学　　号：**20151450**

天 津 商 业 大 学 毕 业 设 计（论 文）

几种塑料泡沫包装废弃物的热降解分析

Thermal Degradation Analysis of Several Foamed Plastic Packaging Wastes

学　　院:　　机械工程学院

教 学 系：　　包装工程系

专业班级:　　包装工程 **1501** 班

学生姓名:　　王晓洁

指导教师:　　黄震　　教授

2019 年 **6** 月 **6** 日

目　　录

内容摘要 I
Abstract II
1　导言 1
1.1 研究目的与意义 1
1.2 研究现状与预期成果 1
2　实验部分 3
2.1 原材料 3
2.2 材料制备 3
2.3 热重分析(TGA) 3
2.4 红外线光谱分析(FTIR) 3
2.5 动力学分析方法 3
3　结果与讨论 9
3.1 三种样品 FTIR 结果分析 9
3.2 气泡膜（PE）的热降解动力学分析 11
3.3 发泡聚苯乙烯（EPS）的热降解动力学分析 26
3.4 发泡聚乙烯（EPE）的热降解动力学分析 40
3.5 三种塑料泡沫包装材料的动力学分析结果对比 45
4　结论 47
参考文献 49
附录：开题报告(数据报告) 52
致谢 57

内容摘要：为了更好的以热降解手段处理生活中的塑料泡沫包装废弃物，以气泡包装膜（PE）、发泡聚苯乙烯（EPS）和发泡聚乙烯（EPE）为研究对象，研究了三种样品的耐热稳定性、热降解行为，并对其进行了热动力学分析。

从日常生活用品的废弃包装中获得三种材料，制成样品后采用非等温热重分析法分析了无氧环境中的热降解行为。通过采用七种不同类型的等转化动力学分析方法即 FD、FWO、CR、VD、IPA、Z(α)和 Kissinger 方法，获得了三种样品的热降解反应的动力学参数：活化能 E_k 和指前因子 ln$A$。发现在三种样品中，PE 的热稳定性最好，最难降解，EPE 次之，EPS 的热稳定性最差，最易降解。上述几种方法的计算结果虽略有差别，但除 FD 方法外都呈现同样的趋势。通过 Z(α)和 CR 方法找到了 PE 和 EPS 最可能的反应机理模型 A1/4，并且由所得动力学参数和 A1/4 机理成功地实现了对 PE 和 EPS 热失重曲线的拟合。对 EPE 样品进行了寿命预测，发现使用寿命与工作温度之间的联系非常密切，工作温度越高，使用寿命越低。

关键词：气泡包装膜；发泡聚苯乙烯；发泡聚乙烯；非等温热失重分析；最佳机理；热力学分析参数；

Abstract: In order to better treat the plastic foam packaging wastes very commonly met in the daily life by means of thermal degradation, the thermal stability and thermal degradation behavior of three different samples were studied on air bubble packaging film (PE), expanded polystyrene (EPS) and foamed polyethylene (EPE).

Three materials were obtained from waste packaging of daily necessities. The thermal degradation behavior in inert environment was analyzed by non-isothermal thermogravimetric analysis. The kinetic parameters of thermal degradation of three kinds of plastic foam samples were obtained by using seven different types of kinetic analysis methods, namely, FD, FWO, CR, VD, IPA, Z (α) and Kissinger methods, resulting in mass conversion-dependent activation energy E_k and pre-exponential factor ln$A$. It is found that among the three samples, PE has the be highest thermal stability and the most difficult to degrade, followed by EPE, and EPS has the lowest thermal stability and turns to be the easiest to degrade. Although the results of these methods are slightly different, they all show the same trend except the FD method. The most possible reaction mechanism model A1/4 for PE and EPS was found by using the master plots Z (α) combine with the CR method. The thermogravimetric curves of PE and EPS has been successfully fitted by using the kinetic parameters and A1/4 mechanism function. The life prediction of EPE samples shows that the relationship between service life and working temperature is very closely related to each other. The higher the working temperature, the lower the service life.

Key words: air bubble packaging film; expanded polystyrene; foamed polyethylene; non-isothermal thermogravimetric analysis; optimal mechanism; kinetic analysis parameter;

1　导言

1.1　研究目的与意义

塑料工业的快速发展的同时，生活废弃的塑料制品对环境与资源也造成了很大的压力，人们逐渐认识到要对包装废弃物如塑料泡沫、废纸包装盒和其它塑料包装膜等进行有效处理，以期达到这些材料的合理利用，缓解资源与环境的压力。对上述废弃物进行热降解处理就是其中的一种方法，热降解一方面可以有效减少废弃物所占体积（最后剩下 10%左右），另一方面可以得到热能进而发电，热降解过程中产生的有机小分子还可以作为化工原料，进行回收利用。这样可以达到资源合理利用的目的，进而有效地缓解环境污染和提高资源的可持续性发展。

塑料泡沫作为一种常见的塑料包装材料，在生活中的各个方面都有应用，但由于塑料泡沫的体积相对其他塑料包装材料大，废弃后的处理以及回收利用需要耗费更多的人力、物力以及资源。所以对常见的塑料泡沫包装废弃物如气泡包装膜、发泡聚苯乙烯、发泡聚乙烯等材料进行热处理，研究其热降解行为，有利于为上述问题提供参考。

1.2　研究现状与预期成果

近些年来，我国对废塑料的回收再利用表示了高度重视[1-3]，国外对这方面的研究已经有相当规模的生产实验装置[4]。热重法一直被广泛应用于塑料、矿物、煤和陶瓷等材料的热降解行为的研究[5]。塑料的高温裂解产物是各种烃类、芳香类化合物。在不同的温度条件下，降解速率与质量损失率也不尽相同[6]，所表现出的实验现象也不一样。

聚乙烯的热分解反应被认为是是自由基链式反应[7]，无规断链是其主要的降解方

式，产物中的单体乙烯很少。Jin[8]等人研究了不同密度聚乙烯(LDPE、HDPE、LLDPE)的热降解动力学。Cho[9]等利用 Kissinger 方法研究了聚乙烯和交联聚乙烯的热降解动力学。黄钰香[10]等人发现三种聚乙烯材料的活化能大小顺序：HDPE>LLDPE>LDPE。韩丞[11]等人给出了氯磺化聚乙烯在空气和氮气中降解的活化能值 159.08 kJ/mol 和 323.05 kJ/mol。

聚苯乙烯的热降解过程比较复杂，包括脱氢、主链断链、自由基复合、歧化、碳氢键断链等诸多反应[12]。许多学者都认为一级反应可以很好的解释聚苯乙烯的热降解过程，但所得活化能之间有所差别[13-16]。因此对于聚苯乙烯热降解反应机理有待进一步的研究。

本课题将以气泡包装膜(PE)、发泡聚苯乙烯(EPS)和发泡聚乙烯(EPE)为研究对象，在非等温条件下，对三种样品在无氧环境中的热降解行为进行了分析研究。以考察不同材料的热失重特性。通过不同升温速率下的热失重数据，分析它们的热降解行为及耐热稳定性。本课题通过 FD、FWO、CR、VD、IPA、Z(α)和 Kissinger 共七种方法获得三种塑料泡沫材料热降解反应的活化能 E_k 和指前因子 ln$A$，并通过 Z(α)和 CR 方法寻找最可能的反应机理模型，之后进行热失重曲线的重建，并在最后对比分析三种样品与不同模型的分析结果。

2 实验部分

2.1 原材料

气泡膜（主要原料为高压 PE）选自日用护肤品的内包装；发泡聚乙烯（EPE），又称珍珠棉，从常见电器的内包装中选择了约 2cm 厚的片状样品；发泡聚苯乙烯（EPS）选自用来保护化妆品易碎容器的块状样品。

2.2 材料制备

在干燥清洁的环境下，用干净的剪刀以及裁纸刀将三种物质剪成尽可能小的碎片以及直径约为 1cm 的圆形透明薄片，以热重分析仪中存放待测样品的坩埚为参考，以样品体积为坩埚容量的 2/3 为标准，使用精密电子秤称量出五份体积、质量大致相同的样品，并用清洁称量纸包好，和裁好的圆形透明薄片装在样品袋里保存备用。

2.3 热重分析(TGA)

用 DTG-60 分析仪对三种塑料泡沫样品进行 TGA 分析。对于每个实验，设置氮气流速为 30ml/min，放置大约 1 毫克的样品，设定升温速率分别为 5, 10, 15 和 20 K/min，从环境温度加热到 1075 K。获得样品热反应过程中的 TGA 和 1st DTG 数据，1st DTG 是可以通过分析仪直接得到的物质热失重曲线的一阶导数。

2.4 红外线光谱分析(FTIR)

用 Bruker Alpha-H 型红外光谱仪（400－4000 cm^{-1},分辨率为 4 cm^{-1}）对三种样品进行了光谱分析。在空气中用分光光度计直接对裁剪好的圆片状样品进行分析。

2.5 动力学分析方法

根据 ICTAC 动力学委员会[21]建议，对热降解过程进行动力学分析，应该在不同升温速率下，采用热重（TG）分析，因为只有这种动力学方法在物理上是平均的，

并且能够提供更可靠的材料动态热分解信息。

一般固体热降解动力学表达式如下：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T)\,f(\alpha) \tag{1}$$

其中 dα/dt 是质量转化率，α 定义为：α=（m_i-m_t）/（m_i-m_e）， m_t, m_i 和 m_e 代表直接从 TGA 数据中得到的时间为 t 时的质量、初始质量和最终质量。$k(T)$是随温度变化的热降解反应速率常数，通常表示为通用的 Arrhenius 方程 $k(T) = A\exp(-E_k/RT)$。T 和 R 分别为绝对温度（K）和通用气体常数（8.314 /Jmol • K）。E_k 和 A 分别为活化能和指前因子。$f(\alpha)$是微分形式的反应模型函数，通常假定其仅取决于温度，表示特定固态反应的特定反应机理。对于非等温测量，选取恒定的升温速率 β 更有利于计算，由 $\beta = dT/dt =$ 常数，可以得到以下方程：

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp(-\frac{E_k}{RT})\,f(\alpha) \tag{2}$$

利用方程（2）可以进行各种等转化分析，得到与质量损失相关的动力学参数，即活化能 E_k 和指数前因子 A。这里总结了四种不同的无模型方法在本实验中的应用。

2.5.1 Friedman 方法

Friedman 方法可以直接由方程[17]（2）导出，没有任何近似，并且能够提供活化能的精确值。方程（3）以对数的形式展示为

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\right] = \ln\left[Af(\alpha)\right] - \frac{E_k}{RT} \tag{3}$$

上述表达式是最常用的微分等转化 Friedman 方法，简称为 FD 方法。在给定 α 值时，$f(\alpha)$是一个关于 α 的常数。绘制整个转化范围内的 ln[β(dα/dT)]- 1/T 的曲线，线性回归线的斜率则为$-E_k/R$，可以计算出反应的活化能 E_k。

2.5.2　Flynn–Wall–Ozawa 方法

与 FD 方法不同，Flynn-Wall-Ozaw （FWO）方法是一种积分等转化方法，由 Doyle[18, 19]近似推导出的 FWO 方法可以表示如下：

$$\log \beta = \log\left[\frac{AE_k}{Rg(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567\frac{E_k}{RT} \qquad (4)$$

其中 $g(\alpha)$是积分形式的转化反应的函数，具体表示为 $g(\alpha)=\int_0^{\alpha} d\alpha/f(\alpha)$。从多个升温速率下获得的质量损失数据中可以得到关于 α 和 T 的数据。按照与 FD 法类似的方法，绘制 $\log\beta$ ~1/T 曲线，可以得到有关所有固定转化率 α 的一系列直线，从这些直线的斜率可以计算出活化能 E_k。特别当反应机理函数 $g(\alpha)$已知时，则可以根据方程（4）计算指前因子 ln$A$。

2.5.3　Coats–Redfern 方法

类似于 FWO 方法，Coats-Redfern（CR）方法[20]是另一种常用的积分等转化方法。CR 方法最初用于引入更精确的近似温度积分来分析单个加热速率，后来扩展到计算不同转化程度下的活化能。因此，CR 方法经常被称为 Kissinger-Akahira-Sunose（KAS）方法，它可以表示为：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left[\frac{AR}{E_k g(\alpha)}\right] - \frac{E_k}{RT} \qquad (5)$$

与 FWO 方法一样，在固定转化率 α 下，绘制 ln (β/T^2)-1/T 曲线，由曲线的斜率可以确定活化能 E_k 值。根据方程（5）可知，如果积分反应函数 $g(\alpha)$确定，则可以根据截距计算出 ln A 的值。本文考虑应用一级反应机理函数 $g(\alpha)$ = -ln(1-α)，描述三种塑料样品的热降解行为，之后再寻找最合适的反应机理模型。利用这些动力学参数，可以重新建立三种样品的热失重曲线，以便充分比较计算结果。

2.5.4　Vyazovkin-Dollimore 方法

为了进一步提高等温积分方法的精度，Vyazovkin 和 Dollimore[22]提出了一种使用数值积分的非线性方法，简称 VD 方法。对于动力学分析非等温测量，不同转化率下的 E_k 值应该通过最小化目标函数来确定：

$$S=\left|n(n-1)-\sum_{i\neq j}^{n}\sum^{n}\frac{I(E_k,T_i)\beta_j}{I(E_k,T_j)\beta_i}\right| \tag{6}$$

这里 I（E_k,T）温度积分函数必须用数学方法或用精确的数学表达式来近似。在本研究中，采用 Senum-Yang[24]来研究三种塑料样品的热降解动力学，近似方程如下：

$$p(x)=\frac{\exp(-x)(x^4+18x^3+86x^2+96x)}{x^2\left(x^4+20x^3+120x^2+240x+120\right)} \tag{7}$$

其中 $x=E_k/RT$，I（E_k,T）= $E_k/R\cdot p(x)$，利用 Matlab 软件进行非线性计算，得到各个 α 下的 E_k 值。与 FWO 和 CR 方法相比，VD 方法对 E_k 的估计更精确。

2.5.5　IPA 方法

根据 ICTAC 的建议[21]，可以把从无模型 VD 方法获得的 E_k 值代入补偿效果方程来评估等转化指前因子值，补偿方程如下：

$$\ln A=a+bE_k \tag{8}$$

其中，a 和 b 是补偿效果的参数。为了使方程(8)可行，在研究中采用了 Liavitskaya 和 Vyazovkin[23]提出的方法，对所有固定转化率 α 下的 ln$A$ 和 E_k 值进行拟合，并代入方程（8）得到补偿效果参数，将不同的反应模型 $f_i(\alpha)$代入以下方程来确定对应的 ln$A$ 和 E_k 的值：

$$\ln\left[\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]-\ln\left[f_i(\alpha)\right]=\ln A_i-\frac{E_{ki}}{RT} \tag{9}$$

Liavitskaya 和 Vyazovkin[23]进一步发现，幂律（P2，P3，P4）和 Avrami–Erofeev（A2）反应模型根据其广泛的模拟结果可以得到更精确的指前因子值。在所考虑的

四个模型中，每个反应模型的ln$A$和E_k的值可分别由方程（9）的 ln(dα/dt)-ln[$f_i(\alpha)$] 对1/T作图得到的线性曲线的斜率和截距来估计，其中(dα/dt)的值直接取自1st DTG数据。为了简单起见，这种方法在这里称为IPA方法，IPA方法比ICTAC推荐的其他方法更优，因为它不需要获得正确的模型来正确获得ln$A$。

2.5.6　寻找最可能的反应机理

在通过模型拟合方法确定最可能的反应模型之前，使用了 FWO 和 CR 方法对一级反应模型进行评估。根据（4）或式（5）可以很容易地将转换率 α 推导为温度的数学表达式，然后进行曲线重建。

固体热降解反应的动力学机制可以由 Criado[25]方法确定，如公式（10）所示：

$$\frac{Z(\alpha)}{Z(0.5)}=\frac{f(\alpha)\times g(\alpha)}{f(0.5)\times g(0.5)}=\left(\frac{T_\alpha}{T_{0.5}}\right)^2\times\frac{(d\alpha/dt)_\alpha}{(d\alpha/dt)_{0.5}} \tag{10}$$

式（10）用于生成适用于不同反应机制的标准图，[$f(\alpha)\times g(\alpha)/f(0.5)\times g(0.5)$]是一个简化的理论曲线，它表明了固体各反应机理的特征。[$(T_\alpha/T_{0.5})^2\times(d\alpha/dt)_\alpha/(d\alpha/dt)_{0.5}$]是从实验结果得到的还原曲线，将点 α=0.5 作为参考点，所有考虑的动力学机制的标准图相交于 $Z(\alpha)/Z(0.5)$=1 的值，通过比较理论曲线与实验曲线可以推导出固体热降解的主要反应机理。

为了获得描述试验样品热降解最可能的反应机理模型，利用 CR 法对一些已知的反应机理模型[26]进行了充分的研究。表 1 列出了本工作中考虑的一些反应模型。在充分了解动力学参数的情况下，可以在任何给定温度下计算质量转换率（α_{cal}）。为了表示计算值与实验值的偏差，在每个转换率上都计算了一个定义为 $ARD\%=\left|1-\alpha_{cal}/\alpha_{\exp}\right|\times100$ 的量。因此，可以推断，$ARD\%$值越小，计算效果越好。根据 $ARD\%$的计算结果，可以找到在所有考虑的反应模型中最合适的反应模型 $g(\alpha)$。$AARD\%$值定义为 19 个 α 值（0.05~0.95）与相关质量转换数据之间的绝对平均相对

偏差百分比。

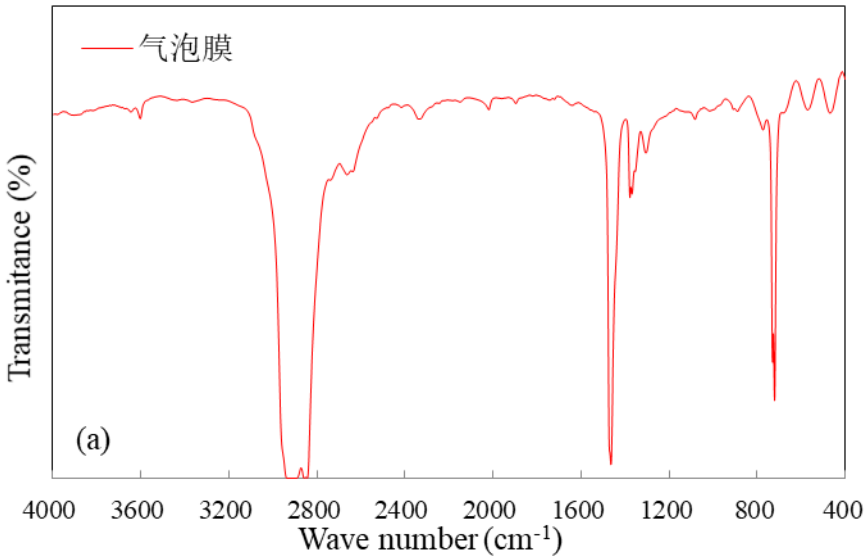
表 1 使用 CR 方法拟合实验样品的热失重曲线所用到的几种反应机理

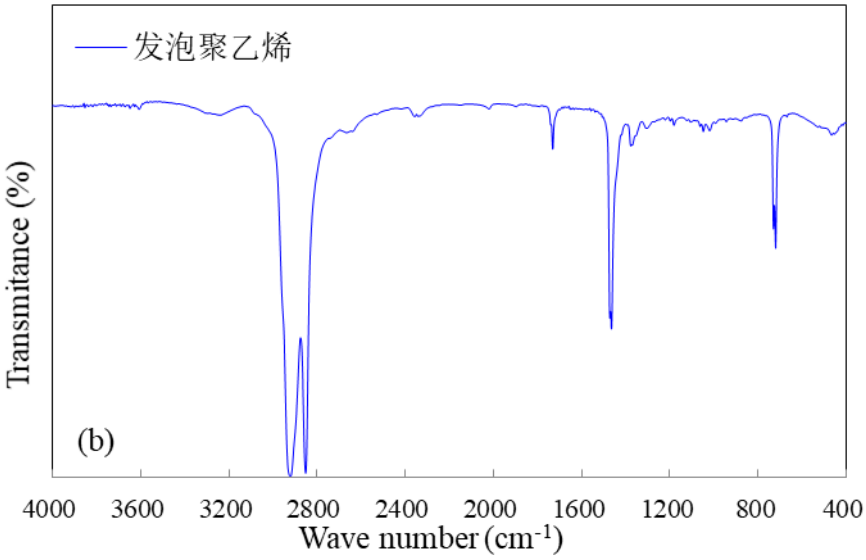
反应模型	$g(\alpha)$	$f(\alpha)$
F1	$-\ln(1-\alpha)$	$1-\alpha$
F3/4	$1-(1-\alpha)^{1/4}$	$4(1-\alpha)^{3/4}$
F3/2	$(1-\alpha)^{-1/2}-1$	$2(1-\alpha)^{3/2}$
F2	$(1-\alpha)^{-1}-1$	$(1-\alpha)^{2}$
F3	$(1-\alpha)^{-2}-1$	$(1/2)(1-\alpha)^{3}$
F4	$(1-\alpha)^{-3}-1$	$(1/3)(1-\alpha)^{4}$
D3	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{2}$	$(3/2)(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$
D5	$[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{2}$	$(3/2)(1-\alpha)^{4/3}[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^{-1}$
D6	$[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{2}$	$(3/2)(1+\alpha)^{2/3}[(1+\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$
A1/4	$[-\ln(1-\alpha)]^{4}$	$1/4(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-3}$
A1/3	$[-\ln(1-\alpha)]^{3}$	$1/3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-2}$
A2/3	$[-\ln(1-\alpha)]^{3/2}$	$(2/3)(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{-1/2}$

3 结果与讨论

3.1 三种样品 FTIR 结果分析

图 1 显示了气泡膜、发泡聚乙烯、发泡聚苯乙烯三种泡沫塑料样品的 FTIR 光谱图，经过对比我们可以发现气泡膜和发泡聚乙烯的 FTIR 光谱比较相似。在图 1a 中显示了气泡膜样品的特征吸收峰，在 2919 和 2851 cm^{-1} 处的峰可认定是—CH_2—亚甲基的不对称伸缩振动和对称伸缩振动，在 1467 cm^{-1} 处的峰可认定是—CH_2—亚甲基的弯曲振动，在 725 cm^{-1} 处的峰可认定是—$(CH_2)_n$—(n≥4)亚甲基的面内摇摆振动；在图 1b 中显示了发泡聚乙烯样品的特征吸收峰，由于峰值与峰的强度都与气泡膜太过相似，因此可认定为同一种物质，在此就不对其官能团进行赘述；在图 1c 中显示了发泡聚苯乙烯样品的特征吸收峰，在 3025 和 2923 cm^{-1} 处的峰可认定是苯环=CH 基团的伸缩振动和—CH_2—的不对称伸缩振动，在 1492 和 1452 cm^{-1} 处的峰可认定是苯环—C=C—基团的弯曲振动，在 756 和 657 cm^{-1} 处的峰可认定是单取代苯环=CH 基团的面外变形。经过分析，发现三种样品的 FTIR 光谱图与刘荣仲等[30]给出的 PE、PS 的图谱非常符合，因此基本可以确定气泡膜与发泡聚乙烯两种样品的主要物质是 PE，发泡聚苯乙烯样品的主要物质是 PS。为了更好的区分三种样品，在之后的讨论中将它们分别命名为 PE、EPE 和 EPS。


气泡膜
Transmitance (%)
(a)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Wave number (cm-1)


发泡聚乙烯
Transmitance (%)
(b)
4000
3600
3200
2800
2400
2000
1600
1200
800
400
Wave number (cm-1)

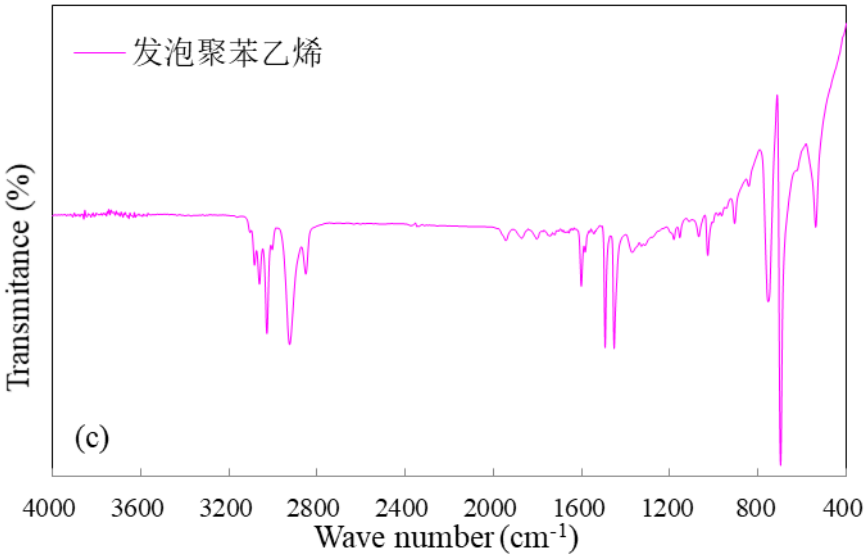


图 1 气泡膜(a)、发泡聚乙烯(b)、发泡聚苯乙烯(c)的 FTIR 光谱

3.2 气泡膜（PE）的热降解动力学分析

3.2.1 热失重结果分析

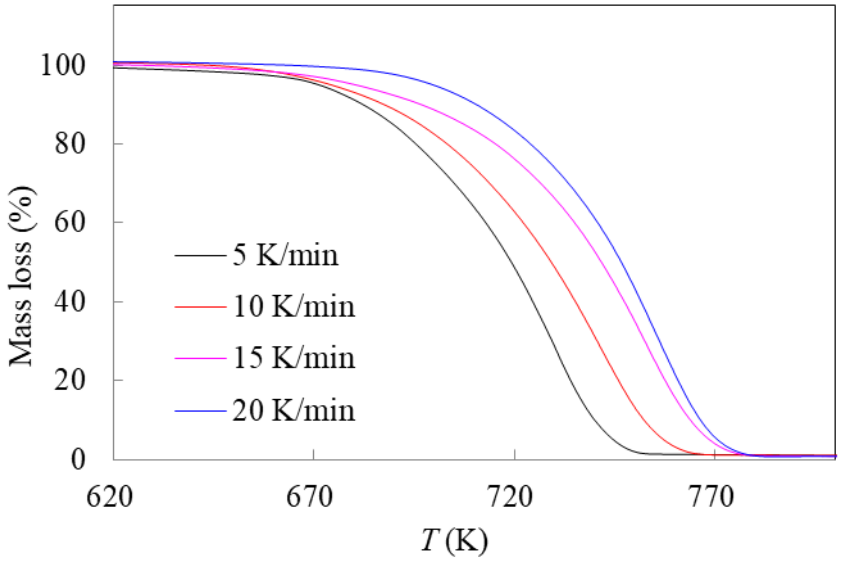


图 2 不同升温速率下获得的 PE 的 TGA 曲线

图 2 显示了在 β=5，10，15 和 20 K/min 的升温速率下气泡膜（PE）的 TGA 结果。可以清楚的观察到，PE 的高温热降解似乎只经历了一个主要的降解阶段，在热

降解结束时，PE 样品几乎被完全燃尽，没有物质残留，这与实验结束时在样品坩埚中观察到的一致。PE 在无氧环境中保持了良好的热稳定性，在 635.27 或 664.41 K 的高温开始降解，在 753.6 或 778.91 K 结束降解，热降解起始和终止温度的差异取决于不同的升温速率 β。如图所示，PE 样品的质量损失主要发生在 660-780 K 的温度范围内，且随着升温速率的增大，热失重曲线向温度更高的方向移动，这属于明显的热滞后现象，对此现象的解释可参考以前的工作[27-29]，事实上，对于多加热速率热动力学分析来说，这种观察非常常见。利用这些数据，将对样品进行动力学分析，分析内容将在后面进行讨论。

为了更好的了解 PE 样品的热稳定性，在表 2 中列出了在不同升温速率下一些特定的温度值。这些数据提取自图 1 所示的 PE 样品的 TGA 结果，分别是热降解开始（T_{onset}）、失重率为 1% （T_1）、失重率为 5% （T_5）、失重率为 10%（T_{10}）、最大失重速率（T_p）以及失重率为 95%（T_{95}）的温度值。我们发现，随着升温速率的增大，这些温度值也在升高，β 为 5 K/min 时，T_{onset} 和 T_{95} 的值分别是 635.27 和 744.80 K，而在 β 为 10，15，20 K/min 时，T_{onset} 和 T_{95} 的值分别升高到 643.04 和 757.36 K，654.13 和 768.76 K，664.41 和 770.78 K，这说明降解区间也在向高温的方向移动，这与通过 TGA 曲线观查到的一致。

表 2 不同升温速率下 PE 的特定温度值

β (K/min)	T_{onset} (K)	T_1 (K)	T_5 (K)	T_{10} (K)	T_p (K)	T_{95} (K)
5	635.27	646.35	671.20	682.29	731.63	744.80
10	643.04	655.12	674.34	687.52	743.18	757.36
15	654.13	667.33	680.38	696.75	753.06	768.76
20	664.41	680.24	699.74	710.52	755.09	770.78

图 3 显示了在多加热速率下获得的 PE 的热失重曲线的一阶导数 1_{st}DTG 曲线。可以看出在不同加热速率下的 PE 的 1_{st}DTG 曲线都只有一个峰，但随着升温速率的

增大，峰的强度在增加，达到峰值的温度也在增大，这说明不同的加热速率并没有影响 PE 的热降解行为，但是影响了 PE 的最大失重速率，温度变化越快，最大失重速率越大。

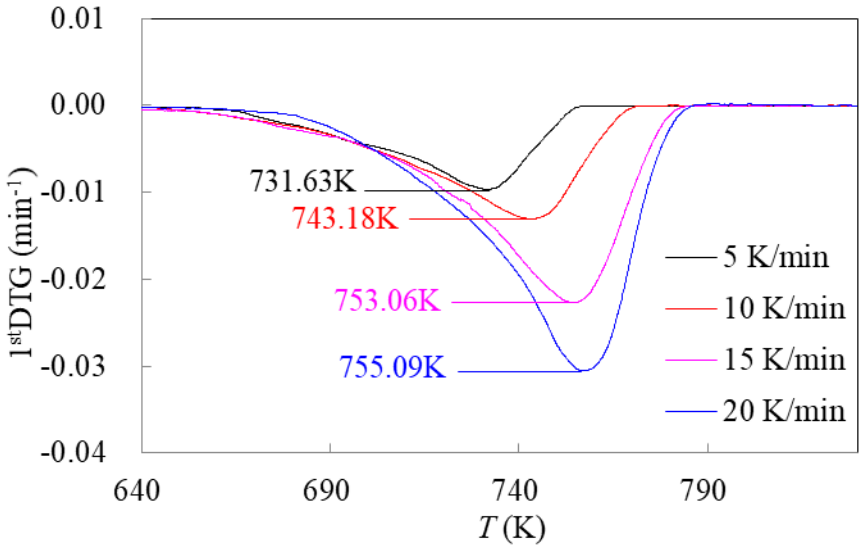


图 3　不同升温速率下 PE 的热重分析的 1stDTG 曲线

3.2.2　Friedman 方法

采用 PE 热分解的非等温 TGA 和 1_{st}DTG 数据进行动力学分析。从 4 种不同的加热速率（5~20 K/min）下的 1_{st}DTG 曲线直接得到 19 个 α 值（0.05~0.95）的 ln(dα/dt)值，根据 FD 方法，得到了 PE 样品在整个转化率范围内的 lnβ(dα/ dt)~1/T 曲线图，如图 4 所示。根据斜率计算出 E_k 值，所得 E_k 值和其相对偏差如表 3 所示，E_k 值相对偏差用 *ARD* 表示，计算公式为：$ARD=\frac{|\bar{E}-E_k|}{\bar{E}}\times 100\%$

从表 3 可以看出，大多数转化率下的相关系数 R^2 值都大于 0.96，这表明 lnβ（dα/dt）和 1/T 之间存在令人满意的线性关系，从图 4 中也可以看出 FD 的 Arrhenius 图良好的线性和规律性。如表 3 所示，FD 方法计算出的 PE 样品的 E_k 值范围为 171.16 至 248.05 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 214.71 kJ/mol。在转化率 α 从 0.05 增

加到 0.95 的过程中，活化能在 α 等于 0.15 和 0.65 时略有波动，但整体的趋势依然是不断增加。这说明在热降解的逐步进行中，PE 所需要的活化能在不断增大。通过表 3 给出的 *ARD* 值，可以看出在整个转化范围内 E_k 值的相对偏差不超过 20%，且大部分 *ARD* 值都小于 15%甚至 10%，这说明 PE 在整个降解过程中活化能整体变动较小，似乎只有一个比较单一的反应阶段，这与我们通过 TGA 曲线所观察到的相符。

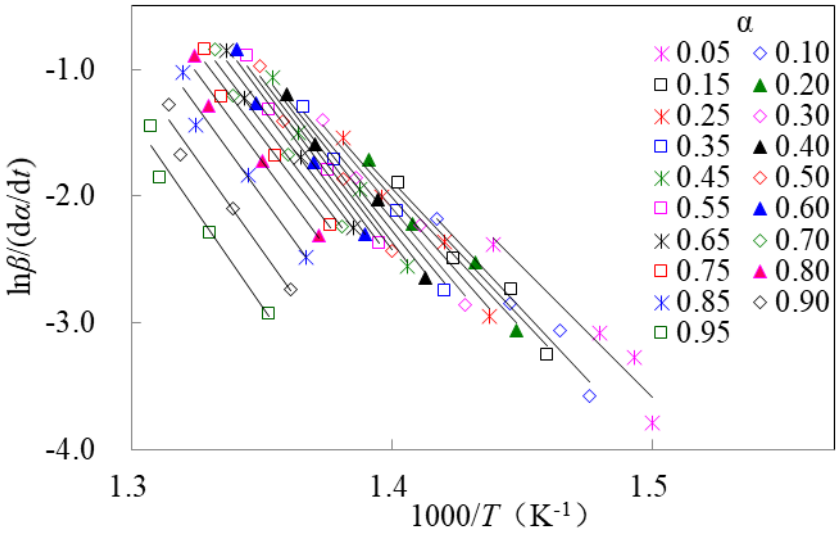


图 4　FD 方法所得的 PE 在整个转化率范围内的 lnβ(dα/ dt)~1000/T 图

表 3 使用 FD 和 VD 方法获得的 PE 的活化能 E_k 值、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差

α	FD 方法			VD 方法		
	E_k (kJ/mol)	*ARD*(%)	R^2	E_k (kJ/mol)	*ARD*(%)	*S*
0.05	171.76	20.00	0.9212	144.72	26.98	1.288
0.10	184.51	14.06	0.9595	170.42	14.01	0.628
0.15	182.37	15.06	0.9605	179.6	9.38	0.354
0.20	183.80	14.40	0.9664	181.48	8.43	0.240
0.25	194.36	9.48	0.9711	184.11	7.11	0.188
0.30	203.98	5.00	0.9700	187.49	5.40	0.163
0.35	209.60	2.38	0.9757	191.35	3.45	0.149
0.40	215.52	0.38	0.9810	194.74	1.74	0.134
0.45	222.63	3.69	0.9804	198.76	0.29	0.120
0.50	223.98	4.32	0.9806	202.44	2.14	0.107
0.55	229.65	6.96	0.9810	205.35	3.61	0.091
0.60	230.34	7.28	0.9780	209.11	5.51	0.084
0.65	224.15	4.39	0.9817	210.94	6.43	0.075
0.70	225.18	4.88	0.9827	212.65	7.30	0.069
0.75	225.13	4.86	0.9776	214.16	8.06	0.064
0.80	229.08	6.70	0.9739	215.45	8.71	0.060
0.85	235.37	9.62	0.9670	217.61	9.80	0.066
0.90	240.00	11.78	0.9674	220.17	11.09	0.073
0.95	248.05	15.53	0.9637	225.09	13.57	0.083
Average	214.71			198.19		

图 5 展示了 PE 在整个转化率范围内的（dα/ dt）~T 图，与前面所提到的 1stDTG 曲线不同，图中曲线的高低代表了在相应温度下的质量损失分率。可以看出，在质量损失分率达到最高时的温度值与通过 1stDTG 观察到的最大失重速率下的温度值相吻合。

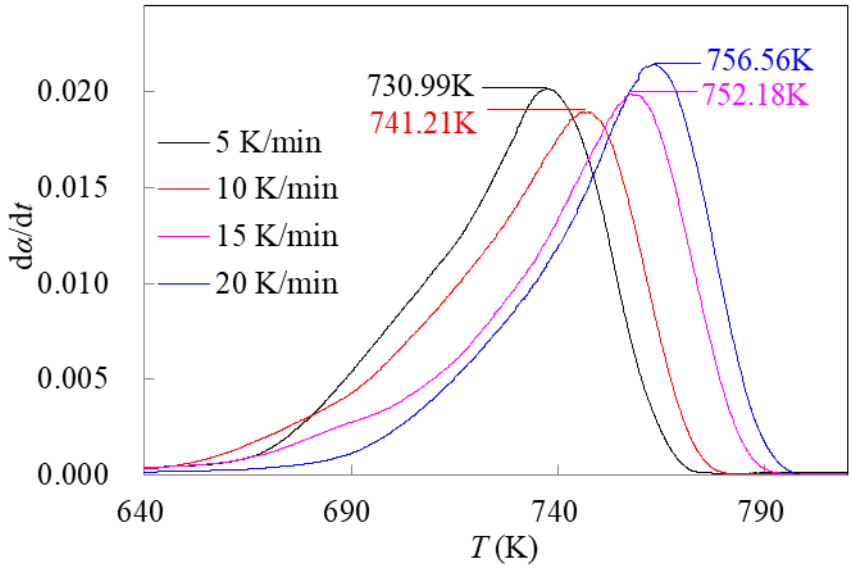


图 5　PE 在整个转化率范围内的(dα/ dt)~T 图

3.2.3　Flynn-Wall-Ozawa 方法

从 PE 样品多重升温速率下的 TGA 数据中，找出 19 个 α 所对应的温度值，根据 FWO 方法，绘制出 PE 样品在转化率为 0.05~0.95 范围内的 logβ~1/T 图，如图 6 所示。通过斜率直接算出 E_k 值，假定一级反应机理，即 g(α)= –ln(1–α)，即可求得指前因子 ln$A$。由得到的 E_k、ln$A$ 和一级机理，可对热失重曲线进行重建。表 4 展示了 FWO 方法所得 PE 的 E_k 值、ln$A$、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差。

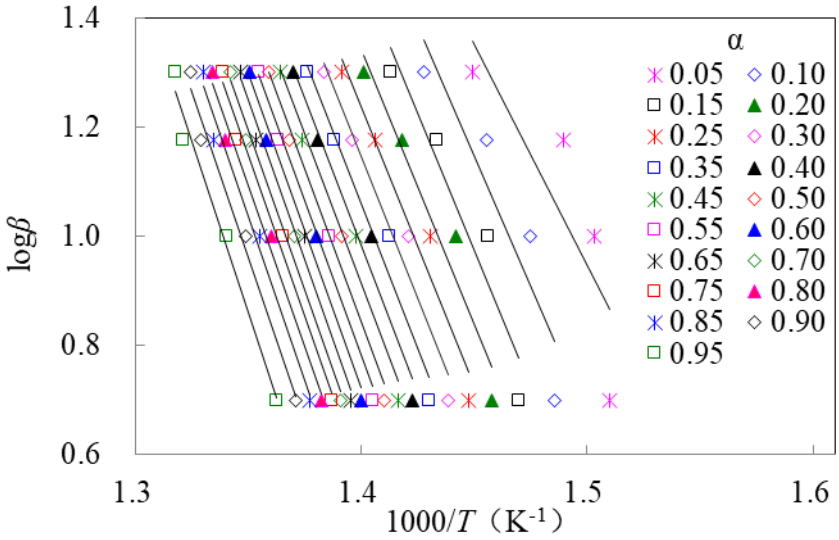


图 6　FWO 方法所得的 PE 在整个转化率范围内的 logβ~1000/T 图

通过图 6 我们可以看出大多数的转化率都得到了线性较好的 Arrhenius 图，表 4 中 FWO 方法的 R^2 大多在 0.9 以上，也说明了这一点。从表 4 我们可以看出 FWO 方法计算出的 PE 样品的 E_k 值范围为 147.41 至 225.59 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 199.52 kJ/mol，绝对相对偏差值大多在 15%以下。假定一级反应机理得到的指前因子 ln*A* 的范围为 22.37 至 36.18 min^{-1}，随着转化率的增加，E_k 和 ln*A* 的值也在不断增大。

表 4 使用 FWO 和 CR 方法获得的 PE 的活化能 E_k 值、指前因子 ln*A*、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差

α	FWO 方法				CR 方法			
	E_k (kJ/mol)	ln*A* (min^{-1})	*ARD* (%)	R^2	E_k (kJ/mol)	ln*A* (min^{-1})	*ARD* (%)	R^2
0.05	147.41	22.37	26.11	0.7119	143.72	21.52	27.35	0.6794
0.10	172.47	26.99	13.55	0.8573	169.91	26.44	14.11	0.8402
0.15	181.46	28.61	9.05	0.9191	179.24	28.13	9.39	0.909
0.20	183.36	28.95	8.10	0.9452	181.15	28.48	8.43	0.9381
0.25	185.95	29.39	6.80	0.9569	183.77	28.94	7.10	0.9513
0.30	189.22	29.95	5.16	0.9626	187.16	29.52	5.39	0.9578
0.35	192.97	30.58	3.28	0.9569	191.03	30.18	3.43	0.9616
0.40	196.24	31.13	1.64	0.9693	194.41	30.75	1.72	0.9654
0.45	200.12	31.78	0.30	0.9724	198.44	31.43	0.31	0.969
0.50	203.67	32.38	2.08	0.9755	202.12	32.06	2.17	0.9724
0.55	206.47	32.85	3.48	0.9791	205.04	32.55	3.65	0.9765
0.60	210.09	33.46	5.30	0.9806	208.80	33.19	5.55	0.9783
0.65	211.85	33.77	6.18	0.9827	210.63	33.51	6.47	0.9806
0.70	213.53	34.06	7.02	0.9842	212.34	33.81	7.34	0.9823
0.75	215.00	34.33	7.76	0.9853	213.85	34.09	8.10	0.9836
0.80	216.25	34.56	8.39	0.9862	215.13	34.33	8.75	0.9846
0.85	218.35	34.93	9.44	0.9849	217.29	34.71	9.84	0.9831
0.90	220.84	35.37	10.69	0.9831	219.86	35.16	11.14	0.9812
0.95	225.59	36.18	13.07	0.9810	224.79	36.00	13.63	0.9788
Average	199.52				197.83			

用 FWO 方法和所得的动力学三因子 E_k、ln$A$ 和一级机理对 PE 样品的热失重曲线进行重建，结果如图 7 所示。可以看出拟合效果还比较令人满意，说明 FWO 方法与一级机理结合起来比较适合描述 PE 样品的热降解行为。

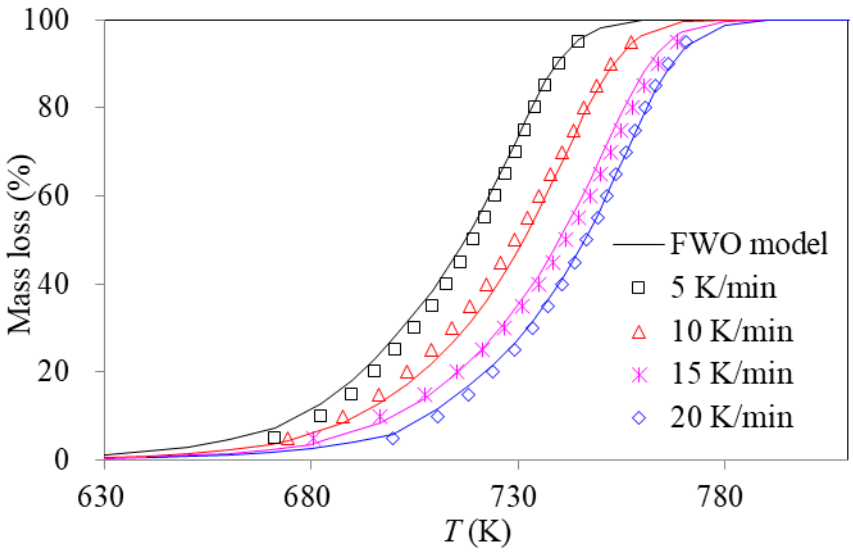


图 7　FWO 方法和一级机理拟合所得的 PE 在多升温速率下的热失重曲线图

3.2.4　Coats-Redfern 方法

根据已经获得的数据，作 ln[β/T^2]~1/T 图，结果如图 8 所示。同样，这里也假定反应机理为一级机理，以此来计算 E_k 和 ln$A$ 如表 4 所示。

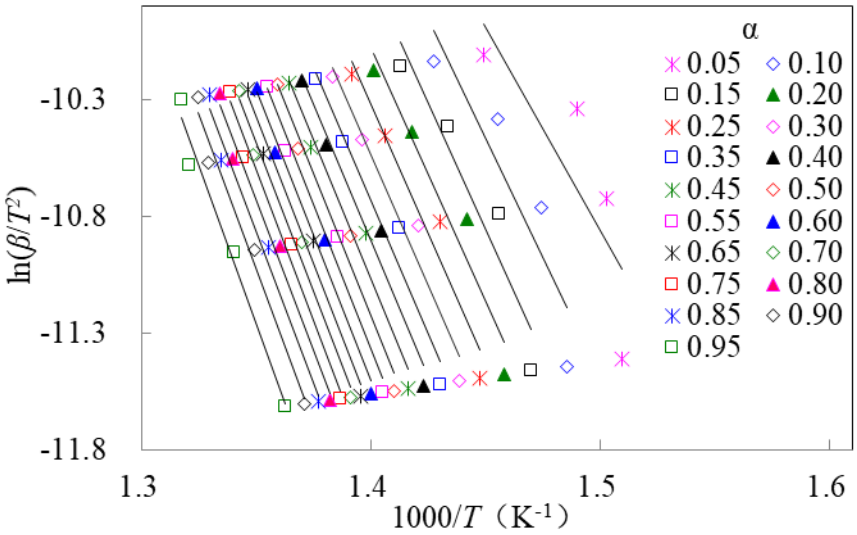


图 8　CR 方法所得的 PE 在整个转化率范围内的 $\ln(\beta/T^2)$~$1000/T$ 图

通过图 8 我们可以看出，CR 方法也得到了线性较好的 Arrhenius 图，表 4 中 CR 方法的 R^2 大多也在 0.9 以上。从表 4 我们可以看出 CR 方法计算出的 PE 样品的 E_k 值范围为 143.72 至 224.79 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 197.83 kJ/mol，绝对相对偏差值大多小于 15%，假定一级反应机理得到的指前因子 ln$A$ 的范围为 21.52 至 36.00 min^{-1}。对比 FWO 方法所得的结果可以知道，CR 与 FWO 方法所得 PE 的 E_k 值和 ln$A$ 值非常相近，增长趋势也相同。FWO 方法求得 PE 的 E_k 值比 CR 方法所得 E_k 值略大 0.80~3.47 kJ/mol，ln$A$ 值略大 0.18~0.85 min^{-1}。

使用 CR 方法和动力学三因子 E_k、ln$A$ 和一级机理对 PE 样品的热失重曲线也进行了拟合。通过图 9 可以看出，CR 方法与一级机理的结合，对 PE 样品的热失重曲线的拟合效果同样也是可以接受的。

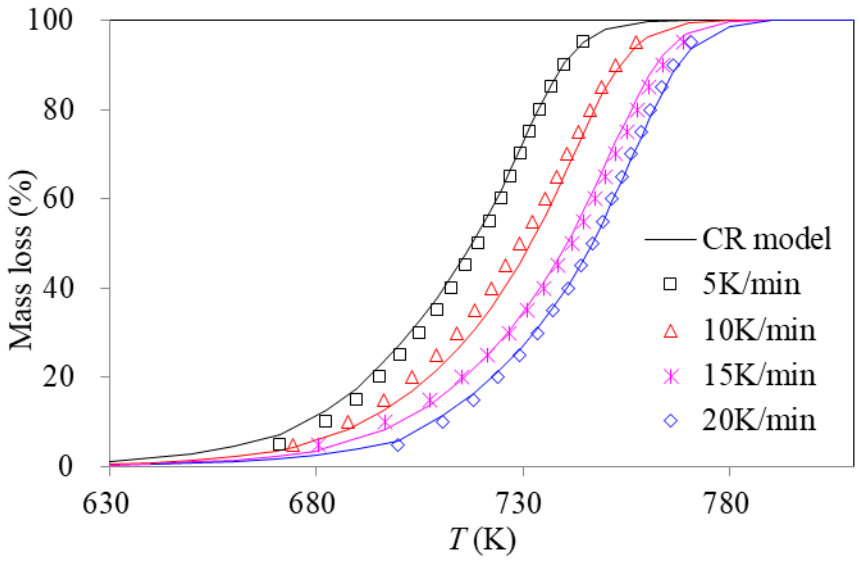


图 9　CR 方法和一级机理拟合所得的 PE 在多升温速率下的热失重曲线图

3.2.5　Vyazovkin-Dollimore 方法

VD方法可以更准确地测定活化能值，通过非线性最小化程序，表3列出了PE样品在0.05<α<0.95范围内通过VD方法求出的E_k值，可以看出E_k值的变化范围为144.72~225.09 kJ/mol，在整个转化率范围内的平均值为198.19 kJ/mol。与无模型的FD方法所得结果对比可以知道，FD方法在整个转化范围内所得E_k值都大于VD方法，差值范围是2.32~27.04 kJ/mol。为了评价VD方法，采用了最小值反对函数S，求出的S值也在表2给出。

对FD、FWO、CR和VD四种方法所得的PE在整个转化范围内的E_k值做了比较，如图10所示。很明显可以看出，与其他三种方法相比，FD方法的E_k值对α的依赖性非常不同，几乎在整个转化率范围内的E_k值都大于另外三种方法，规律性也较差，有几处波动。众所周知，FD方法没有任何假设，但对实验噪声相当敏感。也许，这是解释FD方法的结果的一个可能的原因。

除FD方法外，另外三种方法的E_k值都与转化率α有相关性。如图10所示，在这三种方法中，最大值来自FWO方法，中间值来自VD方法，最小值来自CR方法。更精

确的数据表明，CR方法得到的E_k值比VD方法小0.30~1.0 kJ/mol，比FWO方法小0.80~3.47 kJ/mol。如图所示，CR与VD两种方法对比来说差异较小，在0.05<α<0.95时的E_k值差异小于等于1.0 kJ/mol。然而，值得注意的是，更精确的VD方法是非线性和数值的，而CR方法是线性和单一的。这些结果表明，CR法比FWO法对E_k值的估计效果更好。

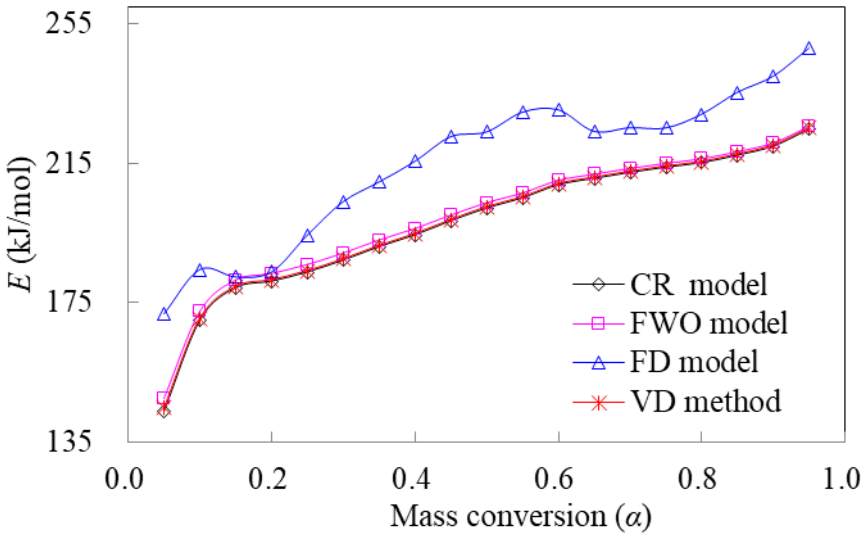


图 10　FD、FWO、CR 和 VD 四种方法所得的 PE 在整个转化范围内的 E_k 值

3.2.6　IPA 方法求得的 ln*A*

利用 IPA 方法，计算了无氧环境中 PE 热降解的 ln*A* 值，并于一级假定下 FWO 和 CR 方法求出的 ln*A* 值作了比较，如图 11 所示。可以看出，IPA 方法所得的 ln*A* 值与转化率 α 的关系和上述 FWO 或 CR 方法所得的非常相似。此外，有趣的是，如果与从 FWO 和 CR 方法得到的曲线相比，从 IPA 方法得到的 ln*A*~α 曲线在一定程度上趋于平缓。因此，用 IPA 方法估算的 ln*A* 值缩小到 24.49 至 34.40 min^{-1}。

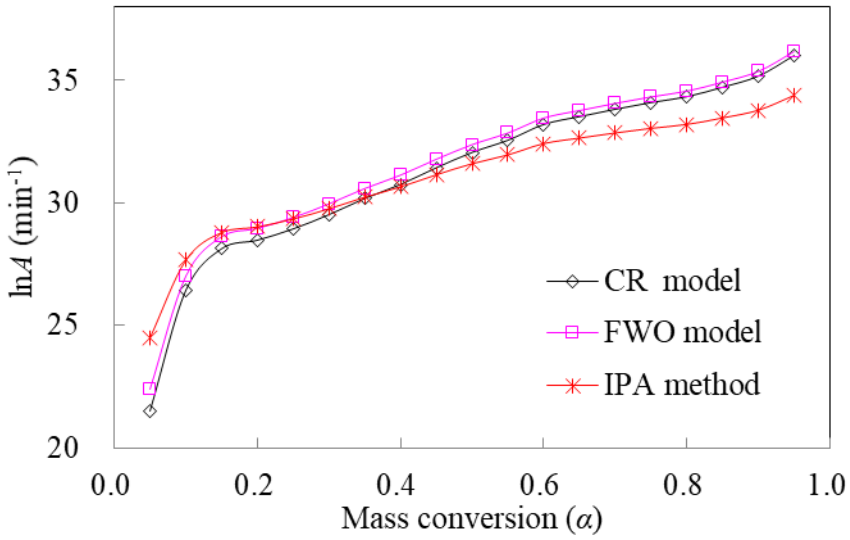


图 11　FWO、CR 和 IPA 三种方法所得的 PE 在整个转化范围内的 ln*A* 值

3.2.7　寻找最可能的反应机理

选择了5、10、15和20 K/min四种升温速率下的数据的均值，在多种机理标准图中绘制了PE样品的$Z(\alpha)/Z(0.5)$~α图，如图12所示。可以看出PE样品的曲线与F1、D3和F3三种机理最为接近，与G8和F4等机理相差最大，因此考虑用F1、D3、F3等机理拟合PE样品的热失重曲线。为了避免片面性，我们选择了包括A系列在内的共12种反应机理模型。

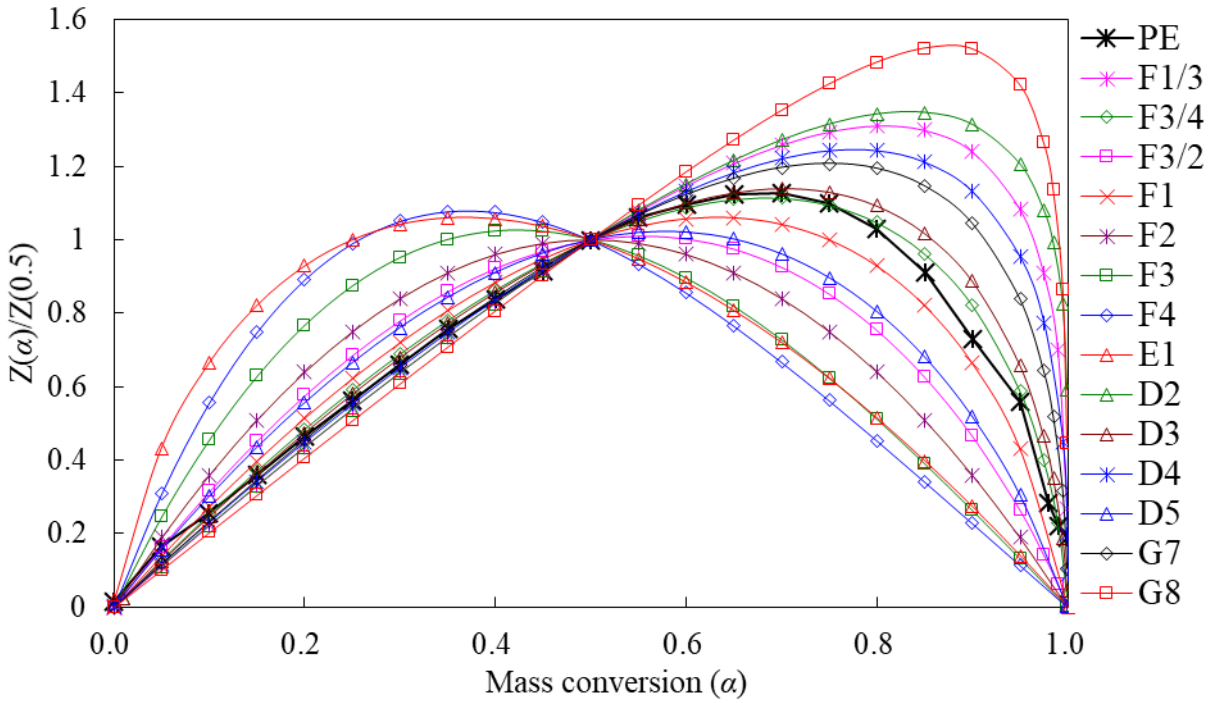
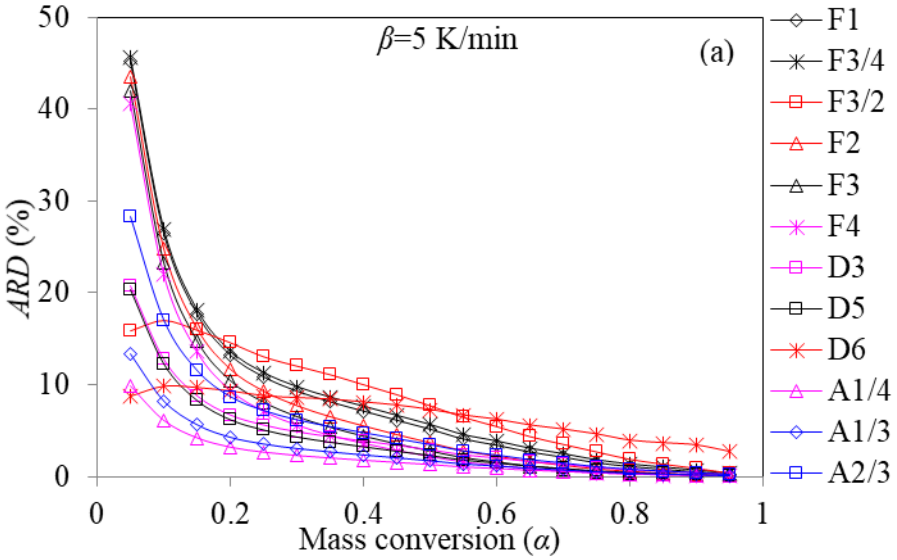
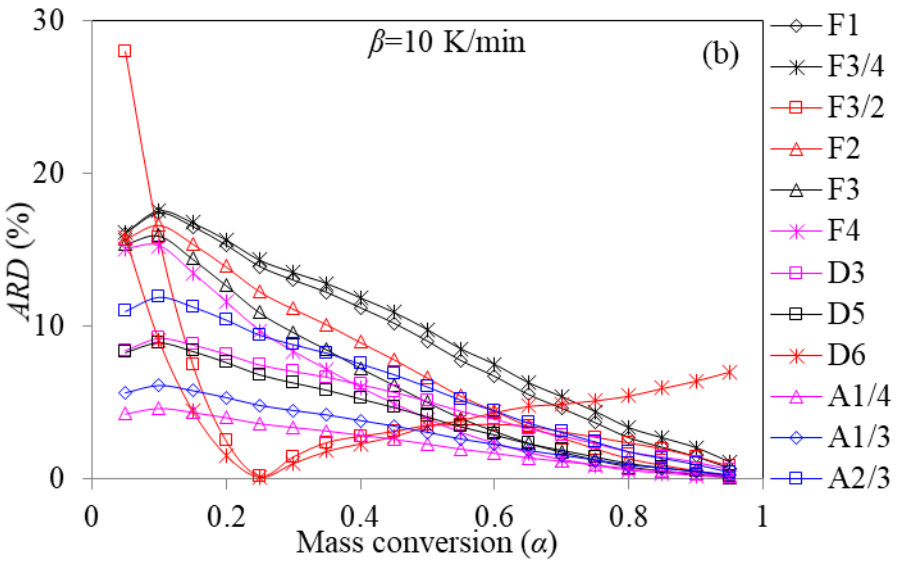


图 12　PE 样品与几种机理的 *Z(α)/Z(0.5)~α* 图

图 13 显示了 CR 方法和几种反应机理函数拟合 PE 热失重曲线不同升温速率下的 *ARD%*结果。从图 13d 中的 *ARD%*结果可以看出，除 F3/4 机理模型和 D6 机理模型的偏差略大于 F1 模型，其他机理模型的计算结果都比 F1 模型的要好，如图中较小的偏差所示。偏差最小的机理模型是 A1/4，它在所有考虑到的模型中性能最好，因此可以得出结论，A1/4 机理模型是描述 PE 热降解最可能的反应模型。类似的观察也适用于 5、15 和 15 K/min 的升温速率。不同机理模型的计算性能也可参考图 14，图 14 展示了这几种模型拟合 PE 热失重曲线的 *AARD%*与 β 的依赖性。

A1/4 机理模型似乎是描述 PE 的热降解最可能的反应模型。根据 E_k、ln*A* 和 A1/4 模型，可根据式（5）重建 PE 转化率 α 与温度 *T* 的曲线，如图 15 所示，可以清楚地看出，CR 方法与 A1/4 机理模型的结合对 PE 的热降解具有优异的拟合效果，这样令人满意的结果与图 14 所展示的 A1/4 模型具有最低 *AARD%*非常一致。对比图 9，也证实了这一点。


β=5 K/min
(a)
ARD (%)
Mass conversion (α)
F1
F3/4
F3/2
F2
F3
F4
D3
D5
D6
A1/4
A1/3
A2/3


β=10 K/min
(b)
ARD (%)
Mass conversion (α)
F1
F3/4
F3/2
F2
F3
F4
D3
D5
D6
A1/4
A1/3
A2/3

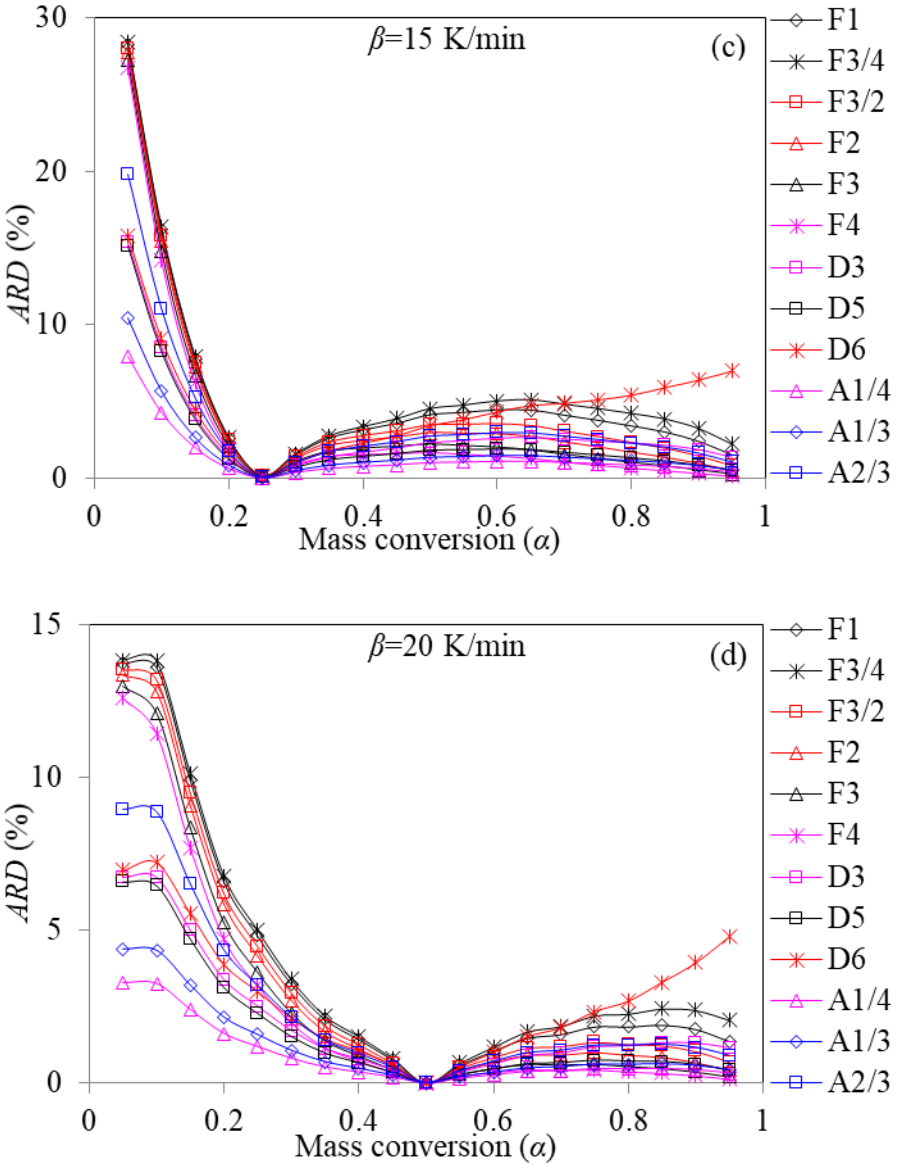


图 13　CR 方法和几种反应机理函数拟合 PE 热失重曲线在不同升温速率下的 *ARD*%结果

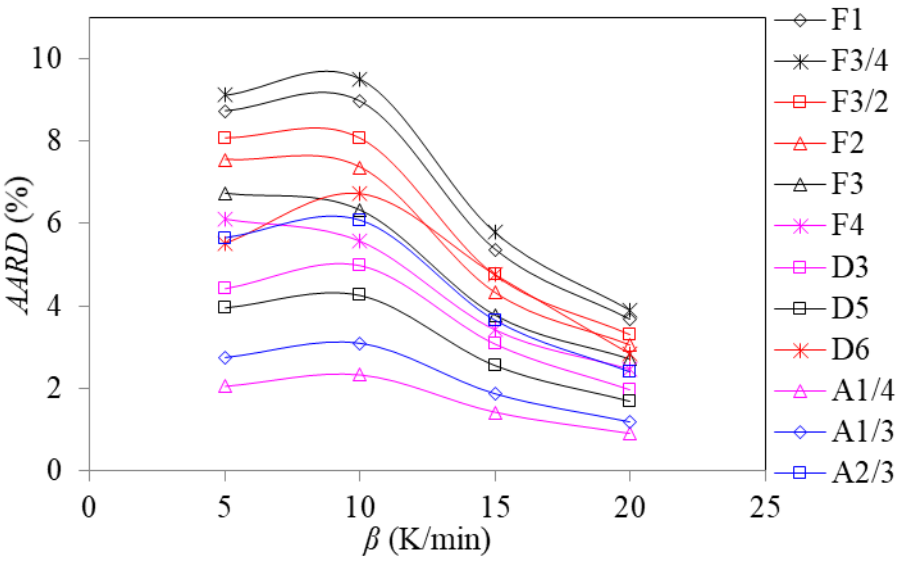


图 14　CR 方法和几种反应机理函数拟合 PE 热失重曲线在不同 β 下的 *ARD*%结果

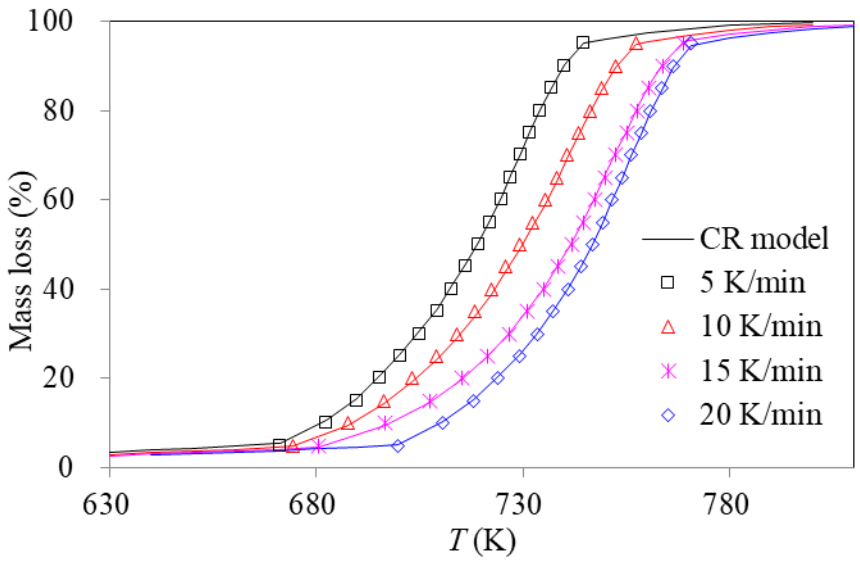


图 15　CR 方法和 A1/4 机理模型重建 PE 转化率 α 与温度 T 的曲线图

3.3　发泡聚苯乙烯（EPS）的热降解动力学分析

3.3.1　热失重结果分析

图 16 显示了在 β=5，10，15 和 20 K/min 的升温速率下发泡聚苯乙烯(EPS)的 TGA 结果。如图所示，EPS 的高温热降解似乎也只经历了一个主要的降解阶段，在

热降解结束时也没有物质残留。EPS 在无氧环境中的热稳定性比 PE 稍差，在温度为 572.21 或 578.30 K 时开始降解，在 700.03 或 720.03 K 结束降解。如图 16 所示，EPS 样品的质量损失主要发生在 590~720 K 的温度范围内。利用这些质量损失数据，将在后面对样品的热降解过程进行动力学分析。

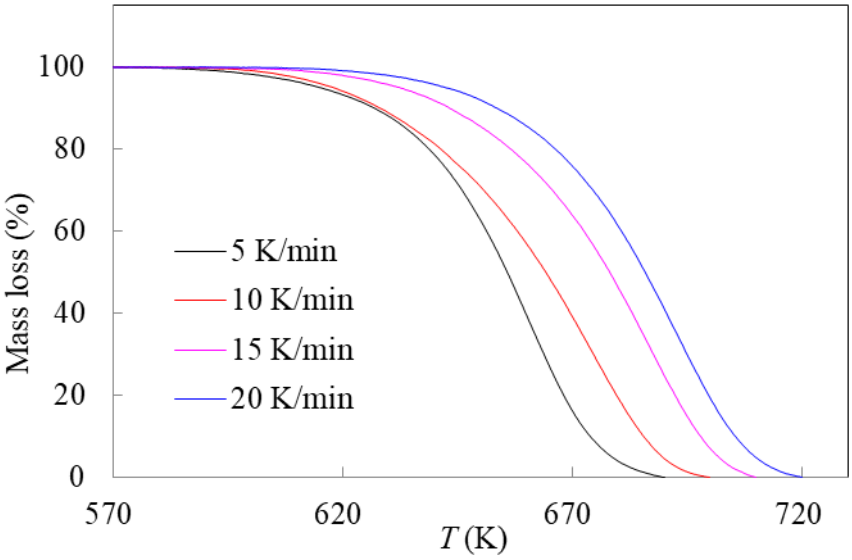


图 16　不同升温速率下获得的 EPS 的 TGA 曲线

为了更好的了解 EPS 样品的热稳定性，在表 5 中列出了在不同升温速率下一些特定的温度值。β 为 5 K/min 时，T_{onset} 和 T_{95} 的值分别是 572.21 和 678.59 K，而在 β 为 10，15，20 K/min 时，T_{onset} 和 T_{95} 的值分别升高到 574.66，576.68，578.30 和 689.80，701.95，709.85 K。

表 5 不同升温速率下 EPS 的特定温度值

β (K/min)	T_{onset} (K)	T_1 (K)	T_5 (K)	T_{10} (K)	T_p (K)	T_{95} (K)
5	572.21	593.48	614.95	626.85	659.25	678.59
10	574.66	601.47	618.12	628.19	675.09	689.80
15	576.68	612.33	632.54	643.38	689.23	701.95
20	578.30	621.55	642.49	653.64	693.15	709.85

图 17 显示了在多加热速率下获得的 EPS 的热失重曲线的一阶导数 1_{st}DTG 曲线。与 PE 样品相似，在不同加热速率下的 EPS 的 1_{st}DTG 曲线都只有一个峰，虽然曲线略有交叉，但仍可以看出与 PE 样品相似的规律，即随着升温速率的增大，峰的强度在增加，达到峰值的温度也在增大，这意味着 EPS 的最大失重速率和达到最大失重率时的温度在增大。

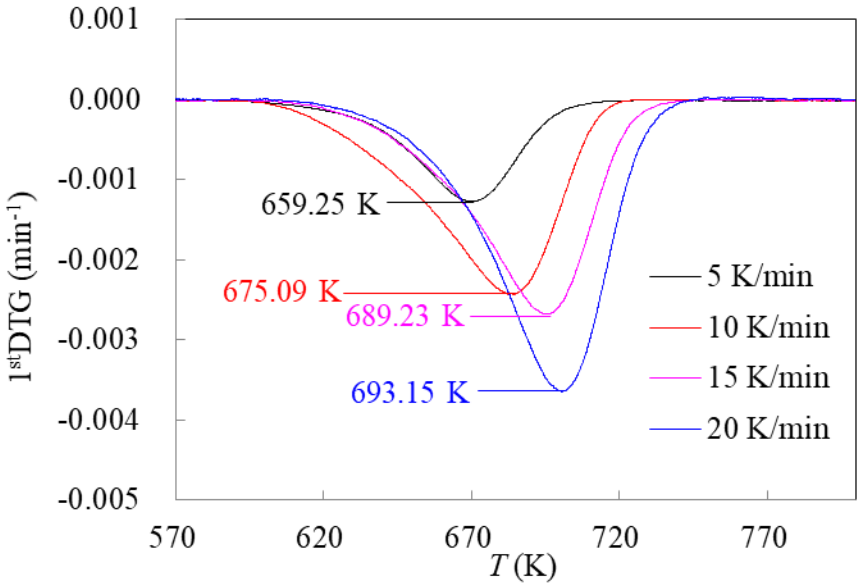


图 17　不同升温速率下 EPS 的热重分析的 1^{st}DTG 曲线

3.3.2　Friedman 方法

在 4 种不同的加热速率（5~20 K/min）下，从 EPS 样品的 1_{st}DTG 曲线直接得到 19 个 α 的 ln(dα/dt)值，作 EPS 样品的 $\ln\beta(d\alpha/dt)$~$1/T$ 曲线如图 18 所示。所得的活化能值和活化能相对偏差如表 6 所示，可以看出，大多数转化率下的相关系数 R^2 值都大于 0.98，这表明 EPS 样品的 $\ln\beta(d\alpha/dt)$和 $1/T$ 之间存在更好的线性关系，如图 18 中的 FD 的 Arrhenius 图良好的线性和规律性。如表 6 所示，FD 方法计算出的 EPS 样品的 E_k 值范围为 139.49 至 186.38 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 153.79 kJ/mol。如前面所说，FD 方法易受试验条件中噪音的影响而使数据不够精确，这里

所得的 EPS 的 E_k 值也能体现出这一点，随着转化率 α 的增加，E_k 值的整体趋势是不断增加，但是有几处波动。通过表 6 给出的 *ARD* 值，可以看出在整个转化范围内大部分 E_k 值的相对偏差不超过 10%，只有最后两个点的 *ARD* 值超过了 10%但仍小于 20%，说明 EPS 的降解也是一个活化能比较稳定、反应比较简单的过程。

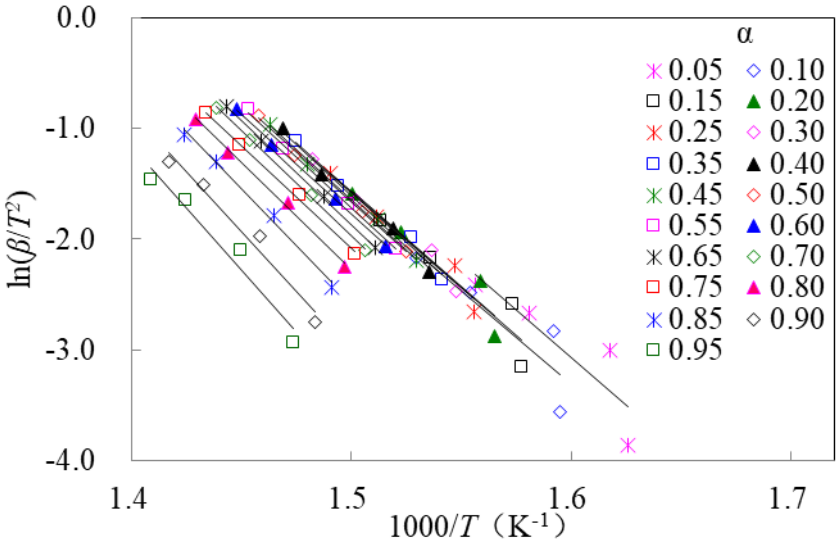


图 18　FD 方法所得的 EPS 在整个转化率范围内的 lnβ(dα/ dt)~1000/T 图

表 6 使用 FD 和 VD 方法获得的 EPS 的活化能 E_k 值、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差

α	FD 方法			VD 方法		
	E_k (kJ/mol)	*ARD*(%)	R^2	E_k (kJ/mol)	*ARD*(%)	*S*
0.05	142.01	7.66	0.9863	131.78	11.16	0.65
0.10	139.49	9.30	0.9808	132.83	10.45	0.86
0.15	141.69	7.87	0.9838	135.23	8.83	0.81
0.20	144.86	5.80	0.9810	139.31	6.08	0.70
0.25	144.80	5.84	0.9735	142.18	4.15	0.59
0.30	142.44	7.38	0.9605	144.87	2.34	0.48
0.35	148.24	3.61	0.9482	145.99	1.58	0.39
0.40	153.93	0.10	0.9528	148.68	0.23	0.32
0.45	149.78	2.61	0.9739	150.04	1.15	0.27
0.50	150.43	2.18	0.9873	150.99	1.79	0.21
0.55	152.07	1.12	0.9934	152.00	2.47	0.17
0.60	149.78	2.61	0.9974	152.57	2.86	0.14
0.65	155.12	0.87	0.9980	152.69	2.94	0.12
0.70	157.91	2.68	0.9985	153.99	3.81	0.10
0.75	154.13	0.22	0.9987	154.14	3.91	0.08
0.80	160.72	4.51	0.9971	154.52	4.17	0.08
0.85	169.43	10.17	0.9963	155.86	5.07	0.07
0.90	178.74	16.23	0.9863	158.25	6.68	0.07
0.95	186.38	21.20	0.9624	162.44	9.51	0.09
Average	153.79			148.33		

图 19 展示了 EPS 在整个转化率范围内的(dα/ dt)~T 图，在质量损失分率达到最高时的温度值仍然与通过 1stDTG 观察到的最大失重速率下的温度值相吻合。

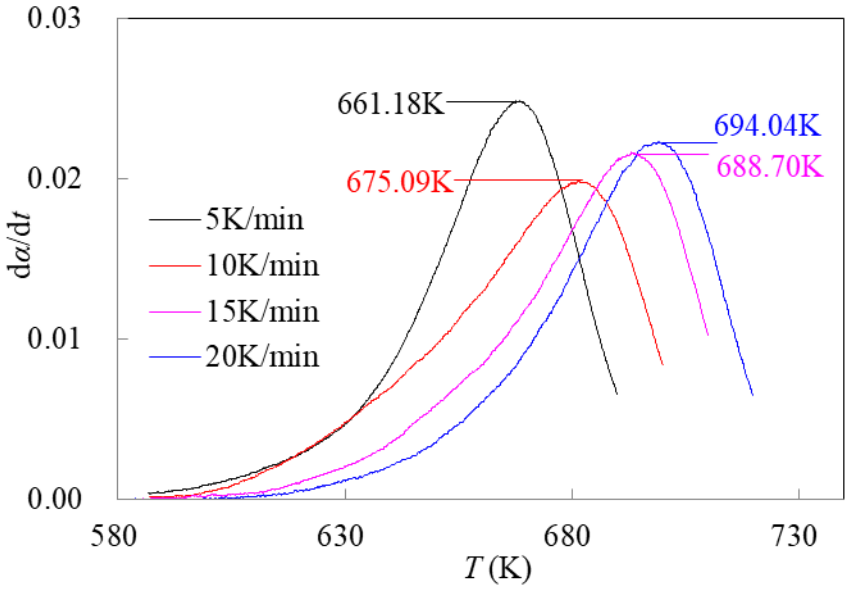


图 19　EPS 在整个转化率范围内的(dα/ dt)~T 图

3.3.3　Flynn-Wall-Ozawa 方法

图 20 展示了 EPS 样品在转化率为 0.05~0.95 范围内的 logβ~1 / T 的 Arrhenius 图，、在这里也假定一级反应机理适用于 EPS 的热降解，以此通过 FWO 方法获得的 EPS 的活化能 E_k 值、指前因子 ln$A$、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差在表 7 中展示。

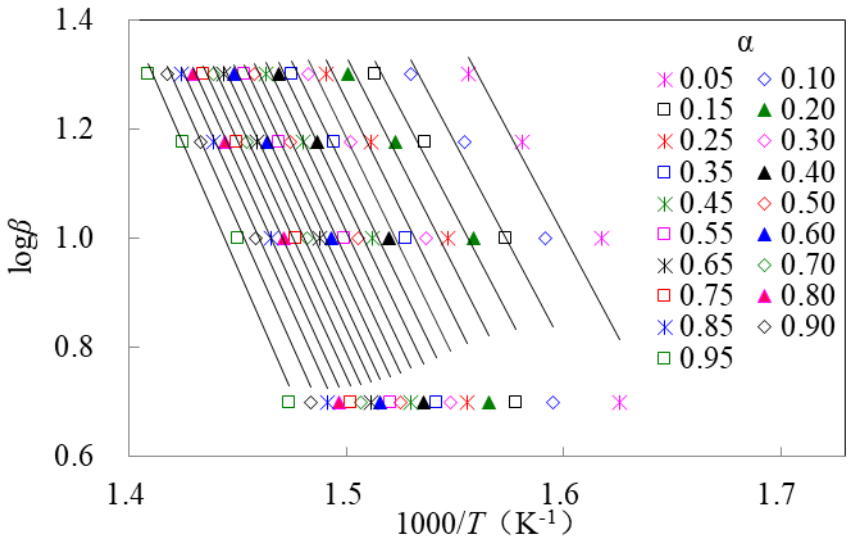


图 20　FWO 方法所得的 EPS 在整个转化率范围内的 logβ~1000/T 图

图 20 让我们看到了 EPS 样品在整个转化范围内规律性良好的线性图，表 7 中 FWO 方法的 R^2 大多在 0.9 以上，也说明了这一点。从表 7 我们可以看出 FWO 方法计算出的 EPS 样品的 E_k 值范围为 134.78 至 164.99 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 151.17 kJ/mol，绝对相对偏差值都在 11%以下。假定一级反应机理得到的指前因子 ln*A* 的范围为 22.28 至 28.99 min^{-1}。

表 7 使用 FWO 和 CR 方法获得的 PE 的活化能 E_k 值、指前因子 ln*A*、R^2 和 E_k 值绝对相对偏差

α	FWO 方法				CR 方法			
	E_k (kJ/mol)	ln*A* (min^{-1})	*ARD* (%)	R^2	E_k (kJ/mol)	ln*A* (min^{-1})	*ARD* (%)	R^2
0.05	134.78	22.28	10.84	0.8521	131.39	21.43	11.20	0.8316
0.10	135.91	22.75	10.10	0.8061	132.38	21.88	10.54	0.7808
0.15	138.33	23.34	8.49	0.8170	134.80	22.48	8.90	0.7928
0.20	142.31	24.17	5.86	0.8418	138.91	23.35	6.12	0.8206
0.25	145.13	24.76	3.99	0.8651	141.80	23.97	4.16	0.8468
0.30	147.76	25.29	2.25	0.8909	144.51	24.53	2.33	0.8757
0.35	148.88	25.54	1.51	0.9104	145.64	24.78	1.57	0.8976
0.40	151.49	26.06	0.21	0.9273	148.34	25.33	0.25	0.9169
0.45	152.82	26.34	1.09	0.9394	149.69	25.62	1.17	0.9305
0.50	153.76	26.55	1.71	0.9514	150.64	25.83	1.81	0.9443
0.55	154.75	26.77	2.37	0.9607	151.65	26.06	2.49	0.9549
0.60	155.32	26.91	2.75	0.9673	152.21	26.20	2.87	0.9624
0.65	155.47	26.98	2.84	0.9731	152.34	26.26	2.95	0.969
0.70	156.73	27.24	3.68	0.9771	153.63	26.54	3.83	0.9736
0.75	156.90	27.32	3.80	0.9808	153.78	26.61	3.93	0.9778
0.80	157.30	27.43	4.06	0.9824	154.16	26.73	4.19	0.9797
0.85	158.61	27.72	4.92	0.9848	155.49	27.02	5.08	0.9824
0.90	160.94	28.19	6.46	0.9841	157.89	27.51	6.71	0.9816
0.95	164.99	28.99	9.15	0.9802	162.08	28.35	9.54	0.9772
Average	151.17				147.97			

图 21 展示了用 FWO 方法和所得的动力学三因子 E_k、ln*A* 和一级机理对 EPS 样

品的热失重曲线的拟合结果可以看出，FWO 方法与一级机理的结合，对 EPS 样品的热失重曲线的拟合效果虽然基本吻合，但还不够精准，为此我们之后还有后续的工作来寻找更加合适的拟合方式。

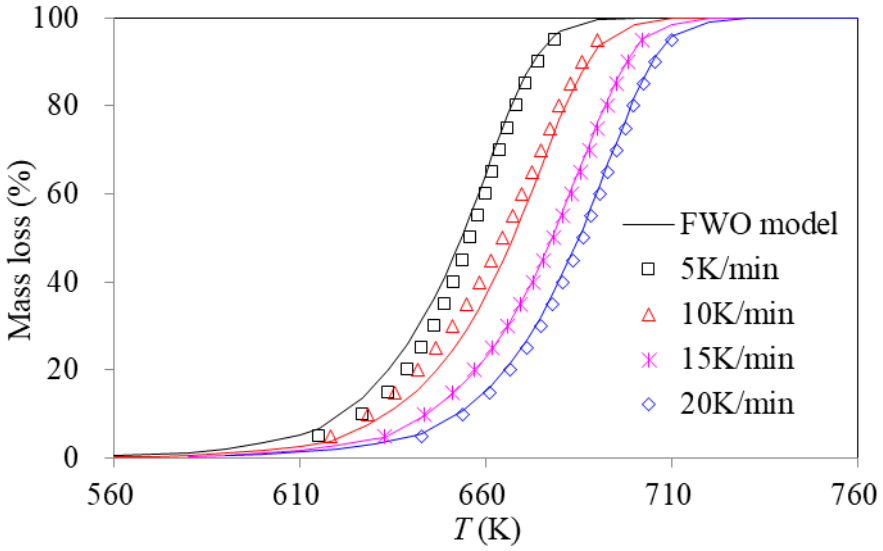


图 21　FWO 方法和一级机理拟合所得的 EPS 在多升温速率下的热失重曲线图

3.3.4　Coats-Redfern 方法

作 EPS 样品的 $\ln[\beta/T^2]$~$1/T$ 图如图 22 所示。同样，这里也假定 EPS 热降解反应机理为一级机理，计算出活化能 E_k 及指前因子 $\ln A$ 的值如表 7 所示。

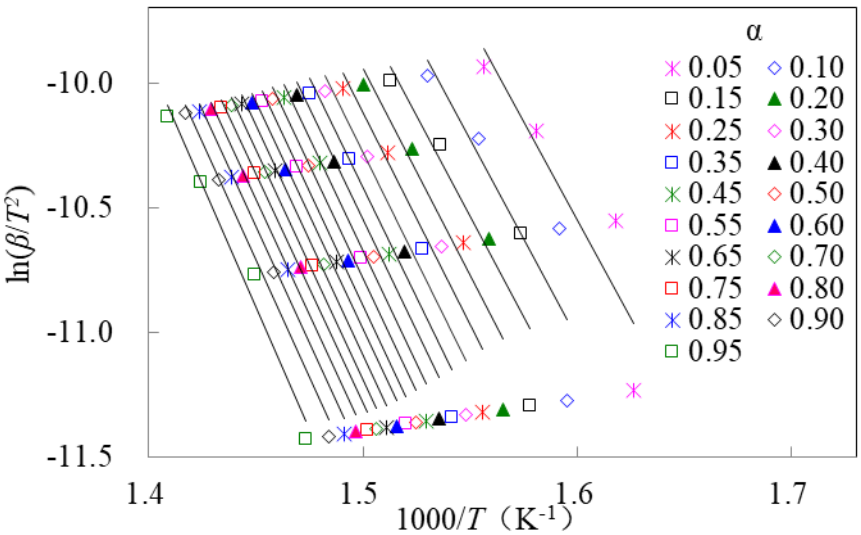


图 22　CR 方法所得的 EPS 在整个转化率范围内的 $\ln(\beta/T^2)$~$1000/T$ 图

通过图 22 我们可以看出，EPS 样品使用 CR 方法也得到了线性较好的 Arrhenius 图，表 7 中 CR 方法的 R^2 大多也在 0.9 以上。从表 7 我们可以看出 CR 方法计算出的 EPS 样品的 E_k 值范围为 131.39 至 162.08 kJ/mol，在整个转换范围内平均值为 147.97 kJ/mol，绝对相对偏差值大多小于 10%，假定一级反应机理得到的指前因子 ln$A$ 的范围为 21.43 至 28.35 min^{-1}。对比 FWO 方法所得的结果可以知道，CR 与 FWO 方法所得 EPS 的 E_k 值与 ln$A$ 值相差不大，增长趋势也相同。FWO 方法求得 EPS 的 E_k 值比 CR 方法所得 E_k 值略大 2.91~3.53 kJ/mol，ln$A$ 值略大 0.64~0.86 min^{-1}。

用 CR 方法和动力学三因子 E_k、ln$A$ 和一级机理对 EPS 样品的 TGA 曲线也进行了拟合。结果如图 23 所示。可以看出，CR 方法与一级机理的结合，对 EPS 样品的热失重曲线的拟合效果也不够精准。

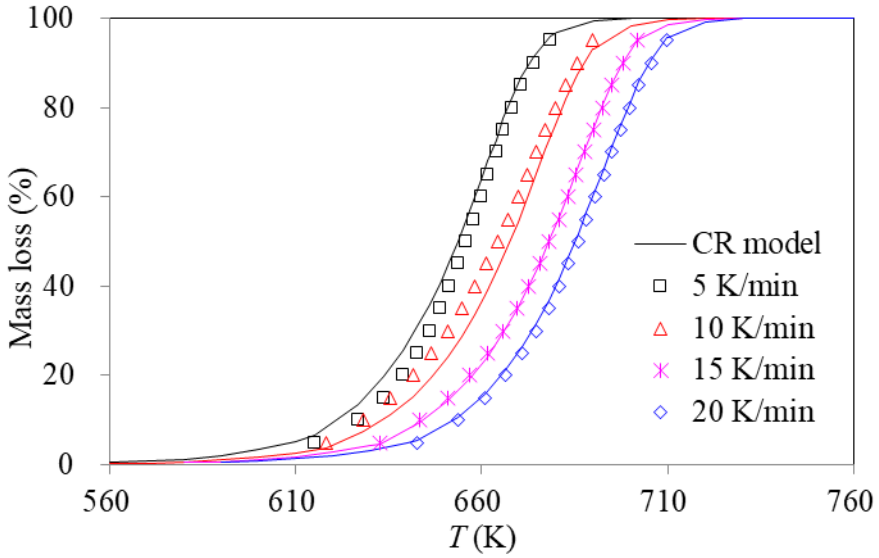


图 23　CR 方法和一级机理拟合所得的 EPS 在多升温速率下的热失重曲线图

3.3.5　Vyazovkin-Dollimore 方法

表6列出了EPS样品在整个转化范围内通过VD方法求出的E_k值，可以看出E_k值的变化范围为131.78~162.44 kJ/mol，在整个转化率范围内的平均值为148.33 kJ/mol。与无模型的FD方法所得结果对比可以知道，FD方法所得E_k值整体上大于VD方法，但由于FD方法本身易受实验噪音影响，E_k值有几处波动，在这几处波动时稍小于VD方法的结果，但这并不影响我们对整体结果的判断，评价VD方法的S值也在表6给出。

对FD、FWO、CR和VD四种方法所得的EPS样品在整个转化范围内的E_k值做了比较，如图24所示。可以明显看出，FD方法与其他三种方法的表现非常不同，在整个转化率范围内的E_k值都在波动。除FD方法外，另外三种方法的E_k值都与转化率α有相关性。如图24所示。在这三种方法中，最大值来自FWO方法，中间值来自VD方法，最小值来自CR方法，这与通过PE样品所观察到的一致。更精确的数据表明，CR方法得到的E_k值比VD方法小0.34~0.45 kJ/mol，比FWO方法小2.91~3.53 kJ/mol。这里同样发现CR与VD两种方法差异较小，在$0.05<\alpha<0.95$时的E_k值差异小于等于0.5 kJ/mol。

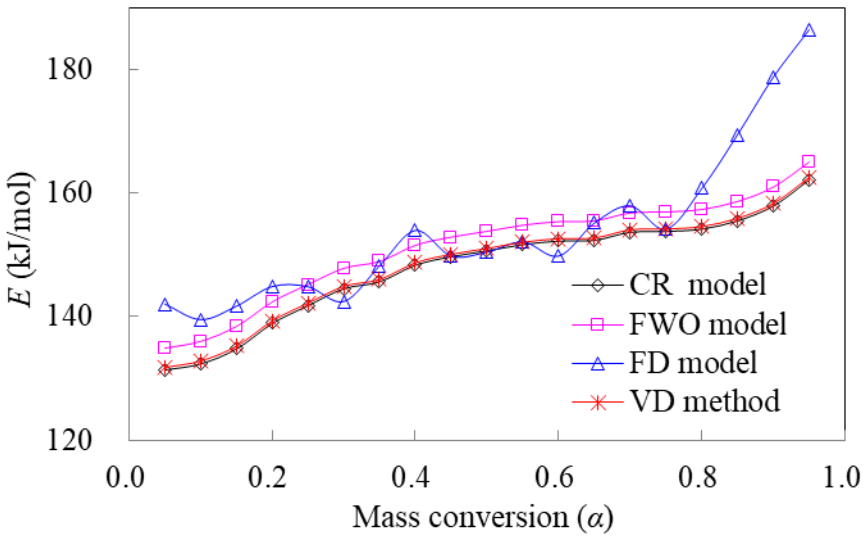


图 24　FD、FWO、CR 和 VD 四种方法所得的 EPS 在整个转化范围内的 E_k 值

3.3.6　IPA 方法求得的 ln$A$

图 25 展示了利用 IPA 方法和一级假定下的 FWO 和 CR 方法求出 EPS 样品在无氧环境中热降解的指前因子 ln*A* 与转化率 *α* 之间的关系。可以看出，三种方法所得的 ln*A* 值与转化率 *α* 的关系非常相似，而且如果与从 FWO 和 CR 方法得到的曲线相比，IPA 方法得到的 ln*A*~*α* 曲线在一定程度上趋于平缓。因此，用 IPA 方法估算的 ln*A* 值缩小到 22.90 至 26.66 min^{-1}。

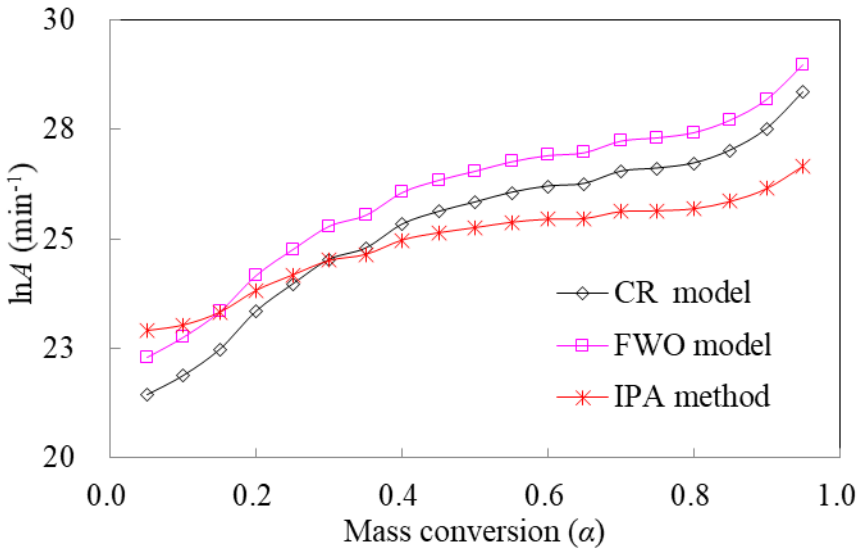


图 25　FWO、CR 和 IPA 三种方法所得的 EPS 在整个转化范围内的 ln*A* 值

3.3.7　寻找最可能的反应机理

图26 展示了EPS样品在几种升温速率下的均值做出的*Z(α)/Z(0.5)~α*图。可以看出EPS样品与PE样品的曲线较为相似。F1、D3和F3三种机理仍然是最接近的，G8和F4等机理也是最差的，因此同样考虑用F1、D3、F3等机理拟合EPS样品的热失重曲线。

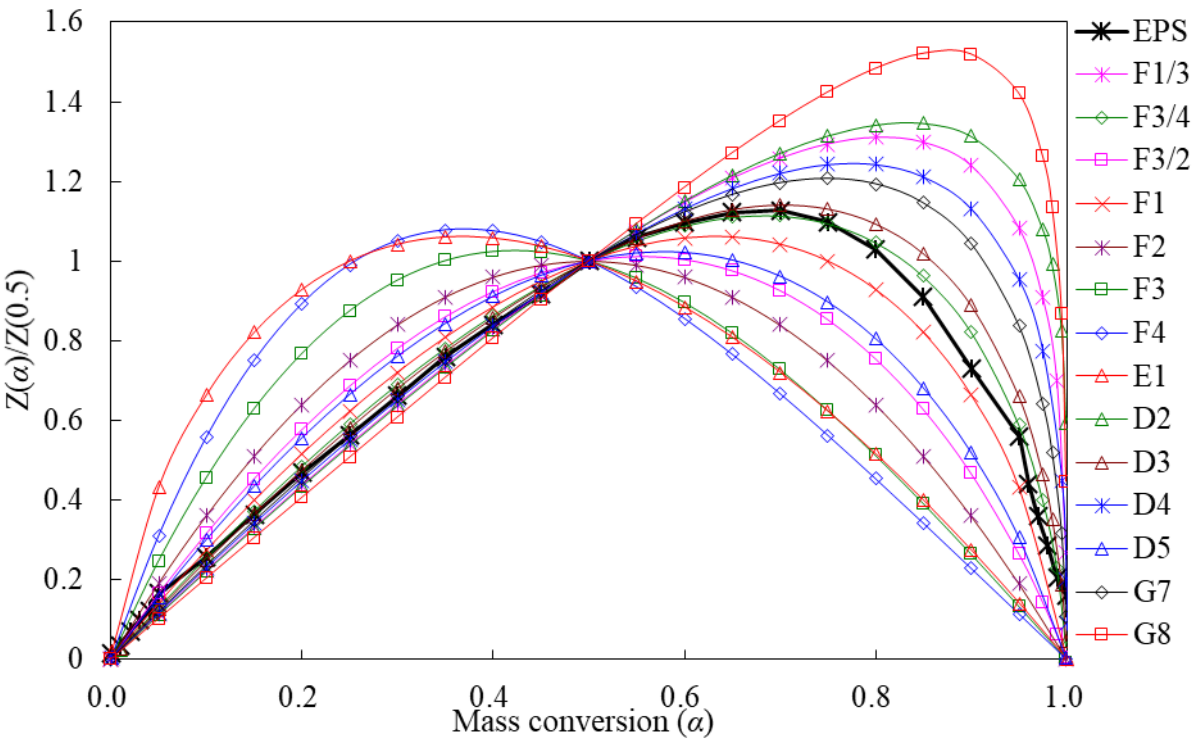
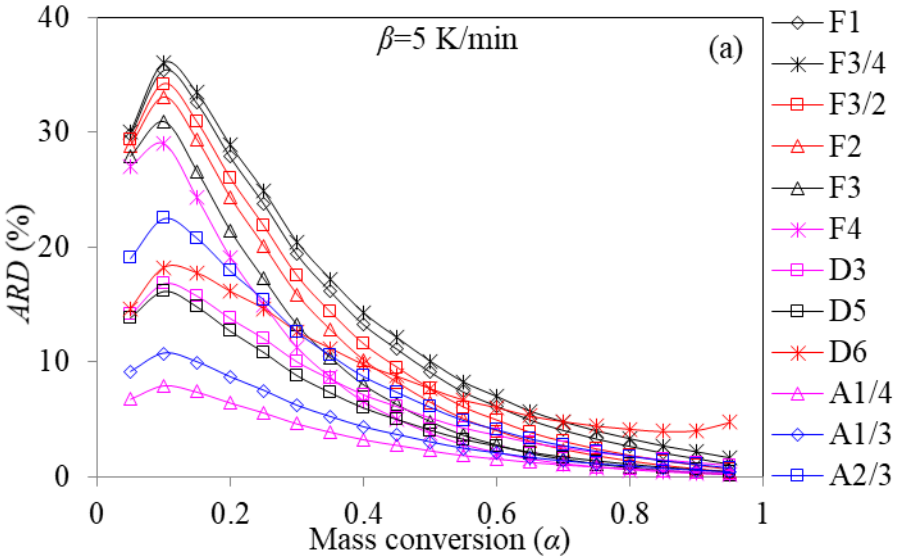
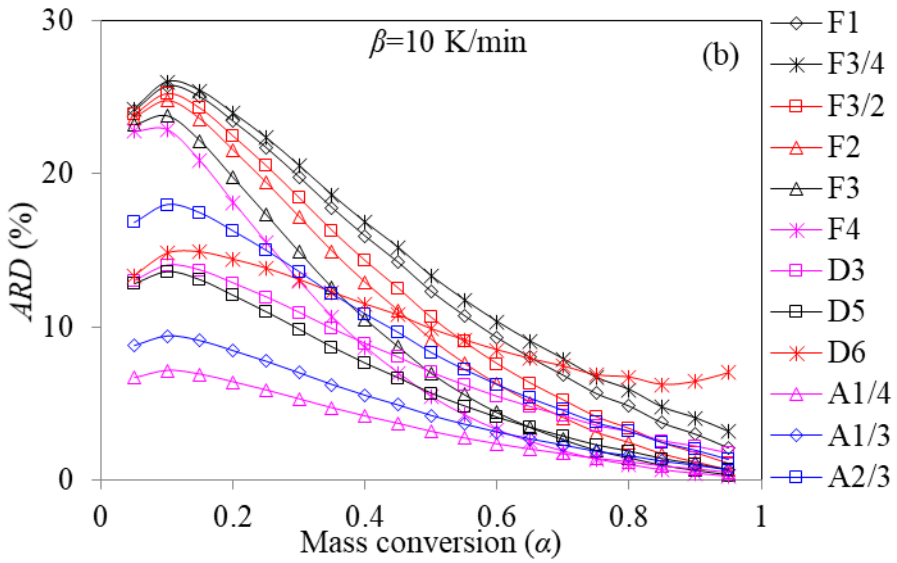


图 26　EPS 样品与几种机理的 *Z(α)/Z(0.5)~α* 图

图 27 显示了 CR 方法和几种反应机理函数拟合 EPS 热失重曲线在不同升温速率下的 *ARD%*结果。从图 27d 中的 *ARD%*结果可以看出，偏差最小的机理模型是 A1/4，它在所有考虑到的模型中性能最好，因此可以得出结论，A1/4 机理模型是描述 EPS 热降解最可能的反应模型。而且可以看出，EPS 和这几种机理模型的拟合结果与 PE 的相似，相同的是 F3/4 机理模型和 D6 机理模型的偏差略大于 F1 模型，其他机理模型的计算结果都比 F1 模型的要好。不同机理模型的计算性能也可参考图 28，图 28 展示了这几种模型拟合 EPS 热失重曲线的 *AARD%*与 β 的依赖性。

我们得出结论，A1/4 机理模型似乎是描述 EPS 的热降解最可能的反应模型，重建 EPS 转化率 α 与温度 T 的曲线，如图 29 所示， CR 方法与 A1/4 机理模型的结合对 EPS 的热降解也具有优异的拟合效果，这样令人满意的结果与图 28 所展示的 A1/4 模型具有最低 *AARD%*非常一致。对比图 23，也证实了这一点。


β=5 K/min
(a)
ARD (%)
Mass conversion (α)
F1
F3/4
F3/2
F2
F3
F4
D3
D5
D6
A1/4
A1/3
A2/3


β=10 K/min
(b)
ARD (%)
Mass conversion (α)
F1
F3/4
F3/2
F2
F3
F4
D3
D5
D6
A1/4
A1/3
A2/3

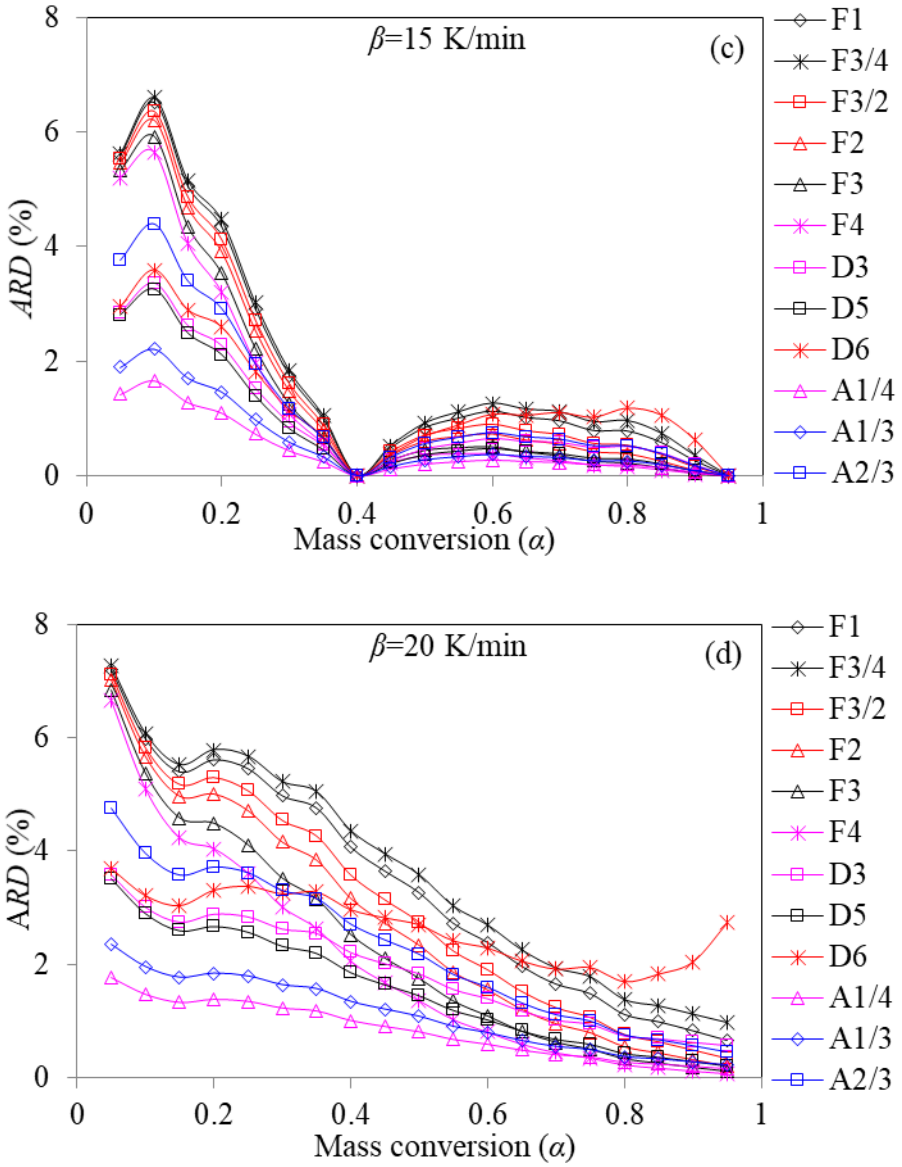


图 27　CR 方法和几种反应机理函数拟合 EPS 热失重曲线在不同升温速率下的 *ARD*%结果

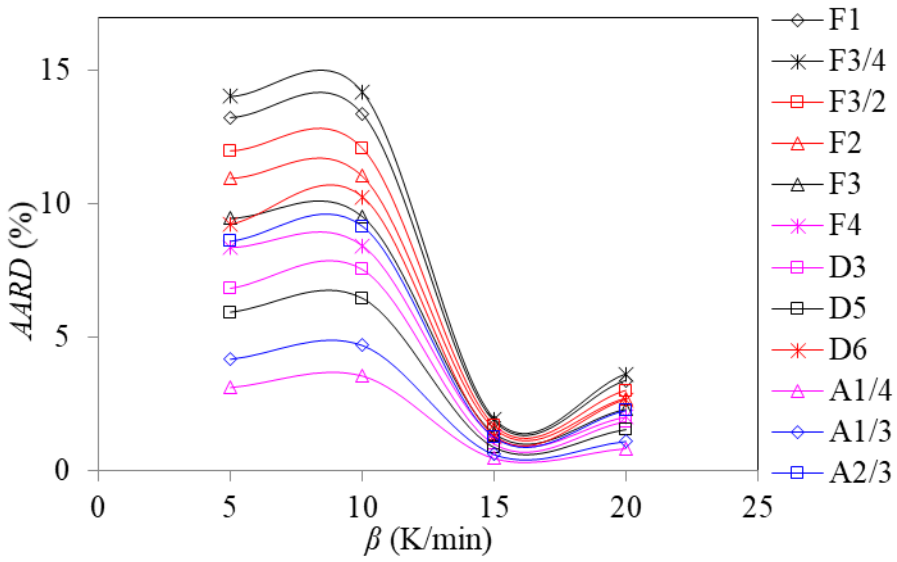


图 28　CR 方法和几种反应机理函数拟合 EPS 热失重曲线在不同 β 下的 *ARD*%结果

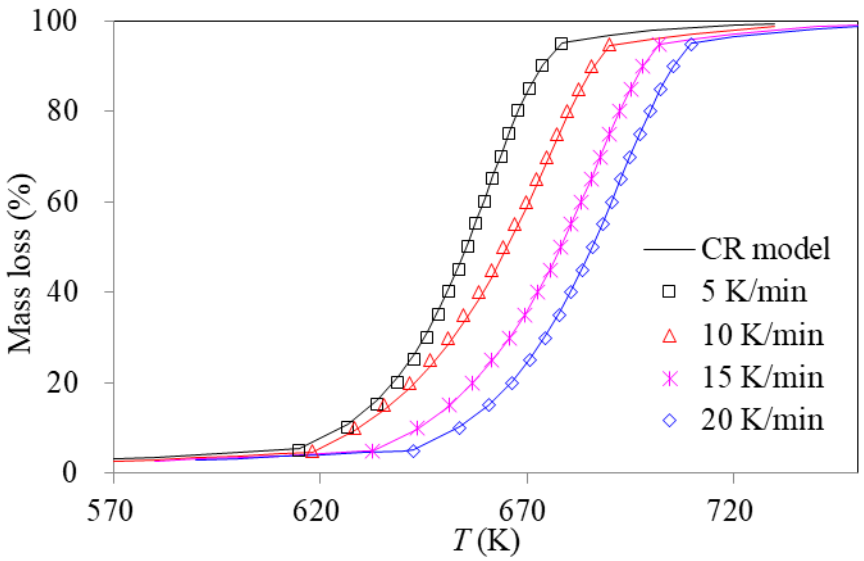


图 29　CR 方法和 A1/4 机理模型重建 EPS 转化率 α 与温度 T 的曲线图

3.4　发泡聚乙烯(EPE)的热降解动力学分析

3.4.1　热失重结果分析

图 30 显示了在 β＝5，7.5，10 和 15 K/min 的升温速率下发泡聚乙烯(EPE)的 TGA 结果。跟前两种样品一样，EPE 只经历了一个主要的降解阶段，且在热降解结束时，

没有物质残留。可以看出，EPE 在无氧环境中也比较稳定，在 620 K 左右的高温开始降解，在 750 K 左右结束降解，样品的质量损失主要发生在 650-740 K 的温度范围内。考虑到前面红外光谱结果显示，EPE 样品和 PE 样品成分相同，这里进行热降解过程的比较。

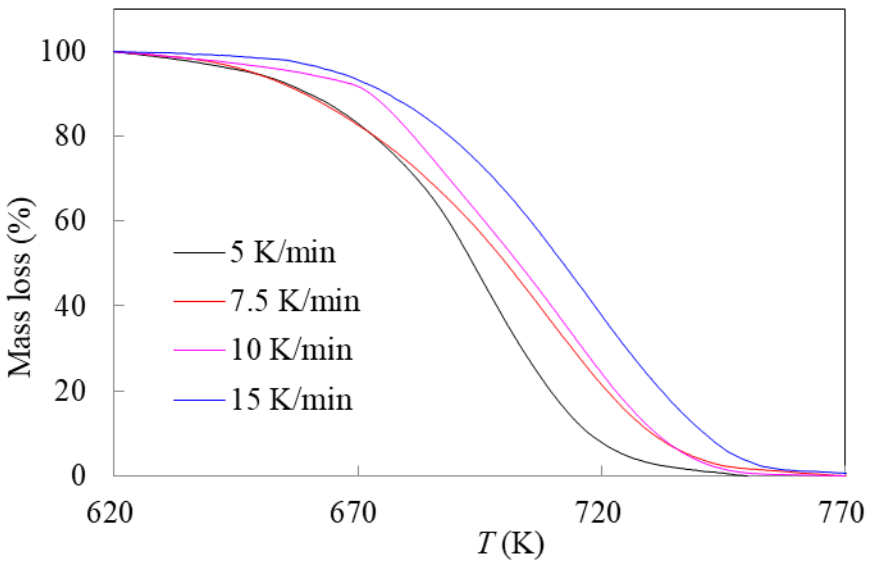


图 30 不同升温速率下获得的 EPE 的 TGA 曲线

图 31 显示了 5 K/min 升温速率下三种样品的 TGA 曲线，在其他升温速率下也进行了同样的分析，通过图 31 可以看出，三种样品中，EPS 最先降解，其次是 EPE，最后是 PE。这说明三种样品中 PE 的热稳定性最好，EPE 次之，EPS 的最差。相比 PE，EPE 样品的热降解向低温的方向移动了 30 K 左右，但依然比 EPS 的降解区间高了 40 K 左右。

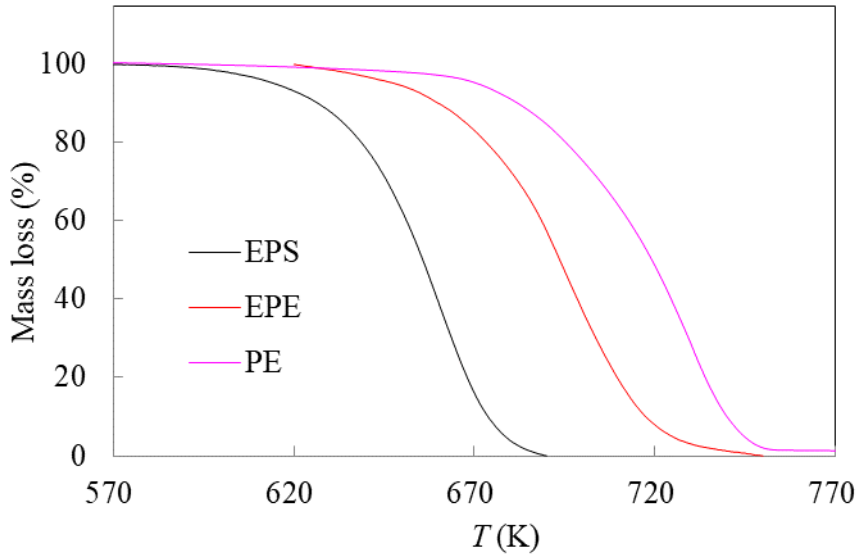


图 31　5 K/min 升温速率下三种样品的 TGA 曲线

3.4.2　热降解动力学参数

根据 ICTAC 对各种固体热降解动力学分析的建议[21]，无模型的 Kissinger 方法可以很容易的准确估计出 E_p 值，作 $\ln(\beta/T_p^2)$~$1/T_p$ 图，通过斜率求出 E_p 值。该方法的公式如下：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right)=\ln\left(-\frac{AR}{E_p}f'(\alpha_p)\right)-\frac{E_p}{RT_p} \tag{11}$$

指前因子 ln$A$ 可根据以下公式求得：

$$A_p=\frac{\beta E_p}{RT_p^2}\exp\left(-\frac{E_p}{RT_p}\right) \tag{12}$$

通过 EPE 样品的 1stDTG 曲线，我们找出了在 β＝5，7.5，10 和 15 K/min 四种升温速率下的 T_p 值，分别是 696.29、702.46、711.22 和 719.69 K。根据这些数据，作 EPE 样品的 $\ln(\beta/T_p^2)$~$1/T_p$ 图，结果如图 32 所示，通过直线斜率求得 E_p 值为 175.93 kJ/mol，ln$A$ 均值为 28.91 min^{-1}。

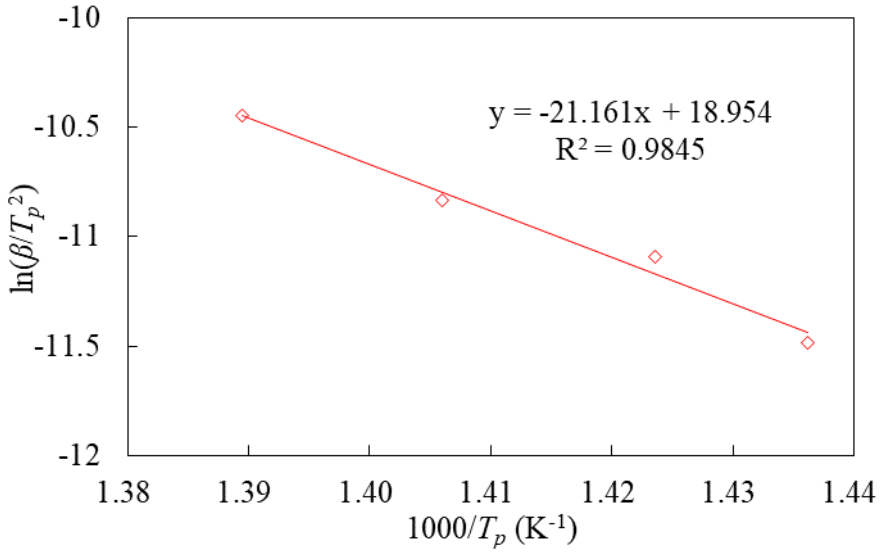


图 32　Kissinger 方法获得的 EPE 的 $\ln(\beta/T_p^2)$~$1000/T_p$ 图

基于跃迁态理论，速率常数表达式可根据著名的 Eyring[31]方程给出：

$$k(T)=\frac{\kappa k_B T}{h_P}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}\right)=\frac{\kappa k_B T}{h_P}\exp\left(-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right)\cdot\exp\left(-\frac{\Delta S^{\#}}{RT}\right) \tag{13}$$

式中，κ 是传输系数，k_B 是玻尔兹曼常数，h_p 是普朗克常数。$\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和 $\Delta S^{\#}$分别是生成活化聚合物的吉布斯自由能、焓和熵。考虑到 $\Delta G^{\#}=\Delta H^{\#}-T\Delta S^{\#}$和 $\Delta H^{\#}=E_p-RT$，通过 Arrhenius 方程和 Eyring 方程（13），可以得出以下等式：

$$A=\frac{e\chi k_B T}{h}\exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \tag{14}$$

$\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和 $\Delta S^{\#}$的值通过上式就可以计算出来，如表 8 所示。可以看出，$\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和 $\Delta S^{\#}$的值并没有受到升温速率的影响，或者说影响很小可以忽略不计。在这里报告 EPE 样品 $\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和 $\Delta S^{\#}$的在几种不同升温速率下的均值为 143.59 kJ/mol、170.05 kJ/mol 和 37.41 J/mol。$\Delta G^{\#}$和 $\Delta H^{\#}$均为正值，说明 EPE 的热降解是一个吸热的非自发的过程，$\Delta S^{\#}$为正值，说明反应体系的混乱度在增加。

表 8　EPE 样品的 E_p、ln$A$、$\Delta G^{\#}$、$\Delta H^{\#}$和 $\Delta S^{\#}$

β	E_p(kJ/mol)	ln$A$(min^{-1})	$\Delta S^{\#}$(J/mol)	$\Delta H^{\#}$(kJ/mol)	$\Delta G^{\#}$(kJ/mol)
5		28.87	37.17	170.14	144.26
7.5		28.99	38.10	170.09	143.33
10	175.93	28.88	37.10	170.02	143.63
15		28.91	37.27	169.95	143.13
Average		28.91	37.41	170.05	143.59

3.4.3　寿命预测

根据 Kissinger 方法求出的 E_p 值，在假定反应机理为一级机理时，可以通过以下等式可以对 EPE 样品进行寿命预测：

$$t_p=\frac{-\ln(1-\alpha)}{\beta(E_p/RT_p^2)} \tag{15}$$

图 33 和图 34 是根据等式（15）在两种不同情况下对 EPE 寿命预测的结果。假定样品发生 5%质量转换时失去使用价值，图 32 展示了 EPE 样品在 5%质量损失时使用寿命与工作温度之间的关系。很明显可以看出，样品的使用寿命强烈依赖于工作温度，并随着温度的增加呈指数的方式减小。在等温条件下对 EPE 样品也进行了寿命预测，如图 33 所示。同样可以看出工作温度对使用寿命的强烈影响。因此，寿命预测是有意义的，为涉及的聚合物提供有用的热稳定性信息。但这里给出的预测可能会出现较大的误差，因为一级反应机理是假定的。

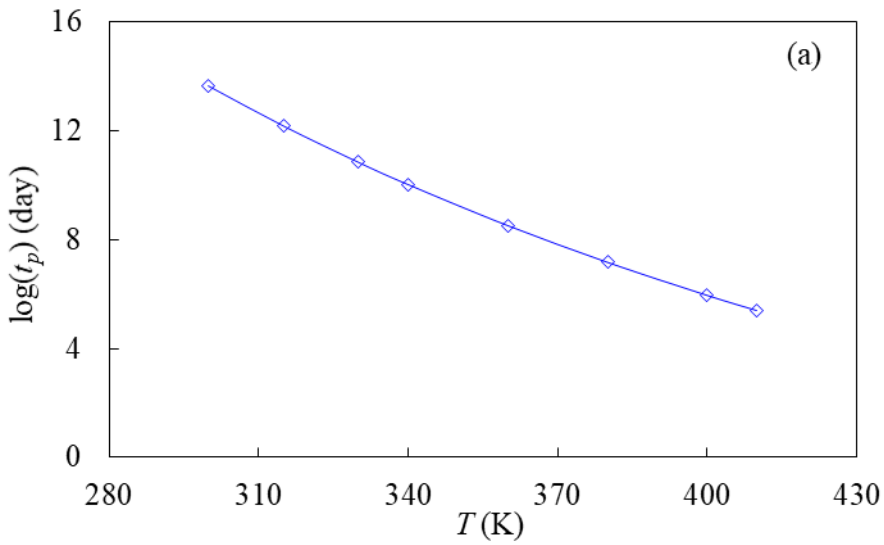


图 33　EPE 样品在 5%质量损失时使用寿命与工作温度之间的关系

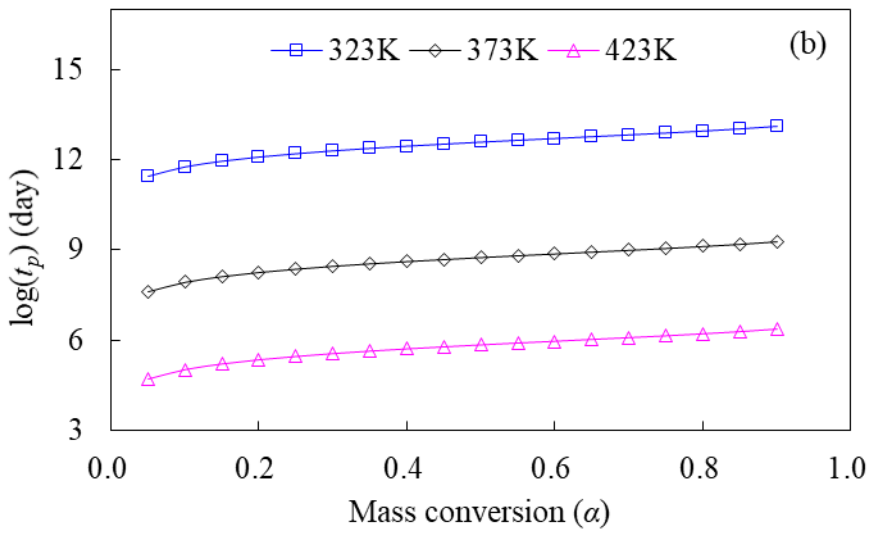


图 34　EPE 样品在特定温度下的使用寿命

3.5　三种塑料泡沫包装材料的动力学分析结果对比

对比三种样品的热失重曲线，可知，PE、EPS、EPE 三种样品的热降解区间分别是 650~780 K，590~720 K，620~760 K。通过这些数据可知 EPS 在三种样品中的最低温度下开始降解，热稳定性最差，而 PE 在最高温度时开始降解，热稳定性最好。对比它们的降解区间还可以发现，三种样品都是在降解开始后继续升温 130~140 K

左右时完成降解。

为了比较三种样品和几种分析方法之间的差异，在表 9 中整理了通过不同方法获得的 E_k 值与其对应的 *ARD(%)*。对比 E_k 值结果可知，FD 方法求得的 E_k 值最大，FWO、CR 和 VD 三种方法的结果非常相近，相比 FD 方法，少了 15.19~16.88 kJ/mol。对比几种方法求出的 E_k 值平均偏差，可以看出偏差较小的是 FWO 和 CR 方法，偏差最大的是 FD 方法，但这几种方法的偏差都比较接近，相差不超过 1.36%。

表 9　PE 与 EPS 样品几种不同分析方法所得 E_k (kJ/mol)及其偏差 *ARD(%)*的均值

样品	FD		FWO		CR		VD	
	E_k	*ARD*	E_k	*ARD*	E_k	*ARD*	E_k	*ARD*
PE	214.71	8.46	199.52	7.76	197.83	8.10	198.19	8.05
EPS	153.79	5.89	151.17	4.53	147.97	4.72	148.33	4.69
EPE	E_p = 175.93 (Kissinger)							

对比三种物质的活化能 E_k 值，可以发现，PE 的活化能最高，较难降解，EPS 的活化能最低，较易降解，这与我们通过三种样品热失重区间所观察到的一致。

4 结论

通过 DTA、1stDTG 数据分析研究了 PE、EPS 和 EPE 三种常见塑料泡沫包装废弃物的热降解动力学特点。采用 FD、FWO、CR、VD、IPA、Z(α)、Kissinger 共七种不同的热动力学分析方法，得到了三种样品在整个转化范围内的活化能 E_k 和指前因子 ln A 的值，利用 CR 方法找到了 PE 和 EPS 热降解最可能的反应机理模型 A1/4，并利用所得的动力学三因子对样品热失重曲线取得了较好的模拟效果，通过本课题的研究，可以得出以下结论：

（1）TGA 表明三种塑料泡沫样品的热降解主要在 590~650 K 的高温范围内开始，在 720~780 K 的范围内结束，降解结束后几乎没有物质残留。其中 EPS 样品最先开始降解，PE 样品最后开始降解，三种样品在降解开始后继续升温 130~140 K 左右都可以完成降解。

（2）PE、EPS 的 1stDTG 曲线中都只有一个峰，这表明热降解过程中只有一个最大失重速率，表明这两种样品的热降解反应可能是简单的一步反应。样品达到最大失重速率的温度随着升温速率的增加而增大。

（3）使用 FD、FWO、CR、VD 和 Kissinger 方法计算出了样品整个转化率范围内的活化能 E_k 值，在一级机理假定下，使用 FWO、CR 和 Kissinger 方法计算出了指前因子 ln$A$，并使用新的 IPA 方法求出了相对来说不受反应机理模型影响的 ln$A$。对比几种方法所得结果发现，FWO 和 CR、VD 两种方法比较相似，其中 CR 与 VD 方法更为接近，FD 方法与其他方法相差较大。无模型的 IPA 方法求出的指前因子与转化率的关系比 FWO 和 CR 方法所得结果更为平缓，但总体趋势相同。

（4）对比三种样品的 E_k 值可以知道，PE 的活化能最高，达到了 198.19 kJ/mol，EPS 的活化能最低，约 148.33 kJ/mol。这说明在三种塑料泡沫中，PE 的热稳定最好，

最难降解，EPE 次之，EPS 的热稳定性最差，最易降解。

（5）通过 Z(α)在已知的 41 种反应机理中找到了与 PE 和 EPS 两种样品曲线相似的几种机理，并用 CR 方法拟合了 12 组误差较小的反应机理模型，最终发现 A1/4 机理是 PE 和 EPS 样品热降解最可能的反应机理。

（6）一级假定下，分两种情况对 EPE 样品进行了寿命预测，发现使用寿命与工作温度之间有着密切的关系。随着工作温度的增加，使用寿命呈指数的方式减小。

参考文献

[1] 林宪策，白丽明，唐东雁. 废旧泡沫塑料的回收再利用 [J]. 环境科学与管理 2007,2(8): 169−172.

[2] 赖寒. 废弃塑料的回收利用 [J]. 山东化工 2012,41(2): 35−37.

[3] 殷进，李光明，徐敏. 我国废弃塑料回收再利用的现状及对策 [J]. 江苏环境科技 2006,19(2): 138−141.

[4] 李国辉，陈晖，胡杰南. 废塑料裂解制液体燃料和化学品技术开发进展 [J]. 化学进展 1996,8(2): 162−172.

[5] 陈镜泓，李传儒. 热分析及其应用 [M]. 北京：科学出版社, 1985.

[6] 艾伦 NS. 聚烯烃的降解与稳定 [M]. 北京：烃加工出版社, 1988.

[7] Wall L A, Madorsky S L, Brown D W, Straus S, Simha R. The depolymerization of polymethylene and polyethylene [J]. J. Am. Chem. Soc. 1954,76(13): 3431−3437.

[8] Park J W, Oh S C, Lee H P, Kim H T, Yoo K O. A kinetic analysis of thermal degradation of polymers using a dynamic method [J]. Polym. Degrad. Stab. 2000,67(3): 535−540.

[9] Cho Y S, Shim M J, Kim S W. Thermal degradation kinetics of PE by the Kissinger equation [J]. Mater. Chem. Phys. 1998,52: 94−97.

[10] 黄钰香，庞承焕，吴博，等. 聚乙烯的热降解动力学研究 [J]. 合成材料老化与应用 2012,41(4): 9−15.

[11] 韩丞，常虹，隋秀鹏，等. 氯磺化聚乙烯在不同气氛中的热降解行为 [J]. 高分子材料科学与工程 2011,27(12): 60−63.

[12] Kruse T M, Woo O S, Broadbelt L J. Detailed mechanistic modelling of polymer degradation: application to polystyrene [J]. Chem. Eng. Sci. 2001,56: 971−979.

[13] Westerhout R W J, Waanders J, Kuipers J A M, Van Swaaij W P M. Kinetics of the low-temperature pyrolysis of polyethene, polypropene and polystyrene modeling, experimental

determination and comparison with literature models and data [J]. Ind. Eng. Chem. Res. 1997,36(6): 1955−1964.

[14] Kuroki T, Ikemura T, Ogawa T, Sekiguchi Y. Kinetic study on the first stage during thermal degradation of polystyrene [J]. Polym. 1982,23: 1091−1094.

[15] Risby T H, Yergey J A, Scocca J J. Linear programmed thermal degradation mass spectrometry of polystyrene and poly (vinylchloride) [J]. Anal. Chem. 1982,54: 2228−2233.

[16] 汤子强. 聚苯乙烯热解反应动力学 [J]. 太原理工大学学报 1999,30(5): 496−499.

[17] Friedman H L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to phenolic plastic [J]. J. Polym. Sci. Part C: Polym. Symp. 1964,6(1): 183−195.

[18] Flynn J H, Wall L A. General treatment of thermogravimetry of polymers [J]. J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. 1966,70(6): 487−523.

[19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1965,38: 1881−1886.

[20] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data [J]. Nature 1964,201: 68−69.

[21] Vyazovkin S, Burnham A K, Criado J M, Pérez-Maqueda L A, Popescud C, Sbirrazzuoli N. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data [J]. Thermochim. Acta 2011,520: 1−19.

[22] Vyazovkin S, Dollimore D. Linear and nonlieanr procesudes in sioncovenrsional computations of the activation energy of nonisothermal reactions in solids [J]. J. Chem. Inf. Comput. Sci. 1996,36: 42−45.

[23] Liavitskaya T, Vyazovkin S. Discovering the kinetics of thermal decomposition during continuous cooling [J]. Phys. Chem. Chem. Phys. 2016,18: 32021−32030.

[24] Senum G I, Yang R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function [J]. J. Thermal Anal. Calorim. 1977,11(3): 445−447.

[25] Mallick D, Poddar M K, Mahanta P, Moholkar V S. Discernment of synergism in pyrolysis of biomass blends using thermogravimetric analysis [J]. Bioresour. Technol. 2018,261: 294−305.

[26] Trache D. Abdelaziz A, Siouani B. A simple and linear isoconversional method to determine the pre-exponential factors and the mathematical reaction mechanism functions [J]. J. Thermal Anal. Calorim. 2017,128: 335−348.

[27] Hao Y-H, Huang Z, Ye Q-Q, Wang J-W, Yang X-Y, Fan X-Y, Li Y-I. A comparison study on non-isothermal decomposition kinetics of chitosan with different analysis methods [J]. J. Thermal Anal. Calorim. 2017,128: 1077−1091.

[28] Ye Q-Q, Huang Z, Hao Y-H, Wang J-W, Yang X-Y, Fan X-Y. Kinetic study of thermal degradation of poly (l-lactide) filled with β-zeolite [J]. J. Thermal Anal. Calorim. 2016,124: 1471−1484.

[29] Hao Y-H, Huang Z, Wang J-W, Yang X-Y, Fan X-Y, Li Y-I, Peng Y-W. Improved thermal stability of poly (l-lactide) with the incorporation of zeolite ZSM-5 [J]. Polym. Test. 2016,49: 46−56.

[30] 刘荣仲，刘俊松．用红外光谱鉴定塑料成分 [J]．塑料科技 2008,36(006): 72−77.

[31] Georgieva V, Zvezdova D, Vlaev L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitosan [J]. Chem. Centr. J. 2012,6(1): 81−91.

附　　录

附录 A　开题报告

毕业设计（论文）开题报告

学　院	机械工程学院	教学系	包装工程	专业班级	包装工程 1501 班
学生姓名	王晓洁	学号	20151450	指导教师	黄 震
毕业设计（论文）题目	几种泡沫包装废弃物的热降解分析				

一、选题依据

随着社会的发展，人民的生活水平日益提高，社会活动中对于各种资源的需求也越来越大，但由于现在还没有一套合理的资源利用、回收与再生的管理办法，环境污染和资源短缺问题日益严重，这迫使人们认识到要对社会活动废弃物进行回收再利用等有效处理，以期达到资源的合理利用，缓解资源与环境的压力。

作为一名包装工程专业的学生，本科期间对包装工程相关知识的学习，让我深刻意识到正确处理包装废弃物的重要性。包装的使用周期较短，使用数量却很大，80%的包装一次性使用后即废弃，社会活动垃圾中很大一部分都是包装废弃物，而这些垃圾主要的处理方式是填埋，其中占比较多的塑料废弃物在土壤中需 100-200 年才能降解，这对地球环境造成了很大的负担，更科学合理的塑料废弃物处理方式是全社会所呼吁的。研究塑料废弃物如塑料泡沫、塑料包装盒和其他塑料包装膜的热降解行为有助于了解其降解特点。

先期参与国家大创课题“聚乳酸/生物质和聚乳酸/金属氧化物的热降解行为及其降解机理的研究”（201710069009），学习了热降解基本原理、热降解分析方法、热降解机理、数学模型等等相关知识，具备一定的分析能力。

二、研究内容和研究方法

1.研究内容：选择生活中常见的几种纯净泡沫包装材料，通过红外光谱分析确定其分子组成。将处理好的待测样品放入热失重分析仪 DTG-60，开始热降解实验。每种材料在几种不同升温速率下进行实验，一种升温速率条件得到一种相应的结果，最终得到每种材料在几种不同升温速率下的热失重曲线和数据，之后在非等温条件下运用等转化率方法进行热失重分析。实验得出的结果，可以考察研究组成和升温速率对热失重曲线的影响，通过分析材料的热降解特点，结合合理的数学模型，选择比较合适的热降解机理，从而获得活化能 E 和指前因子 $\ln A$，由此考察不同材料的热降解行为、耐热稳定性与使用寿命等方面的差异。

2.研究方法：在热降解动力学研究中，反应程度可以用转化率 α 表示，范围为 0~1，反应速率常数 $k(T)$决定反应的快慢，$k(T)$对于温度具有依赖性，通常认为遵从 Arrhenius 定律：

$$k(T)=A\exp(-\frac{E}{RT})$$

其中，E 为热降解反应的活化能(J/mo1)，A 为频率因子或称为指前因子(min^{-1})，R 为普适气体常数(8.314J/mol •K)，T 为绝对温度(K)。非均相的固体热降解反应的分解速率是关于活化能 E、指前因子 A 和反应机理 $f(\alpha)$ 的函数：

$$\frac{d\alpha}{dt}=k(T)f(\alpha)=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

在线性升温条件下，升温速率为 β ，则式变化为：

$$\frac{d\alpha}{dt}=\left(\frac{A}{\beta}\right)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$

对于这个方程式，有各种各样不同的处理方法来分析热动力学，在本次研究中涉及到四种不同类型的等转化率动力学分析方法，包括微分方法 Friedman 方程和 Kissinger 方程,积分方法 Flynn-Wall-Ozawa 方程和 Coats-Redfern 方程。

（1）微分等转化率方法：

Friedman 方程：

Friedman 方程是热降解动力学分析中最常用的微分方法，可以用于等温条件和非等温条件下的热动力学分析，其公式如下：

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)=\ln[Af(\alpha)]-\frac{E}{RT}$$

在非等温条件下，可变换成如下形式：

$$\ln\left[\beta\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\right]=\ln[Af(\alpha)]-\frac{E}{RT}$$

本次研究均在非等温条件下进行实验，在确定转化率 α 后，以 ln[β（dα/dt）]为纵坐标，1/T 为横坐标作直线，得到的斜率可用来求出活化能 E。Friedman 方程公式推导过程中不涉及任何近似和假定，所以该方法适用于任何情况下的热降解动力学分析。然而这种分析方法受到噪音干扰后，对实验结果影响非常显著，使所得的实验数据不够准确。

Kissinger 方程：

Kissinger 方程俗称最大值方法，其公式可以写成如下形式：

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)=\ln\left[-\frac{AR}{E}f'(\alpha_m)\right]-\frac{E}{RT_m}$$

其中 $f'(\alpha)=df(\alpha)/d\alpha$，有下标 m 的数值都是在最大转化率条件下获得的，因此要使用 Kissinger 方程，至少要设定三种不同的升温速率，并在热失重微分数据中得到最大转化率下的温度 T_m，然后以 $\ln(\beta/T_m^2)$ 为纵坐标，$1/T_m$ 为横坐标作直线,根据直线斜率得到活化能。

Kissinger 方程在使用时需满足以下三点：第一，$f'(\alpha_m)$ 和升温速率 β 无关，目前只有一级反应机理适用；第二，只适合一步反应动力学分析，因为只能得到一个活化能值；第三，必须是线性升温条件下所得数据的热分析。

（2）积分等转化率方法：

Flynn-Wall-Ozawa 方程：

从 Doyle 方程近似可以推导得到 Flynn-Wall-Ozawa 公式（以下简称 FWO 方法）：

$$\log\beta = \log\left[\frac{AE}{Rg(\alpha)}\right] - 2.315 - 0.4567\frac{E}{RT}$$

不需要假定反应机理，FWO 方法就可以求出热降解反应中的活化能，如上述公式所示，作 $\log\beta$~$1/T$ 直线图，其斜率为-0.4567E/R，显然，所得活化能和反应机理函数 $f(\alpha)$无关，但若需要求得指前因子 ln$A$，就需要先确定合适的反应机理函数 $f(\alpha)$，目前在固体热降解动力学分析中，FWO 方法是最常用的方法之一。

Coats-Redfern 方程：

在 2009 年曾有研究人员总结出 30 多个不同的 C-R 类温度积分方程，下面以 Coats-Redfern 方程为例，给出其公式：

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

相似地，对于任何转化率 α，作$\ln G(\alpha)/T^2$~1/T 的直线图，可以根据拟合直线的斜率和截距分别确定活化能 E 和指前因子 lnA 的值

上面已经介绍了四种常用于固体热降解分析中的方法，接下来需选择出较合适的固体热降解反应机理，结合以上方法便可求得相应反应的活化能与指前因子，不同方法所得结果相互对比求偏差，有利于得到更科学有效的数据。

现有文献中已总结出大量的固体热降解机理模型，其形式可用数学方程来表示，可先选择一种机理，选择一种动力学分析方法求得 E 和 ln$A$，然后在给定转化率α_e下，通过所选机理反算得到一个转化百分率 α，计算其与实验设定转化百分率α_e之间的偏差值。然后再选择几种机理，重复此过程，比较其转化率偏差值，可筛选出较合适的机理模型。

通过以上方法最终求得反应活化能 E，可用来分析不同材料热降解反应的特点、材料的热稳定性与使用寿命，在此对计算使用寿命的方法作简要介绍。

根据 Kissinger 方程可推算出使用寿命的计算公式，以最常用的一级机理为例 $G(\alpha)$=-ln$(1-\alpha)$，使用寿命 t_m 可由以下公式取得：

$$t_m = \frac{-\ln(1-\alpha)}{\beta(E_\alpha/RT_m^2)}$$

先通过 Kissinger 方程找出不同升温速率条件下达到最大转化率的温度T_m，整理好数据，结合相应的升温速率 β，可作$\ln(\beta/T_m^2)$~$1/T_m$直线，此时得到的曲线与上述直线不尽相同，因将不同升温速率下的数据表现在一条直线中，减小了升温速率对实验数据准确性的影响，又因所用数据是最大转化率下的数据，因此求得的寿命数值比较可信。

可以假定当样品发生 5%的质量损失时，材料失效。在最大转化率温度下，求得 E_m、A_m，设定 α=0.05 以及几种使用环境温度，即可求得在不同使用温度下材料的使用寿命，一般所得结果以对数形式表示。

还有一种计算方法，可以得到特定使用温度条件下，在整个转化率范围内的使用寿命。依然是选取最大转化率温度，作$\ln(\beta/T_m^2)$~$1/T_m$直线，不同之处在于 α 的范围为 0~1，使用温度固定。当然我们可以做出不同使用温度条件下的数据进行对比。

以上两种计算方法可用来分析使用温度对材料使用寿命的影响，也可对比研究材料在不同转

化率状态下的使用寿命。

三、预计可获得的成果

(1)获得几种不同泡沫包装废弃物材料热失重的新实验数据和验证性数据，(2)获得关于热分解动力学的模拟计算方面的新知识，采用等转化率和最大值方法获得一系列活化能和指前因子数值，重建热失重曲线；(3)获得不同泡沫包装材料热分解行为依赖关系的新认识，深入研究包装废弃物的热分解将有助于对热解行为的预测和泡沫类废弃物热降解反应器的合理设计获得更深层次的认识。

四、工作进度计划

2018.11～2019.02	查找文献资料、了解泡沫包装废弃物材料的热降解研究的进展情况、理解课题任务
2019.03～2019.03	进行毕业实习和调研、收集有关资料、完成开题报告和初步完成外文翻译工作
2019.04～2019.04	按照实验计划，进行至少 3 种泡沫包装废弃物的耐热稳定性测定实验、分析热降解情况、发现热分解规律
2019.05～2019.05	完成实验和数据的汇总与分析工作，完成毕业论文的撰写、修饰
2019.06～2019.06	准备和完成毕业设计答辩

五、与开题有关的主要参考文献

[1] 金雅宁，周炳炎，丁明玉，等. 我国包装废弃物产生及回收现状分析 [J]. 环境科学研究 2008,21(6): 90−94.

[2] 史谦，张学敏. 中国城市垃圾处理方法现状分析研究 [J]. 环境科学与管理 2013,38(9): 41−44.

[3] Turi E A. Thermal Characterization of Polymeric Materials [M]. Academic Press, San Diego, 1997.

[4] Georgieva V, Zvezdova D, Vlaev L. Non-isothermal kinetics of thermal degradation of chitin [J]. J.Thermal. Anal. Calorim. 2013,111: 763−771.

[5] Liu N L, Qi S H, Li S S, Wu X M, Wu L M. Preparation and characterizationof phenol formaldehyde/Ag/graphite nanosheet composites [J]. Polym. Test. 2011,30: 390−396.

[6] 黄震，冯冰冰，张欣然，等. 热分解动力学分析的研究综述 [J].中国印刷与包装研究 2014,6(6): 4−17.

[7] Doyle C D. Kinetic Analysis of Thermogravimetric Data [J]. Journal of Applied Polymer Science 1961,5: 285−292.

[8] Araki T, Nogi M, Suganuma K, Kogure M, Kirihara O. Printable and stretchable conductive wirings comprising silver flakes and elastomer [J]. IEEE Electron Device Lett. 2011,32: 1424−1426.

[9] Flynn J H, Wall L A. General treatment of thermogravimetry of polymers [J]. J. Res. Natl. Bur.

Stand. Sect. 1996,70(6): 487−523.

[10] Tang W, Liu Y, Zhang H, Wang C. New approximate formula for Arrhenius temperature integral [J]. Thermochim. Acta. 2003,408: 39−43.

[11] Kocabas-Atakli Z O, Okyay-Oner F, Yurum Y. Combustion characteristics of Turkish hazelnut shell biomass, lignite coal, and their respective blends via thermogravimetric analysis [J]. J. Thermal. Anal. Calorim. 2015,119: 1723−1729.

[12] 王秀兰, 穆小玲, 王宝和. 温度积分近似式的评析 [J]. 辽宁化工 2009,38(8): 554−557. Wang X L, Mu X L, Wang B H. Assessment on approximate expressions for the temperature integral [J]. Liaoning Chemical Industry 2009,38(8) : 554−557.

[13] Jia C X, Wang Q, Ge J X, Xu X F. Pyrolysis and combustion model of oil sands from non-isothermal thermogravimetric analysis data [J]. J. Thermal. Anal. Calorim. 2014,116: 1073−1081.

[14] Vlaev L, Georgieva V, Genieva S. Products and kinetics of nonisothermal decomposition of vanadium (IV) oxide compounds [J]. J. Thermal. Anal. Calorim. 2007,88: 805−812.

[15] Turmanova S C, Genieva S D, Dimitrova A S, Vlaev L T. Nonisothermal degradation kinetics of filled with rice husk ash polypropene composites [J]. Express Polym. Lett. 2008,2: 133−146.

指导教师意见

同意本课题进入设计（论文）阶段。

指导教师签字：　　年　月　日

说明：1.本报告必须在第八学期开学两周内经指导教师审阅并形成正式报告。

2.本报告作为指导教师审查学生能否开展课题研究和是否按时完成进度的检查依据，并接受学校的抽查。

致谢

毕业设计是大学的最后一门课程，在我看来，它更像是四年学习生活的一次考试或总结，代表着我们四年来的经历与成长。非常感谢学校给予我们这个机会汇报我们的学习成果。

首先要感谢的是我的指导教师黄震老师，黄震老师在我面前打开了科研的大门，是我学习前进路上的领路人。黄震老师不仅传授给我相关的理论知识，让我学会了很多分析方法，充盈了头脑，还亲自教学各种实验步骤，锻炼了我的动手能力和细心程度。从黄老师身上，我学到了很多东西。第一，做科研一定要有严谨的科学态度，尊重实验事实；第二，做事要考虑全面，一定要细心、耐心；第三，选择要做的事情，一定要坚持完成到底。总之，非常感谢黄老师对我的帮助，这不仅仅是学习上的，更是精神上的。

同时感谢郭玉花老师和滕立军老师对我的指导和帮助，在学习中和生活中都曾帮助我很多。郭老师经常利用自己的休息时间为我答疑解惑，帮助我学习更加专业的知识。在生活中也给了我很多鼓励和帮助。在此祝愿所有老师身体健康，工作顺利！

其次感谢同学、朋友对我的陪伴、关心与支持，让我能够一直保持积极向上的学习态度。

最后感谢学校提供的设备和经费支持，还要感谢所引用参考文献的作者，有了这些帮助和启发，我的论文才得以顺利完成。

感谢！