РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СГЛАЖИВАЮЩИХ КУБИЧЕСКИХ СПЛАЙНОВ

А. М. Астахов, А. А. Нефедов,
Л. А. Круглякова, Р. С. Степанов
(Красноярск)

При изучении термического разложения энергоемких соединений [1] для обработки экспериментальных кинетических данных с целью нахождения активационных параметров термораспада в последние пять лет нами используются сглаживающие кубические сплайны [2].

Применение сглаживающих сплайнов дает возможность, не зная кинетического закона реакции термораспада, получить по ограниченному числу экспериментальных точек непрерывную кривую и значения первой и второй производной в любой точке этой кривой, т.е. определить скорость и ускорение реакции в любой момент времени. Наличие непрерывной функции (для манометрических измерений $V = f(t)$, где V-объем выделившихся газообразных продуктов за время t) позволяет отказаться от трудоемких графических методов определения констант скорости реакции. Интервал сглаживания задается в соответствии с погрешностью определения измеряемого параметра. Сплайн-функцию разбивают с шагом Δt на $N-1$ участков (N - задаваемое число точек на кинетической кривой). Ряд равномерно распределенных значений $V_i(t_i)$, $i = 1, \ldots, N$, используют для нахождения порядка и константы скорости термораспада каким-либо обычным методом.

Порядок реакции определялся нами линеаризацией кинетических кривых, а для расчета констант скорости разложения использовано несколько различных способов. Преобразование неравномерных экспериментальных значений в равномерно распределенный ряд $V_i(t_i)$ существенно облегчает реализацию метода Гуггенгейма [3]. Значение максимального газообразования V_∞, необходимое для нахождения константы скорости реакции по уравнению первого порядка $k = (1/t)\ln[V_\infty/(V_\infty - V)]$, либо по начальной скорости реакции $k = (dV/dt)/V_\infty$, задавалось или рассчитывалось из аппроксимации значений сплайна $V = f(t)$ гиперболической зависимостью $V = t/(a^0 + a^1 t)$ $(V_\infty = 1/a^1)$. По найденным константам скорости реакции вычислялись значения активационных параметров в уравнении Аррениуса. Для реализации метода трансформации кинетических кривых сплайны $V = f(t)$ преобразовывались в обратные им сплайн-функции $t = \widetilde{f}(V)$, позволяющие прямым путем вычислять время, отвечающее одинаковой степени превращения вещества при различных температурах. Дальнейший расчет коэффициентов трансформации и энергии тривиален.

В отличие от изотермических экспериментов, нахождение активационных параметров в динамических условиях всегда представляло собой сложную задачу. Применение сглаживающих сплайнов для аппроксимации термогравиметрических кривых позволяет отказаться от предложенных ранее методов [4] и использовать наиболее общие и простые уравнения формальной кинетики.

Найденные из термогравиметрических сигмоид значения убыли массы навески Δm_i пересчитывались по известному выражению [4] $m_i = m_0(1 - \Delta m_i/\Delta m_{max})$ в значения текущей массы вещества, зависимость которых от времени (температуры) аппроксимировалась сглаживающими кубическими сплайнами с задаваемым интервалом сглаживания (нами использовано значение погрешности термогравиметрических измерений 0,1мг). Так как функция $m = f(t)$ позволяет определять значения производной в любой точке для расчета активационных параметров термического разложения могут быть использованы общие уравнения формальной кинетики: $-dm/dt = k \cdot m^n$, $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$. Во всех случаях расчет проводился в предположении первого порядка реакции терmoраспада $(n = 1)$.

Сравнение результатов расчета данным методом с результатами, полученными методом двойного логарифмирования

Райха-Леви [5], на примере дикалиевой соли этилендинитрамина (EDNA), показывает практическую идентичность вычисленных значений активационных параметров.

Предлагаемые методы использования сплайн-функций в кинетическом анализе реализованы в пакете программ TDE (Thermal Decomposition of Explosives) и базе первичных кинетических данных.

[1] *Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. – М.: Наука. – 1996.

[2] *Астахов А.М.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Красноярск, 1999. – 22 с.

[3] *Гуггенгейм Э., Пру Дж.* Физико-химические расчеты. – М.: ИЛ. – 1958.

[4] *Уэдландт У.* Термические методы анализа. – М.: Мир. – 1978.

[5] *Райх Л., Леви Д.* Динамический термогравиметрический анализ при деструкции полимеров // Новое в методах исследования полимеров. – М.: Мир. – 1968.

E-mail: andynef@mail.kts.ru