

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ИЗ ПЕРВИЧНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Попок В.Н.*

МИРЭА – Российский технологический университет

*vnpopok@mail.ru

Аннотация. Рассматривается метод и результаты прямого анализа сложных первичных кинетических данных по экзотермическому разложению конденсированных материалов без привлечения дифференциальной формы кинетического уравнения. На примере данных для термического разложения пикриновой кислоты, широко применяемой в композиционных материалах, в том числе полимерных, показана эффективность метода и хорошее соответствие полученных результатов литературным данным.

Ключевые слова: кинетическая зависимость, аппроксимация, линеаризация, энергия активации, предэкспоненциальный множитель, компенсационная зависимость, пикриновая кислота, композиции

DETERMINATION OF KINETIC CONSTANTS FROM PRIMARY KINETIC DATA OF THERMAL DECOMPOSITION OF CONDENSED MATERIALS

Popok V.N.

MIREA – Russian Technological University

Abstract. The method and results of direct analysis of complex primary kinetic data on the exothermic decomposition of condensed materials without involving the differential form of the kinetic equation are considered. Using the example of data for the thermal decomposition of picric acid, widely used in composite materials, including polymer ones, the effectiveness of the method and the good correspondence of the results obtained with the literature data are shown.

Keywords: kinetic dependence, approximation, linearization, activation energy, pre-exponential multiplier, compensation dependence, picric acid, compositions

Введение

Использование методов «формальной» кинетики для анализа сложных кинетических зависимостей термического разложения в изотермических и неизотермических условиях, в том числе энергетических материалов, сталкивается с рядом проблем. Среди них следует отметить следующие: невозможность во многих случаях трансформации данных (для определения коэффициентов трансформации) для всей области определения или на отдельных участках к единой зависимости; сильная зависимость получаемых значений энергии активации, предэкспоненциального множителя и порядка реакции от степени превращения или стадий реакции и других факторов [1, 2]. Это приводит к некорректности операций интегрирования дифференциальной формы кинетического уравнения в разделяющихся переменных [3] и необходимости кусочно-непрерывного анализа большого количества модельных кинетических зависимостей в сравнении с первичными экспериментальными данными [4] с неоднозначными и даже абсурдными результатами [3].

Ранее нами рассмотрен метод [5, 6] аппроксимации и линеаризации двухпараметрическими функциями нелинейных и немонотонных зависимостей с получением, в том числе инвариантных зависимостей для характеристик термического разложения и горения энергоемких материалов.

Далее рассматривается аналогичный подход к непосредственному анализу сложных первичных кинетических данных с получением необходимой кинетической информации на примере данных по

термическому разложению пикриновой кислоты, широко применяемой в композиционных энергетических материалах, в том числе полимерных. Доминирование характеристик термического разложения пикриновой кислоты как энергоемкого компонента определяет важные свойства композиций на ее основе (целевые характеристики, эксплуатационный ресурс, характеристики теплового взрыва и другие), а также необходимость решения методических вопросов кинетического анализа [1–4, 6, 7].

Результаты и обсуждение

Первичные экспериментальные кинетические зависимости термического разложения исследуемых веществ и материалов (далее образцов) представляются в виде пар точек (y_i, x_i) , где y_i, x_i – зависимая и независимая переменные. В изотермических методах, например манометрических, в качестве зависимой переменной используется удельный объем газообразования (общий или селективных газов) или связанные с ней контролируемые переменные (например, давление продуктов разложения), изменение массы образца (m), в том числе в методах изотермического термогравиметрического анализа (ТГА), удельные тепловые потоки (q) и удельное тепловыделение (Q) в изотермических вариантах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и др. В качестве независимой переменной используются интервалы времени (t) от начала разложения. В неізотермических условиях экспериментального анализа термического разложения образцов используются методы ДСК, ТГА, ДТА – дифференциального термического анализа, с постоянной скоростью (s) повышения температуры ($T=T_0+s \times t$, где T_0 – начальная температура). В качестве зависимой переменной используются параметры m, q , а в качестве независимой переменной – T или t .

Ниже рассматриваются результаты использования аппроксимации и линеаризации первичных экспериментальных данных в указанных переменных с целью определения базовых кинетических параметров – энергии активации (E) и предэкспоненциального множителя (Z) температурной чувствительности $K(T)$ разложения образцов, с использованием, как правило, уравнения Аррениуса в виде $K(T)=Z \times \exp(-E/RT)$, где R – универсальная газовая постоянная, или в общем виде $y=b \times \exp(a \times x)$ – при очевидной замене переменных. Уравнение Аррениуса используется на разных стадиях анализа первичных экспериментальных данных, полученных в изотермических и неізотермических условиях.

Для кусочно-непрерывной аппроксимации и линеаризации кинетических кривых $y=f(x)$ на отдельных участках используются двухпараметрические (параметры a, b) линеаризуемые степенная и экспоненциальная функции:

$$\text{– степенная функция } y=b \times x^a; \quad (1)$$

$$\text{– линеаризованный вид степенной функции } \ln(y)=a \times \ln(x)+\ln(b); \quad (2)$$

$$\text{– экспоненциальная функция } y=b \times \exp(a \times x); \quad (3)$$

$$\text{– линеаризованный вид экспоненциальной функции } \ln(y)=a \times x+\ln(b). \quad (4)$$

Выбор длины последовательных участков кинетической кривой для аппроксимации проводится по критерию $R^2 \geq 0,98$, где R – коэффициент корреляции. Для линеаризации данных используются линейные регрессионные уравнения связи параметров (a, b) линеаризованных форм функций (2, 4) в виде (c, d – эмпирические константы):

$$\ln(b)=c \times a+d. \quad (5)$$

Уравнения (4, 5) используются на втором этапе анализа изотермических кинетических данных, полученных на наборе значений T , разных значений $c=c(T)$ с последующей аппроксимацией их уравнением (4) с определением значений E и Z . Первый этап анализа изотермических данных – аппроксимация и линеаризация данных с использованием степенной функции (уравнения 1, 2).

Для аппроксимации и линеаризации данных, полученных в неізотермических условиях, последовательно используются уравнения (4, 5) с получением в итоге компенсационной зависимости. Кроме этого, для анализа неізотермических данных применялось модельное уравнение Киссинджера (метод Киссинджера) [2], основанное на использовании «реперных» значений температуры T_m , соответствующих максимуму тепловыделения на кривых ДСК, полученных при разной скорости нагрева (s): $\ln(s/(T_m)^2)=\ln(Z \times R/E)-E/(R \times T_m)$. При этом получают постоянные (в статистическом смысле) значения E и Z .

В качестве объектов анализа используются литературные данные по термическому разложению пикриновой кислоты (ПК) в изотермических и неізотермических условиях [1, 7, 8]. Специфика термического разложения пикриновой кислоты заключается в реализации от 2 до 5 этапов разложения, в зависимости от

температуры, и невозможности приведения кинетических кривых на отдельных этапах разложения (фактически линеаризация) к обобщенному виду с использованием коэффициентов трансформации [1].

На рис. 1а, б приведены первичные данные по кинетике изотермического разложения при разных значениях температуры в условиях манометрического метода [1] (рис. 1а – значения удельного газообразования v , приведенные к стандартным условиям) и в условиях ДСК [7] (рис. 1б – относительное текущее $Q(t)$ к общему Q_m удельное тепловыделение $vq = Q(t)/Q_m$ на различных участках кривой ДСК [4, 7]).

На рис. 1в, г и в таблице приведены результаты аппроксимации и линеаризации данных (рис. 1а, б) с использованием уравнений (1, 2) с соответствующей индексацией параметра b (bv и bq). За исключением данных при $T=183^\circ\text{C}$ (рис. 1а, в), можно отметить наличие асимптотических точек пересечения прямых (рис. 1в, г), соответствующих разным значениям температуры, что позволяет с использованием уравнения Аррениуса в уравнении (4) и данных для $cv(T)$, (табл. 1) определить с учетом предварительной операции логарифмирования данных значения A и $\log(Z)$ (табл. 1).

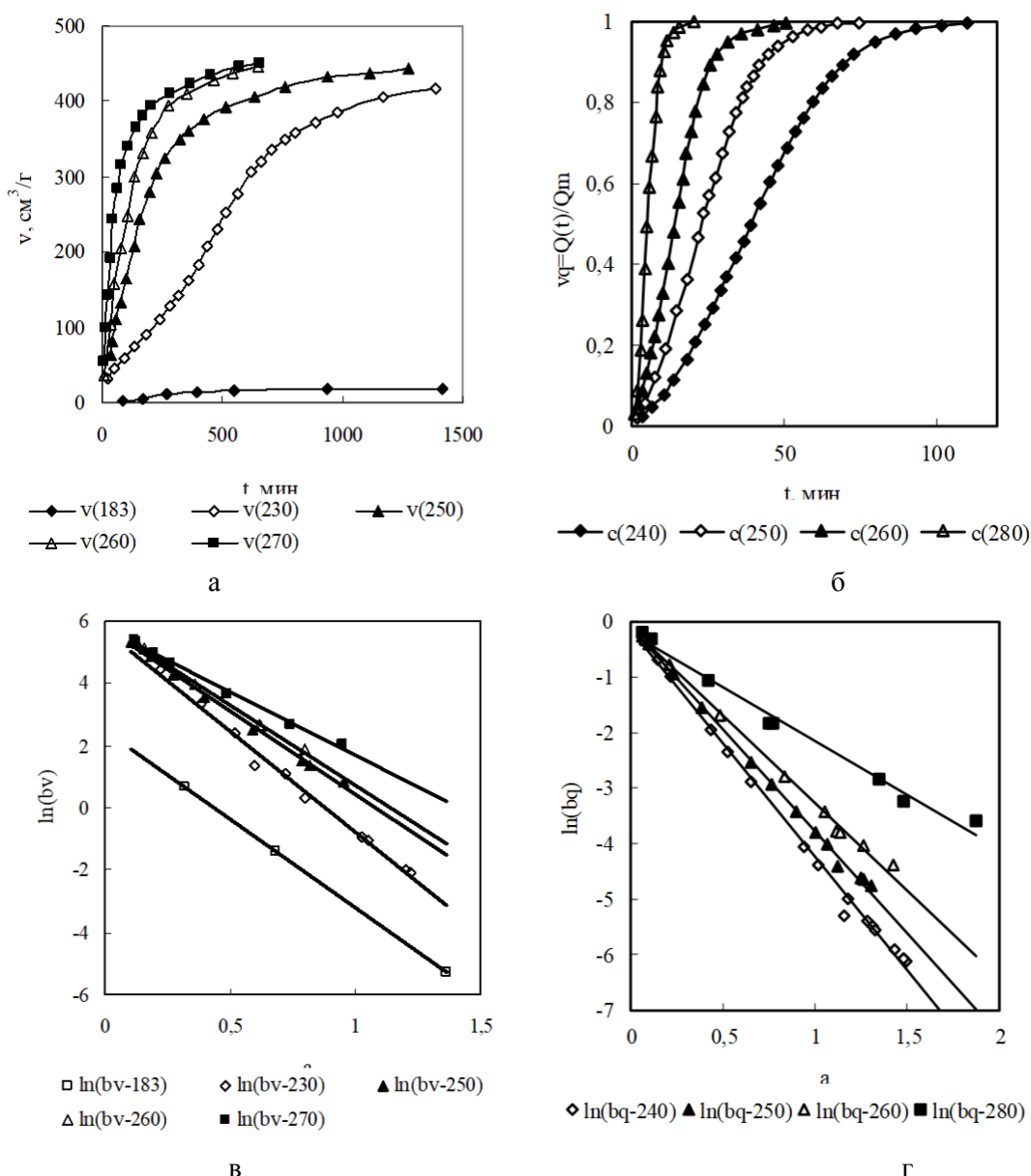


Рис. 1. Первичные кинетические данные, полученные в изотермических условиях (а, б) и результаты их линеаризации (в, г). В скобках у идентификаторов указаны значения температуры испытаний ($^\circ\text{C}$)

Кинетические данные при $T=183^\circ\text{C}$ характеризуют начальный участок низкотемпературного разложения ПК, который практически отсутствует при более высоких значениях температуры испытаний [1].

Таблица 1

Результаты корреляционного и регрессионного анализа первичных экспериментальных данных

Условия испытаний, уравнения регрессии, значения коэффициентов корреляции R^2 и кинетических констант: E , $\log(Z)$				
Изотермические условия испытаний				
Температура, T , °C, кинетические константы	Манометрический метод	R^2	ДСК	R^2
$T=183$	$\ln(bv)=-5,68 \times a + 2,50$	0,999	–	
$T=230$	$\ln(bv)=-6,45 \times a + 5,69$	0,993	–	
$T=240$	–		$\ln(bq)=-4,08 \times a - 0,16$	0,996
$T=250$	$\ln(bv)=-5,36 \times a + 5,78$	0,997	$\ln(bq)=-3,66 \times a - 0,11$	0,998
$T=260$	$\ln(bv)=-5,13 \times a + 5,87$	0,997	$\ln(bq)=-3,14 \times a - 0,12$	0,996
$T=270$	$\ln(bv)=-4,06 \times a + 5,75$	0,993	–	
$T=280$	–		$\ln(bq)=-1,94 \times a - 0,19$	0,985
Кинетические константы	$E=31,4$ ккал/моль $\log(Z)=10,8$ с ⁻¹	0,935	$E=30,6$ ккал/моль $\log(Z)=11,2$ с ⁻¹	0,990
ДСК – неізотермический метод, обработка данных методом Киссинджера				
$E=31,1$ ккал/моль; $\log(Z)=10,5$ с ⁻¹ ; $R^2=0,999$				
Инвариантные корреляционные зависимости, коэффициент корреляции R^2				
Отрицательная корреляция коэффициентов уравнения (5)		Компенсационная зависимость $E=-a \times R \times 10^{-3}$ ккал/моль		
$\ln(b)=-0,0017 \times a + 0,123$, $R^2=0,999$		$\ln(b)=0,87 \times E - 0,14$; $R^2=0,999$		

На рис. 2а приведены нормированные [7, 8] первичные кинетические данные в виде зависимостей $q(s)$ и $m(s)$ от температуры, полученные в неізотермических условиях ДСК и ТГА при разной скорости нагрева (s , °C/мин – указана в скобках идентификаторов q и m) образцов ПК. Следует отметить, что данные разных исследований могут существенно различаться (см. данные для скорости нагрева $s=10$ °C/мин для $q(10)$ [7] и $qj(10)$ [8]).

Первичные данные для $q(s)=q(s, T)$, рис. 2а, полученные методом ДСК в неізотермических условиях, были обработаны с использованием уравнения Киссинджера в качестве уравнения регрессии. Значения E и $\log(Z)$ приведены в таблице. Следует отметить хорошее соответствие результатов, полученных разными экспериментальными методами, разным методам анализа данных, а также литературным данным [1, 7–9].

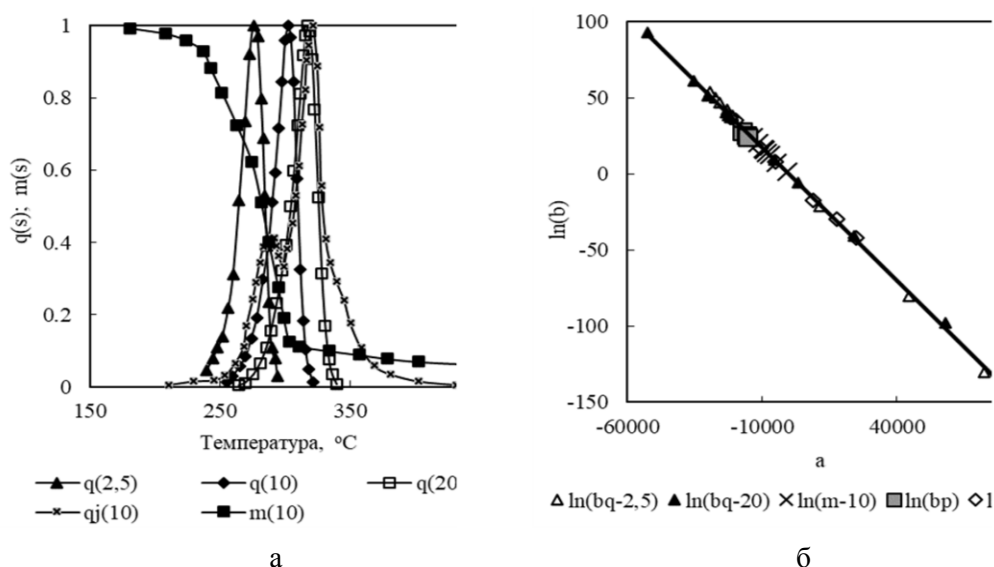


Рис. 2. Первичные экспериментальные данные, полученные в неізотермических условиях (а) и результаты их линеаризации (б). Индексом bp обозначены данные изотермических экспериментов

Как отмечено выше, в результате кусочно-непрерывной аппроксимации и линеаризации данных в рассматриваемом случае получается линейная компенсационная зависимость между параметрами $\ln(Z)$ и E или отрицательная корреляция между коэффициентами уравнений регрессии $\ln(b)$ и (a) , уравнения (4, 5). Выборка результатов анализа данных *рис. 2а* приведена на *рис. 2б* с включением данных для результатов, полученных изотермическими методами. Результаты корреляционного и регрессионного анализа приведены в таблице. Следует отметить, что все полученные данные для энергии активации и предэкспоненциального множителя хорошо соответствуют инвариантной зависимости [6].

Выводы

Таким образом, представленные результаты для пикриновой кислоты и выборочное тестирование данных термического разложения в разных условиях энергоемких материалов и композиций разных классов [6] подтверждают эффективность рассмотренного метода непосредственного получения кинетической информации из сложных первичных данных.

Библиография

1. Андреев К.К. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ // М.: Наука, 1966. 347 с.
2. Zhang X. Applications of Kinetic Methods in Thermal Analysis: A Review // Eng. Sci. 2021. V. 14. P. 1–13.
3. Simon P., Thomas P., Dubaj T., Cibulkova Z., Peller A., Veverka M. The mathematical incorrectness of the integral isoconversional methods in case of variable activation energy and the consequences // J. Therm. Anal. Calorim. 2014. V. 115. P. 853–859.
4. Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data // Thermochimica Acta. 2011. V. 520. P. 1–19.
5. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости для характеристик горения полимерных композиций // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 74, № 5. С. 75–86.
6. Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости характеристик термического разложения компонентов и полимерных композиций на их основе // Бутлеровские сообщения. 2023. Т. 76, № 12. С. 29–41.
7. Sanchirico R., Santonocito M.L., Di Sarli V., Lisi L. Shelf Life Prediction of Picric Acid via Model-Based Kinetic Analysis of its Thermal Decomposition // Materials. 2022. V. 15, N 24. P. 8899.
8. Matsukawa M., Matsunaga T., Yoshida M., Fujiwara S. Synthesis and properties of alkali metal picrates // Sci. and Tech. Energetic Materials. 2003. V. 64, N 5. P. 183–191.
9. Brill T.B., James K.J. Kinetics and Mechanisms of Thermal Decomposition of Nitroaromatic Explosives // Final Report № WL-TR-93-7058. University of Delaware, Department of Chemistry and Biochemistry. Newark. 1993. 133 p.