

聚甲基乙撑碳酸酯热降解动力学研究

宋鹏飞, 孙文静, 王荣民, 王永霞, 刘小军, 熊玉兵

(生态环境相关高分子材料教育部重点实验室, 甘肃省高分子材料重点实验室,
西北师范大学 化学化工学院, 甘肃 兰州 730070)

摘要: 利用热重分析法, 在不同升温速率下, 对聚甲基乙撑碳酸酯热分解动力学进行研究. 采用 Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa 和 Coats-Redfern 等方法对其动力学数据进行分析. 结果表明, 聚甲基乙撑碳酸酯具有高的热稳定性, 确定其热反应机理函数为 Mampel power 法则, 活化能 $E \approx 108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. PPC 的热降解反应遵循 R1 一维的相边界反应动力学机理, 热降解反应首先发生在样品表面, 并逐渐向内部推进.

关键词: 聚甲基乙撑碳酸酯; 热降解; 动力学

中图分类号: TQ 326.9

文献标识码: A

文章编号: 1001-988X(2011)06-0048-05

Study on thermal degradation kinetics of poly(propylene carbonate)

SONG Peng-fei, SUN Wen-jing, WANG Rong-min,
WANG Yong-xia, LIU Xiao-jun, XIONG Yu-bing

(Key Laboratory of Eco-Environment-Related Polymer Materials of Ministry of Education,
Key Laboratory of Polymer Materials of Gansu Province,

College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu, China)

Abstract: Thermogravimetric analysis is used to study the thermal decomposition kinetics of poly(propylene carbonate) at different heating rates. The mechanism function is identified with the kinetic parameters obtained from the analysis of TG-DTG curves by the Kissinger method, the Flynn-Wall-Ozawa method and the Coats-Redfern method. The results show that poly(propylene carbonate) exhibits good thermal stability. The most probable kinetic function of the thermal decomposition is Mampel power law. The activation energy is $108 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, and the degradation is following to the R1 one-dimension phase boundary reaction mechanism.

Key words: poly(propylene carbonate); thermal decomposition; kinetics

自从 Inoue 在 1969 年首次发现二氧化碳和环氧丙烷在 $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ 催化体系下交替共聚以来^[1], 该领域的研究引起了人们广泛关注^[2-5]. 利用 CO_2 与环氧化物共聚制备脂肪族聚碳酸酯是实现 CO_2 固定和利用的有效途径之一, 具有保护环境和有效利用资源的现实意义^[6-9].

CO_2 和环氧丙烷通过共聚反应可制备得到聚

甲基乙撑碳酸酯(PPC), PPC 是一种可生物降解的、对环境友好的高分子材料, 可以用作可降解塑料, 是当前应用开发的热点. 然而在实际应用中, 由于 PPC 分子主链中含有比较柔顺的酯键, 其玻璃化转变温度($T_g = 36 \sim 45 \text{ }^\circ\text{C}$)较低, 热稳定性性能较差, 在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始热降解, 作为热塑性塑料使用还比较勉强, 限制了进一步工业化应用^[10,11].

收稿日期: 2011-09-05; 修改稿收到日期: 2011-10-08

基金项目: 甘肃省自然科学基金资助项目(096RJZA013); 甘肃省教育厅研究生导师基金资助项目(0901B-01); 西北师范大学科技创新工程资助项目(NWNU-KJCXGC-03-63; NWNU-KJCXGC-03-74)

作者简介: 宋鹏飞(1978—), 男, 甘肃宁县人, 副教授, 博士, 硕士研究生导师. 主要研究方向为可降解高分子合成与性能.

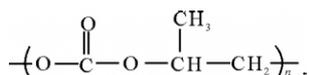
E-mail: songpf@126.com

最近, 利用多配体负载羧酸锌催化剂合成的 PPC 具有较好的热稳定性能, 为了促进 PPC 的有效利用, 研究其热分解动力学具有重要的意义. 而且到目前为止, 有关 PPC 热降解的研究报道较少^[12,13], 因此, 笔者利用热重分析法对 PPC 的热降解过程进行了系统研究, 用 Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa 和 Coats-Redfern 方法对其热分解非等温动力学进行分析, 推断其可能的热分解反应机理函数、动力学参数, 为其加工和使用提供理论依据.

1 实验部分

1.1 实验样品

聚甲基乙撑碳酸酯(PPC), 工业造粒, 河南天冠集团; GPC 测试(THF), 重均分子量 $\bar{M}_w = 78\ 427$, 分子量分布系数 $PDI = 1.75$; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.0(CH), 4.2(CH_2), 1.2(CH_3). PPC 的结构如下:



1.2 表征方法

热重分析, Perkin Elmer 公司 Pyris Diamond 型分析仪, 升温速率: 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气气氛, 从室温到 600 $^\circ\text{C}$.

2 数据处理

用 TG-DTG 技术研究热分解机理, 可分为等温法和非等温法 2 种. 由于非等温法比等温法具有更多优点, 通常情况下选择非等温法研究. 对于形如 $\text{A}(\text{s}) \rightarrow \text{B}(\text{s}) + \text{C}(\text{g})$ 类型的反应, 根据非等温反应动力学理论, 线性升温下非等温条件中物质热分解反应动力学方程一般有微分形式与积分形式 2 种, 分别为

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} f(\alpha) \exp(-E/RT),$$

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp(-E/RT) dT,$$

其中, A 为分解率; $f(\alpha)$ 为微分函数; $G(\alpha)$ 为积分函数; E 为活化能; R 为气体常数; T 为热力学温度; β 为升温速率.

文中采用多加热速率法求取相关参数. 根据 Ozawa 公式, 用 $\lg\beta$ 对 $1/T$ 作图, 求得一定 α 时的 E . 根据 Kissinger 公式, 用 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图, T_p 为不同升温速率条件下最大热分解温度.

由斜率和截距分别求得 E 和 A . 根据 Coats-Redfern 公式, 在固定 β 下, 将常见动力学模型带入 Coats-Redfern 公式, 用 $\ln(G(\alpha)/T^2)$ 对 $1/T$ 作图, 由此计算出 E 和 A , 与用 Ozawa, Kissinger 等方法的计算结果比较, 偏差愈小(R 越接近 1), 所对应方程的线性关系愈好, $G(\alpha)$ 函数愈能说明聚合物热降解真实情况.

3 结果与讨论

图 1 和图 2 分别是 PPC 的 TG 和 DTG 曲线, 从图中可以看出, PPC 的热稳定性能较好, 5% 的热分解温度超过 250 $^\circ\text{C}$, 能够满足热塑性塑料的热加工, 随着升温速率加快, 聚合物的分解温度逐渐升高. 当升温速率为 5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 最大热分解温度分别为 298, 326, 330, 342 $^\circ\text{C}$. 不同升温速率下 PPC 的热分解行为相同, 其热失重呈现两阶段, 主要为第一阶段, 热失重可以达到 95%, 第二阶段热失重不明显. 因此, 推测第一阶段失重主要为 PPC 大分子链的无规断链过程, 第二阶段失重主要为解拉链反应, 即由于末端羟基进攻主链上的碳原子, 发生“回咬”形成小分子的环

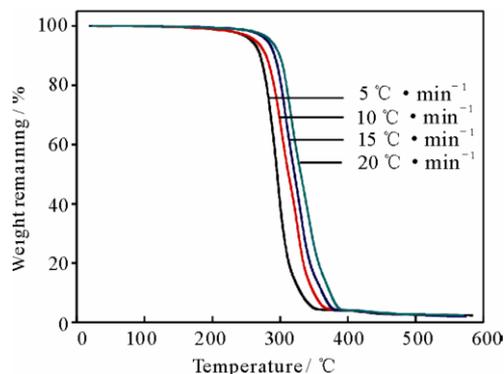


图 1 不同升温速率下 PPC 的 TG 曲线

Fig 1 TG curves of PPC at varying heating rates

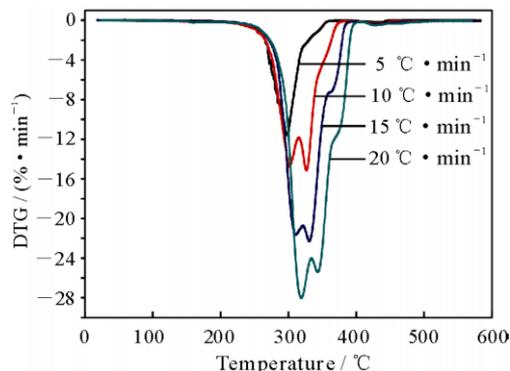


图 2 不同升温速率下 PPC 的 DTG 曲线

Fig 2 DTG curves of PPC at varying heating rates

状化合物^[14].

3.1 Kissinger 法

用 Kissinger 法求解热分解表观活化能的优点在于不需要知道具体的分解过程和分解产物, 仅根据不同升温速率下的 TG 曲线所记录的 T_p 数值, 以 $\ln(\beta/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 作图, 根据 Kissinger 方程, 直线的斜率为 $-E/R$, 因此可求解 E .

图 3 是 PPC 热失重曲线经 Kissinger 法分析后得到的线性关系, 拟合曲线的相关系数 R 为 0.965 4, 据此计算出 PPC 的热分解表观活化能为 $80.6886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

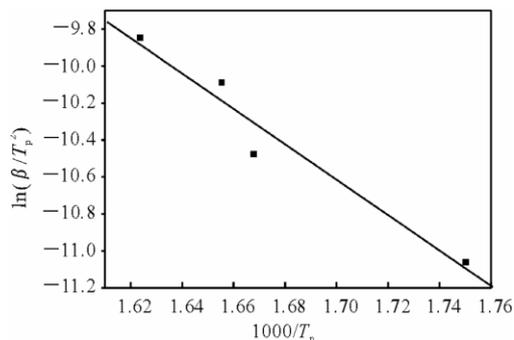


图 3 PPC 的 Kissinger 函数曲线

Fig 3 Kissinger function curve of PPC

3.2 Flynn-Wall-Ozawa 法

由于 Flynn-Wall-Ozawa 法也不需事先了解热分解机理, 即可求出热分解表观活化能, 因此也被广泛采用. Flynn-Wall-Ozawa 法求解 PPC 热分解反应的表观活化能是利用不同升温速率下的 TG 曲线, 读取相同失重率时的温度 T , 以 $\lg\beta$ 对 $1000/T$ 作图得一条直线, 直线的斜率为 $-0.4567 E/R$, 由此可算出 E . 图 4 是根据 Flynn-Wall-Ozawa 方程得到的多个失重率下的直线. 表 1 列出了不同失重率时的表观活化能. 它们的平均值为 $108.4191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 且相关系数均在 0.9 以上. 与 Kissinger 方法得出的表观活化能相比较, 两种方法的数据吻合较好, 说明采用的计算方法具有合理性.

3.3 最概然机理函数

由于 Kissinger 和 Ozawa 求出的表观活化能均不涉及具体的反应过程, 因此, 可以根据这 2 种方法求出的表观活化能与其他方法计算出的表观活化能的值相对照, 来推测热分解反应机理. 对 PPC 热分解 TG-DTG 曲线采用 Coats-Redfern 方法, 按照文献^[15]报道的常用动力学方程进行数据拟合. 如果只有一个 $G(\alpha)$ 满足线性关系, 则 $G(\alpha)$ 就是所求的最概然机理函数, 否则应选择 E 值与 Ozawa 法求取的 E 值最接近的 $G(\alpha)$ 为最概然机理函数.

表 2 列出了通过 Coats-Redfern 法计算出的热分解表观活化能值, 以及相应机理方程所得的曲线

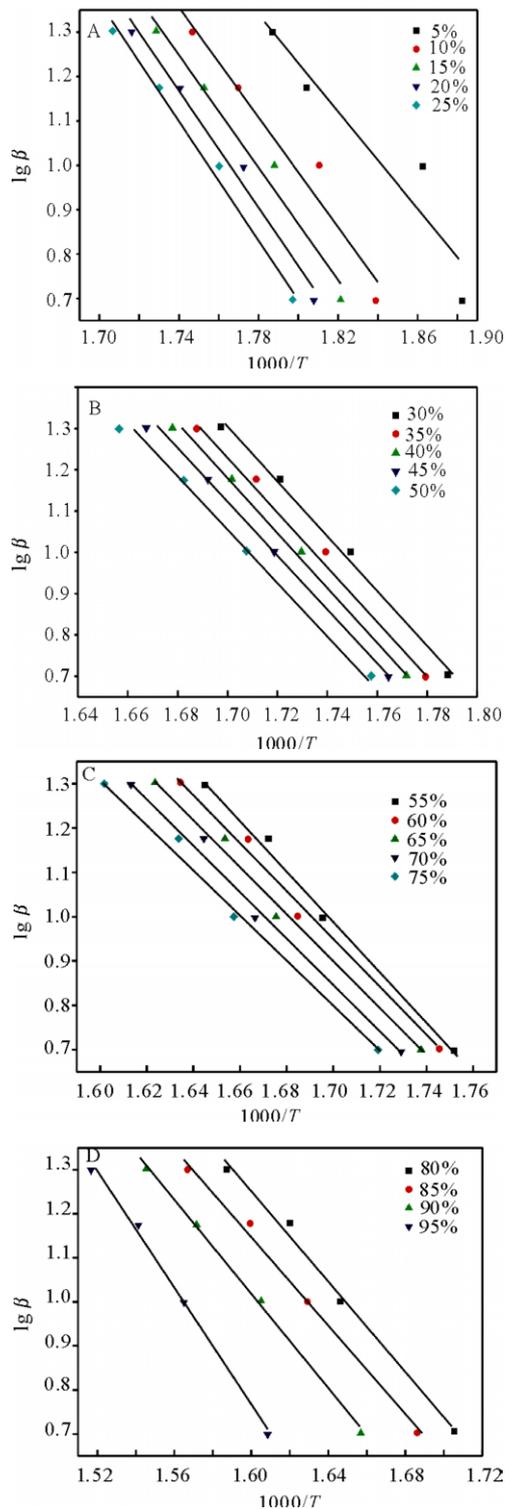


图 4 PPC 的 Flynn-Wall-Ozawa 函数曲线
(PPC 热失重率依次从 A 到 D 升高)

Fig 4 Flynn-Wall-Ozawa function curves of PPC
(Weightlessness rate of PPC increase

from A to D in turn)

<http://www.cnki.net>

表 1 利用 Flynn-Wall-Ozawa 函数所得
PPC 热降解的活化能

Tab 1 Activation energies of PPC thermal degradation according to using Flynn-Wall-Ozawa function

失重率/%	活化能 $E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	相关系数 R
5	98.898 0	0.925 3
10	113.008 5	0.968 4
15	115.637 2	0.982 1
20	119.156 2	0.988 2
25	120.870 3	0.991 9
30	121.135 4	0.994 5
35	120.495 7	0.995 7
40	118.423 6	0.997 2
45	114.816 6	0.998 2
50	109.879 3	0.998 2
55	104.777 7	0.996 6
60	100.620 0	0.994 1
65	98.024 4	0.993 1
70	96.836 4	0.993 5
75	95.870 2	0.994 6
80	94.478 0	0.996 0
85	94.350 0	0.996 8
90	99.586 0	0.996 3
95	123.098 7	0.997 7
平均值	108.419 1	

的相关系数 R 。从表 2 可知，按 R1 机理计算的表观活化能值与 Kissinger ($80.6886 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 和 Flynn-Wall-Ozawa ($108.4191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 2 种方法求出的表观活化能值相接近。相比之下，其他机理函数计算的表观活化能值与 Kissinger 方法和 Flynn-Wall-Ozawa 方法求出的值相距甚远，误差较大。热分解的最概然机理函数为 Mampel power 法则，其积分形式为 α 。因此，可以认定，PPC 的热降解反应遵循 R1 一维的相边界反应动力学机理，热降解反应首先发生在表面，并逐渐向内部推进。

4 结论

利用 TG-DTG 分析法，在不同升温速率下，研究了 PPC 热分解动力学行为，并采用 Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa 和 Coats-Redfern 等方法对其动力学数据进行分析说明。结果表明，PPC 的热稳定性能高，能够满足工业化热加工使用；确定其热反应机理函数为 Mampel power 法则，活化能 $E=108.4191 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。PPC 的热降解反应遵循 R1 一维的相边界反应动力学机理。

表 2 利用 Coats-Redfern 所得 PPC 热降解的活化能

Tab 2 Activation energies of PPC thermal degradation according to Coats-Redfern function

机理	$5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		$10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		$15 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$		$20 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	
	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R	$E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	R
A2	81.99	0.999 9	56.07	0.991 9	61.500	0.995 1	57.62	0.977 7
A3	51.54	0.999 9	34.17	0.990 2	37.750	0.994 2	35.18	0.987 2
A4	36.31	0.999 4	23.22	0.988 0	25.870	0.992 9	23.91	0.984 4
R1	131.31	0.988 7	91.31	0.987 1	99.790	0.991 1	94.00	0.984 2
R2	27.19	0.982 8	16.83	0.999 9	18.890	0.999 5	17.34	0.999 6
R3	16.79	0.999 5	9.31	0.999 9	10.750	0.998 5	9.60	0.999 8
D1	271.99	0.999 8	192.24	0.988 4	209.360	0.991 9	197.91	0.985 8
D2	297.46	0.999 9	210.67	0.990 4	229.330	0.990 4	216.91	0.988 0
D3	326.20	0.999 9	231.48	0.992 2	251.870	0.995 0	238.36	0.990 1
D4	306.99	0.999 9	217.57	0.991 1	236.810	0.994 1	224.03	0.988 8
F1	173.37	0.999 4	121.76	0.972 8	132.790	0.995 8	125.35	0.989 4
F2	228.74	0.997 9	157.68	0.996 5	172.074	0.998 4	162.78	0.995 2
F3	281.19	0.982 8	199.95	0.998 6	217.480	0.999 6	206.01	0.997 6

参考文献

[1] INOUE S, KOINUMA H, TSURUTA T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1969, **7**: 287-292.

catalysts for the copolymerization of CO_2 and epoxides: discovery, reactivity, optimization, and mechanism[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, **43**: 6618 - 6639.

[3] SUGIMOTO H, INOUE S. Copolymerization of

- Polym Chem*, 2004, **42**: 5561-5573.
- [4] DARENSBOURG D J. Making plastics from carbon dioxide; salen metal complexes as catalysts for the production of polycarbonates from epoxides and CO₂ [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2388-2410.
- [5] KEMBER M R, BUCHARD A, WILLIAMS C K. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization [J]. *Chem Commun*, 2011, **47**: 141-163.
- [6] SANTER B D, TAYLOR K E, WIGLEY T M L. A search for human influences on the thermal structure of the atmosphere [J]. *Nature*, 1996, **382**: 39-46.
- [7] KACHOLIA K, RECK R A. Comparison of global climate change simulations for CO₂-induced warming [J]. *Climate Change*, 1997, **35**: 53-69.
- [8] IWAO O. Aspects of carbon dioxide utilization [J]. *Catal Today*, 2006, **115**: 33-52.
- [9] SAKAKURA T, CHOI J C, YASUDA H. Transformation of carbon dioxide [J]. *Chem Rev*, 2007, **107**: 2365-2387.
- [10] GERRIT A L, FERENC M. Poly(propylene carbonate), old CO₂ copolymer with new attractiveness [J]. *Macromol Symp*, 2007, **259**(1): 203-209.
- [11] DONALD J D. Chemistry of carbon dioxide relevant to its utilization; a personal perspective [J]. *Inorg Chem*, 2010, **49**: 10765-10780.
- [12] LIU Qing-yang, ZOU Ying-nan, BEI Yi-ling, et al. Mechanic properties and thermal degradation kinetics of terpolymer poly(propylene cyclohexene carbonate) [J]. *Mater Lett*, 2008, **62**: 3294-3296.
- [13] VARGHESE J K, NA S J, PARK J H, et al. Thermal and weathering degradation of poly(propylene carbonate) PPC [J]. *Polym Degrad Stab*, 2010, **95**: 1039-1044.
- [14] LI Xiu-Hua, MENG Yue-Zhong, ZHU Quan, et al. Thermal decomposition characteristics of poly(propylene carbonate) using TG/IR and Py-GC/MS techniques [J]. *Polym Degrad Stab*, 2003, **81**: 157-165.
- [15] FRAGA F, RODRIGUE I, NÚÑEI E. Activation energies for the epoxy system BADGE n=o/m-XDA obtained using data from thermogravimetric analysis [J]. *J Appl Polym Sci*, 2001, **80**(5): 776-782.

(责任编辑 陆泉芳)

(上接第 47 页)

- [10] CHEN CHUH-yeen, CHEN Suz-yen. Adsorption properties of a chelating resin containing hydroxy group and iminodiacetic acid for copper ions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **94**: 2123-2130.
- [11] GAO Jin-zhang, WANG Ai-xiang, LI Yan, et al. Synthesis and characterization of superabsorbent composite by using glow discharge electrolysis plasma [J]. *React Funct Polym*, 2008, **68**: 1377-1383.
- [12] LU Quan-fang, YU Jie, GAO Jin-zhang, et al. Glow-discharge electrolysis plasma induced synthesis of polyvinylpyrrolidone/acrylic acid hydrogel and its adsorption properties for heavy-metal ions [J]. *Plasma Process Polym*, 2011, **8**: 803-814.
- [13] 高锦章, 马得莉, 俞洁, 等. 辉光放电等离子体引发制备聚丙烯酸/蛭石复合高吸水树脂及其性能研究 [J]. *西北师范大学学报: 自然科学版*, 2011, **47**(4): 61-64.
- [14] 林俊雄. 硅藻土基吸附剂的制备、表征及其染料吸附特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2007: 1-2.
- [15] 肖万生, 彭文世, 王冠鑫, 等. 吉林长白山硅藻土的红外光谱研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2004, **24**(6): 690-693.
- [16] 谢奕明, 吴季怀. 膨润土/聚丙烯酸钠超吸水性复合材料的表征 [J]. *华侨大学学报: 自然科学版*, 2007, **28**(3): 282-286.
- [17] QI Xiao-hua, LIU Ming-zhu, CHEN Zhen-bin, et al. Preparation and properties of diatomite composite superabsorbent [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2007, **18**: 184-193.
- [18] OFOMAJA A E, HO S. Effect of temperatures and pH on Methyl Violet biosorption by *Mansonia wood* sawdust [J]. *Bioresource Technology*, 2008, **99**: 5411-5417.
- [19] ŞOLPAN D, DURAN S, SARAYDLN D, et al. Adsorption of Methyl Violet in aqueous solutions by poly(acrylamide-co-acrylic acid) hydrogel [J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2003, **66**: 117-127.
- [20] VIMONSES V, LEI S, JIN B, et al. Removal of metal ions from aqueous solution by chelating polymeric microspheres bearing phytic acid derivatives [J]. *Chem Eng J*, 2009, **148**: 354-359.
- [21] ŞÖENER M, TUNALI S, ÖZCAN A S, et al. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide(PMEA) composite from aqueous solutions [J]. *Desalination*, 2008, **223**: 308-322.

(责任编辑 陆泉芳)