ‌های حرارتی مختلف رسم شده است.

در شکل (۷) منظور از "تابع" طرف چپ رابطه ۱۵ می‌باشد. از طریق محاسبه شیب این خطوط در نرخ‌های حرارتی متفاوت، انرژی فعال‌سازی قابل محاسبه است. نحوه تغییرات انرژی فعال‌سازی با نرخ حرارتی در شکل (۸) نشان داده است.

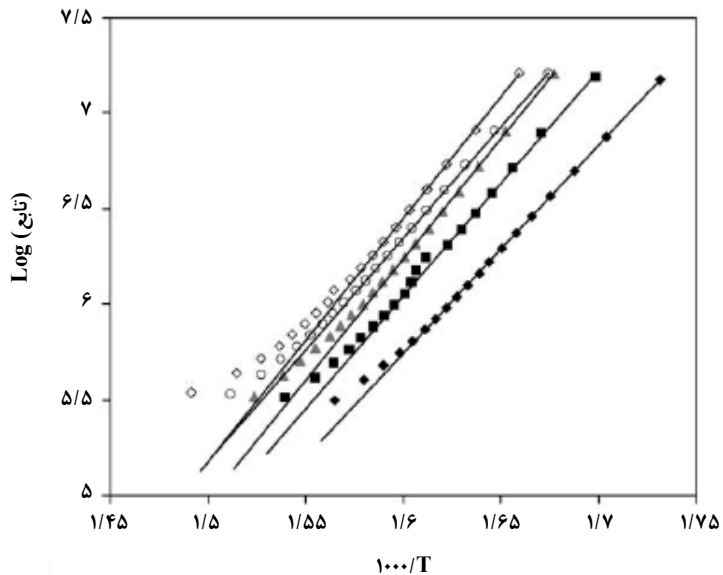
خطوط بدست آمده از این روش با یکدیگر موازی هستند (شکل (۵)). اما انرژی فعال‌سازی با افزایش درصد تبدیل تغییر می‌کند. این موضوع در شکل (۶) نشان داده شده است. با توجه به شکل، مقدار متوسط انرژی فعال‌سازی برای پلی‌متیل‌متاکریلات $E = 210 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ محاسبه شده است که با مقدار متناظرش در آزمایش همدماسازگاری مناسبی دارد. با فرض سینتیک مرتبه اول $f(\alpha) = (1-\alpha)$ ، منحنی



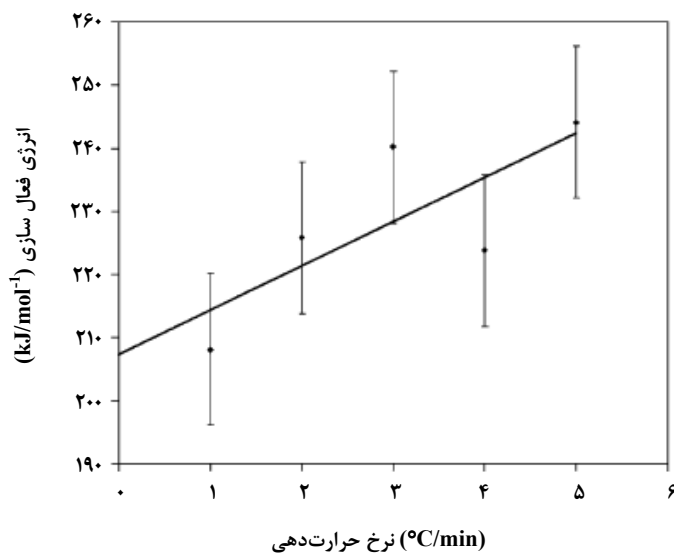
شکل ۵- تعیین انرژی فعال‌سازی تخریب حرارتی دینامیکی پلی‌متیل‌متاکریلات به روش ازوا که در آن، a نرخ حرارتی است [۲۳]



شکل ۶- تغییرات انرژی فعال‌سازی تخریب حرارتی دینامیک پلی‌متیل‌متاکریلات در محیط نیتروژن در مقابل درصد تبدیل (وزن باقیمانده) [۲۳].



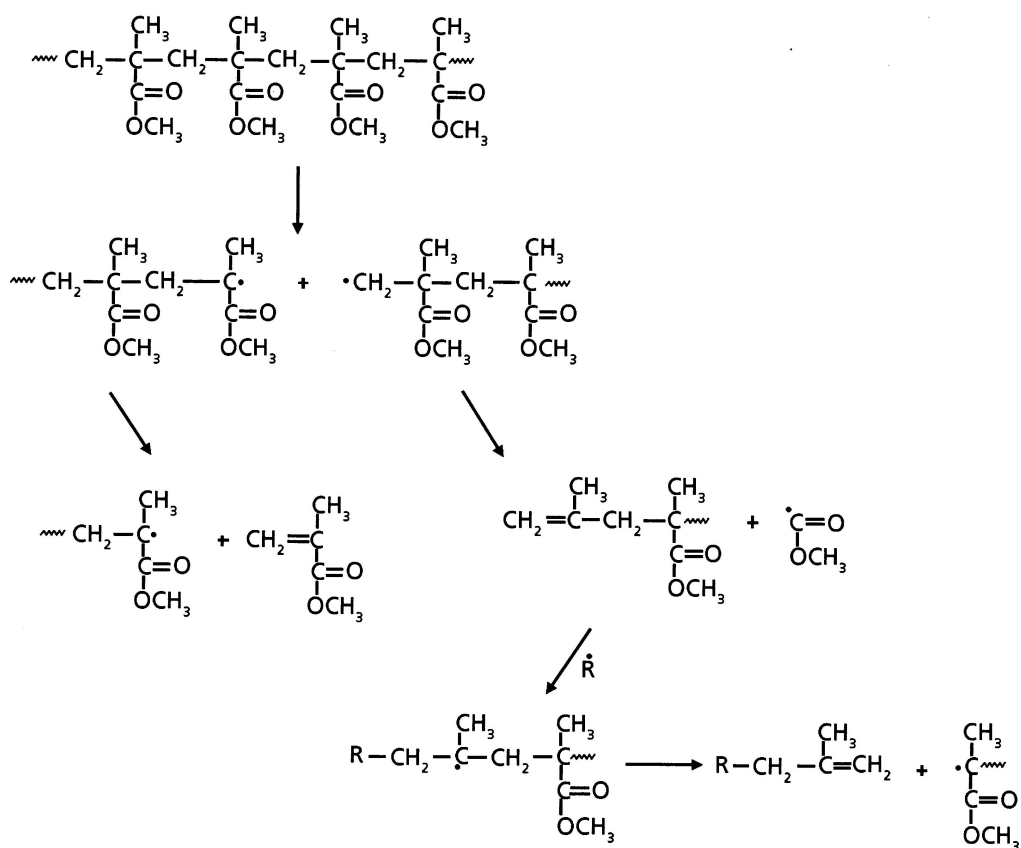
شکل ۷- تعیین انرژی فعال سازی تخریب حرارتی پلی متیل متاکریلات توسط روش کوتس-ردفرن در محیط نیتروژن و در نرخ های حرارت دهی مختلف که به ترتیب از راست به چپ ۵، ۲، ۳، ۴ و ۷ °C/min می باشد [۲۳].



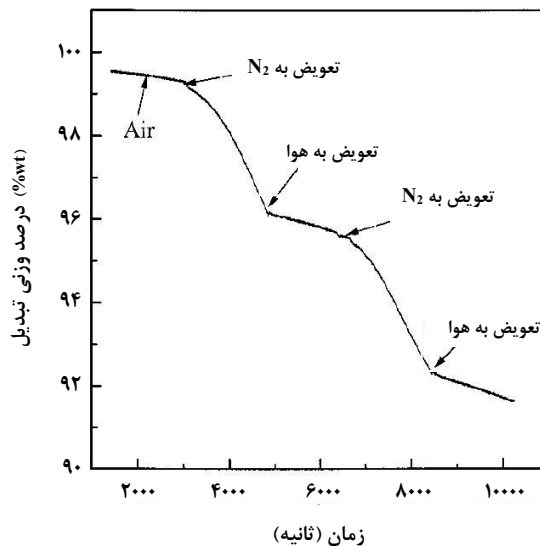
شکل ۸- تغییرات انرژی فعال سازی تخریب حرارتی پلی متیل متاکریلات با نرخ حرارت دهی در روش کوتس-ردفرن [۲۳].

مطالعه ای در مورد تأثیر پایدارکنندگی اکسیژن بر تخریب حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات انجام گرفته است که در آن نمودارهای گرماوزن‌سنجی برای تخریب پلی‌متیل‌متاکریلات، در محیط نیتروژن و هوا در نرخ‌های حرارت‌دهی متفاوت بدست آمده است [۲۴]. تأثیر تعویض محیط‌های هوا و نیتروژن بر تخریب حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات در شکل (۱۰) نشان داده شده است بدین ترتیب که تخریب در محیط هوا آغاز می‌شود. مشخصه این فرآیند، سرعت پایین است. با تعویض محیط به نیتروژن، سرعت تخریب به وضوح افزایش می‌یابد. این تعویض مجدد محیط به هوا، سرعت واکنش فوراً کاهش می‌یابد. این تعویض محیط‌های واکنش در فواصل منظم تا کاهش جرم ۹٪ تکرار می‌شود.

اگرچه پراکندگی‌هایی در شکل (۸) ملاحظه می‌شود اما با برون‌یابی نمودار به سمت $\beta = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ انرژی فعال‌سازی مشابه با مقدار همدمای آن بدست می‌آید ($E = 210 \pm 20 \text{ kJmol}^{-1}$). مکانیسم تخریب حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات بدین صورت است که پلیمر در 220°C به آرامی شروع به تخریب می‌کند و حدود ۴۷-۴۰٪ آن در محدوده دمایی 220°C - 270°C تخریب می‌شود که اگر حرارت‌دهی تا 305°C ادامه یابد تخریب کامل می‌گردد. تخریب، با گسست پیوندهای ضعیف و گسست تصادفی زنجیر، آغاز می‌شود. پیوندهای ضعیف هم در حین پلیمریزاسیون با پیوند سربه‌سر مونومر اضافی یا با واکنش تسهیم نامتناسب در طی مرحله اختتام، که انتهای زنجیر وینیلیدنی تولید می‌کند، ایجاد می‌شوند. کلیه مراحل تخریب در شکل (۹) نشان داده شده است [۱۲].



شکل ۹- مسیرهای تخریب برای پلی‌متیل‌متاکریلات [۱۲].

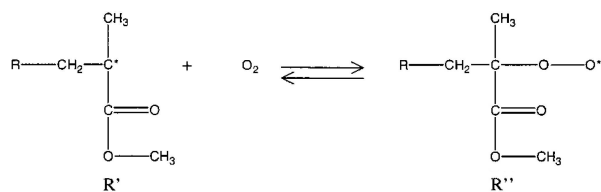


شکل ۱۰- نمودار گرما وزن سنجی مربوط به تأثیر تغییر محیط بین هوا و نیتروژن بر تخریب حرارتی پلی متیل متاکریلات در 200°C [۲۴]

در ادامه، نحوه تأثیر پایدارکنندگی اکسیژن در تخریب حرارتی پلی-متیل متاکریلات مورد بررسی قرار می‌گیرد. به این صورت که در نتیجه واکنش شروع، در گروه پایانی وینیلیدنی رادیکال آلکیلی R' تشکیل می‌شود. R' در محیط حاوی اکسیژن، با اکسیژن واکنش می‌دهد تا یک پلیمر رادیکالی جدید، R'' تولید کند.

اولیه R' می‌شود. در این صورت، تخریب، از طریق حفاظت مراکز واکنش (R') که از آغاز در گروه‌های پایانی وینیلیدنی یا پیوندهای سربه‌سر تولید می‌شوند، به تاخیر می‌افتد. از این رو، مراکز واکنش به صورت رادیکال‌های پراکسیدی R'' ، انباشته می‌شوند. در حوالی 270°C ، R'' به سرعت تجزیه می‌شود و مراکز بسیار فعال واکنش، R' ، را آزاد می‌کند. آزاد شدن تعداد زیادی از رادیکال‌های R' در یک مدت کوتاه، موجب تسریع در تخریب اولیه پلی متیل متاکریلات در محیط حاوی اکسیژن می‌شود.

اولیه R' می‌شود. در این صورت، تخریب، از طریق حفاظت مراکز واکنش (R') که از آغاز در گروه‌های پایانی وینیلیدنی یا پیوندهای سربه‌سر تولید می‌شوند، به تاخیر می‌افتد. از این رو، مراکز واکنش به صورت رادیکال‌های پراکسیدی R'' ، انباشته می‌شوند. در حوالی 270°C ، R'' به سرعت تجزیه می‌شود و مراکز بسیار فعال واکنش، R' ، را آزاد می‌کند. آزاد شدن تعداد زیادی از رادیکال‌های R' در یک مدت کوتاه، موجب تسریع در تخریب اولیه پلی متیل متاکریلات در محیط حاوی اکسیژن می‌شود.



(۱۶)

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله مطالعه‌ای در مورد روش‌های مختلف سینتیک تخریب حرارتی دو نوع پلیمر ترموپلاستیک، پلی استایرن و پلی متیل-متاکریلات، انجام گرفت. همانطور که در مورد واکنش تخریب حرارتی پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات ملاحظه شد، محاسبات سینتیک مرحله به مرحله با شروع از روش فلین-وال-زاوا انجام شد که در هر دو پلیمر، فرایند پیرولیز، فرایندی پیچیده تشخیص داده شد و تغییرات انرژی فعال سازی با درصد تبدیل برای هر دو پلیمر محاسبه گردید. ملاحظه شد که PS در حضور هوا در دو مرحله تخریب می‌شود

رادیکال‌های پروکسی R'' در مقایسه با R' در حدود 100 kJ/mol از نظر حرارتی پایدارترند و بنابراین از باز شدن زنجیر پلیمر ممانعت می‌کنند. اگر باز شدن متوقف شود، تخریب از مسیر گسست تصادفی اتفاق می‌افتد که فقط مقدار کمی اجزای با وزن مولکولی پایین را که قادر به تبخیر شدن هستند، تولید می‌کند. به علت اینکه واکنش (۱۶) گرمازا است، افزایش دما برای واکنش برگشت، مطلوب است. بنابراین حرارت دادن بیشتر، نهایتاً منجر به تجزیه R'' به اکسیژن و رادیکال

- 52: 183-196 (1996).
- [8] Ozawa T. "A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data", Bull Chem Soc Jpn, 38: 1881-1889 (1965).
- [9] Sun J. T., Huang Y. D., Gong G. F., Cao H. L. "Thermal Degradation of Poly(methylphenylsiloxane) Containing Methacryloyl Groups", Polym Degrad Stab, 91:339-346 (2006).
- [10] Kissinger H. E. "Reaction Kinetics Differential", Anal Chem, 1957; 29: 1702-1706.
- [11] Coats A. W., Redfern J. P. "Kinetics Parameters from Thermogravimetric Data", Nature, 201: 68-69 (1964).
- [12] Pielichowski K., James N. "Thermal Degradation of Polymeric Materials", Rapra Technology Limited, 37: 97-110 (2005).
- [13] Marongiu A., Faravelli T., Ranzi E. "Detailed Kinetic Modeling of the Thermal Degradation of Vinyl Polymers." J Appl Polym Sci, 78: 343-362 (2007).
- [14] House J. E. "Principles of Chemical Kinetics", Wm. C Brown, ch.8., pp. 221, (1997).
- [15] Vyazovkin S., Wight C. A. "Kinetics in Solids", Annu Rev Phys Chem, 48: 125-149, (1997).
- [16] Ma S., Hill J. O., Heng S. "A Kinetics Analysis of The Pyrolysis of Some Australian Coals by Non-isothermal Thermogravimetry", J Therm Anal, 37: 1161-1177 (1991).
- [17] Fraga F., Nunez E. R. "Activation Energy for The Epoxy System BADGE n Z0/m _ XDA Obtained Using Data from Thermogravimetric Analysis", J Appl Polym Sci, 80: 776-782, (2001).
- [18] Kelen T. "Polymer Degradation", New York: Van Nostrand Rienhold Company Inc., pp. 107, (1983).
- [19] Vazovkin S. "A Unified Approach to Kinetic Processing of Nonisothermal Data", Int J Chem Kinet, 28: 95-101 (1996).
- [20] Azimi H. R., Rezaei M., Abbasi F., Charchi A., Bahluli Y. "Non-isothermal Degradation Kinetics of MMA-St Copolymer and EPS Lost Foams", Thermochim Acta, 474: 72-77, (2008).
- [21] Wang H., Yang J., Long S., Wang X., Yang Z., Li G. "Studies on Thermal Degradation of Poly (phenylene sulfide sulfone)", Polym Degrad Stab, 83: 229-235, (2004).
- [22] Bourbigot S., Gilman J. W., Wilkie C. A. "Kinetic Analysis of the Thermal Degradation of Polystyrene-montmorillonite Nanocomposite", Polym Degrad Stab, 84: 483-492, (2004).
- [23] Holland B. J., Hay J. N. "The Value and Limitation of Non-isothermal Kinetics in the Study of Polymer Degradation", Thermochim Acta, 388: 253-73 (2002).
- [24] Peterson J. D., Vyazovkin S., Wight C. A. "Kinetic Study of Stabilizing Effect of Oxygen on Thermal Degradation of Poly(methylmethacrylate)", J Phys Chem B, 103:8087-8092 (1999).

به طوری که در نهایت هیچ خاکستری از خود برجای نمی‌گذارد. برای این دو مرحله مدل سینتیکی مناسب پیشنهاد شد و در نهایت پارامترهای سینتیکی محاسبه گردید و منحنی گرمایزن‌سنجی مربوط به مدل پیشنهادی شبیه‌سازی شد. مشخص گردید که داده‌های آزمایش، تطابق مناسبی را با منحنی شبیه‌سازی شده نشان می‌دهند. مشابه این محاسبات، در مورد پلی‌متیل‌متاکریلات نیز انجام شد و پارامترهای سینتیکی با استفاده از روش کوتس - ردفرن در نرخ‌های حرارت دهی مختلف و در محیط نیتروژن محاسبه شدند و در نهایت، نمودار انرژی فعال‌سازی در مقابل نرخ حرارت دهی، برای آن، رسم شد. با برون‌یابی نمودار به سمت $\beta = 0^\circ\text{C}/\text{min}$ مقدار انرژی فعال‌سازی، مساوی $E = 210 \pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$ محاسبه شد که این مقدار، قابل مقایسه با مقدار مشابه در آزمایش هم‌دما می‌باشد. مشخص شده که مکانیسم تخریب حرارتی پلی‌استایرن، گسست زنجیر همراه با واکنش گسست بتا است. اثر پایدارکنندگی اکسیژن در تخریب حرارتی پلی‌متیل‌متاکریلات نیز مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شد که این تخریب از طریق حفاظت مراکز فعال واکنش به تاخیر می‌افتد.

مراجع

- [1] Holland B. J., Hay J. N. "The Value and Limitations of Non-isothermal Kinetics in the Study of Polymer Degradation", Thermochim Acta, 388: 253-273, (2002).
- [2] Ceamanos J., Mastral J. F., Millera A., Aldea M. E. "Kinetics of Pyrolysis of High Density Polyethylene Comparison of Isothermal and Dynamic Experiments", J Anal Appl Pyrolysis, 65: 93-110, (2002).
- [3] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J. L. "Thermal Degradation of Poly(methyl methacrylate) (PMMA): Modelling of DTG and TG Curves", Polym Degrad Stab, 79: 271-281, (2003).
- [4] Gao Z., Kaneko T., Amasaki I., Nakada M. A. "Kinetics Study of Thermal Degradation of Polypropylene", Polym Degrad Stab, 80:269-274, (2003).
- [5] Radhakrishnan N. M. N., George V., Thomas G. V., Gopinathan N. M. R. "Thermogravimetric Analysis of PVC/ELNR Blends", Polym Degrad Stab, 92:189-196, (2007).
- [6] Lua A. C., Su J. "Isothermal and Non-isothermal Pyrolysis Kinetics of Kapton Polyimide", Polym Degrad Stab, 91:144-153, (2006).
- [7] Lehrle R. S., Atkinson D. J., Bate D. M., Gardner P. A., Grimbley M. R., Groves S. A., Place E. J., Williams R. J. "Diagnosing Mechanism of Oligomer Formation in the Thermal Degradation of Polymers", Polym Degrad Stab,