AKTIVAČNÁ ENERGIA TERMOOXIDÁCIE POLYETYLÉNOVÉHO GRANULÁTU

Peter RANTUCH

ACTIVATION ENERGY OF THERMOOXIDATION OF POLYETHYLENE GRANULATES

Abstrakt

Článok sa zaoberá termogravimetrickou analýzou polypropylénu s 30 % mastenca. Vzorky boli zahrievané v Setchkinovej peci. Zvolené boli tri rýchlosti ohrevu: 2,9 °C.min⁻¹, 4,8 °C.min⁻¹ and 8,2 °C.min⁻¹. Identifikované boli tri fázy tepelného rozkladu. Na počiatku testovania prebiehala fáza takmer nulového hmotnostného úbytku, sruhá fáza bola charakterizovaná rýchlym rozkladom vzorky a v poslednej fáze dochádzalo k oxidácii uhlíkatého zvyšku. Z výsledkov termogravimetrickej analýzy boli vypočítané aktivačné energie pre rôzne stupne konverzie. Ich hodnoty boli od 141,3 kJ.mol⁻¹ do 292,1 kJ.mol⁻¹ (KAS metóda) respektíve od 145,3 kJ.mol⁻¹ do 289,5 kJ.mol⁻¹ (FWO metóda).

Kľúčové slová: termogravimetria, aktivačná energia, polyetylén, tepelná degradácia

Abstract

This paper deals with thermogravimetric analysis of polypropylene with 30 % talc. The samples were heated in Setchkin furnace. There were three heating rates: 2,9 °C.min⁻¹, 4,8 °C.min⁻¹ and 8,2 °C.min⁻¹. Three stages of thermal decomposition were identified. At the beginning of the test there was stage of almost zero mass loss, the second stage was characterized by fast decompition of sample and during the last stage occured oxidation of carbonaceous residue. From thermogravimetric data were calculated activation energy for various degree of conversion. Their values were from 141,3 kJ.mol⁻¹ to 292,1 kJ.mol⁻¹ (KAS method) respective from 145,3 kJ.mol⁻¹ to 289,5 kJ.mol⁻¹ (FWO method).

Key words: thermogravimetry, activation energy, polyethylene, thermal degradation

Úvod

Pojmom polyetylén bývajú označované homopolyméry etlénu a jeho kopolyméry s obsahom komonoméru do 10%. Ich vlastnosti sú výrazne závislé na molekulovej hmotnosti, priestorovom usporiadaní mérov v reťazci makromolekuly a stupni kryštalinity. Tie zase závisia predovšetkým na spôsobe výroby polyetylénu. Dostatočne vysokýmolekulárny homopolymér etylénu s vlastnosťami plastu sa podarilo po prvý raz pripraviť v roku 1935 polymerizáciou etylénu v plynnej fáze pri tlaku 100 MPa – 200 MPa a pri teplote 150 °C – 400 °C za prítomnosti malého množstva kyslíka slúžiaceho ako iniciátor. Časom bol tento postup modifikovaný, okrem polymerizácie v plynnej fáze sa dnes uplatňuje tiež suspenzná, emulzná a roztoková polymerizácia za vysokého tlaku. Produkty majú relatívnu strednú molekulovú hmotnosť 15000 až 40000, teplotu topenia od 105 °C do 120 °C a značne rozvetvené reťazce makromolekúl. [1]

V inertnej atmosfére sa polyetylén začína rozkladať pri 565 K avšak úbytok hmotnosti nie je pozorovaný do 645 K. Vzplanutie polyetylénu v dôsledku sálavého tepla bolo zaznamenané pri povrchovej teplote 640 K. Produkty rozkladu zahŕňajú širokú škálu alkánov a alkénov. Vetvenie polyetylénu spôsobuje zníženie jeho tepelnej stability. Zmeny molekulovej hmotnosti pri nízkych teplotách bez jeho odparovania sú následkom štiepenia slabých väzieb vnášaním nečistôt do reťazca. Počiatočné reakcie pri vyšších teplotách zahŕňajú štiepenie väzieb na terciárnom uhlíku, alebo väzieb uhlík-uhlík v beta pozícii od neho. Hlavnými produktami rozkladu sú propán, propén, etán etén, butén a hexén. Propén vzniká vnútromolekulovým prešmykom na druhý uhlík štiepením beta väzby na kjonečné =CH₂ skupiny. Schopnosť rozkladu je výrazne zvýšená prítomnosťou kyslíka s výrazným efektom pozotovateľným pri 423 K vo vzduchu. [2]

Na obrázku 1 je znázornená termogravimetrická (TG) krivka rozkladu polyetylénu v inertnej atmosfére (použitý plyn je hélium), ktorú uvádzajú Yu a kol.. Proces tepelného rozkladu je možné rozdeliť do troch stupňov. Prvý začína pri teplote 340,5 °C. Krivka v tejto fáze pomerne rýchlo klesá a vzorka stratila 45,32% svojej hmotnosti. Následne, keď sa teplota zvýšila na 360 °C začala rýchlosť úbytku hmotnosti klesať. Pri teplote 390 °C začal druhý stupeň rozkladu. Tretia fáza nastala pri teplotách nad 460 °C a trvala do teploty 510 °C. [3]



Obr. 1 TG krivka polyetylénu zahrievaného v prúde dusíka [3]

Mierne odlišný tvar TGA kriviek uvádzajú Yang a kol. (obr. 2.). Z ich priebehu je možné považovať rozklad polyetylénu v dusíku za jednostupňový dej. Z grafov je tiež zrejmý nie celkom zanedbateľný rozdiel v správaní sa rôznych druhov polyetylénu počas tepelného zaťaženia. [4]



Obr. 2 TGA a DTG krivky rôznych foriem polyetylénu [4]

Pri popise kinetiky chemických reakcií je jednou zo základných veličín aktivačná energia. Táto je zväčša interpretovaná ako energetická bariéra pôsobiaca proti priebehu reakcie. [5] Vzhľadom na skutočnosť, že sa jedná o jednu zo základných veličín charakterizujúcich chemické reakcie, je jej určovaniu venovaná pomerne veľká pozornosť. Výnimkou nie sú ani reakcie prebiehajúce počas termickej degradácie materiálov. Na jej výpočet sa používa množstvo metód navrnutých rôznymi autormi. Vypočítané hodnoty aktivačnej energie závisia nielen na použitej metóde (a jej vhodnosti) ale aj na podmienkach skúšky (atmosféra v ktorej rozklad prebieha a rýchlosť jej prúdenia, veľkosť vzoriek a pod.) V tabuľke 1 sú uvedené aktivačné energie termického rozkladu rôznych druhov polyetylénu v rozličných atmosférach získané pomocou rôznych metód.

Tab. 1.: Aktivačné energie termickej degradácie rôznych typov polyetylénu

110000000000000000000000000000000000000	energie vernieneg degraddete vozitye
PE	- polyetylén,
HDPE	 vysokohustotný polyetylén,
LDPE	- nízkohustotný polyetylén,
LLDPE	- lineárny nízkothustotný polyetylén,
XLPE	 vulkanizovaný polyetylén;
F-C	- Freeman-Carrol,
H-M	- Horowitz-Metzeger,
C - R	- Coats - Redfern

- Coats Redfern,
- KAS - Kissinger-Akahira-Sunnose,
- FWO- Flynn-Wall-Ozawa

typ	atmosféra	metóda	Ea	zdroj	
PE	argón	-	250	[6]	
PE	dusík	Vyazovkin	150 - 240	[7]	
	vzduch	Vyazovkin	80 - 125		
HDPE	dusík	Dynamická 277,3-277,7		[8]	
		F-C	302 - 562,5		
		F-W	259,9 - 278,2		
		Kissinger	264,4		
		Friedman	258,6		
		H-M	315,1 - 329		
		C-R	215,1 - 232		
		Ozawa	262,8		
LDPE	dusík	integrálna	335,14 - 497,88	[9]	
HDPE	dusík	integrálna	401,92 - 470,71		
HDPE	dusík	Friedman	232 - 256	[10]	
		KAS 207 - 250		7	
		FWO	208 - 252		
LDPE	dusík	Friedman	214 - 226		
		KAS	194 – 227		
		FWO	199 - 231		
HDPE	dusík	C-R	51,53 - 412,49	[4]	
LLDPE	dusík	C-R	133,53 - 343,40		
LDPE	dusík	C-R	17,48 - 301,58		
LLDPE	dusík	Kissinger	250 [11]		
LLDPE	dusík	Friedman	226		
XLPE	dusík	Kissinger	170,4 [12]		
LDPE	dusík	Kissinger	146,8		

Vzorky

Na testovanie bol použitý polyetylénový granulát s označením Nitren EH 71 T30 vo farbe natur vyrábaný spoločnosťou VÚSAPL a.s.. Jedná sa o materiál ktorého základom je polymér (polyetylén) s prídavkom anorganického plniva (30 % mastenca). Testované boli 3 vzorky s hmotnosťami 706 mg, 698 mg a 700 mg. Všetky vzorky boli pred testovaním aklimatizované počas 48 hodín pri teplote $20 \pm 3^{\circ}$ C.

Meracie zariadenie a podmienky skúšky

Schéma testovacieho zariadenia je znázornená na Obr. 3. Na dosiahnutie rovnomerného ohrevu vzorky bola použitá teplovzdušná pec podľa ISO 871:2010 [13]. Uvedená pec bola pre potreby termogravimetrickej analýzy špeciálne upravená.

Podrobnejšie sa tejto úprave vo svojej práci venuje Chrebet et al. [14]. Každá zo vzoriek bola pred začatím merania vložená do kovového tégliku (3). Tento bol do vnútra pece umiestnený pomocou držiaka na vkladanie vzorky (1) takým spôsobom, aby bolo zabezpečené jeho prepojenie s váhami prostredníctvom prepojovacej tyče (4). Hmotnosť vzoriek bola počas ich zahrievania kontinuálne meraná a priebežne zaznamenávaná v časových intervaloch 10 s. Na tento účel slúžili digitálne váhy umiestnené pod telesom pece(5). Hmotnosť vzorky bola každých 10 s zaznamenávaná pomocou počítača (6).



Obr. 3 Schematické znázornenie meracieho zariadenia; 1 – držiak na vkladanie vzorky, 2 – teplovzdušná pec, 3 – kelímok s testovanou vzorkou, 4 – prepojovacia tyč, 5 – váhy, 6 – počítač [15]

Vzorky testovaného polypropylénového granulátu boli termicky namáhané v teplotnom rozsahu od 200 °C do 550 °C. Všetky experimenty boli uskutočnené v prúde kyslíka s rýchlosťou prúdenia 6000 ml.min⁻¹. Použité boli tri rôzne rýchlosti ohrevu 2,9 °C.min⁻¹, 4,8 °C.min⁻¹ a 8,2 °C.min⁻¹.

Chemická kinetika

Za základný vzťah popisujúci kinetiku reakcií je vo všeobecnosti považovaná Arrheniova rovnica:

 $k = Ae^{\frac{\overline{E}_a}{RT}} \quad (1)$

kde k predstavuje rýchlosť chemickej reakcie, A je frekvenčný faktor, E_a je aktivačná energia, R je univerzálna plynová konštanta a T je termodynamická teplota.

Reakcie v pevnej fáze je možné popísať vzťahom:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = A e^{\frac{E_a}{RT}} f(\alpha)$$
(2)

kde α je stupeň konverzie vzorky a je možné ho vypočítať ako:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_a}{m_0 - m_k} \quad (3)$$

pričom m_0 je jej počiatočná hmotnosť, m_a jej aktuálna hmotnosť a m_k je hmotnosť na konci skúšky. Aktivačnú energiu je potom možné určiť výpočtom z údajov získaných termogravimetrickou analýzou. Na účely tejto práce boli použité dve z tzv. izokonverzných metód – metóda KAS (prvé písmená mien autorov Kissinger, Akahira a Sunose) a metóda FWO (autori Flynn, Wall a Ozawa).

Sbirrazuoli a kol. uvádzajú pre metódu KAS vzťah:

$$ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha i}^2}\right) = ln\left(\frac{A_{\alpha}R}{E_{\alpha}}\right) - lng(\alpha) - \frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha i}}$$
(4)

Aktivačná energia je potom určovaná na základe sklonu trendovej čiary závislosti ľavej strany rovnice a prevrátenej hodnoty termodynamickej teploty pri danom stupni konverzie. [16]

Metóda FWO využíva lineárnu závislosť prirodzených logaritmov rýchlostí ohrevu od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty pri rovnakom stupni konverzie. Túto závislosť je možné vyjadriť rovnicou, ktorú popisujú vo svojej práci napriklad Bystritskaya, Karpukhin a Kutsenova [17]:

$$ln\beta_{i} = ln\left(\frac{0.0048A_{\alpha}E_{\alpha}}{g(\alpha)R}\right) - 1.0516\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha i}}$$
(5)

Výsledky a vyhodnotenie

TG a DTG krivky testovaného polyetylénového granulátu pri rôznych rýchlostiach ohrevu sú zobrazené na obrázku 4.

Všetky TG krivky majú podobný priebeh, kde je možné určiť tri oblasti. Spočiatku je hmotnosť vzoriek prakticky konštantná. Je možné predpokladať, že v tejto fáze nedochádza k výraznejšiemu rozkladu testovaného polyetylénu.

Krivka TG následne začína pozvoľna klesať a dochádza k hlavnej fáze termického rozkladu. 5 %-ný hmotnostný úbytok nastáva pri teplotách od 492 °C do 420 °C (tabuľka 2). S rastúcou teplotou sa pokles zrýchľuje. Z DTG kriviek je možné odčítať teplotu maximálnej rýchlosti hmotnostného úbytku medzi 460 °C a 470°C.

Pri teplotách od 460 °C sa opätovne spomaľuje a funkcia úbytku hmotnosti vzorky postupne prechádza do lineárne klesajúceho priebehu.

Táto tretia fáza zrejme nastáva v dôsledku oxidácie uhlíkatého zvyšku polyetylénu. Jeho výrazné množstvo je možné priradiť predovšetkým mastencu, ktorý je do materiálu pridávaný ako plnivo.



Obr. 4 TG a DTG krivky testovaných vzoriek;
a) rýchlosť ohrevu 2,9 °C.min⁻¹;
b) rýchlosť ohrevu 4,8 °C.min⁻¹;
c) rýchlosť ohrevu 8,2 °C.min⁻¹

Tab. 2 Výsledky termogravimetrickej analýzy

Rýchlosť ohrevu (°C.min ⁻¹)	T _{95%} (°C)	T_{max} (°C)	m _z (%)
2,9	392	460	32,7
4,8	410	465	34,2
8,2	420	470	31,9

Na základe rovníc (4) a (5) boli zostrojené grafy znázornené na obrázkoch 5 a 6. Aktivačné energie termooxidácie testovaných vzoriek boli vypočítané pri stupňoch konverzie od 0,1 do 0,9 s krokom rovnajúcim sa 0,1. Ku každému stupňu konverzie boli priradené tri zodpovedajúce body, každý pre jednu rýchlosť ohrevu. Potrebné závislosti boli získané ako ich trendové čiary. Napokon boli z ich smerníc vypočítané aktivačné energie. Na základe korelácie bodov s príslušnými trendovými čiarami boli určené štvorce korelačných koeficientov.

Výsledné hodnoty sú uvedené v tabuľke 3.



Obr. 5 Závislosť popísaná metódou KAS



Použité metódy výpočtu aktivačnej energie majú výrazne podobné základné vzťahy. Z tohto dôvodu boli aj nimi vypočítané hodnoty podobné a v ani jednom prípade sa nelíšia o viac ako 3 %.

Aktivačné energie určené metódou KAS sa pohybujú od 141,3 kJ.mol⁻¹ do 292,1 kJ.mol⁻¹, pričom najnižšia hodnota zodpovedá stupňu konverzie 0,1 a najvyššia stupňu konverzie 0,7. Štvorce korelačných koeficientov sú vo všetkých prípadoch vyššie ako 0,98, s výnimkou hodnoty pre 90 %-ný hmotnostný úbytok vzoriek, kde predstavuje necelých 95 %. Hodnoty aktivačných energií získané výpočtom podľa metóda FWO dosahujú maximum a minimum pri rovnakých stupňoch konverzie ako pri metóde KAS.

Najvyššia vypočítaná aktivačná energia je 289,5 kJ.mol⁻¹ a najnižšia 145,3 kJ.mol⁻¹. Štvorce korelačných koeficientov dossahujú vyššie hodnoty ako v prípade metódy KAS (0,9543 – 0,9999). Priemerná aktivačná energia vypočítaná metódou KAS je 210,7 kJ.mol⁻¹ a metódou FWO 211,9 kJ.mol⁻¹.

Stupeň konverzie	KAS		FWO	
	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$R^{2}(-)$	E_a (kJ.mol ⁻¹)	$R^{2}(-)$
0,1	141,3	0,9999	145,3	0,9999
0,2	161,1	0,9771	164,5	0,9802
0,3	153,6	0,9858	157,5	0,9879
0,4	184,5	0,9840	187,0	0,9858
0,5	230,6	0,9889	230,9	0,9900
0,6	260,3	0,9939	259,2	0,9945
0,7	292,1	0,9911	289,5	0,9918
0,8	248,8	0,9918	248,4	0,9925
0,9	224,0	0,9494	224,7	0,9543

Tab. 3 Aktivačné energie a príslušné štvorce korelačných koeficientov termooxidácie polypropylénového granulátu

Priebeh závislosti aktivačnej energie od stupňa konverzie je znázornený na obrázku 7. Ako už bolo spomínané, obe závislosti majú podobné priebehy. Prvé tri hodnoty sú pomerne vyrovnané. Nasleduje takmer lineárny nárast kriviek až po stupeň konverzie 0,7, v ktorom je dosiahnuté ostré maximum. S ďalším úbytkom hmotnosti vzoriek aktivačná energia klesá až na hodnotu 224 kJ.mol⁻¹ (KAS) a 224,7 kJ.mol⁻¹ (FWO).



Obr. 7 Priebeh závislosti aktivačnej energie od stupňa konverzie

Záver

Vzorky polypropylénového granulátu boli termicky zaťažené v prúde vzduchu pri troch rôznych rýchlostiach ohrevu. Na základe získaných termogravimetrických kriviek je možné priebeh experimentu rozdeliť na tri oblasti:

- oblasť relatívnej stability testovaného materiálu
- oblasť hlavného termického rozkladu
- oblasť oxidácie uhlíkatého zvyšku

Z nameraných výsledkov boli vypočítané aktivačné energie pre termooxidáciu polypropylénového kompozitu. Boli použité dve metódy výpočtu – KAS a FWO. Získané hodnoty aktivačnej energie boli pri metóde KAS v rozmedzí od 141,3 kJ.mol⁻¹ do 292,1 kJ.mol⁻¹ a pri metóde FWO od 145,3 kJ.mol⁻¹ do 289,5 kJ.mol⁻¹.

Závislosti aktivačných energií od stupňa konverzie vzoriek sú v prípade oboch metód výpočtu výrazne podobné, čo je možné vysvetliť výraznou podobnosťou príslušných vzťahov.

Pod'akovanie

- ◆ Táto práca bola podporovaná Agentúrou na podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy č. APVV 0057-12.
- ◆ Tento príspevok vznikol vďaka finančnej podpore agentúry KEGA MŠVVaŠ SR, pre projekt č. 002STU-4/2013:
 - "Vybudovanie výučbového laboratória pre rekonštrukciu požiarov v laboratórnej mierke"

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- Ducháček, V., 2006. Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2, vyd. Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, pp. 278. ISBN: 80-7080-617-6
- [2] Beyler, C.L., Hirschler, M.M., 2002. Thermal decomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1, Chapter 7, pp. 111-131
- [3] Yu, L., Zhao, Ch., Liu, S., Di, M., 2013. Alkane Influence of Combustion Products in Polyethylene and Gasoline. *Procedia Engineering*, 52, pp. 566-570
- [4] Yang, F., Qu, J., Yang, Z., Zhou, A., 2007. Thermal Decomposition Behavior and Kinetics of Composites From Coal and Polyethylene. *Journal of China University of Mining and Technology*, 17(1), pp. 25-29
- [5] Kissinger, E.H., 1956. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57(4), pp. 217-221
- [6] Gersten, J., Fainberg, V., Hetsroni, G., Shindler, Y., 2000. Kinetic study of the thermal decomposition of polypropylene, oil shale, and their mixture. *Fuel*, 79(13), pp. 1679-1686
- [7] Peterson, D.J., Vyazovkin, S., Wight, Ch.A., 2001. Kinetics of the Thermal and Thermo-oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(6), pp. 775-784
- [8] Kim, I.T., Oh, S.Ch., 2005. Kinetics of Thermal Degradation of Waste Polypropylene and High-density Polyethylene. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 11(5), pp. 648-656
- [9] PKaycan, I., Dogan, Ö.M., 2008. Pyrolysis of Low and High Density Poyethylene. Part I: Non-isothermal Pyrolysis Kinetics. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 30(5), pp. 385-391
- [10] Aboulkas, A., Harfi, K.E., Bouadili, A.E., 2010. Thermal Degradation Behaviors of Polyethylene and Polypropylene. Part I: Pyrolysis Kinetics and Mechanisms. *Energy Conversion and Management*, 51(7), pp. 1363-1369
- [11] Zong, R., Wang, Z., Liu, N., Hu, Y., Liao, G., 2005. Thermal Degradation Kinetics of Polyethylene and Silane-Crosslinked Polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*, 98(3), pp. 1172-1179
- [12] Cho, Y., Shin, M., Kim, S., 1998. Thermal Degradation Kinetics of PE by Kissinger Equation. *Materials Chemistry and Physics*, 52(1), pp. 94-97
- [13] ISO 871:2010 Plasty. Stanovenie zápalnosti v teplovzdušnej peci.
- [14] Chrebet, T., Martinka, J., Hrušovský, I., Balog, K., 2012. Influence o Fair-Flow Velocity and Heating Rate at Process of Cellulose Degradation. *Wood and Fire Safety, 7th International Scientific Conference*, pp. 89-94
- [15] Rantuch, P., Zigo, J., Chrebet, T., 2013., Thermal Decomposition of Cellulose Insulation. *Požární Ochrana* 2013, 27th Inernational Conference, pp. 222-224
- [16] Sbirrazzuolo, N., Vincent, L., Mija, A., Guigo, N., 2009. Integral, Differential and Advanced Isoconversional Methods Complex Mechanisms and Isothermal Predicted Conversion–Time Curves. *Chemometrics and Inteligent Laboratory Systems*, 96(2), pp. 219-226
- [17] Bystritskaya, E.V., Karpukhin, O.N., Kutsenova, A.V., 2011. Monte Carlo Simulation of Linear Polymer Thermal Depolymerization under Isothermal and Dynamic Modes. *International Journal of Polymer Science*, 2011(8), pp. 1-6

ADRESA AUTORA:

Ing. Peter RANTUCH, PhD.,

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.