

溴化 BR 和溴化 SBR 热分解反应动力学研究

生 瑜 来 芳 章文贡

(福建师范大学高分子研究所 350007)

摘要 用非等温热重法研究了溴化 BR 和溴化 SBR 的热分解反应动力学。用 Reich 法和积分法求得的溴化 BR 的表观活化能分别是 102.1 和 $109.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求得的溴化 SBR 的表观活化能分别是 57.9 和 $52.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

关键词 溴化 BR, 溴化 SBR, 阻燃剂, 反应活化能

高分子阻燃剂因其耐析出、不喷霜、光热稳定性好、毒性低、安全、电性能优良、与树脂的混容性好和使用方便等优点而成为极有开发前途的新型阻燃剂, 在国内外已得到人们的普遍关注。溴化 BR 和溴化 SBR 由于含有 60% 以上的溴而有可能成为新的阻燃剂品种。热分解活化能是衡量材料化学稳定性的重要参数。动态热重分析法研究聚合物裂解反应动力学过程有积分法、微分法、最大速度法、差减微分法、初步速度法、非线性或周期加热速度法和简单图解法等方法^[1]。本文通过 Reich 法^[2]和积分法来确定溴化 BR 和溴化 SBR 的热分解表观活化能。

1 实验

溴化 BR (溴含量为 67.4%) 和溴化 SBR (溴含量为 62.9%) 由本所制备^[3]。热重分析 (TG) 采用 Perkin-Elmer 公司的 DEITA SERIES DSCT 型热分析系统, 气氛为氮气, 参比为三氧化二铝, 用量为 5mg, 升温速度分别为 $1, 3, 5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 TG 谱图

不同升温速度下溴化 BR 和溴化 SBR 的 TG 谱图见图 1 和 2。

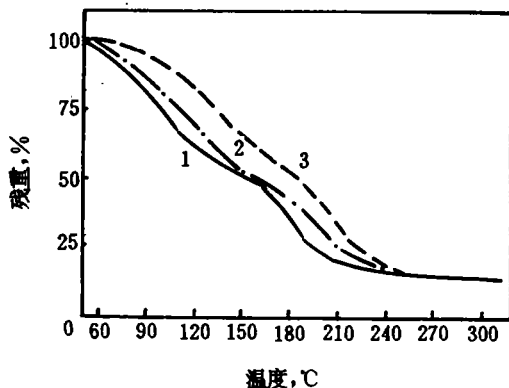


图 1 不同升温速度下溴化 BR 的 TG 谱图

1, 2, 3—升温速度分别为 $1, 3, 5 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$

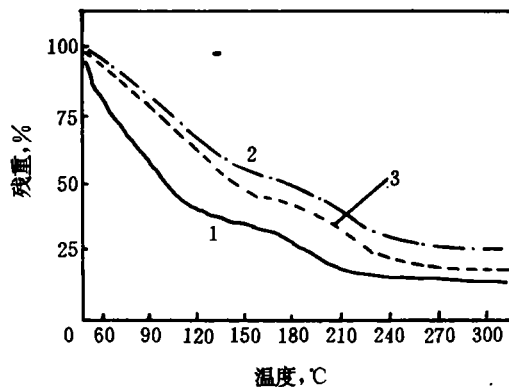


图 2 不同升温速度下溴化 SBR 的 TG 谱图

注同图 1

2.2 Reich 法和积分法计算的活化能

Reich 法计算表观活化能的公式为:

$$E = R \ln(\beta_2/\beta_1 \cdot T_1^2/T_2^2)/(1/T_1 - 1/T_2)$$

式;

(1)

式中 E ——表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

β ——升温速度; $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;

T ——达到相同转化率时的温度, K ;

R ——气体常数。

c ——转化率, %;

A ——频率因子。

积分法亦即 Qzawa (1) 法, 是人们普遍采用的计算活化能的方法, 该法具有计算简单, 重现性好的优点, 其计算公式如下:

$$\lg \beta = \lg [AE/RF(c)] - 2.315 - 0.4567E/RT$$

(2)

式中 $F(c)$ ——聚合物热分解的函数表达

从式(2)中可知, 对于不同升温速度的热重谱图, 当转化率 c 相同时, 以 $\lg \beta$ 对 $1/T$ 作图, 得一直线, 从直线的斜率就可求出 E 。

溴化 BR 和溴化 SBR 的表观活化能分别列于表 1 和 2。溴化 BR 和溴化 SBR 不同转化率时 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 的关系图分别见图 3 和 4。

为减小升温速度 ($5^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 较快带来的线性不好的误差, 在作图时未采用 3 点均

表 1 溴化 BR 不同转化率的活化能

转化率 %	升温速度, $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$						积分法计算 的活化能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Reich 法计算的活 化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	1		3		5			$A^{(1)}$	$B^{(1)}$
	T K	$1/T$ 10^3K^{-1}	T K	$1/T$ 10^3K^{-1}	T K	$1/T$ 10^3K^{-1}			
10	343.25	2.91	351.15	2.85	368.25	2.72	92.0	145.9	64.3
20	359.15	2.78	368.09	2.72	389.96	2.56	83.2	145.4	54.6
30	372.79	2.69	383.09	2.61	405.75	2.46	79.4	124.0	54.4
40	384.97	2.60	397.59	2.52	421.25	2.37	72.8	107.5	51.7
50	400.90	2.49	413.06	2.42	439.95	2.27	79.4	123.4	53.8
60	430.33	2.32	437.87	2.28	460.63	2.17	124.8	221.1	81.7
70	447.34	2.24	459.39	2.18	473.37	2.11	116.5	144.9	95.7
80	458.02	2.18	471.50	2.12	483.43	2.07	145.6	144.2	113.5
90	472.55	2.12	487.50	2.05	498.15	2.01	124.8	123.1	113.7
							102.1 ²⁾	109.0 ²⁾	

注: 1) A、B 分别是升温速度为 1 与 3、1 与 5 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 计算求得的活化能; 2) 活化能平均值。

表 2 溴化 SBR 不同转化率的活化能

转化率 %	升温速度·℃·min ⁻¹						积分法计算 的活化能 kJ·mol ⁻¹	Reich 法计算的活 化能, kJ·mol ⁻¹	
	1		3		5			A ⁽¹⁾	B ⁽¹⁾
	T K	1/T 10 ³ K ⁻¹	T K	1/T 10 ³ K ⁻¹	T K	1/T 10 ³ K ⁻¹			
10	326.42	3.06	339.07	2.95	337.95	2.96	98.2	77.3	128.0
20	331.14	3.02	356.88	2.80	352.38	2.84	51.4	35.9	68.6
30	340.47	2.94	372.78	2.68	369.89	2.70	41.4	29.3	50.0
40	352.18	2.84	385.89	2.59	386.48	2.59	41.6	30.5	47.3
50	365.29	2.74	399.93	2.50	400.00	2.50	43.3	31.8	49.5
60	377.47	2.65	421.47	2.37	414.30	2.41	39.7	26.1	49.3
70	393.41	2.54	458.92	2.18	444.59	2.25	32.4	18.3	39.1
80	445.39	2.25	479.21	2.09	479.58	2.09	97.1	49.5	76.0
90	468.34	2.14	500.61	2.00	498.88	2.00	76.0	57.3	88.1
							57.9 ²⁾	52.9 ²⁾	

注: 同表 1。

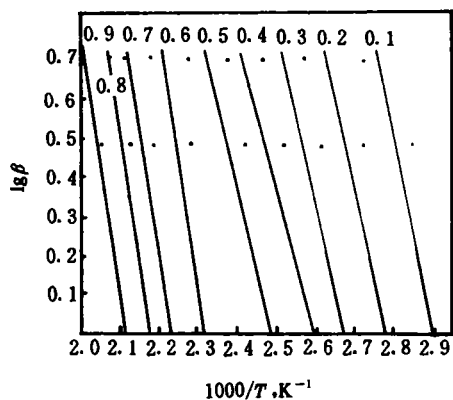


图3 溴化BR不同转化率时 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的关系图
布的原则作直线,而采用文献^[4]中介绍的角平分线法,使直线通过慢速点($1\text{ C}\cdot\text{min}^{-1}$)以减少快速点的影响。比较两种方法计算的溴化BR和溴化SBR的平均表观活化能,结果相当一致。

3 结论

用Reich法和积分法研究溴化BR的热分解过程的表观活化能分别是 102.1 和 $109.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,溴化SBR的热分解过程的表观活化能分别是 57.9 和 $52.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,两种方法计算的表观活化能结果相当一致。

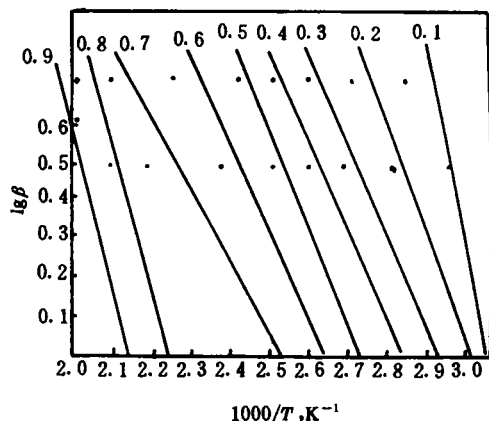


图4 溴化SBR不同转化率时 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 的关系图

参考文献

- 1 陈镜泓等. 热分析的反应动力学. 化学通报, 1980; (1): 7—14
- 2 Reich L and Levi D W. Thermal stability indices for polymeric materials based on energy considerations. Macromol. Chem., 1963; 66: 106
- 3 生瑜等. 溴化BR和溴化SBR的合成及其热稳定性研究. 橡胶工业, 1996; 43(7): 396—400
- 4 谢大荣等. 聚丙烯热重分析计算方法的比较. 高分子材料科学与工程, 1986; (1): 31—38

收稿日期 1995-11-28

转让新设备

我公司因转产,有下列全新设备廉价转让:(一)大平板硫化机 1000t $2500\text{mm}\times 1400\text{mm}$ 4柱筒(已安装调试并运转正常,带油压工作站,锅头有冷却水);(二)氧气胶管编织机;(三)橡塑老化试验箱。

青岛昂记橡塑科技有限公司

地址 青岛市四方区308国道保儿村

邮编 266100

电话 (0532)7898211