

聚三氟氯乙烯的热裂解动力学和机理的研究*

陈镜泓** 葛文正

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

本文报道在 4.1 型示差精密热天平上装配了微分单元,组成热重-微商热重(TG-DTG)联用装置用于研究聚三氟氯乙烯在空气中的热裂解动力学过程,并运用几种不同的动力学处理方法所求得的结果来评价各种动力学理论的优缺点和说明聚三氟氯乙烯反应程度在 5—95% 的整个过程中活化能的变化情况。同时根据裂解程度与能量、裂解速率的关系以及裂解产物结构的鉴定,提出了聚合物无规热裂解机理,解释了迄今文献上所报道的裂解产物的结构。结果还证明了 Errede 提出的键离解能经验公式不适用于聚三氟氯乙烯的裂解机理。

文献曾报道聚三氟氯乙烯在真空中和氧气下的等温热裂解过程,然而所发表的动力学数据均不一致,机理也不甚清楚^[1-4]。

本文采用动态热重-微商热重法(TG-DTG)研究了聚三氟氯乙烯在空气中的热裂解过程,并运用几种不同的动力学处理方法^[5],直接从热重曲线求取动力学参数,考察不同方法所得之结果。反应程度在 5—95% 的整个过程中,其裂解反应的活化能在 188.28—200.83 千焦/克分子间,这说明 Wall^[1] 和 Madorsky^[3] 等所得结果不同的原因可能是他们采用不同方法之缘故。我们利用 TG-DTG 曲线转化为反应程度对反应速率的关系图以及在不同反应程度下的 $\log \beta$ 对 $1/T$ 的动力学关系图来说明聚三氟氯乙烯的热裂解-无规断裂机理,得到的结果与文献[3]一致。我们结合裂解产物结构分析,说明有关聚三氟氯乙烯热裂解产物结构的形成过程,并证明了 Errede 曾经提出的键离解能经验公式不适用于三氟氯乙烯的热裂解机理。

实 验 部 分

聚三氟氯乙烯为悬浮聚合所得的粉末状聚合物;TG-DTG 法的实验是在北京光学仪器厂生产的 4.1 型示差精密热天平上装配微分单元组成热重-微商热重联用装置上进行的。

DTL-161 型微分单元与 4.1 型示差精密热天平的装配方框图如图 1。

这样便可把聚三氟氯乙烯热裂解过程所得的热失重积分曲线同时转变成微商曲线如

* 1983 年 6 月 4 日收到; **现在在中国科学院广州化学研究所。

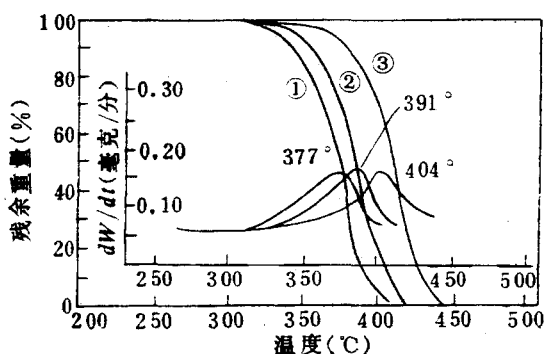
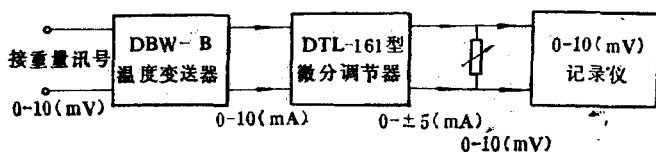


图2 聚三氟氯乙烯的 TG-DTG 曲线

①、②、③的升温速率为: 1、2、5℃/分; 在空气中。

图2所示。

TG-DTG 实验条件: 样品重量约 15 毫克的粉末状聚合物。升温速率 1、2、5℃/分; 走纸速率 60 毫米/小时; 试验气氛为空气; 重量基线最大允许漂移 ± 0.125 毫克; 温度读数分辨率为 2.5℃/格。

结果与讨论

根据化学反应动力学方程:

$$-dw/dt = Kf(w) \quad (1)$$

考虑动态条件: $\beta = dT/dt$, 并利用 Arrhenius 公式, 通过积分和近似处理, 便可得 Ozawa 方程^[6]:

$$\log \beta = \log \frac{A\Delta E}{RF(w)} - 2.315 - 0.457 \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

这里 w 是反应中残留未分解的活性物质重量, $F(w)$ 表示 $-\int dw/f(w)$ 的积分函数, β 为升温速率(℃/分)。其它参数为动力学一般意义的参数。

从(2)可看到, 若对一组热失重积分曲线取同一失重量程度, 则方程(2)的 $F(w)$ 的函数变为常数, 于是可用 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 其斜率为: $-0.457 \Delta E/R$, 从而可求得活化能 ΔE 。我们对 1、2、5℃/分的聚三氟氯乙烯热裂解积分曲线取同一反应程度(25%), 得到对应的三个温度 T_1 、 T_2 、 T_3 。通过 $\log \beta$ 对 $1/T$ 作图, 如图 3 和 4 所示。

图 4 表示反应程度 5—95% 的裂解过程中, 每隔 5% 的失重量所得的 $\log \beta$ 对 $1/T$

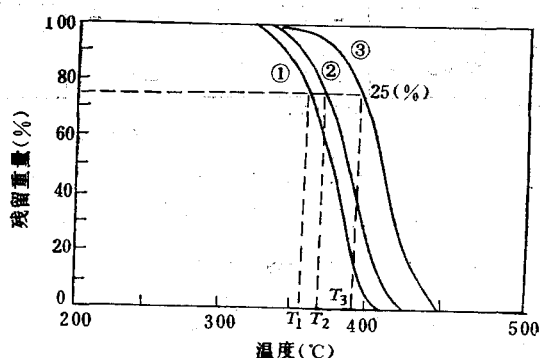


图3 聚三氟氯乙烯在三个不同升温速率下的 TG 曲线
反应程度 25% 对应的温度: 1、2、3 分别为升温速率 1、2、5°C/分。

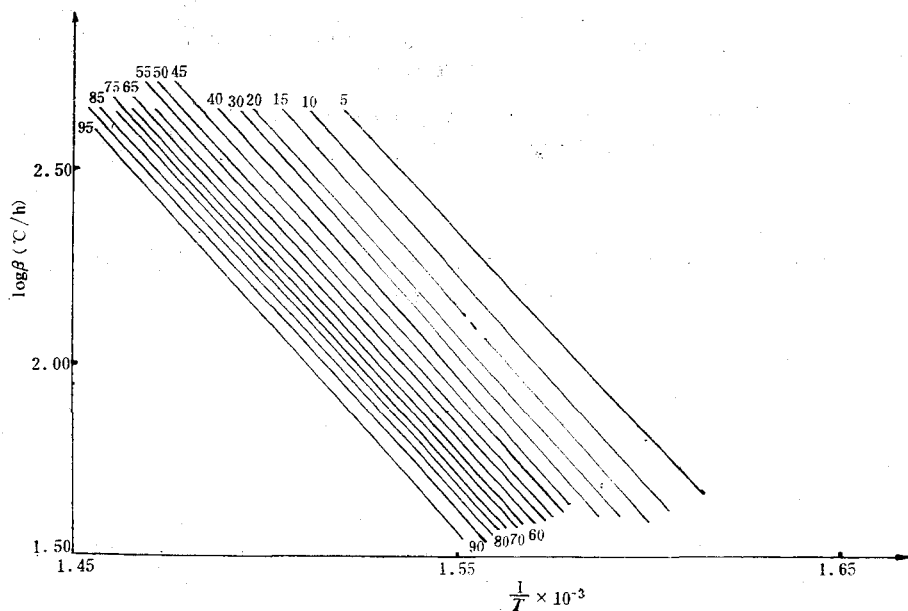


图4 反应程度与活化能 (ΔE) 的关系图

的图象,直线的斜率基本不变,说明整个过程活化能波动不大,最小二乘方法和计算机的计算结果(表1)看来,结果完全一致。活化能在 198.28—201.83 千焦/克分子间。

此法的优点在于方程的推导过程中并未对动力学方程中的 $f(w)$ 函数作任何假定,避免了人为地设定反应级数 (n),而且实验是通过不同的升温速率所得到的 TG 曲线,这显然比采用单一曲线求得的结果误差要小。但是为比较不同动力学处理所得的结果,我们采用下列三种应用较为广泛的方法来进行计算。

从方程(1)出发,取 $f(w) = w^n$, 并对 T 取二次导数,同时令 $d^2w/dT^2 = 0$, 经整理后可得 Kissinger 方程^[7]:

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\beta}{T_{\max}^2} \right) \right]}{d(1/T_{\max})} = -\frac{\Delta E}{R} \quad (3)$$

表 1 积分法 (Ozawa 法) 三种不同理数据所得结果比较

反应程度(%)	作图法 ΔE (千焦/克分子)	最小二乘方法 ΔE (千焦/克分子)	计算机计算结果 ΔE (千焦/克分子)
5.0	192.17	171.04	—
10.0	191.92	191.59	192.21
15.0	197.40	213.04	201.42
20.0	200.12	191.17	203.01
25.0	198.87	198.28	201.25
30.0	201.92	194.26	203.80
35.0	200.83	199.12	201.83
40.0	198.28	200.71	197.95
45.0	197.40	182.51	197.32
50.0	197.40	196.23	196.27
55.0	197.40	193.80	197.15
60.0	196.48	195.43	198.32
65.0	196.48	179.62	197.57
70.0	196.48	188.45	198.56
75.0	195.56	182.84	196.73
80.0	193.76	196.19	194.64
85.0	196.48	191.25	194.05
90.0	200.12	200.79	195.89
95.0	197.90	199.62	—

用方程式(3)和图 2 数据,便可求得 ΔE 为 200.41 千焦/克分子。以方程 (1) 为基础,假定 $f(w) = w^n$, 可得 Freeman-Carroll 方程^[8]:

$$\log \frac{-dw}{dt} = \log A - \frac{\Delta E}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + n \log w \quad (4)$$

$$\frac{\Delta \log \left(\frac{-dw}{dt} \right)}{\Delta \log w} = \frac{-\Delta E}{2.303R} \cdot \frac{\Delta \frac{1}{T}}{\Delta \log w} + n \quad (5)$$

由上述方程求得活化能为 243.51 千焦/克分子; $n = 0.26$; 频率因子 $A = 1.1 \times 10^{2.1}$ 秒⁻¹。

若令 $w = (1 - \alpha)$, α 为失重百分比(%), 方程(1)经积分和近似处理后,得 Coats-Redfern 方程^[9], 当 $n = 1$ 时,方程式为:

$$\log \left[\frac{-\ln(1 - \alpha)}{T^2} \right] = \log \left\{ \frac{AR}{\beta \Delta E} \left[1 - \frac{2RT}{\Delta E} \right] \right\} - \frac{\Delta E}{2.303R} \quad (6)$$

由(6)方程求得 $\Delta E = 237.65$ 千焦/克分子。当升温速率为 1°C/分的 TG 曲线中, Coats-Redfern 与 Freema-Carroll 方程的结果相一致。采用三个升温速率的 TG 和 DTG 曲线, 从 Ozawa 和 Kissinger 方程所得结果基本一致, 但前二者都高约 40 千焦/克分子。

从表 2 可看到, 聚三氟氯乙烯在空气中热裂解的 ΔE 似乎更接近文献上的真空裂解数据, 这可能因为全卤代型聚合物 (F 和 Cl) 对氧不敏感之故。

表 2 不同方法求得的聚三氟氯乙烯裂解的动力学参数(活化能 ΔE 和频率因子 A)

方 法	实验条件	活化能 ΔE (千焦/克分子)	频率因子 A (秒 ⁻¹)	文 献
Madorsky	真 空	238.49	10^{19}	[3]
Wall	真 空	209.20	10^{12}	[1]
Wright	真 空	209.20	10^{19}	[4]
Wright	真 空	205.02	10^{19}	[4]
Wright	真 空	255.22	10^{21}	[4]
Wright	氧 气	276.14	10^{21}	[4]
Wright	氧 气	276.14	10^{21}	[4]
Wright	氧 气	259.41	10^{19}	[4]
Ozawa	空 气	188.28—200.83	—	本文结果
Kissinger	空 气	200.83	—	本文结果
Freeman-carroll	空 气	242.67	10^{21}	本文结果
Coats-Redfern	空 气	238.49	—	本文结果

从图 4 可看到在动态升温速率下反应程度为 5—30% 时,热裂解速率较慢,随着裂解程度加深,速度逐渐加快,当达到 60—75% 时,裂解速率最快,这一结果与 TG-DTG 曲线中(空气和氮气)求得的裂解速率对反应程度的变化关系完全一致,见图 5 曲线 1 和 2。

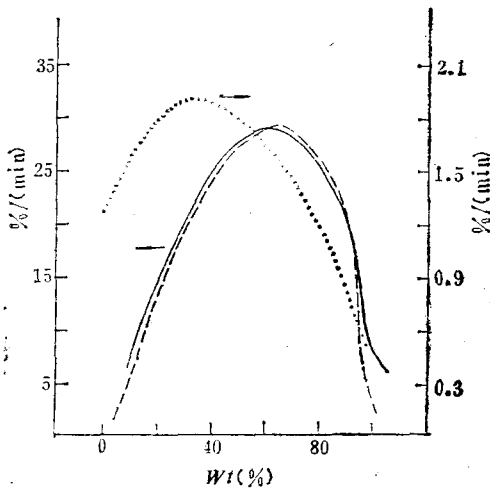
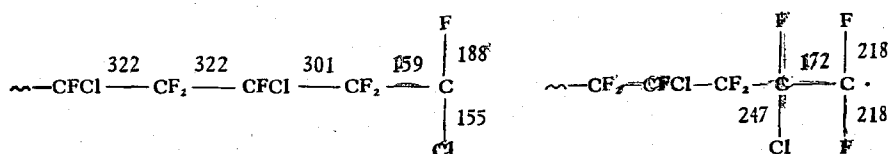


图 5 反应程度与反应速率的关系图

——空气, 40ml/min, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; — 1 氮, 40ml/min, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; 氮, 40ml/min, $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; 385 $^\circ\text{C}$ 等温裂解。

且此值在升温速率 ($\beta = 1、2、5、10^\circ\text{C}/\text{min}$) 的范围内变化不大。基于此,如若再考虑到 C—Cl 键能比 C—C 键能低 20.92kcal/mol。聚三氟氯乙烯链 $\text{-(CF}_2\text{—CFCl)}_n\text{-}$ 中,显然 C—Cl 键最弱,热裂解首先发生在这个键上。但在高温热裂解条件下, C—C 键也可能发生断裂,又根据文献[11]从裂解产物中分离鉴定到主要成分为: $\text{Cl-(CFCI-CF}_2\text{)}_n\text{CF=CF}_2$, 当 $n = 0$ 时,便是三氟氯乙烯单体 $\text{CF}_2\text{=CFCI}$ 。故我们认为聚三氟氯乙烯的热裂解机理是无规断裂机理,其过程表示如下:

(1) 链引发:



从这结果看来, 聚三氟氯乙烯热裂解应以 α -断裂机理进行, 即生成卡宾 $\cdot\text{CFCI}$ 和 $\cdot\text{CF}_2$, 然后形成 $\text{CFCI}=\text{CFCI}$, $\text{CFCI}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$, 这显然与实验事实不符合, 可见 Errede 提出的公式不适用于聚三氟氯乙烯的裂解机理的解释。

参 考 文 献

- [1] Wall L. A., *J. Research NBS*, 1961, 65A, 227.
- [2] Wall L. A., "Fluoropolymers" John Willy and Sons Inc., 1971.
- [3] Madorsky S. L., *J. Research NBS*, 1959, 62, 219.
Madorsky S. L. and Straus S., *ibid.*, 1955, 55, 223.
- [4] Cox. J. M., Wright B. A. and Wright W. W., *J. Appl. polymers*, 1964, 8, 2935; 2951.
- [5] 陈镜泓、李传儒, 化学通报, 1980, (1), 7.
- [6] Ozawa T., *J. Thermal. Anal.*, 1970, 2, 301.
- [7] Kissinger H. E., *J. Res. NBS.*, 1956, 57, 217.
- [8] Freeman E. S. and Carroll B., *J. Phys. Chem.*, 1958, 62, 394.
- [9] Coats A. W. and Redfern J. P., *Nature*, 1964, 68, 201.
- [10] Wall L. A., "Analytical Chemistry of Polymers" in Kline G. M., Ed. Interscience, New York, 1962, Chapter 5.
- [11] 田遇霖、林文德、葛文正, 科学通报, 1966, 17, 513.
- [12] 黄维垣、胡昌明、汤济宏, 化学学报, 1980, 38(1), 57.
- [13] Haszeldine R. N. and Steele B. S., *J. Chem. Soc.*, 1957, 2800.
- [14] Errede, L. A. *J. Org. Chem.*, 1962, 27, 3425.
- [15] Errede, L. A. *J. Phys. Chem.*, 1960, 64, 1031; 1961, 65, 2262.

THE KINETICS AND MECHANISM OF PYROLYSIS OF POLYCHLOROTRIFLUOROETHYLENE

CHEN Jinghong and GE Wenzheng

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The pyrolytic process of polychlorotrifluoroethylene (PCTFE) in air was studied by using TG-DTG methos. The kinetic parameters were obtained by using the various kinetic approaches and the results were applied in order to evaluate the various kinetic theories and explain the variation of the activation energy during the pyrolytic process in the extent of 5—95% pyrolytic degree. The random pyrolytic mechanism was proposed according to the relations between the pyrolytic extent and rate of pyrolysis. We seccessfully explained the structures of pyrolytic products of PCTFE which appeared in recent literatures, and we also verified the experienced equation of bond dissociation energy proposed by Errede is inappropriate to PCTFE at least.