

# 氢化聚苯乙烯的热降解动力学模型比较研究

方正<sup>1,2</sup>, 黄辉<sup>1,3\*</sup>, 黄佳仪<sup>4</sup>, 吕思成<sup>1</sup>, 王小可<sup>1</sup>

<sup>1</sup>宁波工程学院材料与化学工程学院, 浙江 宁波

<sup>2</sup>浙江中天智汇安装工程有限公司, 浙江 杭州

<sup>3</sup>天津大学浙江研究院, 浙江 宁波

<sup>4</sup>宁波市海曙区外国语学校, 浙江 宁波

收稿日期: 2023年5月15日; 录用日期: 2023年6月22日; 发布日期: 2023年6月29日

## 摘要

通过聚苯乙烯催化加氢反应得到氢化聚苯乙烯, 借助Flynn-Wall-Ozawa、V-W、Friedman等模型分别对热重分析得到的热降解过程数据进行拟合, 再利用复合相对误差函数、误差平方和、Marquardt比例标准偏差导数、绝对误差和、平均相对偏差、G方检验和卡方检验等误差方程对不同模型的拟合效果进行比较。结果表明, Flynn-Wall-Ozawa模型的拟合效果最好, 得到的活化能为76.54 kJ/mol。氢化聚苯乙烯的热稳定性优于聚苯乙烯。

## 关键词

氢化聚苯乙烯, 热降解, 活化能

# Comparative Study on Thermal Degradation Kinetic Models of Hydrogenated Polystyrene

Zheng Fang<sup>1,2</sup>, Hui Huang<sup>1,3\*</sup>, Jiayi Huang<sup>4</sup>, Sicheng Lyu<sup>1</sup>, Xiaoke Wang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>School of Materials and Chemical Engineering, Ningbo University of Technology, Ningbo Zhejiang

<sup>2</sup>Zhejiang Zhongtian Zhihui Installation Project Co., Ltd., Hangzhou Zhejiang

<sup>3</sup>Zhejiang Institute of Tianjin University, Ningbo Zhejiang

<sup>4</sup>Ningbo Haishu Foreign Language School, Ningbo Zhejiang

Received: May 15<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 22<sup>nd</sup>, 2023; published: Jun. 29<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

Hydrogenated polystyrene was prepared by catalytic hydrogenation of polystyrene. The model of

\*通讯作者。

Flynn-Wall-Ozawa, V-W and Friedman were used to fit the thermal interpretation process data obtained from thermogravimetric analysis. The fitting effects of different models were compared using error equations, such as composite relative error function, sum of squares of errors, derivative of Marquardt proportional standard deviation, sum of absolute error, average relative deviation, G-square test and chi square test. The results indicated that the Flynn-Wall-Ozawa model has the best fitting effect, and the obtained activation energy was 76.54 kJ/mol. Hydrogenated polystyrene has better thermal stability than polystyrene.

## Keywords

Hydrogenated Polystyrene, Thermal Degradation, Activation Energy

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

聚苯乙烯是目前应用最为广泛的热塑性树脂,虽具有透明性高,绝缘性好,耐水、耐腐蚀,着色性和印刷性高的优点,但聚苯乙烯较脆,耐环境应力开裂及耐溶剂性较差,热变形温度相对较低,玻璃化转变温度不高,冲击强度不高,抗氧化性能不足。在这些方面,聚苯乙烯受其结构限制,有其无法提高的局限性。当聚苯乙烯结构中苯环上的不饱和双键加氢后,其各种性能都将有大幅度改善:玻璃化温度提高,耐热性更高,同时将有不同程度的规整度和结晶度,更高的透明度以及相对低的密度,这些都是聚苯乙烯作为通用热塑性树脂材料所无法达到的性能。因此,氢化聚苯乙烯在高科技电子材料、汽车制造、航空航天等领域具有良好的应用潜力[1]。目前,聚苯乙烯的热降解过程研究较多[2] [3] [4],但对其加氢后得到的氢化聚苯乙烯的热降解过程尚未见相关文献报道。本文通过氢化聚苯乙烯的热降解动力学模型研究,以期了解其热降解机理,为下一步研究氢化聚苯乙烯材料的热降解行为特征提供理论支持。

## 2. 实验原料、过程及热降解动力学模型

### 2.1. 实验原料

聚苯乙烯,上海赛科石油化工有限公司;无水乙醇、十氢萘,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;钼硫酸钡,阿拉丁试剂有限公司;氢气、高纯氮,宁波方辛气体有限公司。

### 2.2. 实验过程

聚苯乙烯以钼硫酸钡作为催化剂的催化加氢制备氢化聚苯乙烯的实验过程参考文献[5]进行。采用德国耐驰公司 TG 209 F2 型热失重分析仪测试氢化聚苯乙烯样品在程序升温过程中的热失重行为,温度范围 30℃~800℃,升温速率分别为 5℃/min、10℃/min、15℃/min、20℃/min,氮气流速 20 ml/min,样品质量 10~20 mg。

### 2.3. 热降解动力学模型

#### 2.3.1. Flynn-Wall-Ozawa 模型

Flynn-Wall-Ozawa 模型是利用 TGA 数据对聚合物热降解动力学进行研究的一种行之有效的方法。这种算法可以在不考虑反应机制函数的情况下,直接求出热降解的活化能,从而避免了由于反应机制函数

的选取而导致的误差。其经验方程为:

$$\lg \beta = \lg \left( \frac{AE}{Rg(a)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

### 2.3.2. V-W 模型

VW 模型是研究热分解行为的另一种积分方法。温度函数的积分可近似为:

$$\ln \left( \frac{\beta}{T^2} \right) = \ln \left[ \frac{RA}{EG(a)} \right] - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2)$$

### 2.3.3. Friedman 模型

Friedman 模型由于在计算过程中无需假设, 故结果较为精准, 通过在不同温升下的热重曲线上选取不同转化率下的温度, 用此温度与温升之间的关系进行计算, 求出  $Ea$ 。其计算公式为:

$$\ln \left( \frac{da}{dT} \right) = \ln A + n \ln(1-a) - \frac{Ea}{RT} \quad (3)$$

## 2.4. 误差分析方程

采用复合相对误差函数、误差平方和、Marquardt 比例标准偏差导数、绝对误差和、平均相对偏差、G 方检验和卡方检验等 7 种误差分析方程[6]来评价不同模型的拟合效果。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 热重分析

氢化聚苯乙烯的热重分析结果分别如图 1 和图 2 所示。从图 1 和图 2 中的 TG、DTG 曲线可以看出, 不同升温速率下的 TG 曲线形状几乎一致, 表明升温速率对氢化聚苯乙烯质量损失的影响较小; 所有 DTG 曲线均为双峰, 表明在氮气氛围下氢化聚苯乙烯的热降解可能属于二级反应[7], 氢化聚苯乙烯首先经历一个初始的缩合反应, 产生分子量较小的聚合物和一些芳香族化合物的自由基, 然后这些芳香族自由基在高温下进一步裂解, 产生更多的短链聚合物和芳香族化合物的自由基。这些自由基又会不断地进行裂解反应, 导致聚合物逐渐降解释放出气体, 最终形成碳烟[8]。200℃~470℃是热质量损失的主要发生温度范围。随着升温速率的提高, 氢化聚苯乙烯的热分解行为呈现出温度升高的趋势, 包括起始热降解温度、最大热质量损失速率和相应的温度均有所增加。

### 3.2. 误差分析

在研究热降解动力学的过程中, 虽然采用了多种计算模型, 但由于不同模型所使用的表达式存在差异, 因此最终的计算结果也将呈现出多样性。本文采用七种误差分析方程, 包括复合相对误差函数(HYBRZD)、误差平方和(ERRSQ)、Marquardt 比例标准偏差导数(MPSD)、绝对误差和(EABS)、平均相对偏差(ARE)、G 方检验和卡方检验, 以评估不同热降解动力学模型的拟合效果。拟合数据如表 1 所示。从表 1 可以看出, 在所有的误差分析方程计算结果中, Flynn-Wall-Ozawa 模型的对应数据均为三个模型中最小, 这说明 Flynn-Wall-Ozawa 模型对氢化聚苯乙烯的热降解动力学拟合效果最好。

### 3.3. 拟合结果

考虑到 Flynn-Wall-Ozawa 模型拟合效果最好, 仅给出了该模型的拟合效果图, 见图 3。同时, 根据 Flynn-Wall-Ozawa 模型的方程表达式, 计算出的氢化聚苯乙烯的热降解活化能为 76.54 kJ/mol, 具体如表

2 所示。在同样的实验条件及模型拟合下，聚苯乙烯的热降解活化能为 67.93 kJ/mol，说明氢化聚苯乙烯的耐热性更好。

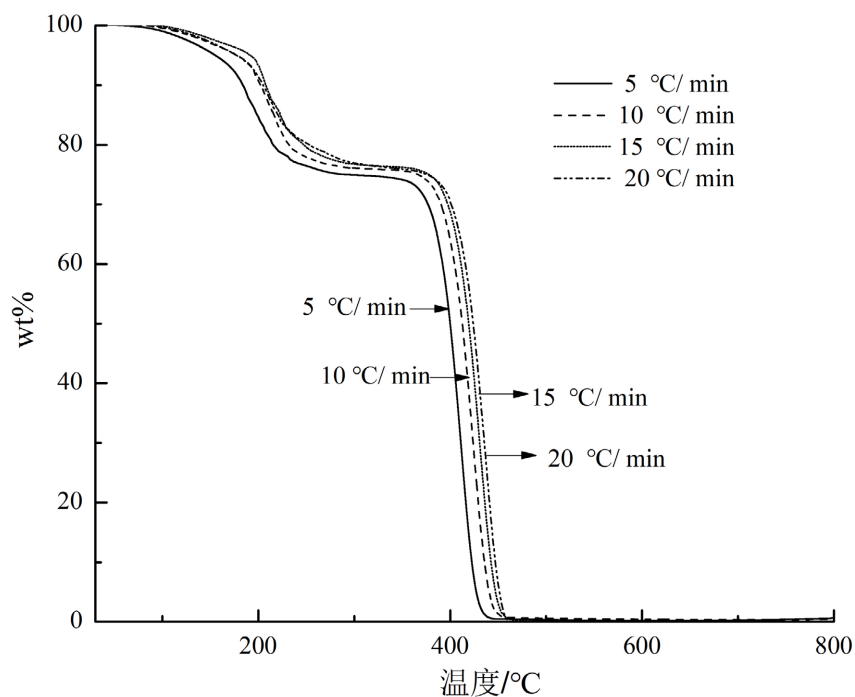


Figure 1. TG curve of hydrogenated polystyrene

图 1. 氢化聚苯乙烯的 TG 曲线

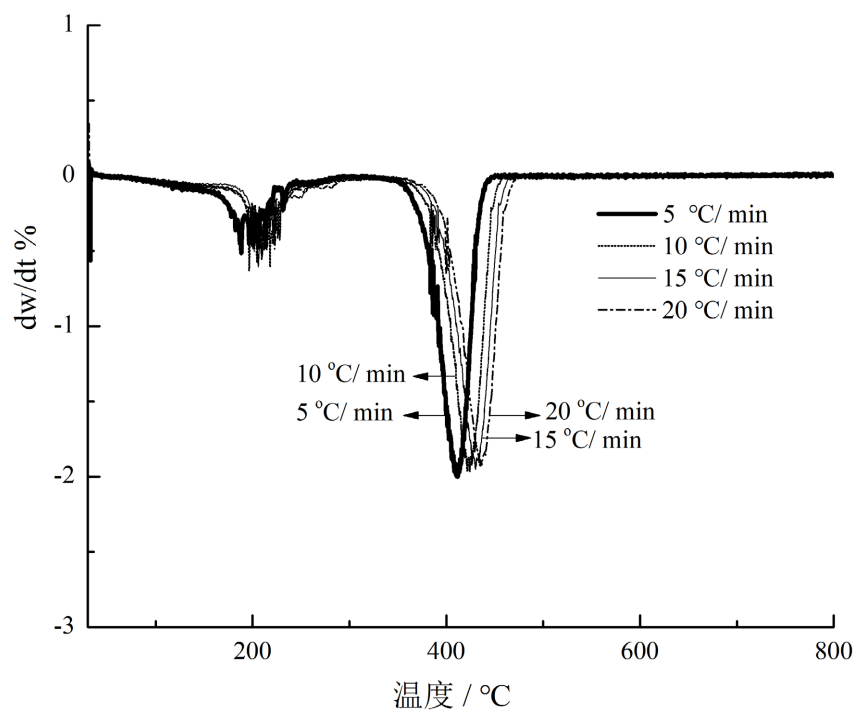
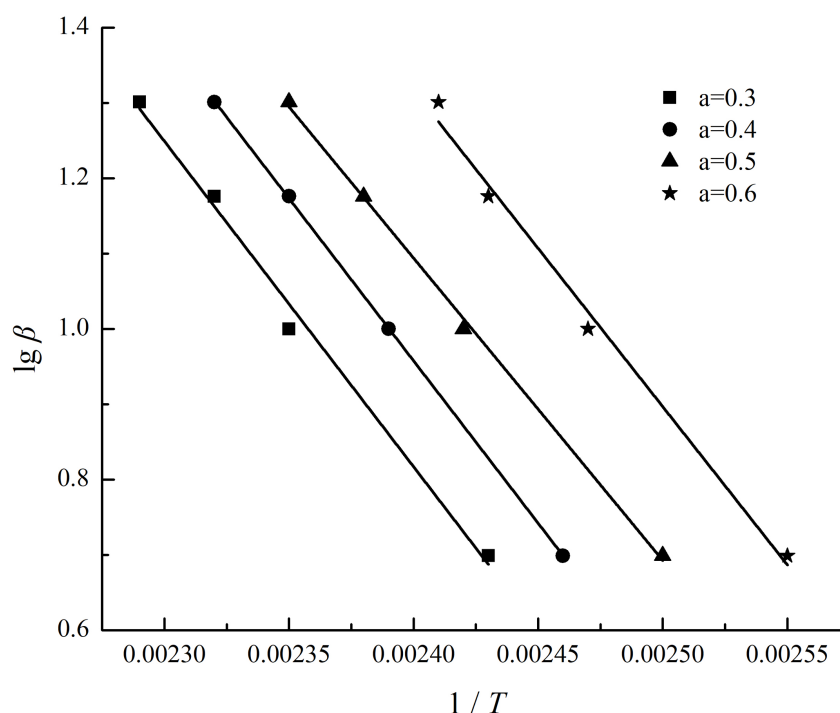


Figure 2. DTG curve of hydrogenated polystyrene

图 2. 氢化聚苯乙烯的 DTG 曲线

**Table 1.** Error data analysis**表 1.** 误差数据分析

模型	HYBRD	ERRSQ	MPSD	EABS	ARE	G 方检验	卡方检验
Flynn-Wall-Ozawa	0.005948	0.4554	0.00007	1.30	0.016981	0.001080	0.000035
V-W	0.266438	19.807	0.003589	6.82	0.091301	0.002608	0.000122
Friedman	9.593207	792.3566	0.123325	40.88	0.518694	0.151698	0.044068

**Figure 3.** Fitting effect diagram of Flynn-Wall-Ozawa model**图 3.** Flynn-Wall-Ozawa 模型拟合效果图**Table 2.** Activation energy for thermal degradation of hydrogenated polystyrene**表 2.** 氢化聚苯乙烯热降解活化能

热降解活化能				
$a = 0.6$	$a = 0.5$	$a = 0.4$	$a = 0.3$	平均值
76.13	76.32	76.79	76.96	76.54

#### 4. 结论

本文通过热重分析法,对由聚苯乙烯催化加氢制备的氢化聚苯乙烯的热降解动力学进行了研究,借助 7 类误差分析方程对 Flynn-Wall-Ozawa、V-W、Friedman 等 3 个模型的拟合效果进行了比较, Flynn-Wall-Ozawa 模型的拟合效果最好,计算得到的热降解活化能大小为 76.54 kJ/mol,说明加氢后的聚苯乙烯的热稳定性得到了提升。

#### 基金项目

宁波市自然科学基金项目(2021J148)、浙江省新苗人才计划项目(2022R428A008)。

## 参考文献

- [1] Petrukhina, N.N., Golubeva, M.A. and Maksimov, A.L. (2019) Synthesis and Use of Hydrogenated Polymers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **92**, 715-733. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060016>
- [2] 程小彩, 黄金保, 潘贵英, 等. 聚苯乙烯热降解机理的理论研究[J]. 燃料化学学报, 2019, 47(7): 884-896.
- [3] 韩伟平, 王俊胜, 赵婧, 等. 聚合物基外保温材料热降解动力学研究[J]. 消防科学与技术, 2014, 33(1): 1-4.
- [4] 朱新生, 戴建平, 李引擎, 等. 聚苯乙烯热降解动力学参数与降解反应机理关系[J]. 火灾科学, 2001(1): 24-28.
- [5] Feng, M., Lu, H., Li, C.Y. and Cao, G.P. (2019) Carbon Nanotube Modified Ceramic Foams as Structured Palladium Supports for Polystyrene Hydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 10793-10803. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01228>
- [6] 王佳佳, 樊一帆, 吴一山, 等. 废报纸吸附甲基蓝的过程研究: 吸附模型比较与误差分析[J]. 宁波工程学院学报, 2014, 26(4): 12-16.
- [7] 朱如玉, 朱雨钢, 俞柯柯, 等. 具有相同简单级数的不同反应类型的半衰期公式——以二级反应和三级反应为例[J]. 化学教育(中英文), 2018, 39(10): 15-17.
- [8] 吴润民, 谢非, 宋旭东, 等. 基于光谱诊断的烃类火焰碳烟形成机理研究综述[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(1): 1-8.