

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА СПЛАЙН-АППРОКСИМАЦИИ
ПРИ ОБРАБОТКЕ ДАННЫХ ТЕРМОАНАЛИЗА**

Чижин А. И., Шабес С. В., Цюй Л. Л., Тетерева Н. Г.

В работе представлен метод обработки результатов термоанализа путем описания экспериментальных значений изменения веса от температуры «сглаживающим» кубическим сплайном и расчета термокинетических параметров разложения с оценкой достоверности получаемых результатов.

Одной из главных задач термического анализа материалов является определение термокинетических параметров реакций, протекающих в материале, и температур, при которых наблюдаются максимальные скорости этих реакций. Существуют методы [1–3] для определения этих характеристик на основе обработки получаемых экспериментальных данных и использования уравнения вида

$$-\frac{dW(T)}{dT} = \frac{K_0}{v} \exp \left(-\frac{E}{RT} \right) W(T)^n, \quad (1)$$

где T – текущее значение температуры; $W(T)$ – вес образца, расходуемый в реакции при температуре T ; $dW(T)/dT$ – скорость изменения веса образца при температуре T ; v – скорость нагревания образца; E – энергия активации реакции; n – порядок реакции; K_0 – предэкспоненциальный множитель и R_0 – постоянная Больцмана. Анализ этих методов свидетельствует о высокой чувствительности получаемых значений E , n , K_0 к точности количественного определения $W(T)$, $dW(T)/dT$ и соответствующих им температур, особенно для участков с высокой скоростью протекания реакций. Кроме того, в известных методах отсутствуют критерии оценки достоверности значений термокинетических параметров, вследствие чего их определение становится субъективным.

Для упрощения обработки экспериментальных данных, повышения точности определения E , n , K_0 и оценки их достоверности предлагается использовать описание экспериментальной кривой изменения веса образца от температуры кубическим сплайном [4] вида

$$\begin{aligned} W(T) = F_{i-1} \frac{(T_i - T)^3}{6h_i} + F_i \frac{(T - T_{i-1})^3}{6h_i} + \left(A_{i-1} - \frac{F_{i-1}h_i^2}{6} \right) \frac{T_i - T}{h_i} + \\ + \left(A_i - \frac{F_i h_i^2}{6} \right) \frac{T - T_{i-1}}{h_i}, \end{aligned} \quad (2)$$

где T_{i-1} , T_i – экспериментальные значения температур в $i-1$ -й, i -й точках соответственно; T – значение температуры из интервала $[T_{i-1}, T_i]$; h_i – шаг, определяемый по выражению

$$h_i := T_i - T_{i-1} \quad (3)$$

A_i определяются из условия

$$A_i = W_i - Ph_i^3 \left(\frac{F_{i+1} - F_i}{h_{i+1}} - \frac{F_i - F_{i-1}}{h_i} \right), \quad (4)$$

где W_i – экспериментальное значение веса образца при температуре T_i ; F_{i-1} , F_i , F_{i+1} – коэффициенты сплайна в $i-1$ -й, i -й и $i+1$ -й точках соответственно; P – параметр «сглаживания». Как видно из равенства (2), при $T=T_i$ $W(T)=A_i$. Величина A_i представляет собой «сглаженное» значение веса образца в i -й точке. Использование параметра «сглаживания» P позволяет исключить погрешности определения W_i , возникающие при расшифровке экспериментальных кривых. Дифференцируя уравнение (2), получаем выражение для скорости реакции

$$\frac{dW(T)}{dT} = -F_{i-1} \frac{(T_i - T)^2}{2h_i} + F_i \frac{(T - T_{i-1})^2}{2h_i} + \frac{A_i - A_{i-1}}{h_i} + \frac{F_i - F_{i-1}}{6} h_i \quad (5)$$

Из условия непрерывности $W(T)$ и $dW(T)/dT$ вытекает равенство

$$\frac{h_i}{6} F_{i-1} + \frac{h_i + h_{i+1}}{3} F_i + \frac{h_{i+1}}{6} F_{i+1} = \frac{A_{i+1} - A_i}{h_{i+1}} - \frac{A_i - A_{i-1}}{h_i} \quad (6)$$

Таблица 1

Термокинетические параметры разложения оксалата кальция

Стадия, №	Характеристики	Расчетные данные *			Литературные данные	
		P=0,04	P=0,045	P=0,05	[6]	[4]
1	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	140	140	140	140	—
	$T_{\text{кон.}}, ^\circ\text{C}$	329	329	329	310	—
	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	258	259	259	259	—
	$E, \text{ ккал/моль}$	20,3	20,3	20,3	17,0	22,0
	n	1,22	1,22	1,22	0,93	1,0
2	$K_0, \text{ мин}^{-1}$	$7,0 \cdot 10^7$	$7,1 \cdot 10^7$	$7,3 \cdot 10^7$	—	—
	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	400	400	371	410	—
	$T_{\text{кон.}}, ^\circ\text{C}$	495	496	496	540	—
	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	465	465	465	462; 510	—
	$E, \text{ ккал/моль}$	77,5	75,9	55,3	74,5	74,0
3	n	1,01	0,94	0,75	1,8	0,70
	$K_0, \text{ мин}^{-1}$	$48 \cdot 10^{21}$	$20 \cdot 10^{21}$	$17 \cdot 10^{15}$	—	—
	$T_{\text{нач.}}, ^\circ\text{C}$	791	791	791	720	—
	$T_{\text{кон.}}, ^\circ\text{C}$	936	936	937	1000	—
	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$	904	904	904	946	—
	$E, \text{ ккал/моль}$	53,8	51,5	58,4	41,4	39,0
	n	0,57	0,52	0,66	0,3	0,4
	$K_0, \text{ мин}^{-1}$	$15 \cdot 10^6$	$6,2 \cdot 10^6$	$80 \cdot 10^6$	—	—
	S	0,1036	0,1035	0,1266	—	—

* P — параметр сглаживания.

Подставляя в уравнение (6) выражения из условия (4), выбранный параметр «сглаживания» P и экспериментальные значения T_i и W_i для всех точек, получаем систему алгебраических уравнений ленточной структуры, решением которой будут значения коэффициентов сплайна для всех точек.

Исследуя поведение функции $dW(T)/dT$ и ее производной вида

$$\frac{d^2W(T)}{dT^2} = F_{i-1} \frac{T_i - T}{h_i} + F_i \frac{T - T_{i-1}}{h_i} \quad (7)$$

во всех экспериментальных точках T_i , определяем температурные диапазоны имеющихся реакций и значения температур, при которых наблюдаются максимальные скорости протекания реакций для каждой стадии из условия

$$\frac{d^2W(T)}{dT^2} = 0 \quad (8)$$

Таким образом, весь исследуемый температурный диапазон разбивается на отдельные участки, характеризующие протекание только одной реакции.

В дальнейшем, логарифмируя уравнение (1) и используя метод наименьших квадратов для функции многих переменных [5], можно рассчитать кинетические параметры каждой реакции E , n , K_0 .

Для оценки полученных значений термокинетических параметров подставляем их в уравнение (1) и производим его численное интегрирование на участке $[T_{i-1}, T_i]$, т. е. определяем теоретическую потерю веса при протекании реакции от температуры T_{i-1} до температуры T_i

$$\Phi_{0i} = \int_{T_{i-1}}^{T_i} \frac{K_0}{v} \exp \left(\frac{E_j}{RT} \right) W(T)^n dT, \quad (9)$$

где j — номер реакции, которой принадлежит промежуток $[T_{i-1}, T_i]$; E_j , n_j , K_0 — кинетические параметры j -й реакции. На этом же температурном участке можно определить экспериментальную потерю веса в виде

$$\Phi_{1i} = W_{i-1} - W_i \quad (10)$$

Сравнение экспериментальной и теоретической потери веса во всем температурном диапазоне можно производить с помощью среднеквадратичной погрешности

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=2}^N (\Phi_{0i} - \Phi_{1i})^2}{N-1}} \quad (11)$$

Из уравнений (2), (4), (5) следует, что на результаты расчета E_i , n_i , K_0 существенное влияние оказывает параметр «сглаживания» P . Следовательно, изменяя его значение, можно рассчитать такие величины, как E_i , n_i , K_0 для всех реакций, при которых величина S была бы минимальна. Значения термокинетических параметров при этой величине S можно считать наилучшим образом соответствующими экспериментальным данным.

Таблица 2
Кинетические параметры разложения ПЭ

Марка ПЭ	$T_{\text{нач}}$	$T_{\text{кон}}$	$T_{\text{макс}}$	E , ккал/моль	n	K_0 , мин ⁻¹	P	S
	°C							
Низкой плотности	417	505	487	70,4	0,61	$72 \cdot 10^9$	0,07	0,151
Высокой плотности	435	505	497	94,0	0,89	$11 \cdot 10^{22}$	0,07	1,152

В качестве примера в табл. 1 приведены результаты расчета значений характеристических температур и кинетических параметров разложения оксалата кальция, определенных по термогравиметрическим кривым. Испытания проводили в среде азота при скорости нагревания 10 град/мин на дериватографе фирмы «МОМ». Здесь же для сравнения представлены литературные данные.

Учитывая возможные различия в испытанных образцах оксалата кальция и в условиях испытаний, наблюдаемые в таблице расхождения в характеристиках можно считать вполне удовлетворительными.

Следует отметить, что дальнейшее повышение точности в определении значений термокинетических параметров реакций связано с необходимостью увеличения количества экспериментальных точек, т. е. с уменьшением h_i . Расчеты, проведенные по нескольким термогравиметрическим кривым для оксалата кальция, показали, что выбор значений шага h_i по температуре меньше 10° нецелесообразен, так как это не дает существенного уменьшения значения S и изменений в значениях термокинетических параметров, но значительно увеличивает объем расчетов. В то же время анализ практических расчетов термогравиметрических кривых различных материалов показал, что для участков активного разложения необходимо наличие не менее 8–10 экспериментальных точек, чем определяется выбор шага по температуре.

Описанный выше метод был использован для расчета термокинетических параметров разложения двух типов полиэтилена: ПЭ низкой плотности (ГОСТ 16337-70, марка 16802-070, плотность 0,925 г/см³) и ПЭ высокой плотности (ГОСТ 16338-70, марка 20306-005, плотность 0,951 г/см³). Испытания проводили на том же приборе в среде азота при скорости нагревания 10 град/мин, величина навески образцов в обоих случаях составляла 100 мг. Результаты расчетов представлены в табл. 2. При обработке термогравиметрических кривых для образцов ПЭ был выбран равномерный шаг по температуре $h_i=5^\circ$ во всем диапазоне разложения.

Применение описанного выше метода целесообразно при условии использования ЭВМ.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского
института резиновой промышленности

Поступила в редакцию
25 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
2. D. W. Levi, L. Reich, H. T. Lee, Polymer Engng Sci., 5, 135, 1965.
3. D. A. Anderson, E. S. Freeman, J. Polymer Sci., 54, 252, 1961.
4. С. Б. Стекин, Ю. Н. Субботин, Сплайны в вычислительной математике, «Наука» 1976.

5. В. П. Демидович, И. А. Марон, Э. З. Шувалова, Численные методы анализа, Физматгиз, 1962.
 6. А. Е. Венгер, Ю. Е. Фрайман, В сб. Высокомолекулярный тепло- и массоперенос, Минск, 1975, стр. 46.
-

**THE USE OF THE SPLINE-APPROXIMATION METHOD FOR THE TREATMENT
OF THE THERMOANALYSIS DATA**

Chizhik A. I., Shabes S. V., Tsui L. L., Tetereva N. G.

S u m m a r y

The work presents a method for the treatment of thermoanalysis results by means of the description of experimental values of weight variation depending on temperature by a «smoothing» cubic spline and for the calculation of thermokinetic parameters of degradation with the estimation of the reability of the results obtained.
