

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**Využití vakuového stabilitního testu pro stanovení kinetických parametrů  
rozkladu energetických materiálů**

Bc. Lenka Pulkrábková

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	<b>Bc. Lenka Pulkrábková</b>
Osobní číslo:	<b>C18539</b>
Studijní program:	<b>N1407 Chemie</b>
Studijní obor:	<b>Technická fyzikální chemie</b>
Téma práce:	<b>Využití vakuového stabilitního testu pro stanovení kinetických parametrů rozkladu energetických materiálů</b>
Zadávací katedra:	<b>Katedra fyzikální chemie</b>

### Zásady pro vypracování

1. Seznamte se s využitím termické analýzy pro určení kinetických parametrů rozkladu energetických materiálů.
2. Navrhněte metodiku pro stanovení kinetických parametrů rozkladu energetických materiálů pomocí VST.
3. Navrženou metodiku vyzkoušejte na vybraných vzorcích energetických materiálů a výsledky ověřte pomocí nezávislých metod.
4. Výsledky zpracujte formou diplomové práce.

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Šhánělová, Ph.D.**  
Katedra fyzikální chemie  
Konzultant diplomové práce: **Ing. Jakub Šelešovský, Ph.D.**  
Ústav energetických materiálů  
Datum zadání diplomové práce: **28. února 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**



---

**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

L.S.



---

**prof. Ing. Libor Čapek, Ph.D.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 21.06.2020

---

Bc. Lenka Pulkrábková



## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému partnerovi Ing. Jakobovi Šmídovi za podporu při studiu a při psaní této práce. Následně bych chtěla také poděkovat všem, kteří mne podpořili a poskytly podporu při tvorbě této práce. Především pak konzultantovi této práce Ing. Jakobovi Šelešovskému Ph.D. a vedoucí práce Ing. Janě Shánělové Ph.D. Dále pak Ing. Miloslavu Krupkovi Ph.D. za možnost vzdělání při zaměstnání a umožnění experimentální práce ve společnosti OZM Research s.r.o.

Také bych chtěla poděkovat svým rodičům za podporu po celou dobu mého studia.

## **ANOTACE**

Cílem této diplomové práce je návrh metodiky pro vakuový stabilitní test, která by měla sloužit pro stanovení kinetických parametrů rozkladu energetických materiálů.

Teoretická část diplomové práce obsahuje obecný popis kinetiky chemických reakcí, spolu s metodami termické analýzy, které byly využity v experimentální části. Následně jsou v teorii představeny omezení pro metodu vakuového stabilitního testu spolu s použitými vzorky.

V další části této práce byla navržena metodika pro vakuový stabilitní test, která je založena na principu dlouhodobého a krátkodobého měření. Následně byly vyhodnocené výsledky ověřeny s nasimulovanými výsledky. Tyto výsledky byly následně porovnány s výsledky z metod DSC a TG.

Výsledkem této práce byl návrh metodiky, která by měla sloužit ke stanovení kinetických parametrů pomocí metody vakuového stabilitního testu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Kinetika, termická analýza, energetické materiály, vakuový stabilitní test, metodika

## **TITLE**

Use of vacuum stability test for determination of kinetic parameters of decomposition of energetic materials

## **ANNOTATION**

The aim of this diploma thesis is to design a methodology for vacuum stability test, which should be used to determine the kinetic parameters of the decomposition of energetic materials.

The theoretical part of the thesis contains a general description of the kinetics of chemical reactions, along with methods of thermal analysis, which were used in the experimental part. Subsequently, the limitations for the vacuum stability test method are presented in theory together with the used samples.

In the next part of this work, a methodology for a vacuum stability test was proposed, which is based on the principle of long-term and short-term measurements. Subsequently, the evaluated results were verified with the simulated results. These results were then compared with the results from the DSC and TG methods.

The result of this work was the design of a methodology that should be used to determine the kinetic parameters using the method of vacuum stability test.

## **KEYWORDS**

Kinetics, thermal analysis, energy materials, vacuum stability test, methodics

## OBSAH

Úvod.....	14
1. Kinetika chemických reakcí.....	15
1.1. Rychlostní konstanta a závislost na teplotě.....	15
1.2. Reakční model.....	16
1.3. Určování kinetických parametrů.....	17
1.3.1. Izokonverzní metody.....	18
1.3.2. Metoda redukovaného času.....	19
1.3.3. Jiné metody.....	20
2. Termická analýza.....	22
2.1. DSC.....	22
2.2. TG.....	23
2.3. VST.....	24
2.4. Jiné metody.....	25
3. Využití VST pro stanovení kinetických parametrů.....	27
3.1. Omezení VST.....	27
3.2. Přibližné metody.....	27
3.3. SMM.....	27
3.4. Vhodné vzorky energetických materiálů.....	28
4. Shrnutí teoretické části a návrh experimentálních prací.....	29
5. Použité vzorky.....	30
6. VST.....	31
6.1. Dlouhá měření.....	31
6.2. Standardní měření.....	32
7. DSC.....	34
7.1. Vyhodnocení.....	34
8. TG.....	37
8.1. Vyhodnocení.....	37
9. Srovnání získaných kinetických parametrů.....	39
9.1. Pentrit.....	39
9.2. Dusičnan močoviny.....	50
9.3. Využitelnost VST pro stanovení kinetických parametrů.....	60
10. Finální verze metodiky.....	61
Závěr.....	62

Reference .....	63
Přílohy .....	67
Příloha A: Experimentální data vzorku PETN metody VST .....	67
Příloha B: Experimentální data vzorku UN metody VST .....	70

## SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

Obrázek 1 Závislost redukovaného času pro různé reakční modely na stupni přeměny .....	20
Obrázek 2 DSC „Heat flux“ uspořádání [23] .....	22
Obrázek 3 DSC „Power compensation“ uspořádání [26] .....	22
Obrázek 4 Schématické znázornění termogravimetrické analýzy [3] .....	24
Obrázek 5 STABIL VI .....	25
Obrázek 6 Časový průběh tlaku vyvíjených plynů vztážený na gram 2. vzorku PETN při teplotě 140 °C .....	31
Obrázek 7 Závislost stupně přeměny na čase 2. vzorku PETN při teplotě 140 °C .....	32
Obrázek 8 Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek PETN z měření DSC pro rychlost ohřevu 5 °C/min .....	34
Obrázek 9 Záznam DSC vzorku PETN s vyhodnocením píku pro rychlost ohřevu 10 °C/min .....	35
Obrázek 10 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pomocí DSC při rychlosti ohřevu 5 °C/min .....	35
Obrázek 11 Částečný záznam TG měření s procentuálním úbytkem vzorku UN pro rychlost ohřevu 2 °C/min .....	37
Obrázek 12 Závislost stupně přeměny na teplotě pro rychlost ohřevu 20 °C/min vzorku UN 38	
Obrázek 13 Závislost redukovaného času na stupni přeměny pro dlouhodobé měření 7. vzorku PETN .....	40
Obrázek 14 Závislost redukovaného času na stupni přeměny pro dlouhodobá měření PETN spolu s teoretickými modely .....	40
Obrázek 15 Závislost tlaku vztáženého na hmotnost na čase krátkodobého měření při teplotě 115 °C pro 7.vzorek PETN .....	41
Obrázek 16 Závislost stupně přeměny na čase krátkodobého měření při teplotě 115 °C pro 7.vzorek PETN .....	42
Obrázek 17 Závislost modelu $g(\alpha)$ na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek PETN .....	42
Obrázek 18 Závislost modelu $g(\alpha)$ na čase při teplotě 120 °C pro 5.vzorek PETN .....	43
Obrázek 19 Linearizovaná Arrheniova závislost pro PETN .....	44
Obrázek 20 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro metodu VST (experimentální data = křivka, teoretická data model 1.řádu = body) .....	44
Obrázek 21 Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek PETN z měření DSC pro všechny rychlosti ohřevu .....	45
Obrázek 22 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN měření pomocí DSC .....	46
Obrázek 23 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro DSC (experimentální data = křivka, teoretická data model 1.řád = body) .....	47
Obrázek 24 Závislost $\ln(da/dt)$ na $1/T$ pro zjištění Arrheniových parametrů pro $\alpha = 80\%$ vzorku PETN .....	48
Obrázek 25 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro DSC (experimentální data = křivka, teoretická data autokatalytický model Šesták-Berggren = body) .....	49
Obrázek 26 Kompletní závislost tlaku na čase pro dlouhodobé měření 6. vzorku UN .....	50
Obrázek 27 Závislost tlaku na čase pro dlouhodobé měření 6. vzorku UN .....	50

Obrázek 28 Závislost redukovaného času na stupni přeměny pro dlouhodobá měření UN spolu s teoretickými modely .....	51
Obrázek 29 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase krátkodobého měření při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN .....	52
Obrázek 30 Závislost stupně přeměny na čase krátkodobého měření při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN .....	53
Obrázek 31 Závislost $g(\alpha)$ na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek UN a reakční model P2 .....	53
Obrázek 32 Závislost $g(\alpha)$ na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek UN a reakční model P4 .....	54
Obrázek 33 Závislost modelu $g(\alpha)$ na čase při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN pro reakční model P4 .....	54
Obrázek 34 Linearizace Arrheniovy závislosti pro vzorek UN mocninného modelu P2 a P4 .....	56
Obrázek 35 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek UN pro metodu VST (experimentální data = křivka, teoretická data mocninný model P2 a P4 = body) .....	56
Obrázek 36 Závislost stupně přeměny na teplotě pro všechny rychlosti ohřevu měření TG vzorku UN .....	57
Obrázek 37 Závislost $\ln(da/dt)$ na $1/T$ pro zjištění Arrheniových parametrů pro $\alpha = 20\%$ vzorku UN .....	58
Obrázek 38 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek UN pro TG (experimentální data = křivka, teoretická data mocninný model P2 = body) .....	59
Tabulka 1 Výčet standardních reakčních modelů [7] .....	17
Tabulka 2 Navážky vzorků pro dlouhodobá měření .....	31
Tabulka 3 Navážky vzorku PETN pro standardní/krátkodobá měření .....	32
Tabulka 4 Navážky vzorku UN pro standardní/krátkodobá měření .....	33
Tabulka 5 Hodnoty koncových tlaků z dlouhodobého měření vzorku PETN .....	39
Tabulka 6 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku PETN .....	43
Tabulka 7 Získané hodnoty vzorku PETN z vyhodnocení píků přístroje DSC .....	45
Tabulka 8 Výčet odečtených hodnot pro různé hodnoty stupně přeměny pro vzorek PETN ..	46
Tabulka 9 Získané hodnoty $E_A$ a $A$ pro vzorek PETN z přístroje DSC pro autokatalytický model Šesták-Berggren .....	48
Tabulka 10 Průměrné hodnoty Arrheniových parametrů pro vzorek PETN .....	49
Tabulka 11 Hodnoty koncových tlaků z dlouhodobého měření vzorku UN .....	51
Tabulka 12 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku UN pro mocninný model P2 ..	55
Tabulka 13 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku UN pro mocninný model P4 ..	55
Tabulka 14 Získané hodnoty vzorku UN z vyhodnocení schodků úbytku vzorku přístroje TG .....	57
Tabulka 15 Výčet odečtených hodnot pro různé hodnoty stupně přeměny pro vzorek UN .....	58
Tabulka 16 Získané hodnoty $E_A$ a $A$ pro vzorek UN z přístroje TG .....	59
Tabulka 17 Průměrné hodnoty Arrheniových parametrů pro vzorek UN .....	60

Obrázek A1 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro dlouhodobé měření vzorku PETN měřeno při teplotě 140 °C .....	67
Obrázek A2 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 90 °C .....	67
Obrázek A3 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 100 °C .....	68
Obrázek A4 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 110 °C .....	68
Obrázek A5 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 115 °C .....	69
Obrázek A6 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 120 °C .....	69

Obrázek B1 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro dlouhodobé měření vzorku UN měřeno při teplotě 110 °C .....	70
Obrázek B2 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 80 °C .....	70
Obrázek B3 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 85 °C .....	71
Obrázek B4 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 90 °C .....	71
Obrázek B5 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 95 °C .....	71
Obrázek B6 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 100 °C .....	71



## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

DSC		diferenčně skenovací kalorimetrie
NPK		non-parametric kinetic method, neparаметrická metoda
PETN		pentrit, pentaerythritoltetranitrát
TG		termogravimetrická analýza
UN		dusičnan močoviny
VST		vakuový stabilitní test
$A$	$[s^{-1}]$	preexponenciální faktor
$A_{DSC}$	$[J/g]$	plocha píku
$A_{\alpha}$	$[s^{-1}]$	preexponenciální faktor při dané hodnotě stupně přeměny
$E_A$	$[J \cdot mol^{-1}]$	aktivační energie
$E_{A,\alpha}$	$[J \cdot mol^{-1}]$	aktivační energie při dané hodnotě stupně přeměny
$f(\alpha)$	$[-]$	reakční model v diferenciální formě
$f(\alpha_m)$	$[-]$	reakční model v diferenciální formě pro stupeň přeměny v extrému píku
$g(\alpha)$	$[-]$	reakční model v integrální formě
$h(P)$	$[Pa]$	tlaková závislost rychlostní konstanty
$k(T)$	$[s^{-1}]$	rychlostní konstanta
$m_T$	$[g]$	aktuální hmotnost vzorku při teplotě $T$
$m_0$	$[g]$	počáteční hmotnost vzorku
$m_{\infty}$	$[g]$	konečná hmotnost vzorku
$p(t)$	$[Pa/g]$	aktuální tlak v čase $t$
$p_0$	$[Pa/g]$	počáteční tlak
$p_{\infty}$	$[Pa/g]$	koncový tlak
$R$	$[J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]$	univerzální plynová konstanta
$t$	$[min], [s]$	čas
$t_{red}$	$[-]$	redukovaný čas reakce
$t_{r(\alpha)}$	$[-]$	redukovaný čas reakce při dané hodnotě stupně přeměny
$T$	$[^{\circ}C], [K]$	teplota
$T_m$	$[^{\circ}C], [K]$	teplota maxima píku
$T_{IZO}$	$[^{\circ}C], [K]$	teplota izotermního měření
$T_{\alpha,i}$	$[^{\circ}C], [K]$	teplota, při které bylo dosaženo daného stupně přeměny $\alpha$
$T_1$	$[^{\circ}C], [K]$	počáteční teplota píku
$T_2$	$[^{\circ}C], [K]$	koncová teplota píku
$\alpha$	$[-]$	stupeň přeměny
$\beta$	$[^{\circ}C/min], [K/min]$	rychlost ohřevu
$\Delta m$	$[g]$	změna hmotnosti
$\Phi$	$[m \cdot W \cdot mg^{-1}]$	tepelný tok

## Úvod

V posledních dobách je velký rozvoj společnosti v mnoha odvětvích, což souvisí i se zvyšujícím se trendem v oblasti energetických materiálů. Především pak při manipulaci a práci s výbušninami. Rozvoj můžeme pozorovat i v oblasti ozbrojených složek, státní bezpečnosti, což je důležité pro všeobecnou bezpečnost společnosti. Proto je kladem velký důraz na jakýkoliv posun v oblasti rozvoje přístrojů užívaných v těchto odvětvích, které slouží pro lepší popis vlastností energetických materiálů.

Vakuový stabilitní test je jednou z mnoha metodik, které se využívají v oblasti energetických materiálů ke stanovení jejich vlastností. Test je založen na principu měření tlaku plynů vyvíjených během rozkladu vzorku ve zkumavce, která je vložena do tepelného bloku a zahřívána na určitou teplotu. Vakuový stabilitní test se využívá především pro stanovení stability spolu s určením kompatibility směsi vzorků energetických materiálů.

Na základě praktické aplikace vakuového stabilitního testu v oblasti energetických materiálů by bylo vhodné rozšířit oblast užití této metody i pro stanovení kinetických parametrů reakce. Důvodem této aplikace je to, že přístroje jsou všeobecně velmi nákladné, a proto by bylo velkou výhodou prokázat stanovení kinetických parametrů spolu se stabilitou na jednom přístroji než na několika různých.

Tato diplomová práce je zaměřena na návrh nové metodiky stanovující kinetické parametry pomocí metody vakuového stabilitního testu energetických materiálů. V úvahu byl brán zřetel na bezpečnost při práci a manipulaci s energetickými materiály, proto byly pro měření zvoleny vzorky dusičnan močoviny a pentrit. Tato práce byla měřena ve spolupráci katedry fyzikální chemie (Univerzita Pardubice), ústavem energetických materiálů (Univerzita Pardubice) a firmou OZM Research s.r.o.

## Teoretická část

### 1. Kinetika chemických reakcí

Kinetika chemických reakcí je jedno z hlavních odvětví fyzikální chemie. Kinetika reakce je sledována pomocí změn koncentrací reakčních složek nebo vlastností přímo úměrných koncentrací (hmotnost, tlak, absorbance, ...), případně pomocí vlastností přímo úměrných rychlosti chemické reakce (tepelný tok). Rychlost chemické reakce je veličina, která je vždy závislá na teplotě a mechanismu reakce. V případě reakcí v pevné fázi se pro definici rychlosti reakce využívá stupeň přeměny  $\alpha$ . Parametr  $\alpha$  je bezrozměrnou veličinou a nabývá hodnot  $(0; 1)$ . Stupeň přeměny všeobecně charakterizuje, jaká část reakční komponenty zreagovala v daném čase a stádiu dané reakce. Na počátku reakce je  $\alpha = 0$ , zatímco když  $\alpha = 1$  předpokládáme, že je reakce u konce. Po zavedení stupně přeměny je rychlost chemické reakce definována jako změna stupně přeměny v čase dle vztahu (1.1).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(P) \quad (1.1)$$

Kde  $\alpha$  je stupeň přeměny, který je bezrozměrný,  $t$  je čas v jakýchkoliv jednotkách, nicméně je určující pro jednotku rychlostní konstanty,  $k(T)$  je rychlostní konstanta, která je závislá na teplotě  $T$  [K],  $f(\alpha)$  je bezrozměrný reakční model a parametr  $h(P)$  je tlaková závislost rychlostní konstanty. Ta se velmi často v kinetických výpočtech u termických analýz ve vztahu (1.1) zanedbává, proto se i v této práci hodnota tlakové závislosti zanedbává a v dalších výpočtech nebude uvažována.

Energetické materiály jsou látky, které podléhají rozkladné reakci. Rozkladná reakce je obvykle řízena vícekrokovým mechanismem, který je charakteristický řadou následných a paralelních reakcí, které vedou až na konečný produkt reakce.

Obecně lze kinetiku rozkladu chemické reakce stanovovat dvěma způsoby, a to na základě způsobu uvažování probíhající chemické reakce. První způsob je založen na uvažování všech probíhajících reakcí, u kterých je možné stanovit kinetické parametry, které jsou pro každou reakci rozdílné. Výsledkem tohoto stanovení je rozvětvené reakční schéma, které je pro praktické výpočty rychlosti chemické reakce příliš složité. Druhý způsob je založen na zjednodušujícím předpokladu, který uvažuje pouze reakci určující rychlost probíhajícího děje, většinou nejpomalejší krok. Ostatní reakce jsou považovány za dostatečně rychlé, proto celkovou rychlost chemické reakce prakticky neovlivní a do výpočtů není tento vliv započítáván.

#### 1.1. Rychlostní konstanta a závislost na teplotě

Rychlostní konstanta  $k(T)$  (vztah (1.1)) je veličina závislá na teplotě  $T$ , ale nezávislá na koncentraci reakčních komponent a čase. Závislost rychlostní konstanty na teplotě je nejčastěji definována pomocí Arrheniovy rovnice ve tvaru:

$$k(T) = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (1.2)$$

Kde  $A$  je preexponenciální faktor, který pro jednoduchou reakci charakterizuje například frekvence srážek a orientace molekuly, přičemž pro jednoduché schéma je konstantou.

$E_A$  je aktivační energie v  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ , která odpovídá minimálnímu množství energie, které je potřeba, aby došlo k chemické reakci, velmi často je pro jednoduché reakce považována za konstantu.  $R$  je univerzální plynová konstanta, která odpovídá hodnotě  $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Jednotkou preexponenciálního faktoru a rychlostní konstanty je reciproká hodnota času, nejčastěji  $\text{s}^{-1}$ .  $T$  je teplota v kelvinech.

Vedle nejvyžívanější Arrheniovy rovnice vznikla během vývoje kinetiky řada dalších rovnic. Mezi nejznámější rovnice patří například Wilhelмова, Berthelotova, Van't Hoffova rovnice a mnoho dalších. Nicméně tyto rovnice nejsou tak často užívané a v dalším textu se bude vyskytovat pouze Arrheniova rovnice.

Po dosazení Arrheniovy rovnice do vztahu (1.1) se získá základní kinetická rovnice v diferenciálním tvaru [1,2].

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot A \cdot e^{-\frac{E_A}{R\cdot T}} \quad (1.3)$$

Za předpokladu že bude teplota konstantní, nebude tudíž závislá na čase, můžeme rychlostní konstantu vytknout před integrál a rovnici (1.3) integrovat. Po integraci (1.4) získáme integrální tvar kinetické rovnice (1.5), který zavádí  $g(\alpha)$  jako integrální formu reakčního modelu.

$$\int_a^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T_{IZO}) \cdot \int_0^t dt \quad (1.4)$$

$$g(\alpha) = k(T_{IZO}) \cdot t = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R\cdot T}} \cdot t \quad (1.5)$$

Všeobecně je při popisu kinetiky chemických reakcí nezbytné uvést aktivační energii  $E_A$ , preexponenciální faktor  $A$  a reakční model  $f(\alpha)$  nebo  $g(\alpha)$ . Tyto tři parametry bývají označovány jako kinetický triplet a je nutné je uvádět všechny společně. Při vynechání kteréhokoli z nich není možné vyjádřit rychlost chemické reakce [3-5].

## 1.2. Reakční model

Reakční model  $f(\alpha)$  je funkce související s reakčním mechanismem reakce. Funkce  $f(\alpha)$  může mít mnoho tvarů a podob křivek, které jsou určeny pomocí navržených modelů. Tyto modely se dělí do různých skupin. Modely jsou všeobecně charakteristické svými reakčními profily a kinetickými křivkami, které jsou velmi často uváděny jako závislost stupně přeměny  $\alpha$  či reakční rychlosti  $d\alpha/dt$  na teplotě ( $T$ ) či času ( $t$ ).

Přehled nejběžnějších modelů užívaných v kinetice obsahuje tabulka 1, ve které jsou modely rozděleny na skupiny: nukleační, povrchové reakce, difúzní a modely reakčního řádu. Funkce  $f(\alpha)$  odpovídá reakčnímu modelu v diferenciálním tvaru a je aplikována v rovnici (1.3). Funkce  $g(\alpha)$  odpovídá reakčnímu modelu v integrálním tvaru a je vyjádřena rovnicí (1.5) [6].

Tabulka 1 Výčet standardních reakčních modelů [7]

Model	Diferenciální forma $f(\alpha) = \frac{1}{k} \cdot \frac{d\alpha}{dt}$	Integrální forma $g(\alpha) = k \cdot t$
<b>Nukleační modely</b>		
Mocninný (P2)	$2 \cdot \alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
Mocninný (P3)	$3 \cdot \alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
Mocninný (P4)	$4 \cdot \alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
Avarami-Erofeev (A2)	$2 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$
Avarami-Erofeev (A3)	$3 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$
Avarami-Erofeev (A4)	$4 \cdot (1 - \alpha) \cdot [-\ln(1 - \alpha)]^{3/4}$	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$
Prout-Tompkins (B1)	$\alpha \cdot (1 - \alpha)$	$\ln[\alpha/(1 - \alpha)]$
<b>Modely povrchové reakce</b>		
Kontrahující plocha (R2)	$2 \cdot (1 - \alpha)^{1/2}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/2}]$
Kontrahující sféra (R3)	$2 \cdot (1 - \alpha)^{2/3}$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$
<b>Difúzní modely</b>		
1D difúzní (D1)	$1/2 \cdot \alpha$	$\alpha^2$
2D difúzní (D2)	$[-\ln(1 - \alpha)]^{-1}$	$[(1 - \alpha) \cdot \ln(1 - \alpha)] + \alpha$
3D difúzní Janderův model (D3)	$3 \cdot (1 - \alpha)^{2/3} / 2 \cdot [1 - (1 - \alpha)^{1/3}]$	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$
Ginstling-Brounshtein (D4)	$\frac{3}{2} \cdot [(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]$	$1 - (2 \cdot \alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$
<b>Modely reakčních řádů</b>		
Nultý řád (F0/R1)	1	$\alpha$
První řád (F1)	$(1 - \alpha)$	$-\ln(1 - \alpha)$
Druhý řád (F2)	$(1 - \alpha)^2$	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$
Třetí řád (F3)	$(1 - \alpha)^3$	$0,5 \cdot [(1 - \alpha)^{-2} - 1]$

### 1.3. Určování kinetických parametrů

Pro stanovení kinetických parametrů je velmi často využívána termická analýza. Pro stanovení parametrů se využívá závislosti stupně přeměny nebo reakční rychlosti na čase a teplotě. Na základě Arrheniovy rovnice (1.2) lze stanovit aktivační energii a preexponenciální faktor. Tyto parametry jsou někdy označovány jako Arrheniovy parametry. Zbýlý člen z kinetického tripletu, kterým je reakční model, se stanovuje například pomocí metody redukovaného času. Tato metoda bude popsána v podkapitole 1.3.2. Všeobecně lze říci, že pro stanovení kinetického tripletu je třeba znát stupeň přeměny  $\alpha$ , přičemž výpočet  $\alpha$  je závislý na druhu měřicí techniky. Samotný výpočet stanovení stupně přeměny bude dále vysvětlen u jednotlivých měřicích technik.

Výsledkem termické analýzy jsou diferenciální nebo integrální data. Hlavním rozdílem těchto dat je definování parametrů křivky, tudíž i výsledný záznam. Diferenciální data jsou v termické analýze definována jako závislost  $d\alpha/dt$  na čase (teplotě) a výsledným grafem jsou obvykle charakteristické píky. Tyto píky symbolizují například fázové přechody, rozklady a různé

chemické děje vzorku a jsou poskytovány např. technikami diferenční skenovací kalorimetrie (DSC) a diferenční termické analýzy (DTA). Na druhé straně data integrální jsou charakteristická pro měřicí techniku termogravimetrické analýzy (TG). Tento typ záznamu má schodovitý průběh. Jednotlivé schody odpovídají změnám hmotnosti vzorku, ke kterým během měření dochází. Tyto změny jsou způsobeny například probíhajícími chemickými reakcemi.

Z hlediska podmínek měření je možné měřit data izotermně a neizotermně. Izotermní data jsou měřena za konstantní teploty, zatímco data neizotermní jsou měřena při změně teploty v čase dle předem definovaného teplotního programu. Velmi často je pro měření využíván lineární teplotní program, který je definován pomocí rychlosti ohřevu  $\beta$ , která je dána vztahem  $\beta = dT/dt$  [8].

Pro stanovení kinetických parametrů se využívá celá řada různých metod. V následujících podkapitolách budou představeny metody, které jsou využity pro vyhodnocení kinetických parametrů v této diplomové práci. Podkapitola 1.3.1 obsahuje základní princip izokonverzní metody, která se užívá pro stanovení aktivační energie a preexponenciálního faktoru. Podkapitola 1.3.2 obsahuje metodu redukovaného času, která byla užita pro stanovení kinetického modelu. Následně v podkapitole 1.3.3 jsou představeny další metody, které je možné užít pro stanovení kinetických parametrů. Přehled metod lze najít například v práci [9].

### 1.3.1. Izokonverzní metody

Principem izokonverzních metod je předpoklad, že reakční model je zcela nezávislý na teplotě (nebo rychlosti ohřevu). Reakční model závisí pouze na stupni přeměny  $\alpha$ . Důsledkem tohoto předpokladu je fakt, že vliv reakčního modelu a vliv teploty na reakční rychlost se dají oddělit. Při neizotermních měřeních [10] se využívá základní kinetická rovnice v diferenciálním tvaru (1.3), resp. její logaritmovaná forma (1.6):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha,i} = \ln[A_{\alpha} \cdot f(\alpha)] - \frac{E_{A,\alpha}}{R \cdot T_{\alpha,i}} \quad (1.6)$$

Pro vyhodnocení dat se provede několik experimentů při různých rychlostech ohřevu. Pro vybrané hodnoty  $\alpha$ , např.  $\alpha = 0,5$ , se z každého experimentu vyhodnotí  $d\alpha/dt_{\alpha=0,5}$  a  $T_{\alpha=0,5}$ . Závislost  $Y = \ln(d\alpha/dt_{\alpha=0,5})$  na  $X = 1/T_{\alpha=0,5}$  je podle rovnice (1.6) lineární, směrnice má hodnotu  $E_A/R$ , úsek má hodnotu  $\ln(A \cdot f(\alpha))$ . Stanovení aktivační energie ze směrnice je jednoznačné, v případě úseku neumožňuje součin preexponenciálního faktoru a reakčního modelu jejich oddělení. Proto je vhodné určit reakční model pomocí jiných metod. Možné varianty izokonverzních metod lze nalézt v článku [11], popřípadě v literatuře [12] je představena Friedmanova metoda spolu s nelineárními izokonverzními metodami.

Při izotermních měřeních se využívá základní zlogaritmované kinetické rovnice v integrálním tvaru (1.7).

$$\ln t_{\alpha} = \ln\left(\frac{g(\alpha)}{A}\right) + \frac{E_A}{R \cdot T_{izo}} \quad (1.7)$$

Obdobně jako v případě neizotermních měření se provede sada experimentů nicméně při rozdílných teplotách. Závislost  $Y = \ln t_\alpha$  na  $X = 1/T_{izo}$  je dle rovnice (1.7) lineární. Směrnice odpovídá stejně jako v případě neizotermním hodnotě  $E_A/R$ , úsek odpovídá hodnotě  $\ln(g(\alpha)/A)$ . Stanovení aktivační energie je za znalosti univerzální plynové konstanty snadno dopočitatelné, nicméně i v tomto případě je stanovení preexponenciálního faktoru složité, proto je vhodné stanovit reakční model pomocí jiných metod a následně určit hodnotu  $A$ .

Na izokonverzním principu je založena celá řada výpočetních technik a kinetických metod, které je možné najít v článku [13], popřípadě v literatuře [14] lze nalézt výsledky z vyhodnocení kinetického projektu ICTAC, který využíval řadu metod pro vyhodnocení kinetických parametrů.

### 1.3.2. Metoda redukováného času

Metoda redukováného času se využívá za izotermních podmínek měření ke stanovení reakčního modelu [15]. Pro následné stanovení zbylých parametrů tripletu se užívá např. izokonverzních metod, nebo přímého výpočtu rychlostních konstant podle rovnice (1.5) v kombinaci s Arrheniovou rovnicí (1.2).

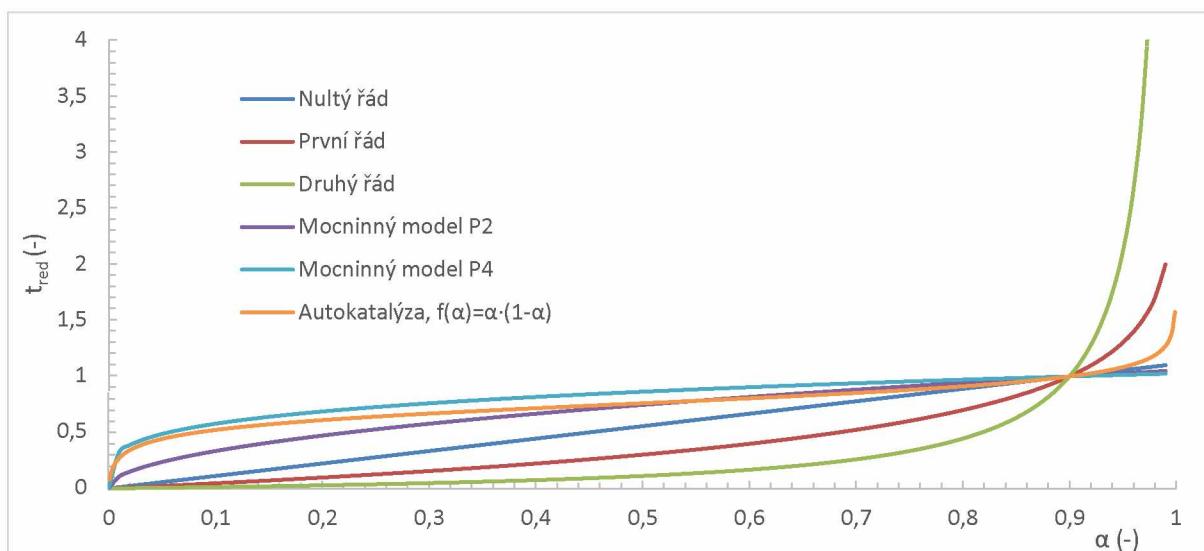
Princip metody redukováného času vychází obecně ze základní kinetické rovnice v integrálním tvaru (1.5) upravené do následujícího tvaru (1.8):

$$t(\alpha) = \frac{g(\alpha)}{A} \cdot e^{\frac{E_A}{R \cdot T_{izo}}} \quad (1.8)$$

Redukovaný čas je definován jako podíl experimentálního  $t(\alpha)$  a hodnoty  $t_{(\alpha=x)}$ . Po dosazení do rovnice (1.8) je možné zkrátit část vyjadřující rychlostní konstantu, přičemž závislost  $t_r(\alpha)$  pak odpovídá přímo reakčnímu modelu  $g(\alpha)$  dělenému konstantou  $g_{(\alpha=x)}$ :

$$t_r(\alpha) = \frac{t(\alpha)}{t_{(\alpha=x)}} = \frac{g(\alpha)}{g_{(\alpha=x)}} \quad (1.9)$$

Nejčastěji se u vyhodnocení dat pro  $x$  používá hodnota  $x = 0,9$ . Jednotlivé modely mají charakteristický tvar závislosti  $g(\alpha)/g_{(0,9)}$ , proto se ve většině případů podaří reakční model rozpoznat jejich grafickým porovnáním s experimentální závislostí  $t_r(\alpha)$ . Charakteristické křivky pro některé kinetické modely, které vykreslují závislost redukováného času na stupni přeměny, jsou znázorněny na obrázku 1. Pro hodnoty  $\alpha = 0,9$  se všechny křivky protínají v jednom bodě.



Obrázek 1 Závislost redukovaného času pro různé reakční modely na stupni přeměny

V případě, že se nemění reakční mechanismus s teplotou, jsou závislosti redukovaného času na stupni přeměny stejné pro různé teploty měření, resp. křivky se liší pouze v rámci experimentální chyby. Využití metody redukovaného času je velmi jednoduchý způsob pro určení reakčního modelu pro izotermní měření. Aktivační energii a preexponenciální faktor je nutno stanovit pomocí jiných metod [16,17].

### 1.3.3. Jiné metody

Vedle nejčastějších vyhodnocovacích metod zmíněných výše existuje celá řada dalších, které se používají k vyhodnocení kinetických dat. Aplikace těchto rovnic není podstatná pro tuto práci, nicméně jsou, stejně jako výše zmíněné, velmi často užívané.

Mezi nejčastěji užívanou metodu pro zpracování neizotermních diferenciálních dat patří Kissingerova metoda. Pro vyhodnocení metody je provedeno několik experimentů při různých rychlostech ohřevu  $\beta$ . Pro dané rychlosti ohřevu se odečte teplota v maximu reakční rychlosti  $T_m$ . Závislost  $Y = \ln \beta/T_m^2$  na  $X = 1/T_m$  je dle rovnice (1.10) lineární. Ze znalosti směrnice lze vypočítat hodnotu  $E_A$ , nicméně stanovení preexponenciálního faktoru z úseku přímky je v tomto případě obtížné.

$$\ln \frac{\beta}{T_m^2} = \ln \left( \frac{A \cdot R \cdot f(\alpha_m)}{E_A} \right) - \frac{E_A}{R \cdot T_m} \quad (1.10)$$

Parametr  $T_m$  [K] je teplota maxima píku a  $\alpha_m$  je stupeň přeměny v teplotě  $T_m$ . V článku [18] a [19] jsou představeny vyhodnocení dat přístroje DTA pomocí parametru  $T_m$  [K]. Metoda je často považována za izokonverzní, nicméně není, neboť hodnota maxima píku nemusí mít stejnou hodnotu  $\alpha$ . Obecný popis metod termické analýzy spolu s aplikací na TG je představen v literatuře [20,21].

Mezi další možné metody vhodné pro stanovení kinetických parametrů patří i přímé regresní metody, které jsou založeny na rovnici číslo (1.3). Mezi nejznámější metody přímé regrese patří metody izotermní, neizotermní a metody přímého diferenciálu. Obecně jsou tyto metody



založeny na principu přiřazení různých modelů k experimentálním datům. Na základě nejlepší shody dat s modely je zvolen model, který nejpřesněji odpovídá experimentálním datům. Ze znalosti modelu je následně stanovena aktivační energie  $E_A$  a preexponenciální faktor  $A$  [22].

Jednou z dalších metod užívanou pro stanovení kinetických parametrů je metoda Vyazovkinova, která zavádí do obecné kinetické rovnice parametr, který je závislý na aktivační energii a teplotě. Metoda je považována za izokonverzní, protože reakční model nezávisí na teplotě a rychlosti ohřevu. Je vyhodnocována pomocí stupně přeměny, na kterém je závislá aktivační energie, a užívá se pro  $n$  možných experimentů. Nicméně Vyazovkinova metoda je pro naše vyhodnocení velmi složitá, proto není na experimentální data aplikována [23].

V neposlední řadě stojí za zmínku kinetická neparametrická metoda NPK, „non parametric method“, která je založena na odhadech aktivační energie a preexponenciálního faktoru bez znalosti kinetického modelu. Obecně jsou všechna data, jimiž jsou série neizotermních měření při rozdílných rychlostech ohřevu, uspořádána do maticového tvaru. Matice se následně rozloží na samostatné vektory. Z prvního vektoru se stanoví reakční model a z druhého vektoru jsou stanoveny Arrheniovy parametry. Metoda velmi dobře slouží ke stanovení Arrheniových parametrů i k určení reakčního modelu [24,25].

## 2. Termická analýza

Termická analýza (TA) je soubor metod sloužících pro stanovení vlastností vzorku. Na základě užitých metod se stanovují parametry měřeného vzorku v závislosti na teplotě a času. Všeobecně se TA využívá pro studium vlastností látek, stanovení fázových přechodů a mimo jiné i pro stanovení kinetických parametrů. Dle charakteru ohřevu se rozlišují dva typy TA. TA statická neboli izotermní, která probíhá za konstantní teploty. Druhým typem je termická analýza dynamická, neizotermní, která probíhá za teplotního programu, typickým příkladem teplotního programu je lineární ohřev.

### 2.1. DSC

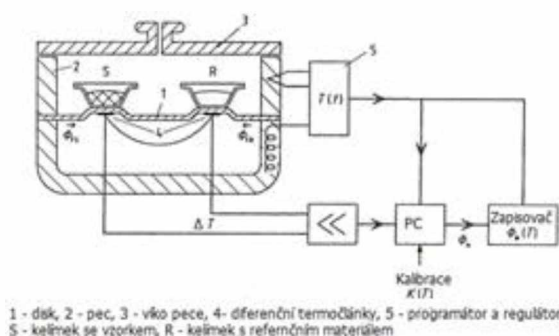
Diferenční skenovací kalorimetrie, tzv. DSC, je metoda termické analýzy, která je založena na principu měření tepelných změn (uvolněného či pohlceného tepla) ve vzorku při probíhající ději v závislosti na teplotě a čase. Pro DSC měření může být použito různých atmosfér. Měření probíhá v teplotním rozsahu dle přístroje, nejčastěji od  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  do cca  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Existují také vysokoteplotní kalorimetry, které měří až do  $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

V praxi bývají výsledkem měření data tepelného toku, která jsou rozdílem hodnot prázdného kelímku a kelímku se vzorkem umístěným v pícce. Získaná data z přístroje DSC jsou diferenciální povahy.

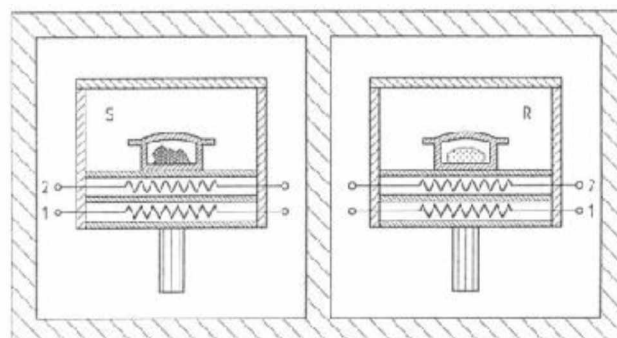
DSC existuje ve dvou uspořádání, a to „heat flux“ (tepelně vodivostní DSC) a „power compensation“ (kompenzační DSC).

Tepelně vodivostní kalorimetr je na obrázku 2. Princip této metody je založen na měření teploty pod kelímky referenčního materiálu a vzorku. Výsledkem měření je teplotní rozdíl těchto kelímků, který je pomocí kalorimetrické korekce přepočten na tepelný tok  $\Phi$ .

Kompenzační uspořádání kalorimetru, které je na obrázku 3, je založeno na principu regulace teploty vzorku v závislosti na teplotě referenčního materiálu. Pomocí topné spirály a rozdílu příkonů je měřen tepelný tok, který je výstupním signálem měření.



Obrázek 2 DSC „Heat flux“ uspořádání [23]



Obrázek 3 DSC „Power compensation“ uspořádání [26]

Oba druhy uspořádání kalorimetru obsahují 2 kelímky, jeden na referenční/srovnávací materiál a druhý na měřený vzorek. V závislosti na uspořádání obsahuje kalorimetr buď jednu pírku,

a to v podobě heat-flux, kde jsou oba kelímky s materiály ve společné pídce, nebo dvě pícky (power compensation) v níž jsou vzorky odděleně, každý kelímek má svoji pícku pro regulování teploty. Všechny základní principy a popis metody termické analýzy DSC obsahuje literatura [26,27].

Pro vyhodnocení a stanovení kinetických parametrů u DSC přístroje se stupeň přeměny  $\alpha$  řídí rovnicí (2.1), kde  $\Phi$  je tepelný tok, který je úměrný rychlosti reakce.

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \Phi \quad (2.1)$$

V dnešní době se DSC využívá ke kontrole kvality surovin při výrobě produktů. Obecně je však metoda využívána pro sledování tepelných procesů při ohřevu materiálu. A to zejména stanovení teploty tání, čistoty vzorku, tepelné kapacity materiálů a vyhodnocení fázových diagramů a skelného přechodu měřených materiálů. DSC se využívá k posouzení stability vzorku a následně pro vyhodnocení kinetických dat a stanovení kinetických parametrů [28].

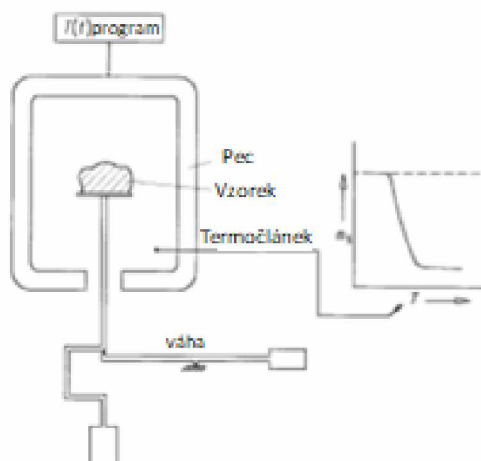
## 2.2. TG

Termogravimetrická analýza, TG, je metodou termické analýzy, která je založena na principu měření změny hmotnosti vzorku v závislosti na teplotě. Stejně jako DSC může být i TG měřeno v přítomnosti různých plynů, což ovlivňuje probíhající děje. Velmi často se používá měření v inertní dusíkové atmosféře.

Výsledkem měření jsou integrální data, která jsou vynesena do grafu a označují se jako termogravimetrická křivka (TG-křivka). Derivací TG křivky získáme minima, která odpovídají v určitém teplotním intervalu maximální rychlosti úbytku výchozí látky. Na základě vyhodnocení těchto křivek, popřípadě již derivovaných křivek, poskytuje TG informace o fyzikálně-chemických dějích provázených změnou hmotnosti  $\Delta m$  jako jsou například chemisorpce, desolvatace, dehydratace a dekompozice.

Pro zjištění více informací o studované látce se může využít kombinace TG analýzy s jinými analytickými metodami. Může to být spojení například s infračervenou spektroskopií s Fourierovskou transformací (FTIR) nebo také s hmotnostním spektrometrem (MS).

Na obrázku 4 je znázorněn příklad aparatury TG s váhami pod vzorkem. Metoda se všeobecně užívá v celé řadě odvětví, například v potravinářství, anorganické chemii, biochemii a chemii polymerů. V chemické praxi se užívá pro měření tepelné stability vzorku, stanovení obsahu plniv v polymerech, určení teploty rozkladu vzorku a procentuálního zastoupení složek ve směsi (kvantitativní analýzu), nebo třeba ke stanovení vlhkosti daného materiálu [29,30].



Obrázek 4 Schématické znázornění termogravimetrické analýzy [3]

Pro vyhodnocení naměřených dat pomocí termogravimetrie (TG), kdy látka ztrácí svoji hmotnost, je stupeň přeměny počítán dle vztahu (2.2):

$$\alpha = \frac{m_0 - m_T}{m_0 - m_\infty} \quad (2.2)$$

Kde  $m_T$  je aktuální hmotnost vzorku při teplotě  $T$ ,  $m_0$  je počáteční hmotnost vzorku a  $m_\infty$  je konečná hmotnost vzorku.

### 2.3. VST

Vakuový stabilitní test neboli VST, je přístroj, který se využívá zejména pro stanovení chemické stability vzorku, především pak energetických materiálů, mezi které patří výbušiny, propelenty a jiné materiály rozkládající se na plynné produkty. Princip metody je založen na měření závislosti tlaku plynů, které jsou vyvinuty z rozkládajícího se vzorku ve zkumavce, na čase při konstantní teplotě.

Samotné měření je prováděno tak, že je do zkumavky o určitém objemu vloženo definované množství studované látky. Hmotnost navážky se může lišit na základě druhu stanovovaných vlastností. Následně se pomocí vývěvy vytvoří ve zkumavce vakuum a zkumavka se vloží do topného bloku, který je vytemperován na určitou teplotu. Obecně je u VST měřen tlak plynu nad vzorkem na počátku a na konci měření daného materiálu. Nicméně pro diplomovou práci bylo užito přístroje, který zaznamenává tlak plynů nad vzorkem po celou dobu měření.

Na obrázku 5 je fotografie aparatury přístroje STABIL VI, vyrobeného firmou OZM Research s.r.o., Česká republika, který byl užít k měření diplomová práce a který je využíván pro stabilitní zkoušky.



Obrázek 5 STABIL VI

Měření může probíhat při různých teplotách od 30 °C do 160 °C. Standardně se provádí provozní zkouška, která probíhá po dobu 40 hodin při teplotě, která se odvíjí od druhu měřeného materiálu. Na základě množství uvolněných plynů je vzorek klasifikován jako stabilní či nestabilní.

Velmi významným experimentem, který využívá metoda VST, je test kompatibility. Test slouží především jako dobrý ukazatel dlouhodobého skladování materiálu a vodítko pro návrh nových kusů munice. Měření je nejprve provedeno pro každý materiál samostatně a následně je změřena směs materiálů, která je nejčastěji měřena v hmotnostním poměru 1:1. Na základě měření směsi je určena kompatibilita materiálu. Pokud se směs rozkládá obdobně jako samotné materiály, je směs kompatibilní, nicméně pokud se směs rozkládá zřetelně rychleji, je směs nekompatibilní. U tohoto experimentu je důležitá reprodukovatelnost měření a je nutné brát zřetel na možnou degradaci materiálu, která je velmi častá při měření výbušiny s polotuhou či pevnou látkou [31].

Pro vyhodnocení kinetiky u metody VST se využívá stejně jako u předchozích dvou metod stupně přeměny, který je definovaný pomocí rovnice (2.3):

$$\alpha_t = \frac{p(t) - p_0}{p_\infty - p_0} \quad (2.3)$$

Kde  $p(t)$  je aktuální tlak v čase  $t$ ,  $p_0$  je tlak, který odpovídá počáteční hodnotě a tím i hodnotě, kdy  $\alpha = 0$  a  $p_\infty$  odpovídá hodnotě  $\alpha = 1$ .

Vakuová stabilitní zkouška se nejčastěji využívá ke stanovení chemické stability a kompatibility energetických materiálů. Pomocí těchto měření jsme schopni stanovit chemickou nestabilitu a nekompatibilitu spolu s degradací a stárnutím vzorku. Tato zkouška je využívána i pro kontrolu kvality vyrobených energetických materiálů [32].

## 2.4. Jiné metody

Kromě předchozích tří technik existuje v termické analýze celá řada jiných metod, které se tak často nevyužívají. Jednou z dalších užívaných metod je stanovení pomocí diferenční termické analýzy DTA či adiabatické kalorimetrie ARC.



Diferenční termická analýza, DTA, je jednou z metod termické analýzy, která slouží k zaznamenávání závislosti rozdílu teplot mezi měrným a srovnávacím kelímkem na teplotě při ohřívání či chlazení, především pak ke stanovení fázových přechodů. Tato metoda je považována za předchůdce DSC a je obdobná uspořádání „heat-flux“ DSC. Princip metody je založen na rozdílu teplot referenčního materiálu a vzorku, které jsou umístěny společně v přístroji, v závislosti na čase. Takto získaná data již nejsou převáděna na tepelný tok, jako je tomu u uspořádání DSC, kdy je výstupem měření tepelný tok [33].

Všeobecně se DTA nejčastěji používá k rozeznání a charakterizaci dějů, které jsou spojené s výměnou tepla [34].

Adiabatická kalorimetrie, ARC, je metoda termické analýzy, která je založena na sledování rozkladu vzorku v adiabatickém prostředí. Po vložení vzorku do kovové bombičky je nastavena počáteční teplota měření. Po určité době, například 15 minut, je teplota zvýšena o určitý počet stupňů celsia (například 5 °C) a temperována po dobu 15 minut. Tento měřicí mód se nazývá „heat-wait-search“. Takto se pokračuje až do doby, kdy začne probíhat exotermická chemická reakce. Při reakci dochází vlivem vývinu reakčního tepla ke zvyšování teploty a rychlosti chemické reakce. Ve chvíli, kdy začne probíhat exotermické reakce, je měření přepnuto do adiabatického módu, v pícce je udržována stejná teplota, jakou má vzorek. Po skončení reakce se pokračuje v módu „heat-wait-search“ [35,36]. Po celou dobu měření je v bombičce zaznamenávám tlak. Pomocí ARC metody lze stanovit reakční kinetiku, parametry Arrheniovy rovnice a řád reakce [35].

### 3. Využití VST pro stanovení kinetických parametrů

Pro stanovení kinetických parametrů pomocí metodiky VST se využívá tlakových záznamů, které jsou naměřeny při konstantních teplotách (izotermně). Tyto záznamy charakterizují rozkladné reakce vzorků, které byly měřeny. Následující kapitola obsahuje výčet omezení, která jsou s vakuovým stabilitním testem spojena. Dále zde bude pojednáno o metodách stanovení rychlostní konstanty. V neposlední řadě je zde představena metoda méně užívaná, která je však hodně využívána v Rusku a je založena na principu stabilitní manometrické metody v rozdílném uspořádání, než je přístroj STABIL. Mimo jiné jsou v kapitole uvedeny i vhodné energetické materiály pro stanovení kinetických parametrů.

#### 3.1. Omezení VST

Metoda VST je, jako každá jiná metoda, limitována parametry měření, které jsou charakteristické pro daný typ přístroje a jeho uspořádání. Porovnáme-li vakuový stabilitní test s jinými užitými metodami (DSC a TG) můžeme konstatovat, že VST je přístroj, který má mnohem menší možnosti v oblasti teplotního rozsahu měření, a to přibližně od 30 °C do 160 °C. Limitací, která je způsobena uspořádáním přístroje, je i to, že VST nedokáže měřit neizotermně. Výsledkem jsou pouze izotermy.

Prioritou měření u VST je maximální citlivost měření, která je ovlivněna tlakovou škálou a velikostí navážky. V této práci bylo užito čidlo s rozsahem tlaků od 0 do 100 kPa. Čím větší je žádaná citlivost měření, tím větší musí být zvolena navážka, nicméně tím se zkracuje doba měření, neboť je velmi brzo dosaženo maximálního tlaku a naopak. V případě nižších navážek jsme schopni stanovit koncový tlak reakce, a tudíž i stupeň přeměny  $\alpha$ . Je-li požadována vysoká citlivost je pro měření zvoleno vyšší množství navážky po kratší dobu měření [38]. Limitaci tlakové škály je však možné vyloučit na základě vhodně zvoleného čidla, které bude operovat s širší tlakovou škálou [39].

#### 3.2. Přibližné metody

Jedna z přibližných metod užitých u metody VST je představena v článku [40], který předpokládá, že tvorba plynných produktů je dána reakcí nultého řádu. Ze závislosti  $p$  na  $t$  je možné stanovit aktivační energii reakce.

Jelikož tato metoda vychází z předpokladu, že se jedná o reakci nultého je jen velmi přibližná.

#### 3.3. SMM

„Soviet manometric method“ neboli ruská (sovětská) manometrická metoda SMM je jedna z manometrických izotermních metod. Pro měření využívá metoda skleněný kompenzační manometr (Bourdonův). Manometr obsahuje skleněnou membránu, ke které je připevněna stélka. Princip měření je založen na vyrovnávání tlaků na obou stranách membrány, což je charakterizováno vyrovnáním stélky, která se při změně tlaků vychýlí z nulového bodu do boku.

Porovnáme-li však SMM s přístrojem STABIL VI, tak hlavním rozdílem těchto metod je způsob měření tlaku, který je u přístroje STABIL VI zaznamenáván přímo u vzorku

(ve zplodinách materiálu) pomocí čidla, zatímco manometrická metoda SMM je měřena nepřímo, tudíž manometr není v kontaktu se vzorkem ani není vystavován vysokým teplotám měření [41]. Dalším odlišností SMM od Stabil VI je to, že SMM není limitována teplotou.

Data, která jsou získána touto metodou, se využívají ke stanovení Arrheniových parametrů energetických materiálů. V literatuře [42] je metoda srovnávána s výsledky z DSC a uvedena srovnatelnost jejich výsledků.

### 3.4. Vhodné vzorky energetických materiálů

Energetické materiály (EM) neboli výbušiny, jsou chemické látky, které jsou typické silnou exotermickou reakcí spojenou s velkým vývinem plynů doprovázeným výbuchem. Chemická reakce, která může vést až k detonaci, může být obecně způsobena několika příčinami, mezi které patří: mechanické, chemické, termické a elektrostatické příčiny. Výbušiny se obecně rozdělují na třaskaviny, trhaviny, střeliviny a pyrotechnické složky.

Při výběru možných výbušin byly zohledněny parametry, jimiž je teplota rozkladu a manipulační bezpečnost (za niž je považována především citlivost materiálu).

Citlivost materiálu je vlastnost, která reprezentuje to, jak je daný materiál odolný vůči vnějším vlivům jako je např. náraz, tření, jiskra a teplo. Je jedním z parametrů pro manipulační bezpečnost materiálu. Dalším parametrem, který je směrodatný pro výbušiny, je teplota rozkladu materiálu. Tato teplota u běžně používaných výbušin nemůže být nízká, neboť by byl problém s manipulací se vzorkem a jeho skladováním. Další vlastností vzorku je vývin plynu při probíhající reakci.

Pro tuto práci byly užity dvě výbušiny, a to dusičnan močoviny a pentrit. Pentrit, pentaerythritoltetranitrát (PETN) je trhavina o hustotě  $1,77 \text{ g/cm}^3$  a teplotě tání  $142^\circ\text{C}$ . Patří k jedněm z nejcitlivějších trhavin vůči elektrostatické jiskře a mechanickým podmínkám. Pentrit je stabilní trhavina, která nepodléhá hydrolyzaci. Využívá se do bleskovic jako náplň, stejně tak se využívá jako sekundární náplň i do rozbušek a komponenta do směsných trhavin.

Dusičnan močoviny (UN) o hustotě  $1,27 \text{ g/cm}^3$  a teplotě tání  $163^\circ\text{C}$  je výbušina méně stabilní a ve vlhku se pozvolna začíná rozkládat. Rozklad je však pozvolný, a proto nehrozí samovznícení.



## 4. Shrnutí teoretické části a návrh experimentálních prací

Na základě znalostí, které jsou obsaženy v teoretické části je pro vyhodnocení kinetiky navržena metodika pro VST, která je založena pouze na izotermním měření, což vyplývá z následujícího návrhu metodiky stanovení.

Metoda VST je využívána především z důvodu možné detekce počátku reakce a vysoké citlivosti měření. Obecně je limitována navázkou vzorku. Pro zjištění průběhu celého rozkladu vzorku je využíváno měření s nižší navázkou vzorku, nicméně se snižujícím se množstvím navážky je snížena i citlivost materiálu.

Důsledkem potřebné citlivosti měření, a tudíž i velikosti navážky je návrh metodiky, který se dělí na dvě části. Prvně na měření dlouhodobé a následně na měření krátkodobé.

Dlouhodobé měření je měřeno po dobu několika dnů až do úplného rozkladu vzorku. Navážka vzorku je v řádech desítek miligramů. Toto měření je méně citlivé, nicméně z průběhu měření bude možno stanovit koncový tlak dané reakce. Tento tlak je následně možné pomocí stavové rovnice ideálního plynu (4.1) využít pro stanovení hypotetického koncového tlaku reakce krátkodobých měření s vyšší navázkou.

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (4.1)$$

Kde  $p_1$  je koncový tlak z dlouhodobého měření vztažený na gram vzorku,  $T_1$  je teplota dlouhodobého měření,  $T_2$  je teplota krátkodobého měření a  $p_2$  je hypotetický koncový tlak rozkladné reakce krátkodobého měření vztažený na gram vzorku. Hodnota tlaku  $p_2$  je pouze hypotetická, nicméně pro orientační stanovení koncového tlaku je dostačující.

Z dlouhodobých měření bude možné stanovit stupeň přeměny  $\alpha$ , a následně reakční model, například s využitím redukovaného času.

Druhá část měření je krátkodobý experiment, který je měřen po standardní dobu (jednotky dnů) s navázkou vzorku jednoho gramu. Takto zvolená navážka již zajistí vyšší citlivost a přesnost měření. S využitím tlaku  $p_2$  je možné stanovit stupeň přeměny i pro neúplnou reakci, podle vztahu (2.3). Při znalosti reakčního modelu je možné vyjádřit závislost funkce  $g(\alpha)$  na čase. Tato závislost je dle vztahu (1.5) lineární funkcí času, přičemž konstantou úměrnosti je rychlostní konstanta při dané teplotě reakce.

Po stanovení rychlostních konstant při různých teplotách lze využít Arrheniovy rovnice (1.2) k výpočtu aktivační energie a preexponenciálního faktoru.

Takto stanovené kinetické parametry z metody VST budou následně porovnány s kinetickými parametry standardních metod, jimiž jsou metody DSC a TG.

## Experimentální část

V experimentální části jsou v první řadě představeny vzorky, které byly použity v této diplomové práci. Následně je pro metody VST, DSC a TG představen experimentální postup, který byl využit k vyhodnocení dat pro stanovení kinetických parametrů.

### 5. Použité vzorky

Pro tuto diplomovou práci byly užity vzorky pentritu (PETN), který byl vyroben firmou Explosia a.s., a dusičnanu močoviny (UN), který byl připraven na ústavu energetických materiálů Univerzity Pardubice, Fakulty chemicko-technologické.

Použitý pentrit, který obsahoval 33,5% vody, byl pro měření vložen do exsikátoru z důvodu odstranění vody. Pokud by voda nebyla odstraněna, měření by nebylo možné vyhodnotit. Dusičnan močoviny byl stejně jako pentrit vysušen v exsikátoru, oba minimálně po dobu 48 hodin. Pro vysušení vzorků byl v exsikátoru jako sušidlo použit silikagel dodávaný firmou Thermofisher od společnosti Lach-ner s.r.o.

Vzorek dusičnanu močoviny byl připraven pozvolným dávkováním jednoho molu močoviny, která se rozpouštěla v jednom molu 65% kyseliny dusičné za stálého míchání bez vnějšího chlazení. Při rozpouštění docházelo k částečnému zakalení, což bylo způsobeno vylučováním krystalků UN. Během dávkování vzorku pozvolně rostla teplota až dosáhla hodnoty 90°C. Ke konci dávkování tvořila reakční směs obtížně míchatelnou suspenzi, která byla míchána ještě po dobu 5 minut a následně vyklopena do petriho misky. V petriho misce byl produkt volně vysušen a následně po jeho vysušení byl surový produkt UN rekrystalizován z horké vody.

## 6. VST

Pro metodu VST byl užit přístroj STABIL VI, který vyrobila firma OZM Research s.r.o. a poskytla svůj přístroj na měření diplomové práce. Tento přístroj byl v desetiděrovém uspořádání, proto jsou série měření vždy po deseti vzorcích.

### 6.1. Dlouhá měření

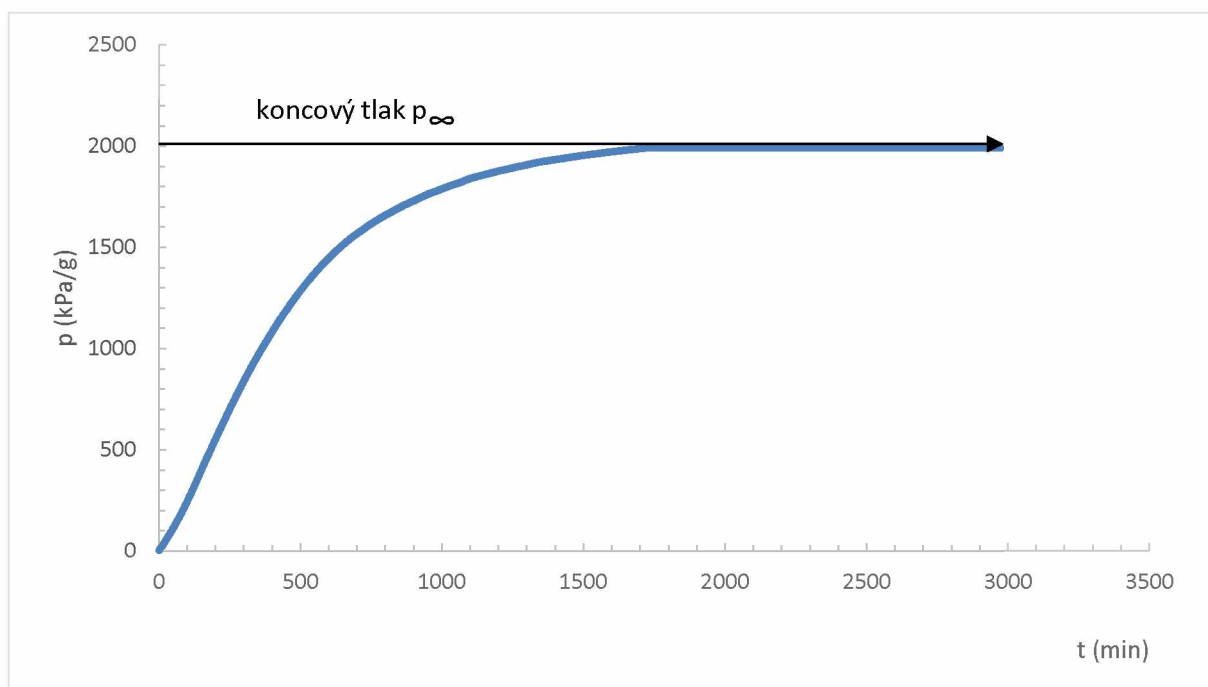
Dlouhá měření metody VST probíhala několik dnů. Pro měření byla použita navážka, která činila  $50 \text{ mg} \pm 5 \text{ mg}$ . Navážky pro dlouhodobá měření vzorku pentritu, který byl měřen při teplotě  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ , a vzorku dusičnanu močoviny, který byl měřen při teplotě  $110 \text{ }^\circ\text{C}$ , jsou uvedeny v tabulce 2. Měření, která jsou v následujících tabulkách podbarvena šedou barvou, nebyla z důvodu nestandardního průběhu (např. netěsnost zkumavky) vyhodnocena.

Tabulka 2 Navážky vzorků pro dlouhodobá měření

Vzorek	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Pentrit (g)	0,048	0,049	0,052	0,050	0,052	0,055	0,047	0,047	0,046	0,053
Dusičnan močoviny (g)	0,052	0,051	0,055	0,048	0,050	0,050	0,051	0,047	0,051	0,047

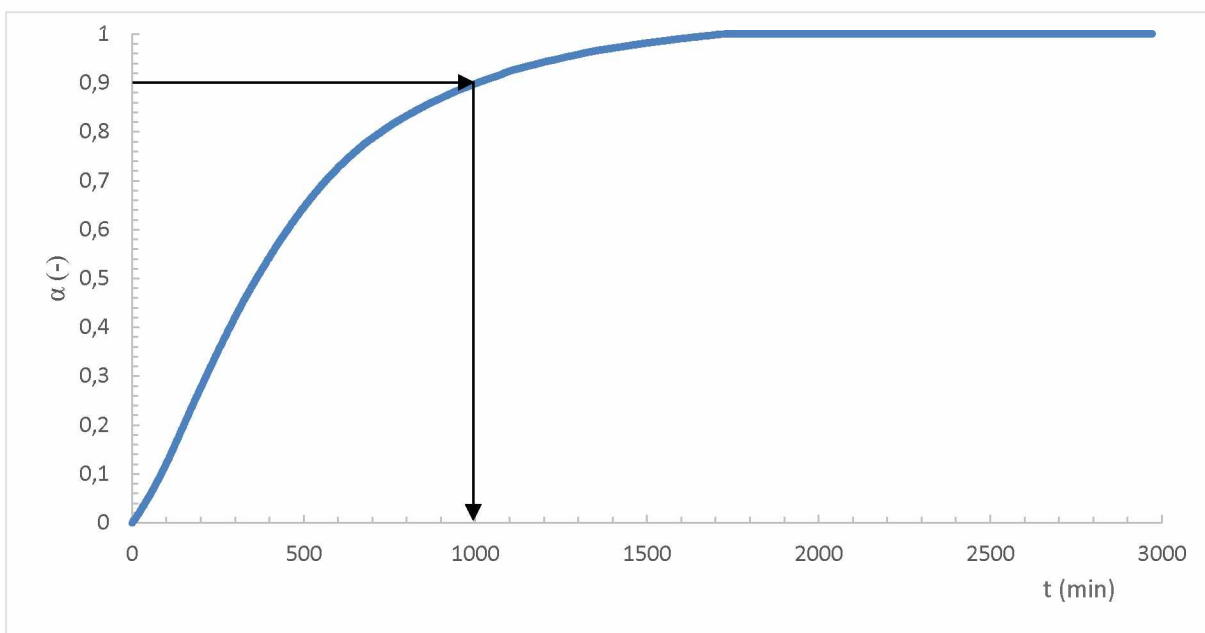
Na základě dlouhodobého měření byl stanoven koncový tlak vzorku, který je stanovován pomocí ustálené hodnoty tlaku při probíhající reakci. Na obrázku 6 je znázorněn tlakový záznam, který zobrazuje ustálení hodnoty tlaku.

Průměrný koncový tlak z dlouhodobých experimentů je použit pro výpočet hypotetických koncových tlaků krátkodobých experimentů.



Obrázek 6 Časový průběh tlaku vyvíjených plynů vztahený na gram 2. vzorku PETN při teplotě  $140 \text{ }^\circ\text{C}$

Další parametr, který je možné určit pomocí dlouhodobého měření, je reakční model. Stupeň přeměny byl stanovován z celého měření, z kontinuálního záznamu tlaků, dle vztahu (2.3). Interpolací byla zjištěna hodnota odpovídající času pro  $\alpha = 0,9$ , což je zobrazeno na obrázku 7.



Obrázek 7 Závislost stupně přeměny na čase 2. vzorku PETN při teplotě 140 °C

Na základě stanovení stupně přeměny, kdy  $\alpha = 0,9$  a hodnota času odpovídá  $t_{\alpha=0,9}$ , byl stanoven redukovaný čas reakce a dle rovnice (1.9) byla poté graficky vyjádřena závislost redukovaného času na hodnotě stupně přeměny. Tato závislost byla následně porovnána s modelovými závislostmi kinetických reakčních modelů a na základě největší shody křivek teoretického modelu s experimentálními daty byl stanoven reakční model dané reakce.

## 6.2. Standardní měření

Pro standardní měření u metody VST byl navažován vzorek přibližně o hmotnosti 1 gramu. Výčet hmotností navážek vzorků obsahuje tabulka 3 a 4 spolu s teplotami, které byly užity pro měření.

Tabulka 3 Navážky vzorku PETN pro standardní/krátkodobá měření

Vzorek / $T (^{\circ}\text{C})$	90	100	110	115	120
1.	0,995	0,963	0,969	1,032	0,976
2.	0,991	0,960	0,980	0,968	0,975
3.	1,048	0,976	1,017	0,995	0,992
4.	0,975	0,995	0,988	0,990	1,070
5.	0,982	1,014	1,075	1,050	1,008
6.	1,046	0,979	0,984	1,068	1,055
7.	0,976	0,999	1,035	0,995	1,007
8.	0,981	0,975	1,013	0,975	0,988
9.	0,996	1,001	1,040	0,974	0,989
10.	0,982	0,973	0,975	1,006	0,978

Tabulka 4 Navážky vzorku UN pro standardní/krátkodobá měření

Vzorek / $T (^{\circ}\text{C})$	85	90	95	100
1.	0,994	0,970	0,997	0,975
2.	1,027	1,032	0,978	0,952
3.	0,972	1,027	0,980	1,048
4.	0,997	1,022	0,985	1,001
5.	1,009	1,003	0,974	1,007
6.	1,040	1,079	1,045	1,000
7.	1,000	0,988	1,008	1,030
8.	0,969	0,981	0,979	1,028
9.	0,968	1,012	0,968	0,994
10.	0,978	1,012	1,025	0,997

Pro vyhodnocení bylo užito koncového tlaku z dlouhodobých měření, který byl pomocí stavové rovnice přepočten na hypotetický koncový tlak  $p_{\infty}$  při dané teplotě krátkodobého měření. Tento vypočtený tlak následně sloužil pro výpočet hodnot stupně přeměny dle rovnice (2.3). Na základě stanovení stupně přeměny reakce byly dopočteny hodnoty integrální funkce kinetického modelu  $g(\alpha)$ , které byly vypočteny pomocí funkce stanoveného modelu dle metody redukovaného času. Následně byla vynesena závislost funkce  $g(\alpha)$  na čase  $t$ , která byla určena ve stanoveném časovém rozmezím užitým pro vyhodnocení výsledků.

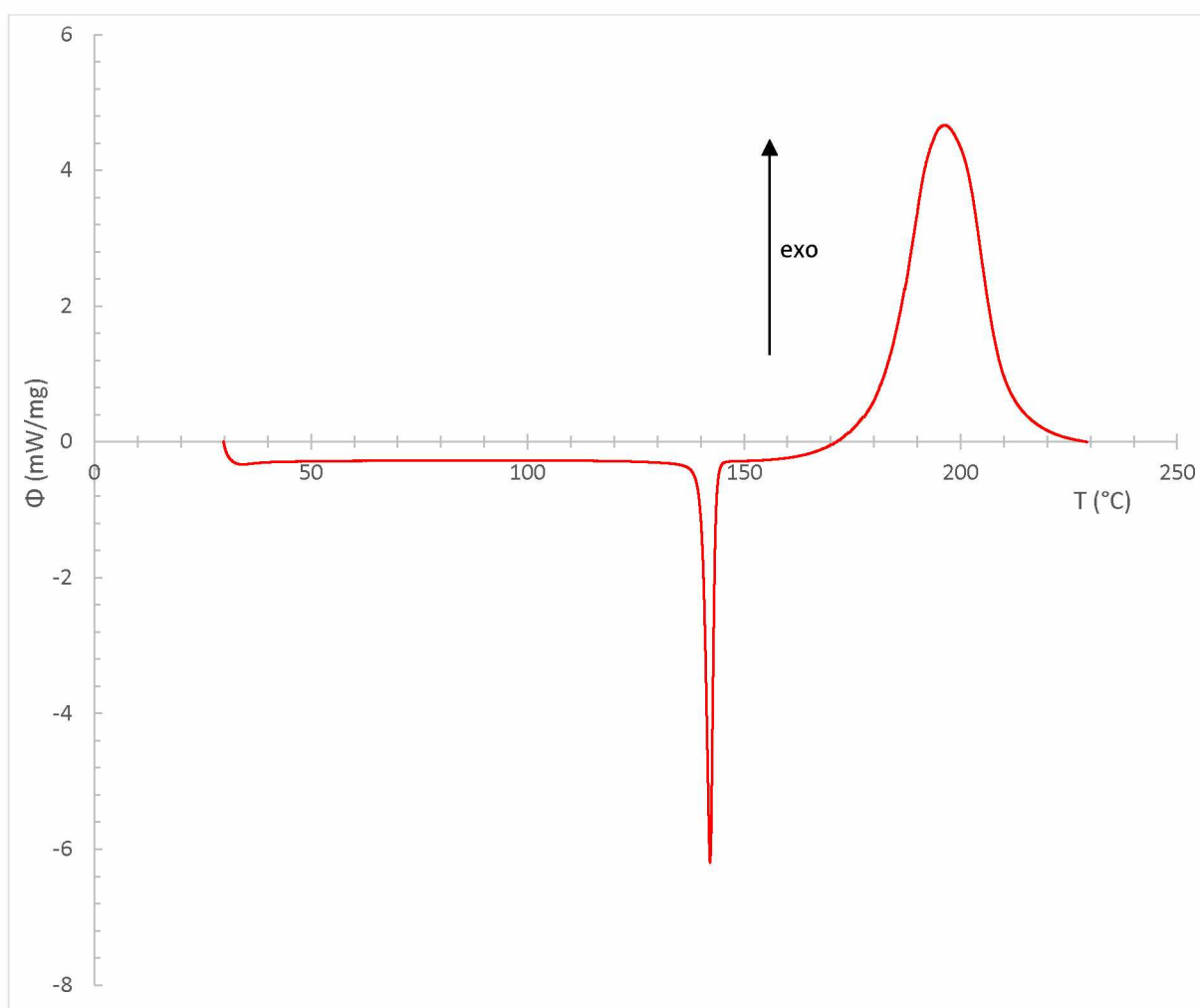
Pro získání Arrheniových parametrů bylo využito vzniklých křivek závislostí  $g(\alpha)$  na čase  $t$ , které byly proloženy lineární regresí. Z rovnice lineární regrese byly odečteny hodnoty směrnic, které odpovídají rychlostní konstantě, což je patrné ze vztahu (1.5). Ze získaných směrnic, rychlostních konstant, byla pro všechny teploty daného vzorku utvořena závislost  $\ln k$  na  $1/T$ , která odpovídá rovnici (1.2) po jejím zlogaritmování. Ze směrnic byla dopočtena aktivační energie  $E_A$  a z úseku byl dopočten preexponenciální faktor  $A$ .

## 7. DSC

Pro metodu DSC byl užít kalorimetr s názvem Maia F3, který vyrobila společnost Netzsch (Německo). Vzorek o hmotnosti 3 mg byl uzavřen do hliníkového kelímku, který byl z vrchní části propíchnutý. Pro měření byla použita dusíková atmosféra (o průtoku plynu 40 ml/min) a rychlosti ohřevu 1, 2, 5, 10, 15 a 20 °C/min.

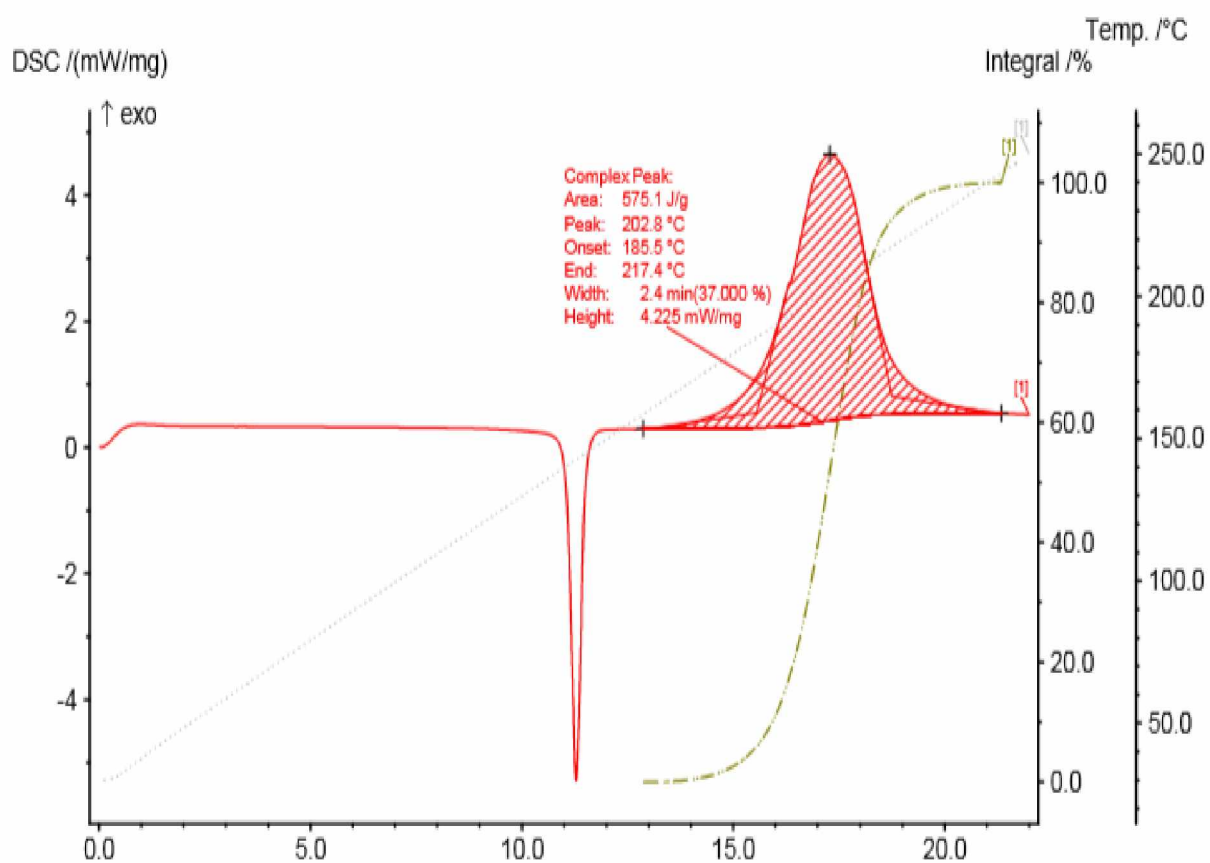
### 7.1. Vyhodnocení

Pro získání kinetických parametrů byl vzorek PETN měřen při různých rychlostech ohřevu pomocí přístroje DSC. Charakteristický záznam je zobrazen na obrázku 8, přičemž měřený signál přístroje DSC odpovídá tepelnému toku  $\Phi$ . První pík měření odpovídal tání materiálu a druhý pík měření odpovídal rozkladu materiálu.

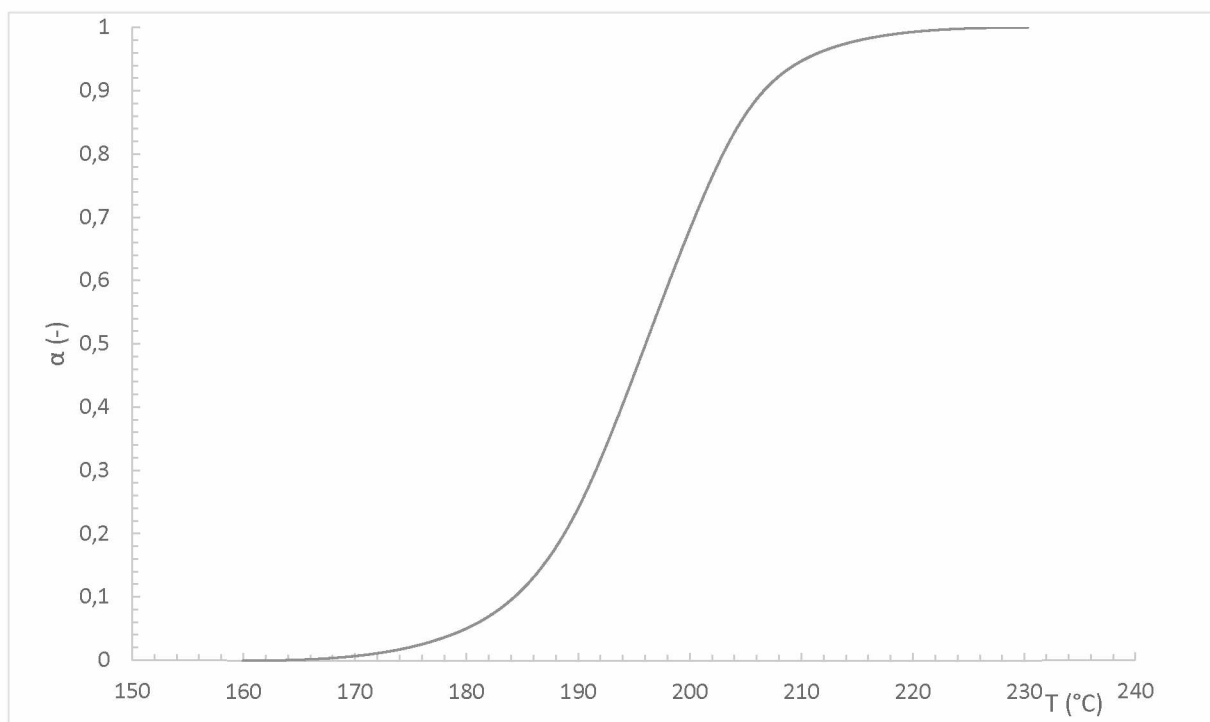


Obrázek 8 Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek PETN z měření DSC pro rychlost ohřevu 5 °C/min

Ze získaných experimentálních dat byl integrován druhý pík měření od počátku ke konci probíhajícího rozkladu. Pomocí integrální křivky byla zobrazena plocha píku pro danou rychlost ohřevu, což je zobrazeno na obrázku 9. Integrální křivky charakterizují stupeň přeměny  $\alpha$ , který je v rozmezí od 0 do 1. Charakteristický průběh integrální křivky měření je zobrazen na obrázku 10.



Obrázek 9 Záznam DSC vzorku PETN s vyhodnocením píku pro rychlost ohřevu 10 °C/min



Obrázek 10 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pomocí DSC při rychlosti ohřevu 5 °C/min

Následně byla provedena numerická první derivace pro získání hodnot  $d\alpha/dt$ . Na základě zjištěných dat byly pro stupně přeměny  $\alpha = 20, 40, 60$  a  $80$  % odečteny hodnoty  $T_\alpha$  a  $d\alpha/dt$ . Pro získání Arrheniových parametrů bylo využito odečtených hodnot ke konstrukci závislosti  $\ln(d\alpha/dt)$  na  $1/T_\alpha$ , které byly v sérii pro danou hodnotu stupně přeměny proloženy přímkou. Z rovnice lineární regrese (1.6) byly odečteny hodnoty směrnic, ze kterých lze dopočítat aktivační energii, a následně byly odečteny hodnoty úseku, ze kterých na základě znalosti reakčního modelu lze dopočítat preexponenciální faktor.

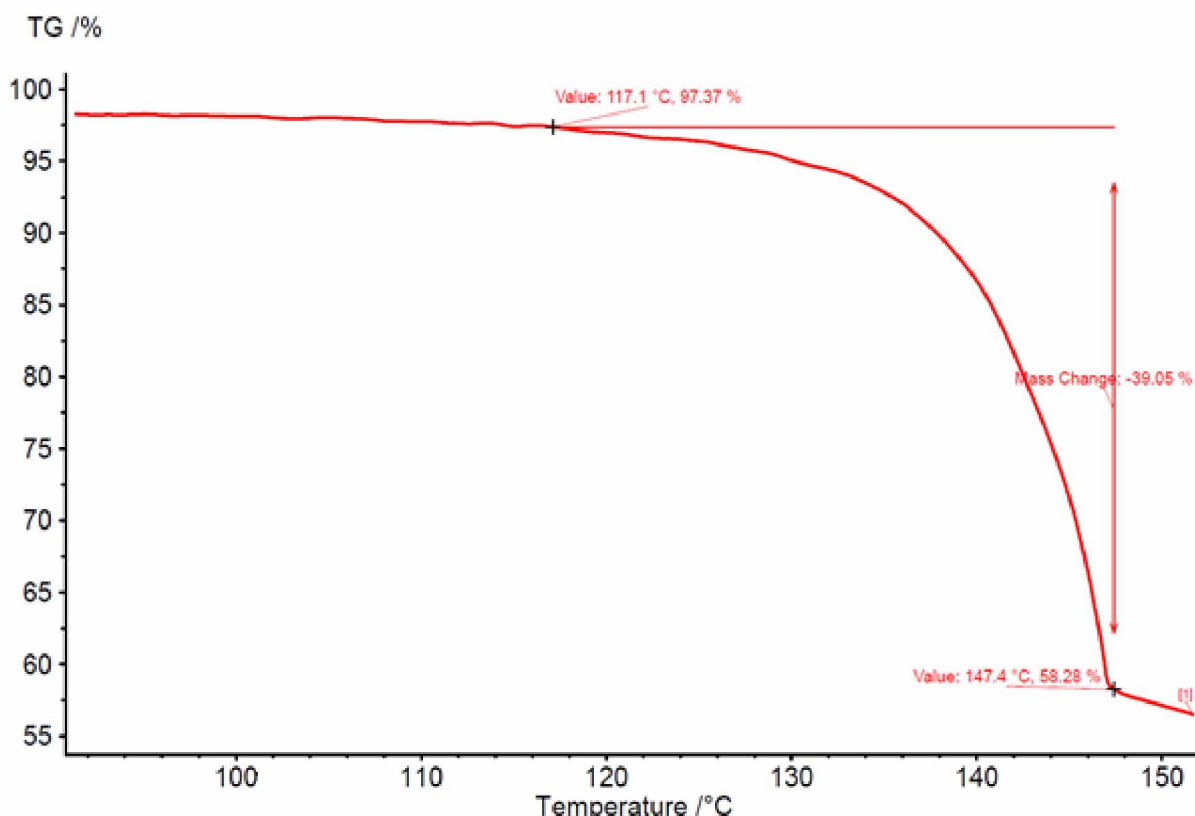


## 8. TG

Pro metodu TG byl užit přístroj s názvem Tarsus F3, který vyrobila společnost Netzsch (Německo). Vzorek o hmotnosti 5 mg byl umístěn do kelímku z alumíny. Pro měření byla použita dusíková atmosféra (40ml/min) s rychlostmi ohřevu pro měření vzorku 2, 5, 10, 15 a 20 °C/min.

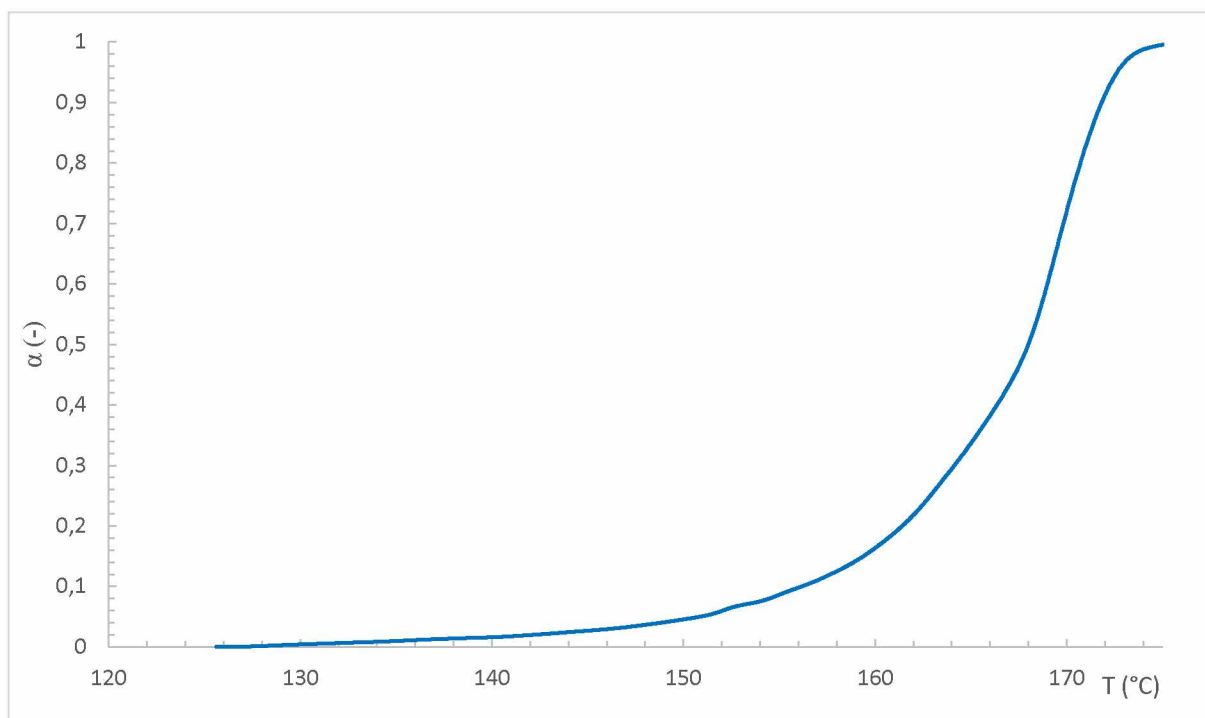
### 8.1. Vyhodnocení

Pro získání kinetických parametrů byl vzorek UN měřen při různých rychlostech ohřevu pomocí přístroje TG. Z takto získaných dat byl vyhodnocen procentuální úbytek vzorku spolu s počátečními a koncovými teplotami reakce, což je zobrazeno na obrázku 11 spolu s částečným záznamem měření. Počátky a konce reakce jsou znázorněny pomocí vyznačených černých křížků označující hodnoty teplot a procentuálního úbytku hmotnosti.



Obrázek 11 Částečný záznam TG měření s procentuálním úbytkem vzorku UN pro rychlost ohřevu 2 °C/min

Pro vyhodnocení dat u metody TG bylo využito rovnice (2.2), která sloužila k získání stupně přeměny  $\alpha$ . Charakteristický záznam závislosti stupně přeměny na teplotě je znázorněn na obrázku 12.



Obrázek 12 Závislost stupně přeměny na teplotě pro rychlost ohřevu 20 °C/min vzorku UN

Následně byla provedena numerická první derivace pro získání hodnot  $d\alpha/dt$ . Na základě zjištěných dat byly pro stupeň přeměny  $\alpha = 20, 40, 60$  a  $80\%$  odečteny hodnoty  $T_\alpha$  a  $d\alpha/dt$ . Získané hodnoty parametrů byly užity pro vyhodnocení Arrheniových parametrů, stejně jako v případě DSC, kdy byla využita rovnice (1.6). Z lineární rovnice byly odečteny hodnoty směrnic, ze kterých lze dopočítat aktivační energii, a následně byly odečteny hodnoty úseku, ze kterých na základě znalosti reakčního modelu lze dopočítat preexponenciální faktor.

## Výsledky a diskuze

### 9. Srovnání získaných kinetických parametrů

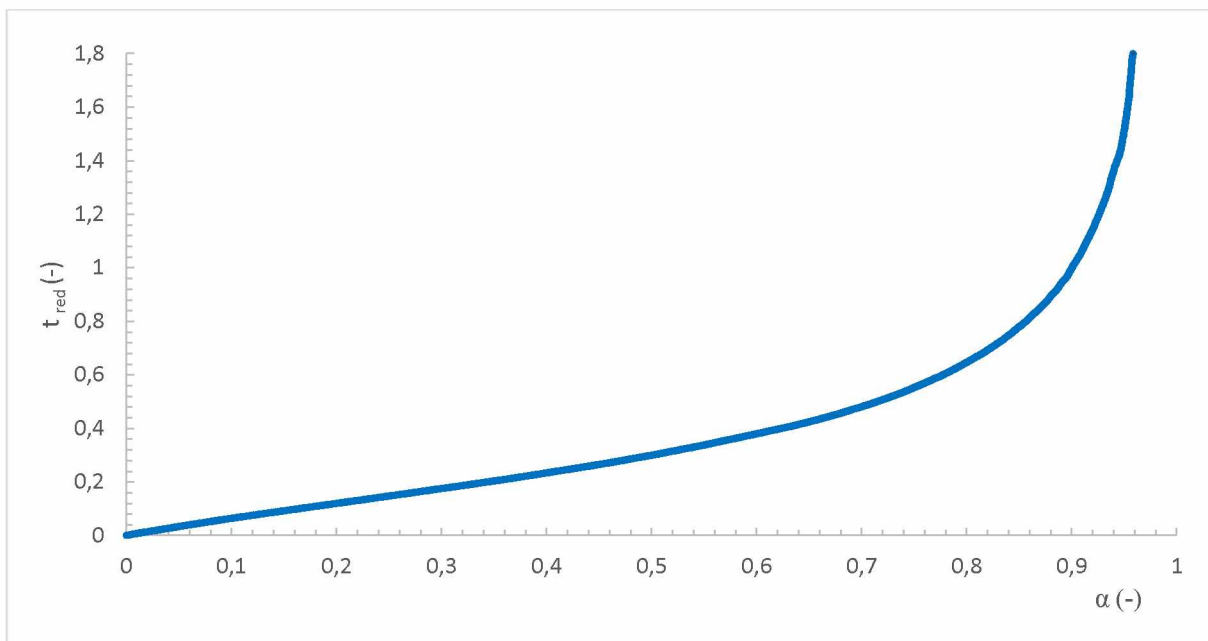
#### 9.1. Pentrit

Z dlouhodobého měření pro vzorek PETN byly stanoveny koncové hodnoty tlaků vztažené na 1 gram hmotnosti. Na obrázku 6 v kapitole 6.1 je znázorněn příklad stanovení koncového tlaku, který je určen ze závislosti tlaku na čase. Záznamy všech dlouhodobých měření jsou uvedeny v příloze A na obrázku A1, kde je možné vidět, že měření číslo 8 a 10 projevovala nestandardní průběh, proto jsou z vyhodnocení vyřazena. Hodnoty koncových tlaků jsou zobrazeny v tabulce 5. Průměrná hodnota tlaku vztaženého na hmotnost pro vzorek PETN činila 1935 kPa/g.

Tabulka 5 Hodnoty koncových tlaků z dlouhodobého měření vzorku PETN

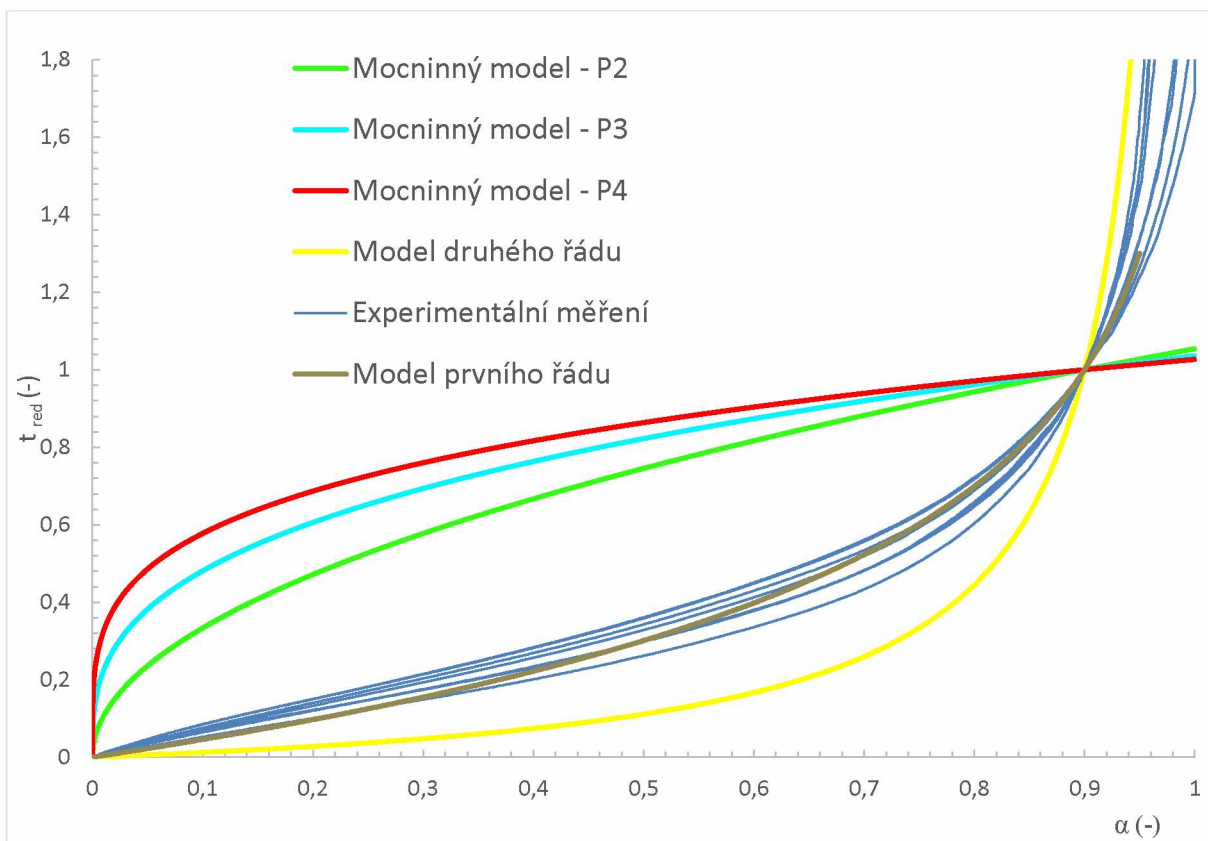
vzorek číslo	koncový tlak (kPa/g)
1	1 975
2	2 017
3	1 872
4	1 991
5	1 896
6	1 810
7	2 105
8	1 650
9	1 816
10	1 877

Z naměřených dat a vyjádřených koncových tlaků byl stanoven stupeň přeměny  $\alpha$  dle vztahu (2.3). Závislost charakterizující průběh stupně přeměny na čase je znázorněna na obrázku 7 v kapitole 6.1. Na základě stanovení stupně přeměny byl vypočten redukovaný čas dle rovnice (1.9), což je zobrazeno na obrázku 13.



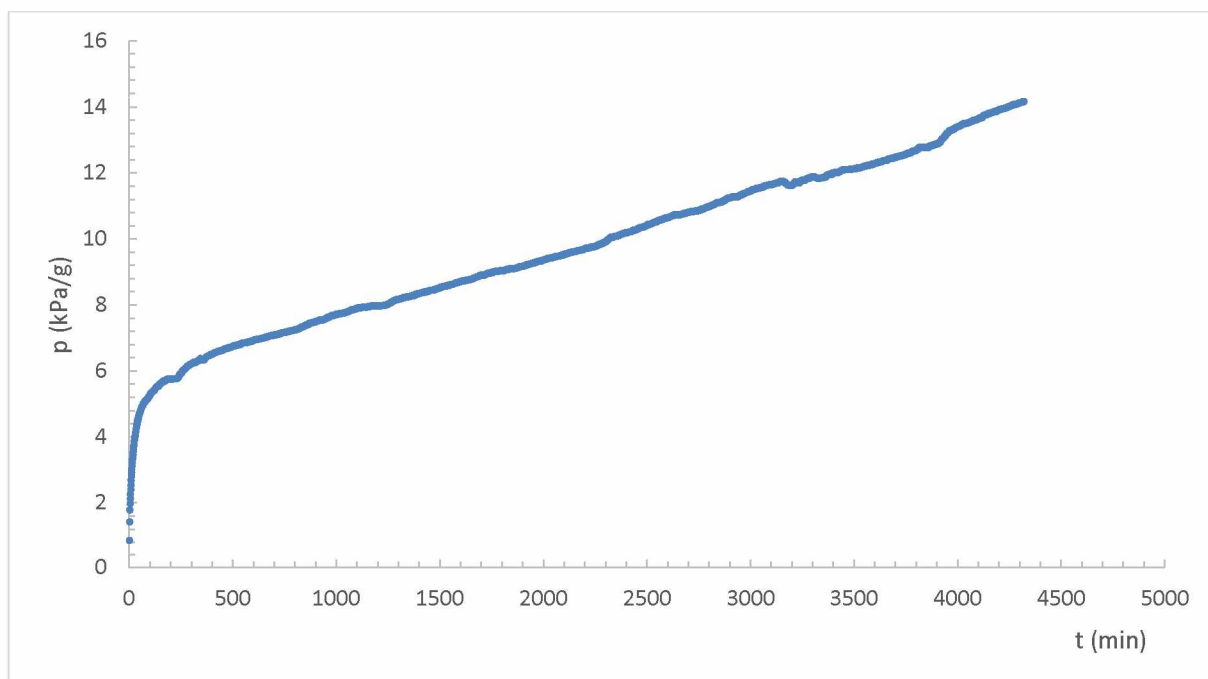
Obrázek 13 Závislost redukováného času na stupni přeměny pro dlouhodobé měření 7. vzorku PETN

Redukovaný čas pro všechna dlouhodobá měření byl porovnán s teoretickými modely, přičemž na základě největší shody křivek byl stanoven model reakce. Na obrázku 14 jsou vykreslena měření spolu s teoretickými modely. Pro vzorek PETN byl vybrán model odpovídající reakci prvního řádu.



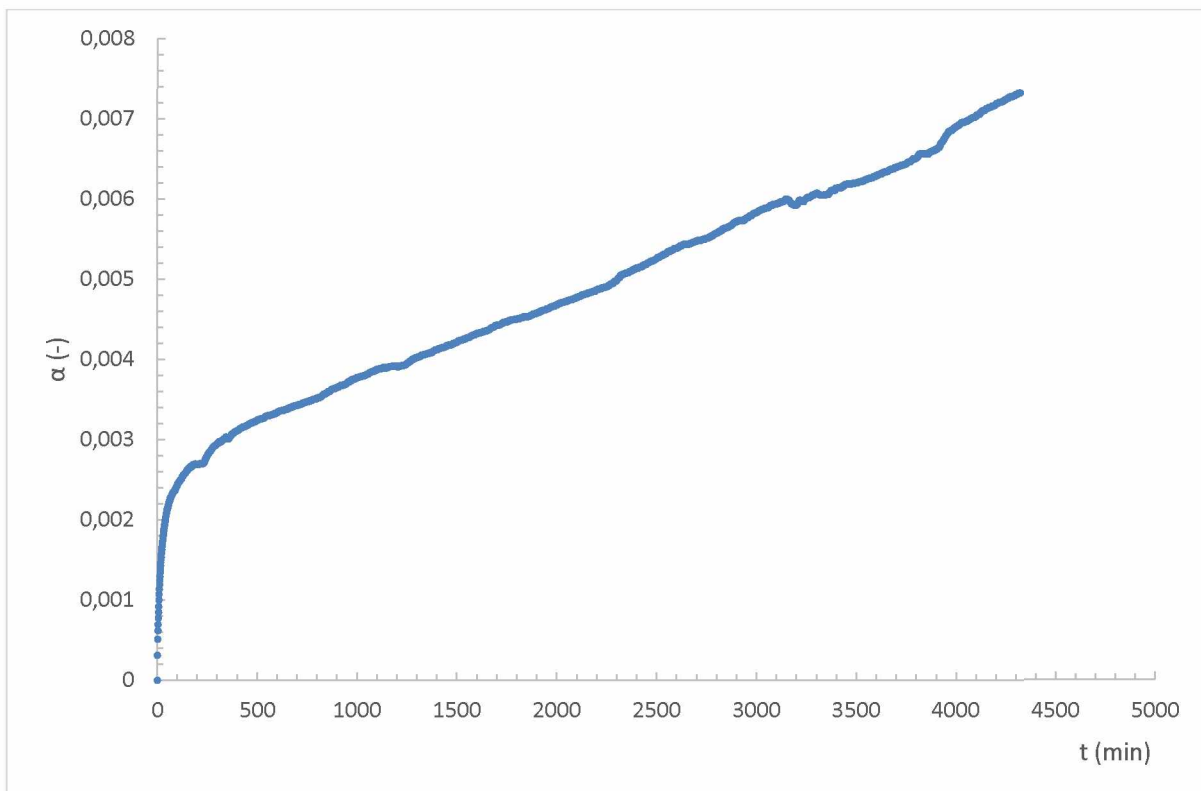
Obrázek 14 Závislost redukováného času na stupni přeměny pro dlouhodobá měření PETN spolu s teoretickými modely

Na obrázku 15 je zobrazena závislost tlaku vztažená na hmotnost z krátkodobého měření.

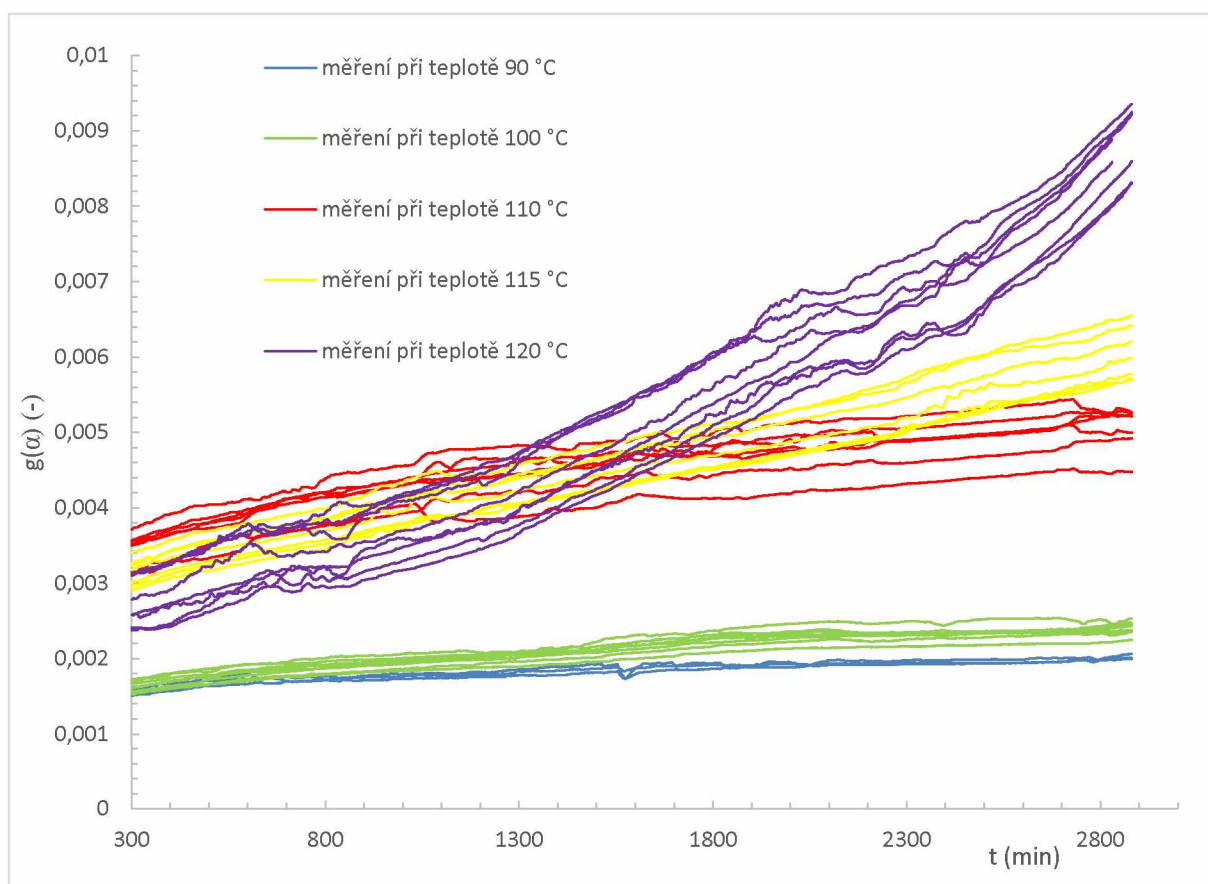


Obrázek 15 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase krátkodobého měření při teplotě 115 °C pro 7.vzorek PETN

Na základě rovnice (4.1) byla pomocí hodnoty koncového tlaku z dlouhodobého měření dopočtena hodnota hypotetických koncových tlaků pro krátkodobá měření pro danou teplotu měření. Pomocí vztahu (2.3) byl vypočten stupeň přeměny, což je zobrazeno na obrázku 16. Na základě stanoveného modelu z dlouhodobých měření, který byl pro PETN určen jako reakce prvního řádu, byla dopočtena hodnota  $g(\alpha)$  odpovídající tvaru  $-\ln(1-\alpha)$ . Na obrázku 17 jsou znázorněna všechna použitelná krátkodobá měření vzorku PETN pro všechny teploty. Záznamy všech krátkodobých měření PETN jsou uvedeny v příloze A, kde je možné vidět, že jistá měření měla nestandardní průběh, proto jsou z vyhodnocení vyřazena. Tato nestandardní měření jsou v tabulkách podbarvena šedou barvou. Záznam  $g(\alpha)$  na  $t$  je oříznut v čase od 300 do 2880 minut. Důvodem stanovení počátku vyhodnocení, a to 300 minut, je ustalování teploty vzorku a uvolňování zbytkové vlhkosti, proto počátek závislosti není zahrnut do vyhodnocení. Stanovení konce vyhodnocení je ovlivněno standardními principy stanovení stability, které se využívají pro metodu VST.



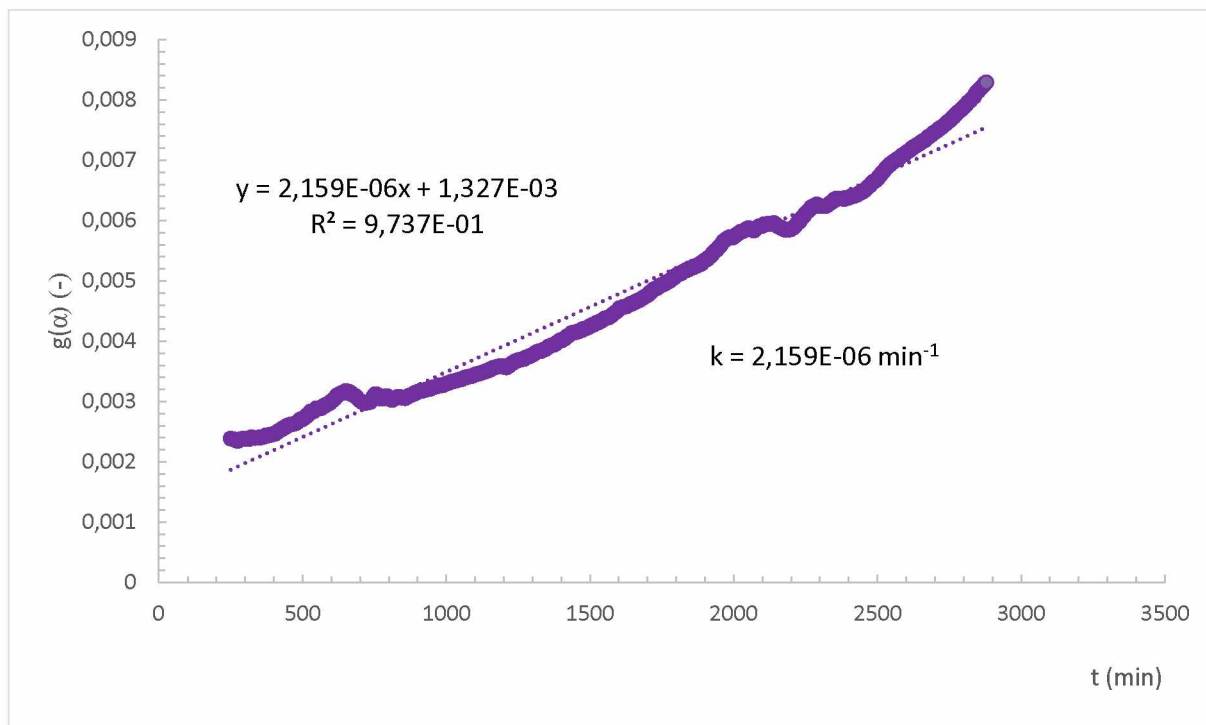
Obrázek 16 Závislost stupně přeměny na čase krátkodobého měření při teplotě 115 °C pro 7.vzorek PETN



Obrázek 17 Závislost modelu  $g(\alpha)$  na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek PETN



Závislost  $g(\alpha)$  na čase byla proložena přímkou, neboť dle vztahu (1.5) odpovídá směrnice této přímky rychlostní konstantě. Příklad záznamu s hodnotou rychlostní konstanty je na obrázku 18. V tabulce 6 jsou zobrazeny všechny rychlostní konstanty krátkodobého měření PETN.



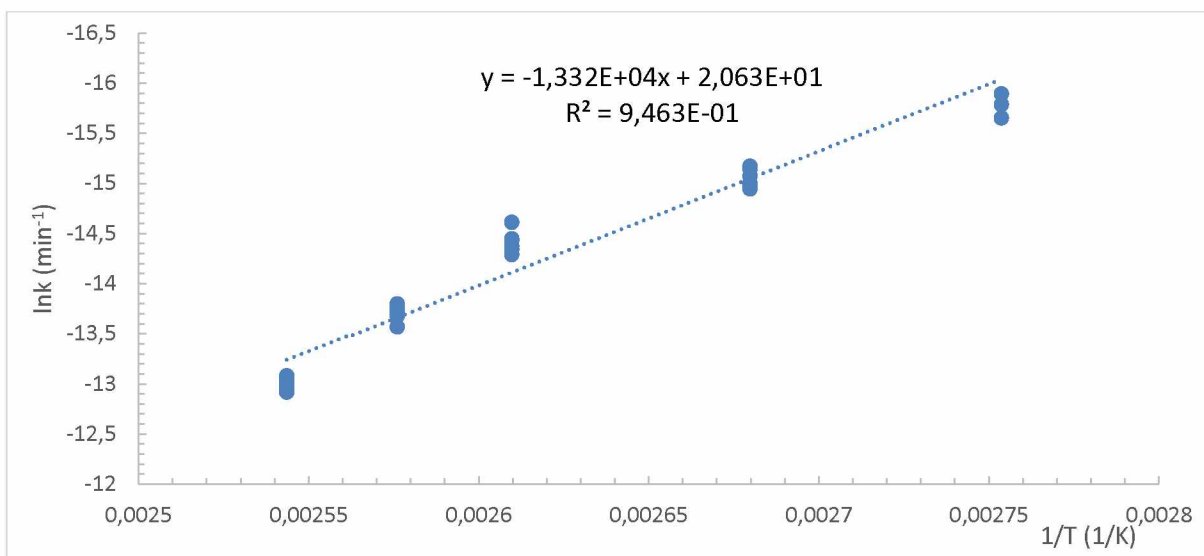
Obrázek 18 Závislost modelu  $g(\alpha)$  na čase při teplotě 120 °C pro 5.vzorek PETN

Tabulka 6 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku PETN

Teplota (°C)	90	100	110	115	120
Vzorek	Rychlostní konstanta $k$ ( $\text{min}^{-1}$ )				
1	-	$3,043 \cdot 10^{-7}$	$5,656 \cdot 10^{-7}$	$1,067 \cdot 10^{-6}$	$2,330 \cdot 10^{-6}$
2	-	-	$6,141 \cdot 10^{-7}$	-	$2,237 \cdot 10^{-6}$
3	$1,392 \cdot 10^{-7}$	$3,206 \cdot 10^{-7}$	$5,819 \cdot 10^{-7}$	$1,086 \cdot 10^{-6}$	$2,162 \cdot 10^{-6}$
4	-	-	-	-	$2,243 \cdot 10^{-6}$
5	-	$2,561 \cdot 10^{-7}$	$4,471 \cdot 10^{-7}$	$1,012 \cdot 10^{-6}$	$2,180 \cdot 10^{-6}$
6	$1,253 \cdot 10^{-7}$	$3,098 \cdot 10^{-7}$	$5,358 \cdot 10^{-7}$	-	-
7	-	$2,626 \cdot 10^{-7}$	$5,865 \cdot 10^{-7}$	$1,033 \cdot 10^{-6}$	$2,081 \cdot 10^{-6}$
8	-	$3,052 \cdot 10^{-7}$	$5,260 \cdot 10^{-7}$	$1,122 \cdot 10^{-6}$	-
9	-	$2,822 \cdot 10^{-7}$	-	$1,256 \cdot 10^{-6}$	$2,450 \cdot 10^{-6}$
10	$1,590 \cdot 10^{-7}$	$2,612 \cdot 10^{-7}$	-	$1,003 \cdot 10^{-6}$	$2,225 \cdot 10^{-6}$
odchylka	6,6 %	4,9 %	7,5 %	0,4 %	2,5 %

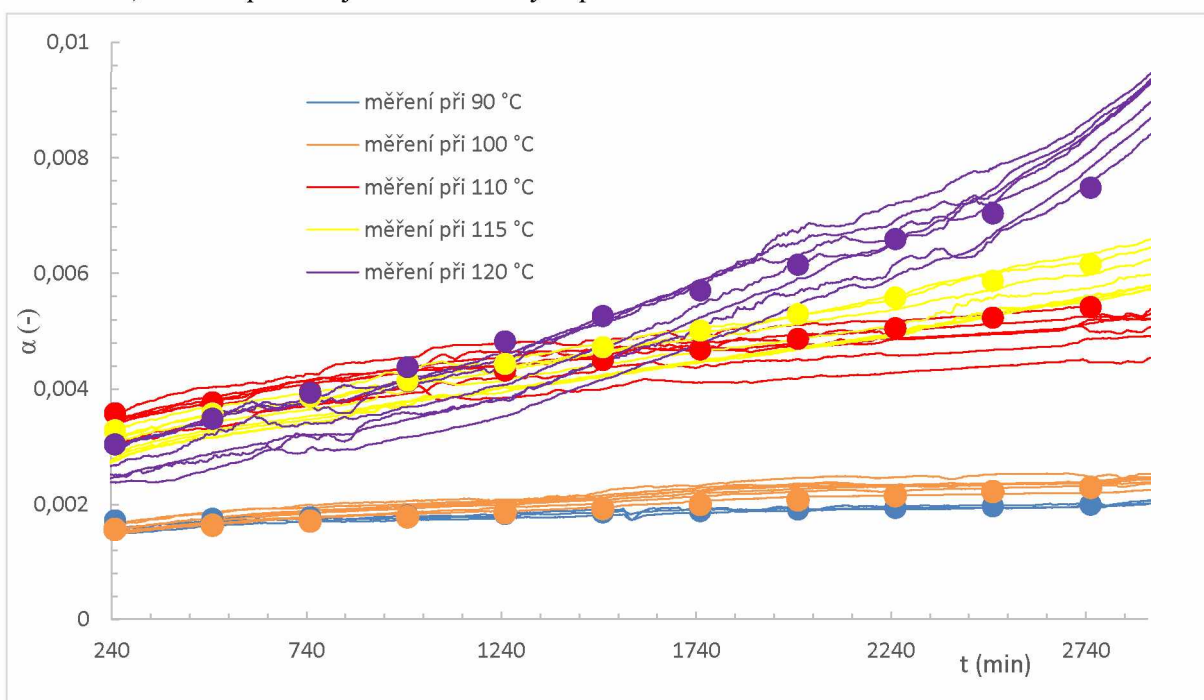
- - měření mělo nestandardní průběh, rychlostní konstanta nebyla stanovována

Na základě zjištění všech rychlostních konstant ze všech měření metody VST při různých teplotách lze aplikovat Arrheniovu rovnici (1.2) a stanovit hodnotu aktivační energie spolu s preexponenciálním faktorem. Závislost určující hodnotu  $E_A$  a  $A$  je znázorněna na obrázku 19. Byla stanovena hodnota aktivační energie  $E_A = 111 \text{ kJ/mol}$  a hodnota preexponenciálního faktoru  $A = 9,10 \cdot 10^8 \text{ min}^{-1}$ .



Obrázek 19 Linearizovaná Arrheniova závislost pro PETN

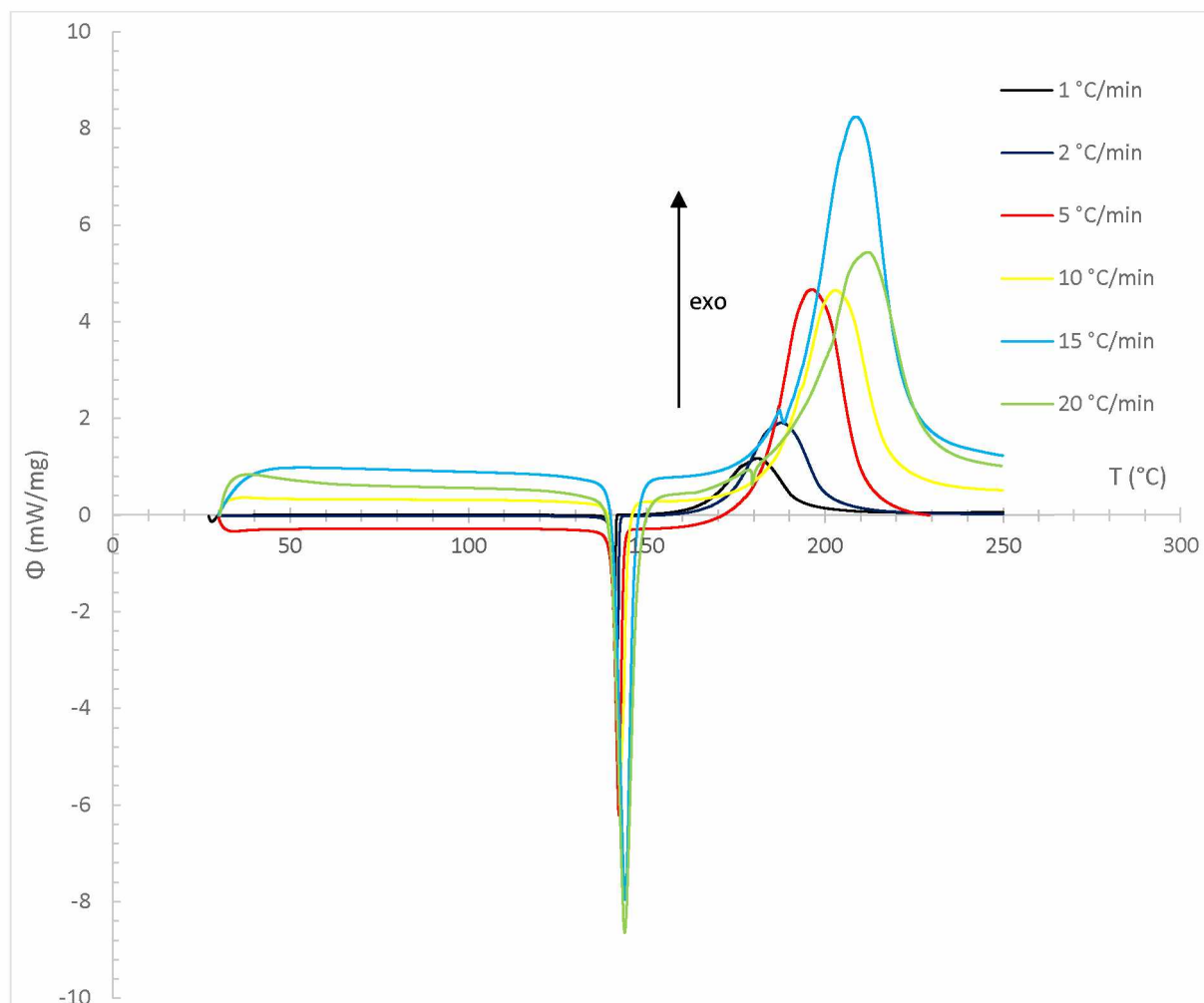
Na obrázku 20 je znázorněna závislost stupně přeměny na čase, která zobrazuje porovnání experimentálních dat spolu s daty teoreticky vypočtenými pro vzorek PETN metody VST. Pro teoretická data byla vypočtena hodnota  $g(\alpha)$  pomocí rovnice (1.5) a následně na základě druhu reakčního modelu byl dopočten stupeň přeměny. V případě vzorku PETN byl pro vyhodnocení užit stanovený model reakce 1.řádu. Pro porovnání výsledků musely být hodnoty teoretických bodů vertikálně posunuty na počátek experimentálních dat. Tento posun kompenzuje fakt, že počátek pro vyhodnocení experimentálních dat byl oříznut, neboť na počátku reakce je nárůst tlaku dán především uvolňováním zbytkové vlhkosti ze vzorku, nikoliv probíhajícím rozkladným procesem.



Obrázek 20 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro metodu VST (experimentální data = křivka, teoretická data model 1.řádu = body)



Pro vyhodnocení a srovnání kinetických parametrů vzorku PETN byla kromě metody VST použita i metoda DSC. Vzorek byl pomocí metody DSC měřen při různých rychlostech ohřevu  $\beta$ , což je zobrazeno na obrázku 21. Ze získaných grafů byly stanoveny plochy píků spolu s počátečními  $T_1$  a koncovými teplotami  $T_2$  píku. Hodnoty těchto parametrů obsahuje tabulka 7.



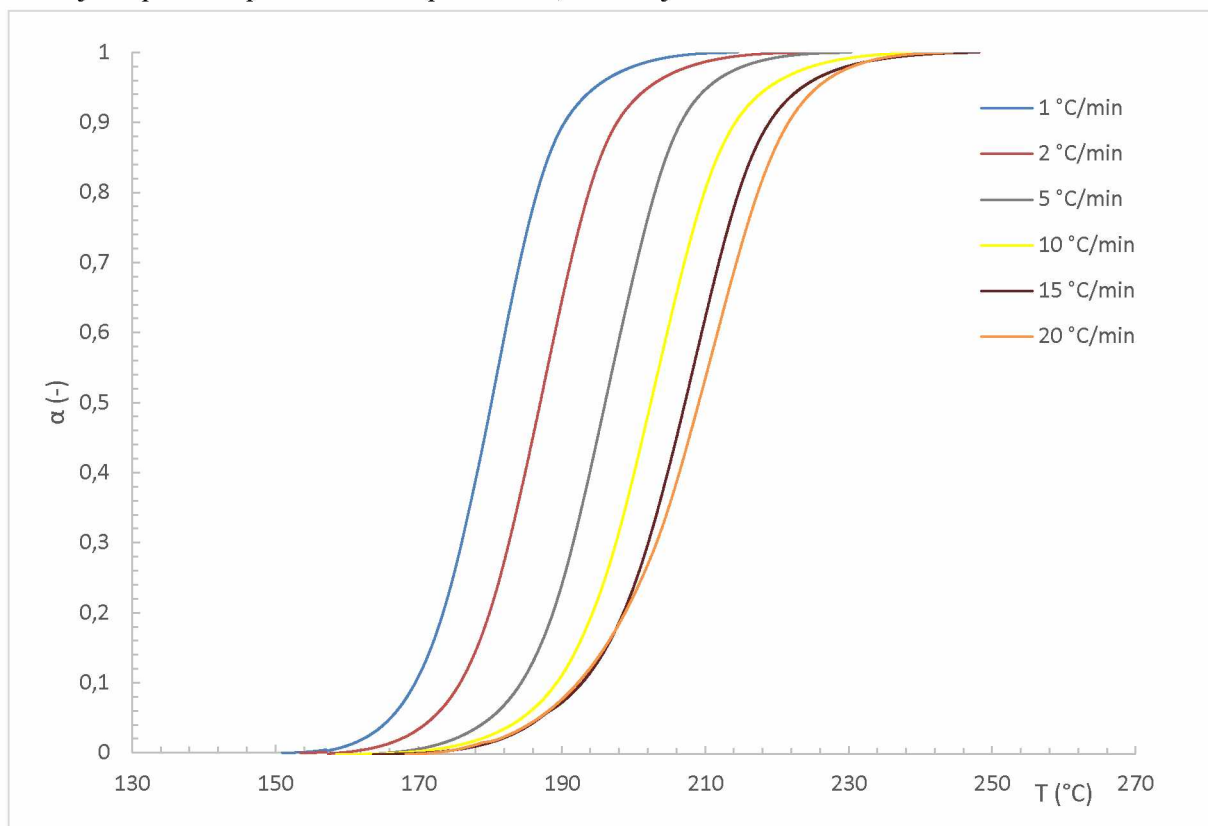
Obrázek 21 Závislost tepelného toku na teplotě pro vzorek PETN z měření DSC pro všechny rychlosti ohřevu

Tabulka 7 Získané hodnoty vzorku PETN z vyhodnocení píků přístroje DSC

$\beta$ (°C/min)	$m$ (mg)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$A_{DSC}$ (J/g)
1	3,03	166,1	192,8	1 287
2	2,96	172,4	200,4	1 156
5	3,20	182,5	210,2	1 225
10	3,14	185,5	217,4	575,1
15	3,09	191,3	222,1	662,5
20	2,90	179,4	226,1	350,6

Následně byla data z přístroje DSC integrována a získána hodnota stupně přeměny  $\alpha$ . Na obrázku 22 je zobrazena závislost stupně přeměny na teplotě pro všechny rychlosti ohřevu

měření DSC vzorku PETN. Ze získaných dat stupně přeměny byla stanovena první derivace dle času  $d\alpha/dt$ . Z numerické derivace byly pro stupně přeměny  $\alpha = 20, 40, 60$  a  $80 \%$  odečteny hodnoty  $T_\alpha$  a  $d\alpha/dt$ . Výčet všech získaných hodnot stanovených pro různé stupně přeměny, které jsou potřeba pro stanovení parametrů, obsahuje tabulka 8.

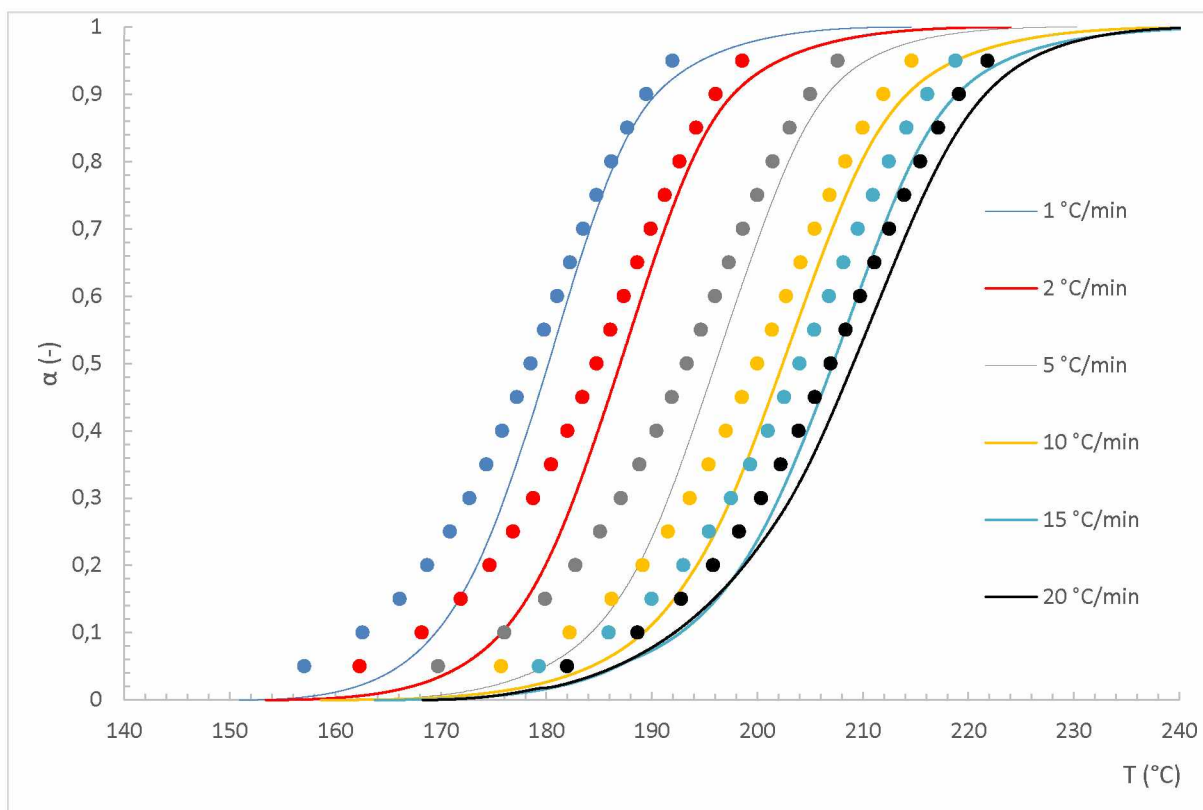


Obrázek 22 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN měření pomocí DSC

Tabulka 8 Výčet odečtených hodnot pro různé hodnoty stupně přeměny pro vzorek PETN

$\beta$	$\alpha = 20 \%$		$\alpha = 40 \%$		$\alpha = 60 \%$		$\alpha = 80 \%$	
	$d\alpha/dt$	$T$ (°C)	$d\alpha/dt$	$T$ (°C)	$d\alpha/dt$	$T$ (°C)	$d\alpha/dt$	$T$ (°C)
1	0,000 56	173,46	0,000 80	178,22	0,000 85	182,14	0,000 59	186,58
2	0,001 06	179,96	0,001 54	184,92	0,001 60	189,08	0,001 14	193,78
5	0,002 51	188,77	0,003 76	193,91	0,003 81	198,22	0,002 93	203,01
10	0,004 24	194,29	0,006 98	200,11	0,007 15	204,71	0,005 17	209,90
15	0,005 97	198,58	0,009 90	204,77	0,010 72	209,52	0,007 85	214,68
20	0,006 54	198,80	0,011 89	206,40	0,013 04	211,73	0,009 97	217,37

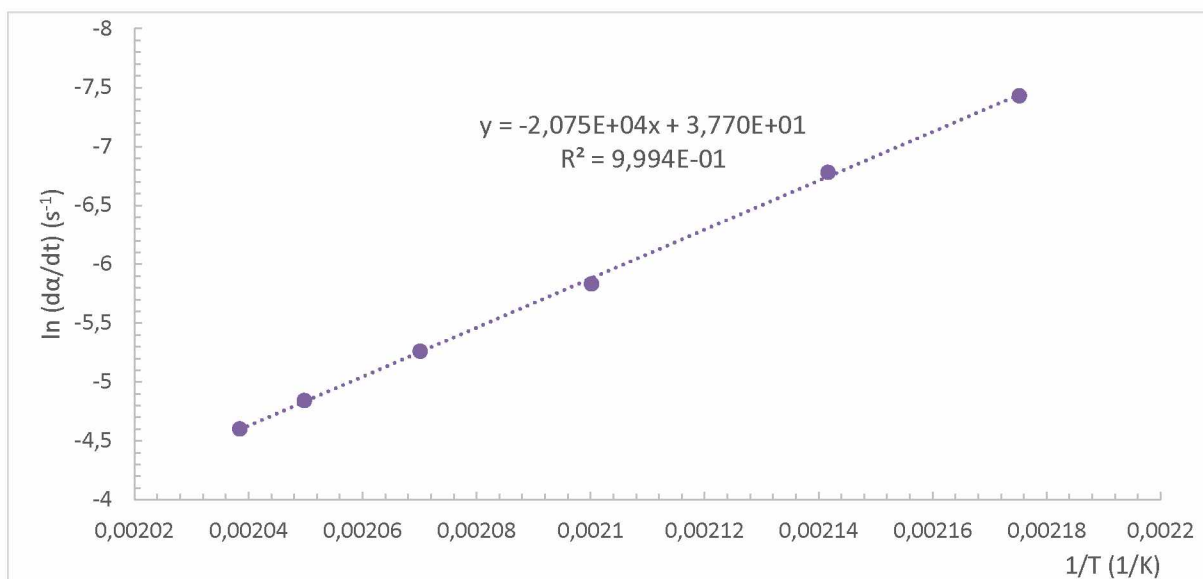
Pro získání Arrheniových parametrů bylo nutné ověřit, zdali model z metody VST vyhovuje i pro data z metody DSC. Proto byly stanoveny hodnoty Arrheniových parametrů a spolu s reakčním modelem byly stanoveny teoretické body, které by měly odpovídat modelu reakce 1. řádu. Závislost, která zobrazuje porovnání teoretických a experimentálních dat pro vzorek PETN je znázorněna na obrázku 23.



Obrázek 23 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro DSC (experimentální data = křivka, teoretická data model 1.řád = body)

Na základě porovnání experimentálních a teoretických dat, které byly vykresleny v grafu na obrázku 23 bylo zřejmé, že DSC data neodpovídají modelu reakce 1. řádu a je třeba stanovit vhodnější reakční model. Můžeme vidět, že teoretická data mají horizontální rozestupy, které jsou dány závislostí rychlostní konstanty na teplotě a že tvar závislosti je jiný, což ovlivňuje reakční model. Proto byl model stanoven pomocí metody NPK. Pro teplotní rozsah od 170 °C do 220 °C s krokem 1 °C a pro všechny hodnoty  $\alpha$  byla s pomocí lineární interpolace a extrapolace stanovena matice  $B$ . Tato matice odpovídá možným rychlostem ohřevu, kterým při dané teplotě odpovídá i požadovaný stupeň přeměny. Matice  $B$  byla následně rozložena pomocí „singular value decomposition“ neboli SVD. Následně byl získán vektor  $u$ , který odpovídá integrální formě reakčního modelu  $g(\alpha)$ . Tento model byl poté převeden na diferenciální formu  $f(\alpha)$  pomocí níž byl zvolen vhodný reakční model. Jelikož vyhodnocení modelu pomocí metody NPK je velmi obtížné, tak byla metoda vyhodnocena ve spolupráci s konzultantem této práce Ing. Jakubem Šelešovským Ph.D., který aplikoval vyhodnocení modelu na získaná data diplomové práce.

Na základě stanoveného modelu mohla být aplikována rovnice (1.6) a stanovena aktivační energie spolu s preexponenciálním faktorem pro daný stupeň přeměny. Závislost určující hodnotu  $E_A$  a  $A$  je znázorněna na obrázku 24. Hodnota aktivační energie byla vypočtena ze směrnice přímky. Hodnota preexponenciálního faktoru byla stanovena z úseku přímky, který odpovídal tvaru  $\ln(f(\alpha) \cdot A)$ . V případě vzorku PETN byl pro vyhodnocení dat zvolen autokatalytický model Šesták-Berggren odpovídající  $f(\alpha) = \alpha^{0,57} \cdot (1 - \alpha)^{1,45}$ . Získané hodnoty  $E_A$  a  $A$  jsou zobrazeny v tabulce 9.



Obrázek 24 Závislost  $\ln(d\alpha/dt)$  na  $1/T$  pro zjištění Arrheniových parametrů pro  $\alpha = 80\%$  vzorku PETN

Na základě provedeného vyhodnocení pomocí metody NPK byl pro data z přístroje DSC pro vzorek PETN stanoven reakční model odpovídající autokatalytickému modelu Šesták-Berggren. Pro aplikaci těchto předpokladů byla data experimentální proložena daty teoretickými, vypočtenými pro stanovený model. Na obrázku 25 je zobrazena závislost stupně přeměny na teplotě, která prokazuje přesnější shodu dat, než na obrázku 23.

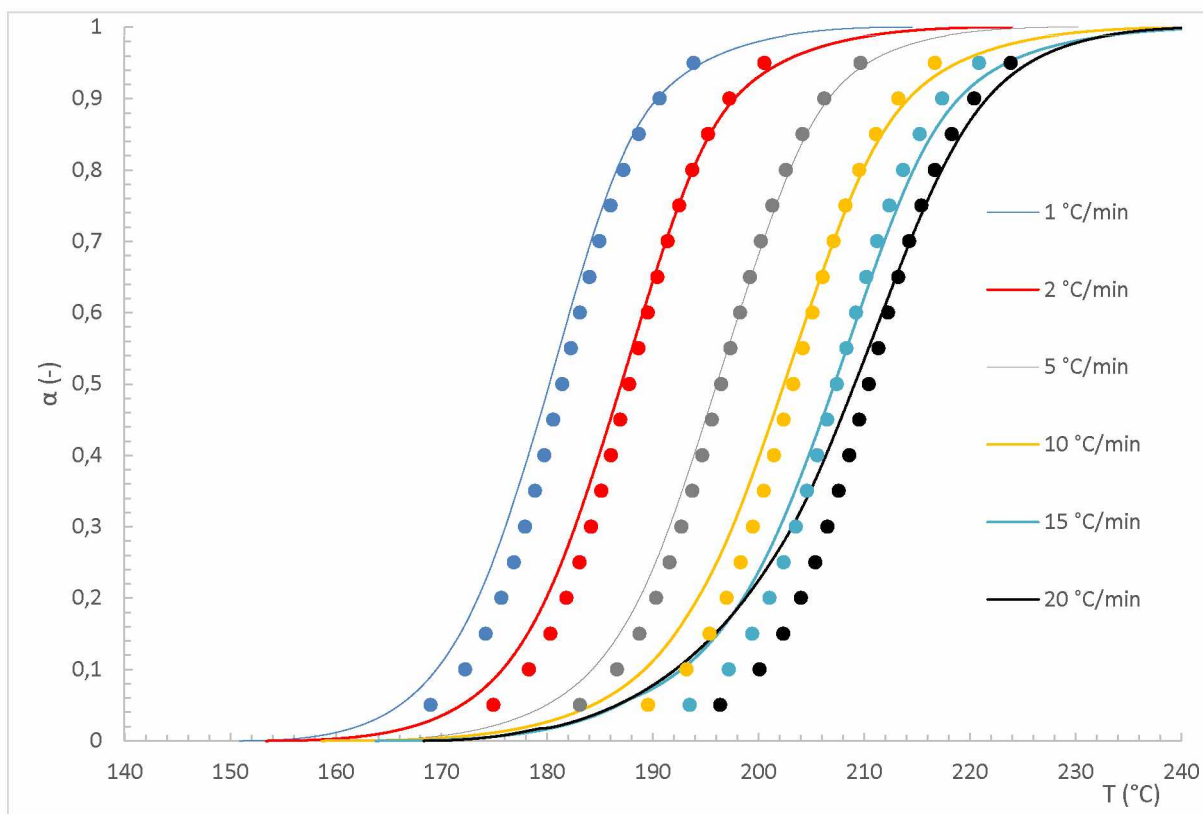
Tabulka 9 Získané hodnoty  $E_A$  a  $A$  pro vzorek PETN z přístroje DSC pro autokatalytický model Šesták-Berggren

$\alpha$	$E_A (J/mol)$	$A (s^{-1})$
20	168 334	$9,408 \cdot 10^{16}$
40	172 283	$2,452 \cdot 10^{17}$
60	170 395	$1,496 \cdot 10^{17}$
80	172 516	$2,759 \cdot 10^{17}$
průměrná hodnota	170 882	$1,912 \cdot 10^{17}$

Ze získaných hodnot Arrheniových parametrů byla stanovena pro vzorek PETN z přístroje DSC průměrná hodnota aktivační energie  $E_A = 171 \text{ kJ/mol}$  a průměrná hodnota preexponenciálního faktoru  $A = 1,91 \cdot 10^{17} \text{ s}^{-1}$ .

Na základě vyhodnocení metod VST a DSC byla sestavena tabulka 10, která obsahuje průměrné hodnoty Arrheniových parametrů ze získaných výpočtů pro vzorek PETN. V tabulce je možné porovnat mimo jiné rozdíl preexponenciálního faktoru u metody DSC, který se mění v závislosti na zvoleném modelu.





Obrázek 25 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek PETN pro DSC (experimentální data = křivka, teoretická data autokatalytický model Šesták-Berggren = body)

Tabulka 10 Průměrné hodnoty Arrheniových parametrů pro vzorek PETN

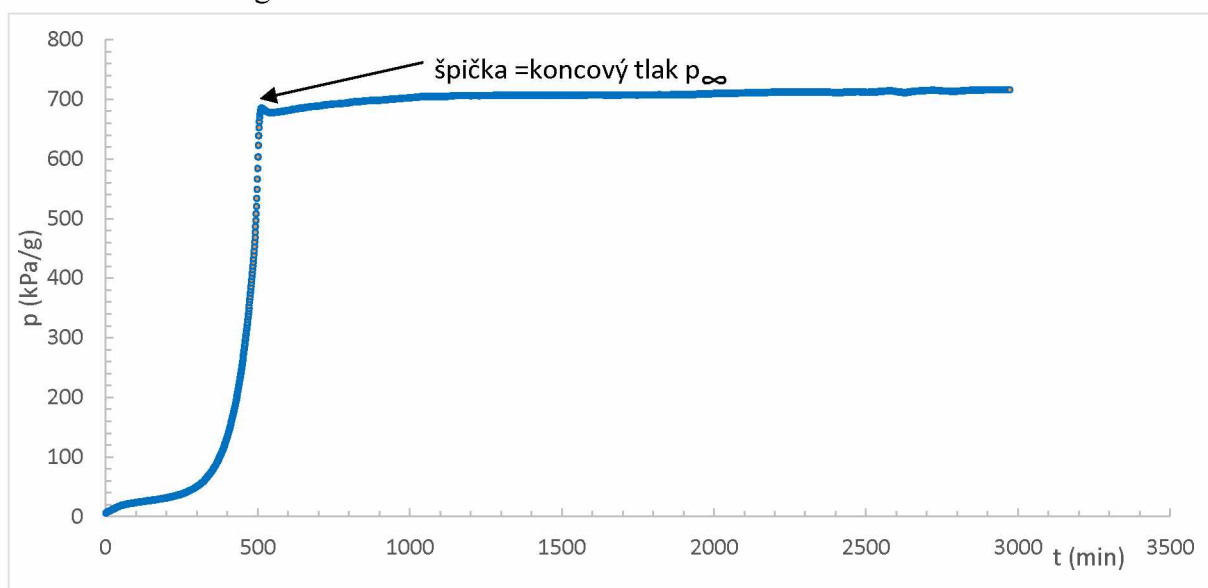
Parametry	$E_A$ (kJ/mol)	$A$ ( $s^{-1}$ )
Metoda VST – reakce 1.řádu	$110,70 \pm 5,96$	$1,5216 \pm 0,0803 \cdot 10^7$
Metoda DSC – reakce 1.řádu	$170,88 \pm 0,09$	$8,5346 \pm 0,0040 \cdot 10^{16}$
Metoda DSC – autokatal. reakce Šesták-Berggren	$170,88 \pm 0,09$	$1,9120 \pm 0,0009 \cdot 10^{17}$

Z tabulky 10 je evidentní, že výsledky získané z metod VST a DSC jsou odlišné. Můžeme však konstatovat, že získané výsledky metod jsou vyhodnoceny správně. Důkazem správnosti vyhodnocení je obrázek 20 pro metodu VST a obrázky 23 a 25, z nichž je zřejmé, že pro data metody DSC je pro vyhodnocení přesnější autokatalytický model.

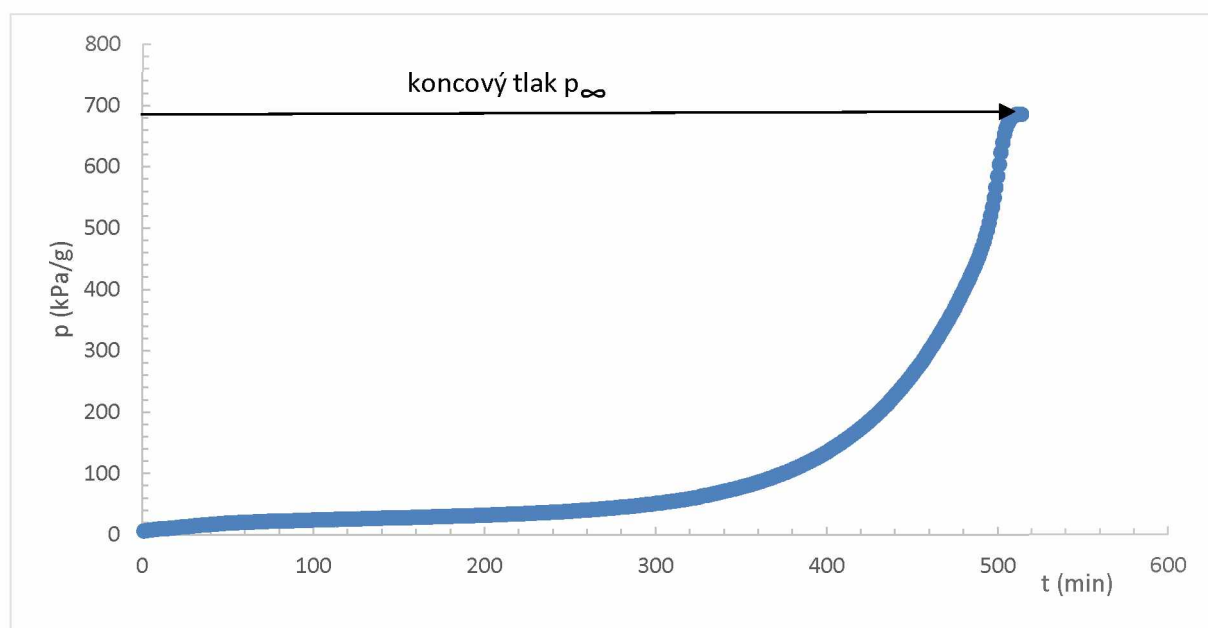
Tato skutečnost může být způsobena hned několika faktory. Mezi faktory, které nejvíce ovlivňují výsledky, patří především teplotní rozsah, který je v případě metody VST nižší než pro metodu DSC. Dalším faktorem ovlivňujícím výsledky je rozdílný tlak při měření. Mezi další parametry, které ovlivňují výsledky, patří rozdíl zaplnění zkumavky (VST) a kelímku (DSC) vzorkem, navíc pro DSC má kelímek proděravěné víčko. To může způsobit i změnu reakčního modelu.

## 9.2. Dusičnan močoviny

Z dlouhodobého měření pro vzorek UN byly stanoveny koncové hodnoty tlaků vztažené na 1 gram hmotnosti. Na obrázku 26 je znázorněna kompletní závislost měření tlaku v závislosti na čase, která slouží pro určení koncového tlaku, který je vyhodnocován ze špičky měření. Na obrázku 27 je znázorněn příklad stanovení koncového tlaku, který je určen ze závislosti tlaku na čase. V závislosti můžeme vidět, že „špička“ je hodnota tlaku, kdy je rozkladná reakce v podstatě u konce, proto tuto hodnotu tlaku považujeme za koncový tlak  $p_{\infty}$ . Záznamy všech dlouhodobých měření jsou uvedeny v příloze B. Hodnoty koncových tlaků jsou zobrazeny v tabulce 11. Průměrná hodnota tlaku vztaženého na objem pro vzorek UN činila 667 kPa/g.



Obrázek 26 Kompletní závislost tlaku na čase pro dlouhodobé měření 6. vzorku UN

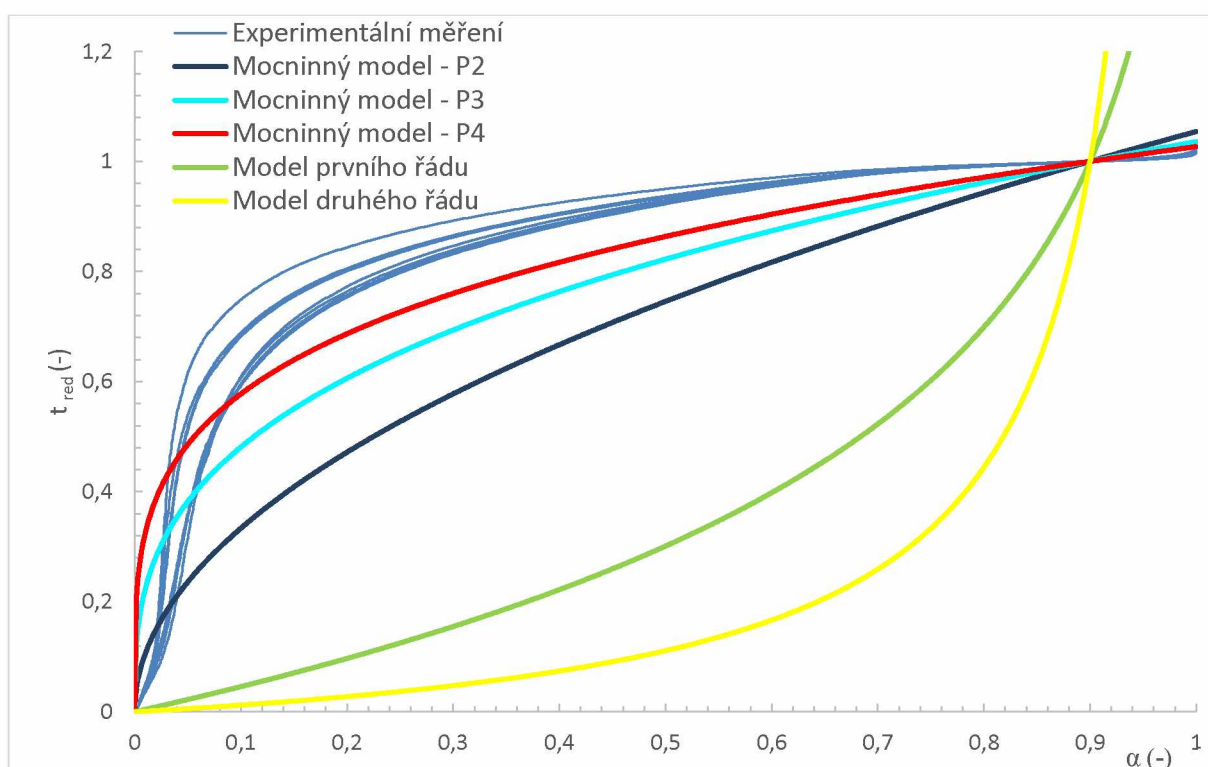


Obrázek 27 Závislost tlaku na čase pro dlouhodobé měření 6. vzorku UN

Tabulka 11 Hodnoty koncových tlaků z dlouhodobého měření vzorku UN

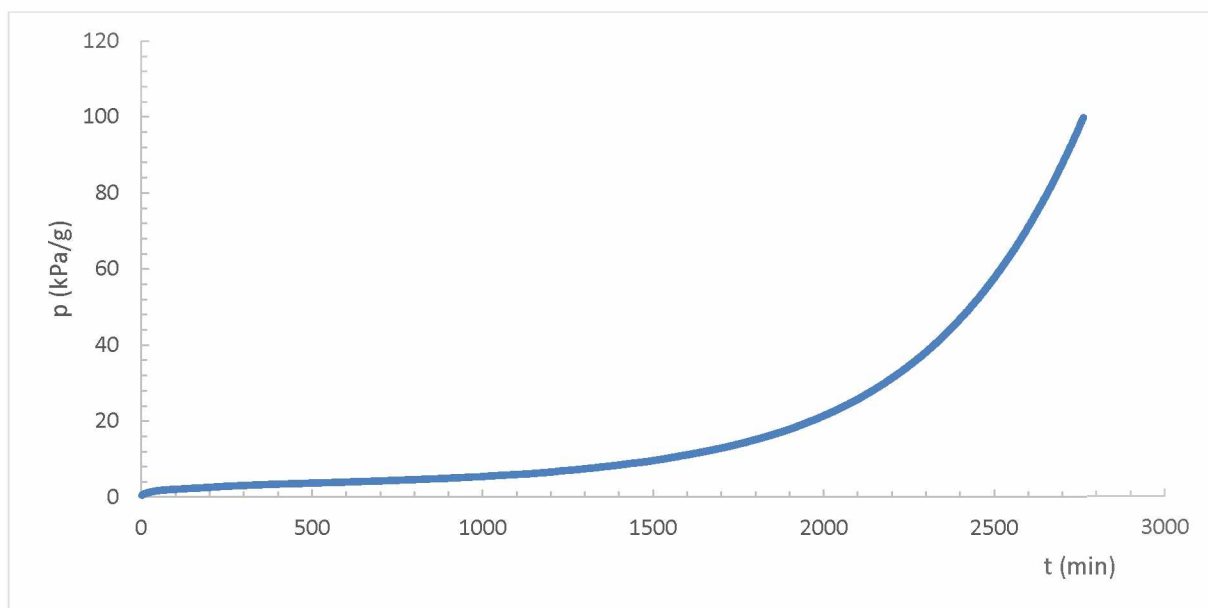
vzorek číslo	koncový tlak (kPa/g)
1	562
2	673
3	674
4	706
5	651
6	685
7	711
8	683
9	650
10	674

Z naměřených dat a vyjádřených koncových tlaků pro vzorek UN byl stejně jako v případě vzorku PETN stanoven stupeň přeměny dle vztahu (2.3). Na základě stanovení stupně přeměny byl vypočten redukovaný čas dle rovnice (1.9) pro všechna měření. Výsledná závislost pro všechny redukované časy dlouhodobého měření vzorku UN spolu s teoretickými modely je znázorněna na obrázku 28. Na základě největší shody experimentálních a teoretických křivek byly pro vzorek UN určeny dva reakční modely s označením mocninný model P2 a P4, přičemž na základě následných výpočtů bude určen více vyhovující model.



Obrázek 28 Závislost redukovaného času na stupni přeměny pro dlouhodobá měření UN spolu s teoretickými modely

Na obrázku 29 je zobrazena závislost tlaku vztažená na hmotnost z krátkodobého měření pro vzorek UN.

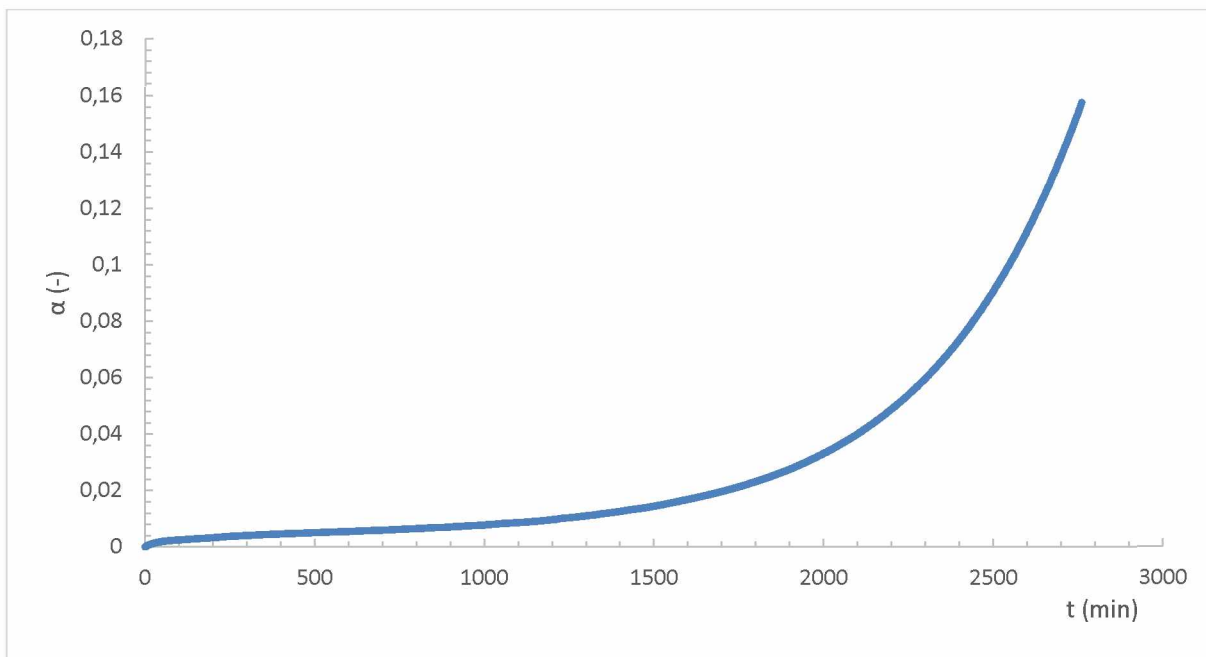


Obrázek 29 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase krátkodobého měření při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN

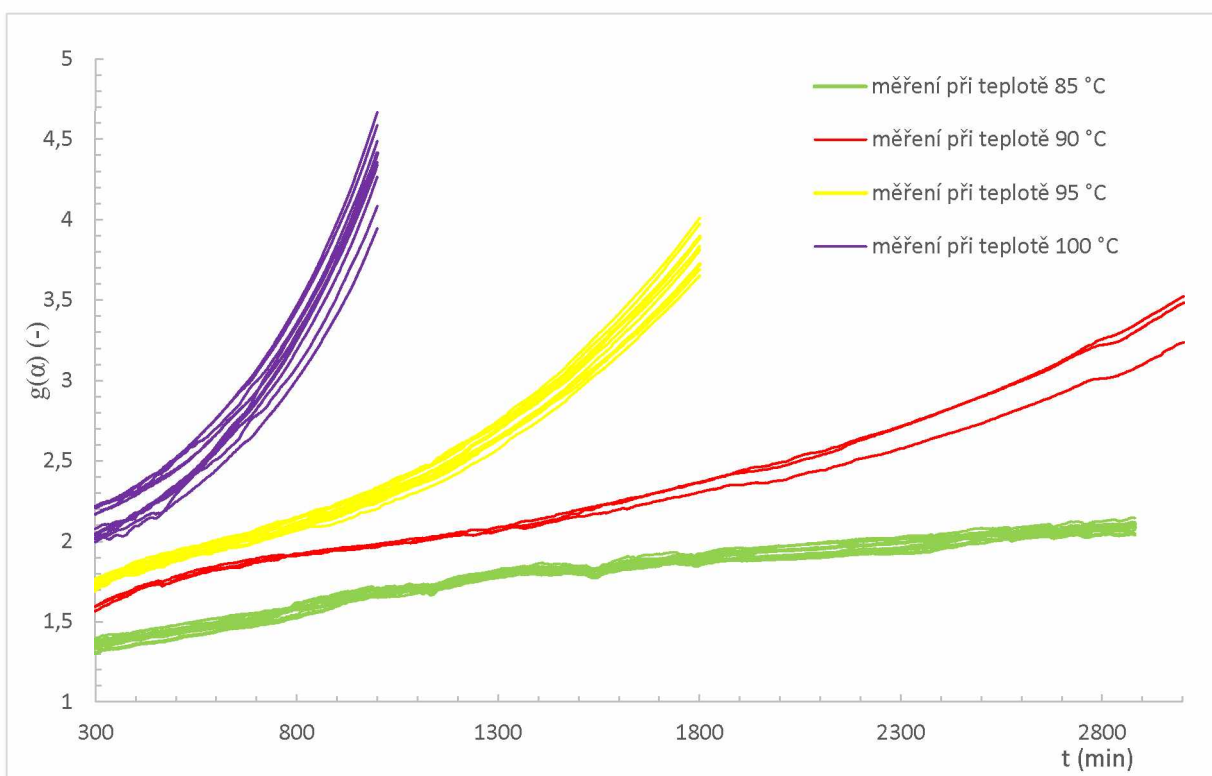
Na základě rovnice (4.1) byla pomocí hodnoty koncového tlaku z dlouhodobého měření vzorku UN vypočtena hodnota hypotetických koncových tlaků pro krátkodobá měření pro danou teplotu měření. Pomocí vztahu (2.3) byl vypočten stupeň přeměny, což je zobrazeno na obrázku 30. Na základě stanovených modelů z dlouhodobých měření, které byly pro UN určeny jako mocninné modely P2 a P4, byly doloženy hodnoty  $g(\alpha)$ . Tvar  $g(\alpha)$  pro model P2 odpovídal tvaru  $\alpha^{1/2}$  a pro model P4 tvaru  $\alpha^{1/4}$ . Na obrázku 31 a 32 jsou znázorněna všechna použitelná krátkodobá měření vzorku UN pro všechny teploty. Stejně jako v předchozím případě vzorku PETN je i u vzorku UN pro počátek vyhodnocení použit čas od 300 minut. V některých případech je časový interval rozdílný z důvodu dosažení maximálního měřitelného tlaku čidla. Stejně jako v předchozím případě je i zde důvodem zvoleného časového intervalu ustalování teploty vzorku a uvolňování zbytkové vlhkosti, proto počátek závislosti není zahrnut do vyhodnocení.

Záznamy všech krátkodobých měření UN jsou uvedeny v příloze B. V záznamech je možné vidět, že některá měření měla nestandardní průběh, proto jsou z vyhodnocení vyřazena.

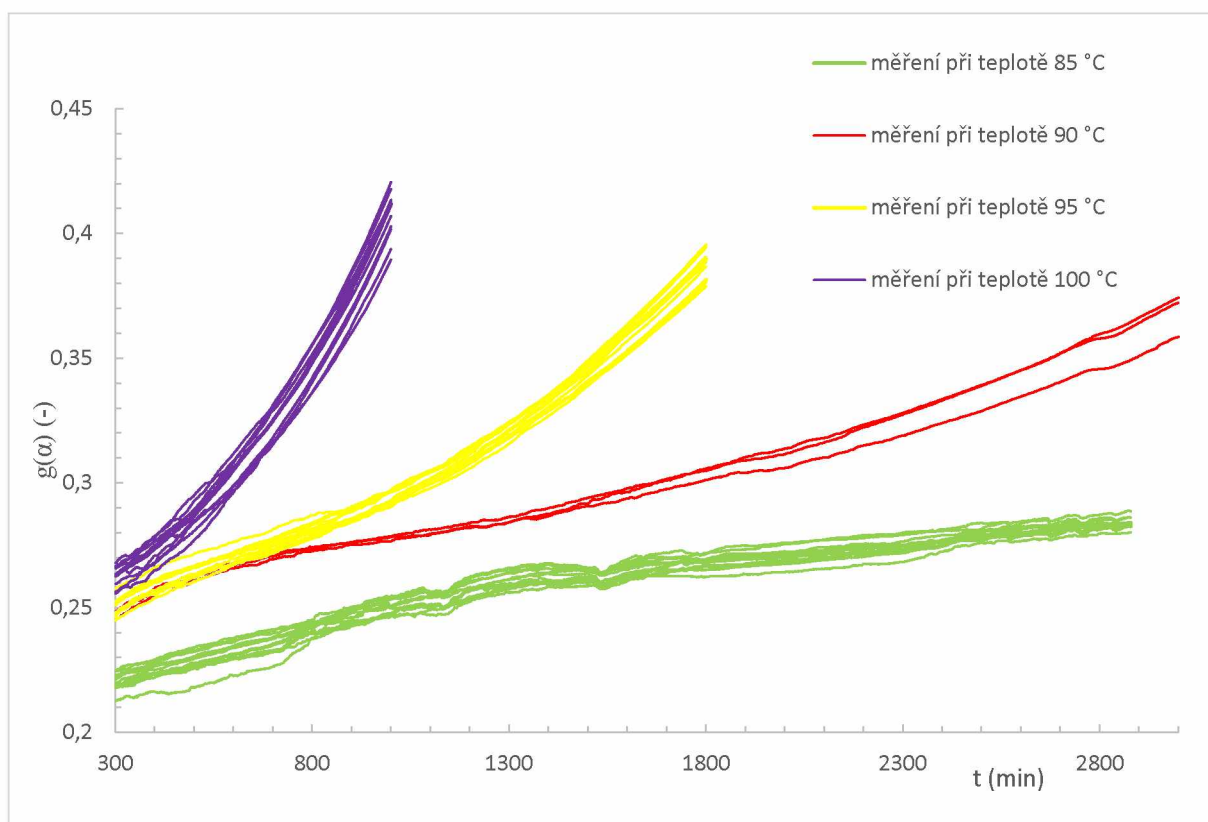




Obrázek 30 Závislost stupně přeměny na čase krátkodobého měření při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN

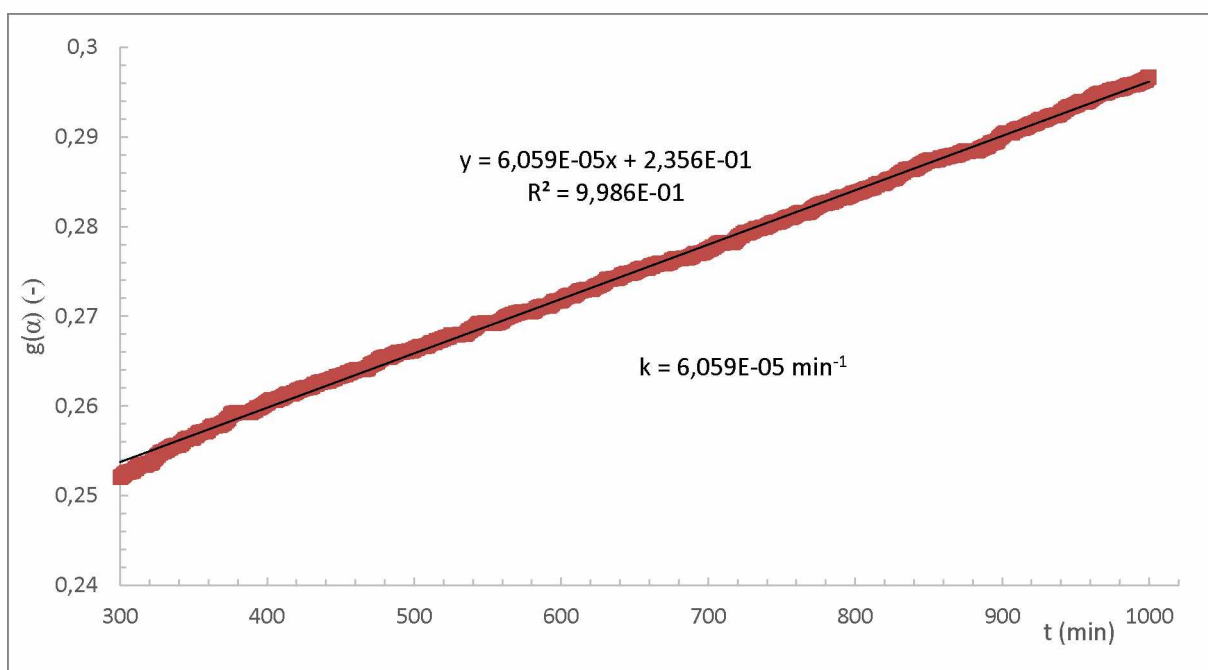


Obrázek 31 Závislost  $g(\alpha)$  na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek UN a reakční model P2



Obrázek 32 Závislost  $g(\alpha)$  na čase krátkodobého měření v celém teplotním rozsahu pro vzorek UN a reakční model P4

Všechny závislosti  $g(\alpha)$  na čase byly proloženy přímkou, neboť dle vztahu (1.5) odpovídají směrnice těchto přímek rychlostní konstantě  $k$ . Příklad záznamu vyhodnocení s hodnotou rychlostní konstanty je na obrázku 33. V tabulce 12 a 13 jsou zobrazeny všechny rychlostní konstanty krátkodobého měření pro vzorek UN pro mocninný reakční model P2 a P4.



Obrázek 33 Závislost modelu  $g(\alpha)$  na čase při teplotě 95 °C pro 2. vzorek UN pro reakční model P4

Tabulka 12 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku UN pro mocninný model P2

Teplota (°C)	85	90	95	100
Vzorek	Rychlostní konstanta $k$ (min <sup>-1</sup> )			
1	$1,353 \cdot 10^{-5}$	-	$5,043 \cdot 10^{-5}$	$1,169 \cdot 10^{-4}$
2	$1,198 \cdot 10^{-5}$	-	$5,256 \cdot 10^{-5}$	$1,354 \cdot 10^{-4}$
3	$1,148 \cdot 10^{-5}$	$2,098 \cdot 10^{-5}$	$4,965 \cdot 10^{-5}$	$1,469 \cdot 10^{-4}$
4	$1,103 \cdot 10^{-5}$	-	$4,691 \cdot 10^{-5}$	$1,091 \cdot 10^{-4}$
5	$1,179 \cdot 10^{-5}$	$2,516 \cdot 10^{-5}$	$5,710 \cdot 10^{-5}$	$1,454 \cdot 10^{-4}$
6	$1,111 \cdot 10^{-5}$	-	$5,195 \cdot 10^{-5}$	$1,289 \cdot 10^{-4}$
7	$1,181 \cdot 10^{-5}$	$2,434 \cdot 10^{-5}$	$5,452 \cdot 10^{-5}$	$1,367 \cdot 10^{-4}$
8	$1,177 \cdot 10^{-5}$	-	$4,783 \cdot 10^{-5}$	$1,323 \cdot 10^{-4}$
9	$1,111 \cdot 10^{-5}$	-	$5,231 \cdot 10^{-5}$	$1,267 \cdot 10^{-4}$
10	$1,156 \cdot 10^{-5}$	-	$5,669 \cdot 10^{-5}$	$1,324 \cdot 10^{-4}$
odchylka	6,5 %	3,5 %	0,5 %	2,4 %

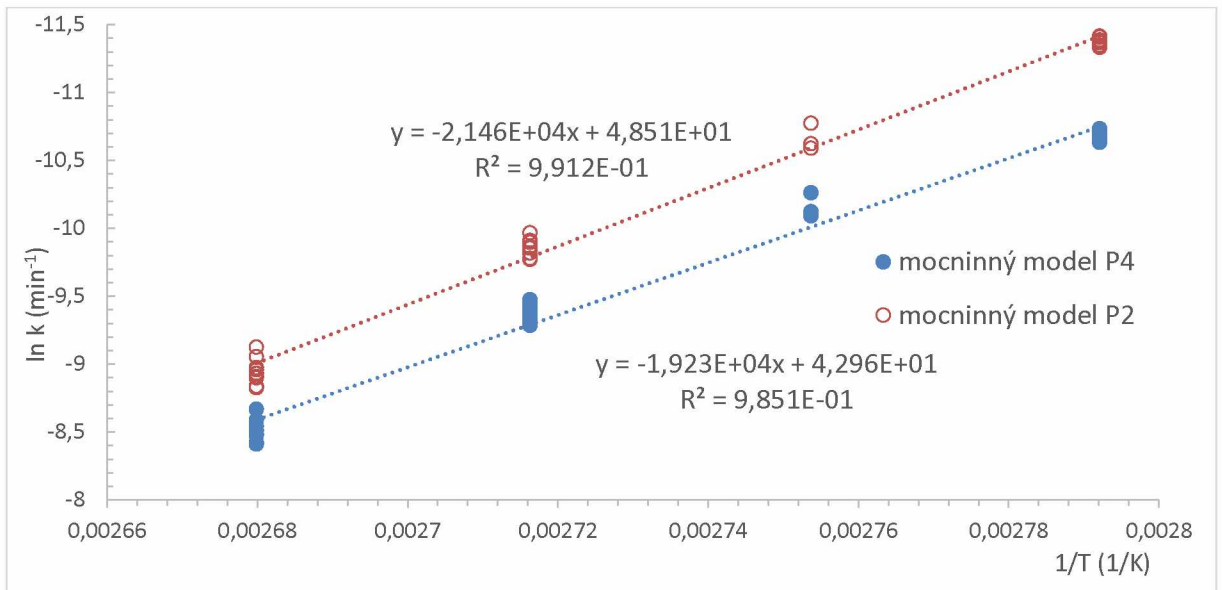
- - měření mělo nestandardní průběh, rychlostní konstanta nebyla stanovována

Tabulka 13 Rychlostní konstanty pro všechna měření vzorku UN pro mocninný model P4

Teplota (°C)	85	90	95	100
Vzorek	Rychlostní konstanta $k$ (min <sup>-1</sup> )			
1	$2,317 \cdot 10^{-5}$	-	$5,803 \cdot 10^{-5}$	$1,889 \cdot 10^{-4}$
2	$2,395 \cdot 10^{-5}$	-	$6,059 \cdot 10^{-5}$	$2,110 \cdot 10^{-4}$
3	$2,322 \cdot 10^{-5}$	$4,079 \cdot 10^{-5}$	$5,219 \cdot 10^{-5}$	$2,215 \cdot 10^{-5}$
4	$2,222 \cdot 10^{-5}$	-	$4,881 \cdot 10^{-5}$	$1,732 \cdot 10^{-5}$
5	$2,388 \cdot 10^{-5}$	$3,514 \cdot 10^{-5}$	$6,550 \cdot 10^{-5}$	$2,213 \cdot 10^{-5}$
6	$2,201 \cdot 10^{-5}$	-	$5,329 \cdot 10^{-5}$	$2,034 \cdot 10^{-5}$
7	$2,401 \cdot 10^{-5}$	$4,079 \cdot 10^{-5}$	$5,898 \cdot 10^{-5}$	$2,083 \cdot 10^{-5}$
8	$2,478 \cdot 10^{-5}$	-	$5,095 \cdot 10^{-5}$	$2,076 \cdot 10^{-5}$
9	$2,258 \cdot 10^{-5}$	-	$5,951 \cdot 10^{-5}$	$1,966 \cdot 10^{-5}$
10	$2,320 \cdot 10^{-5}$	-	$6,328 \cdot 10^{-5}$	$2,029 \cdot 10^{-5}$
odchylka	5,5 %	3,1 %	0,3 %	2,3 %

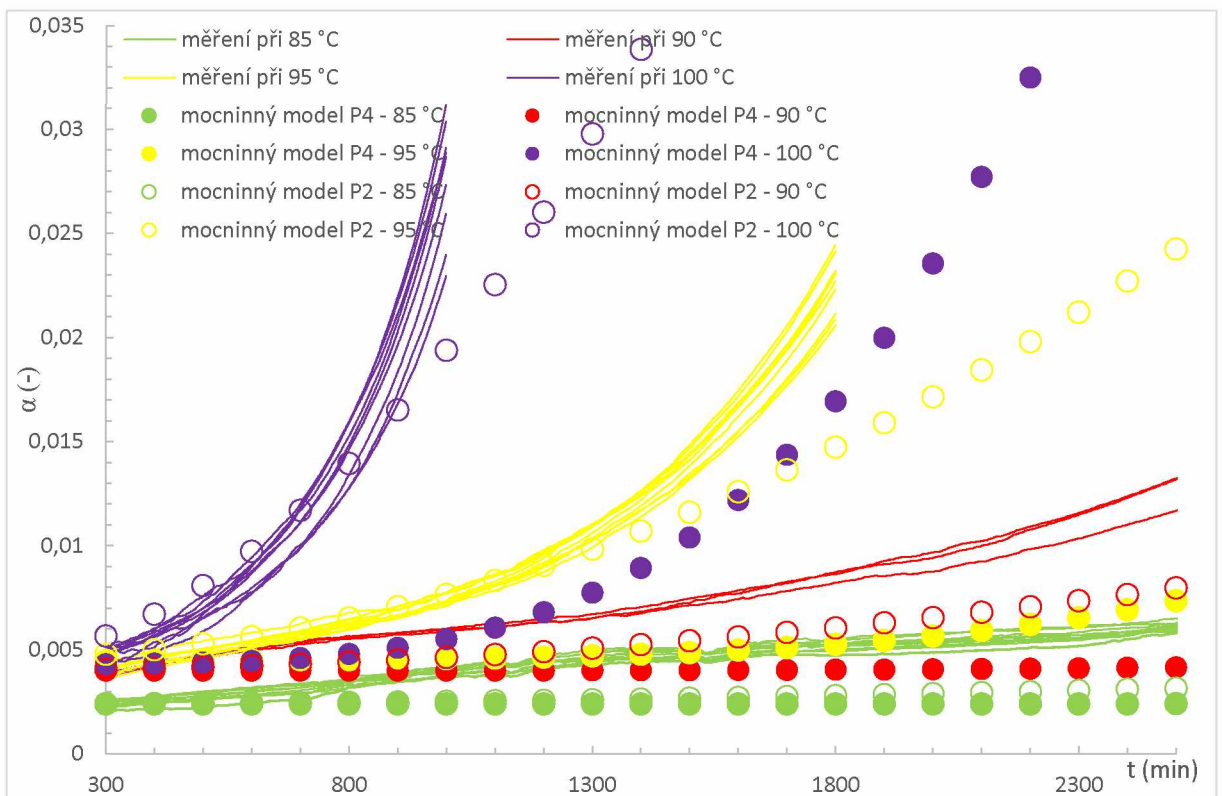
- - měření mělo nestandardní průběh, rychlostní konstanta nebyla stanovována

Na základě stanovení všech rychlostních konstant ze všech měření při různých teplotách lze aplikovat Arrheniovu rovnici (1.2) a stanovit hodnotu aktivační energie spolu s preexponenciálním faktorem. Závislost určující hodnotu  $E_A$  a  $A$  pro vzorek UN mocninného modelu P2 spolu s mocninným modelem P4 je znázorněna na obrázku 34. Pro mocninný model P2 byla stanovena hodnota aktivační energie  $E_A = 178$  kJ/mol a hodnota preexponenciálního faktoru  $A = 1,17 \cdot 10^{21}$  min<sup>-1</sup> a pro mocninný model P4 byla stanovena hodnota aktivační energie  $E_A = 160$  kJ/mol a hodnota preexponenciálního faktoru  $A = 4,53 \cdot 10^{18}$  min<sup>-1</sup>.



Obrázek 34 Linearizace Arrheniovy závislosti pro vzorek UN mocninného modelu P2 a P4

Na obrázku 35 je znázorněna závislost stupně přeměny na čase, která zobrazuje porovnání experimentálních dat spolu s daty teoreticky vypočtenými pro vzorek UN metody VST. Pro teoretická data byla vypočtena hodnota  $g(\alpha)$  pomocí rovnice (1.5) a následně na základě druhu reakčního modelu byl dopočten stupeň přeměny. V případě vzorku UN byl pro vyhodnocení užit stanovený mocninný model P2 a P4. Z obrázku 35 je evidentní, že pro vzorek UN je přesnější mocninný model P2 pro stanovení Arrheniovy závislosti.



Obrázek 35 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek UN pro metodu VST (experimentální data = křivka, teoretická data mocninný model P2 a P4 = body)

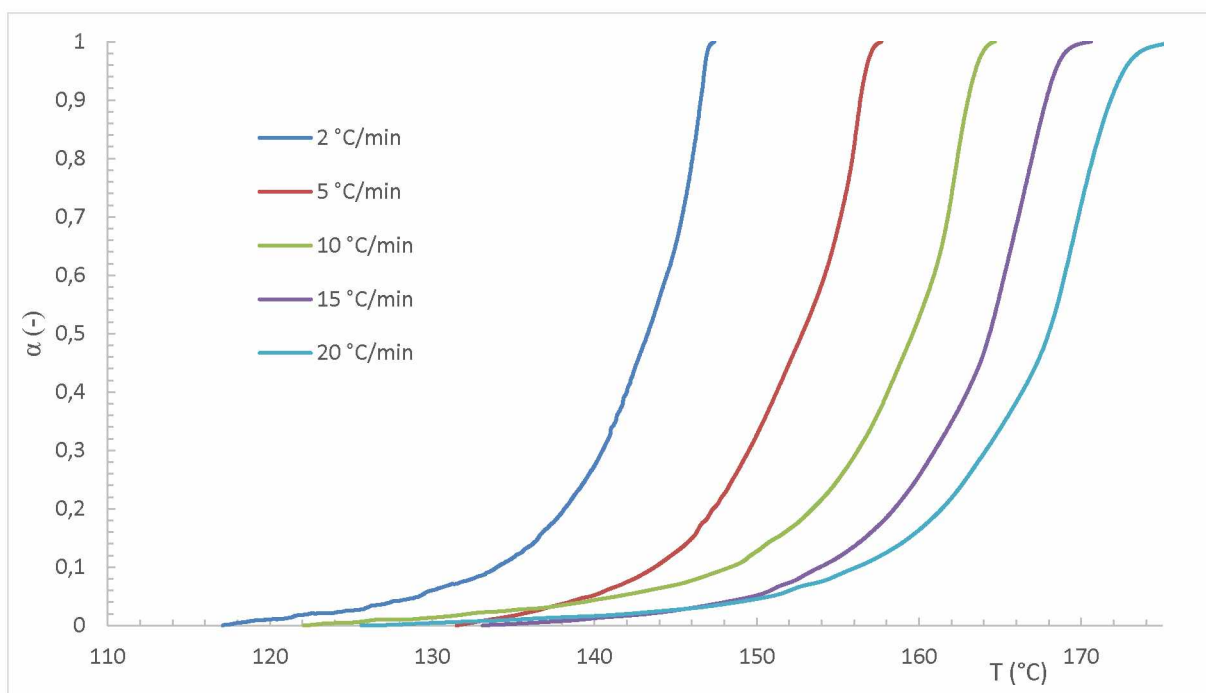
Pro porovnání experimentálních a simulovaných výsledků musely být hodnoty teoretických bodů vertikálně posunuty na počátek experimentálních dat. Tento posun kompenzuje fakt, že počátek pro vyhodnocení experimentálních dat byl oříznut, neboť na počátku reakce je nárůst tlaku dán především uvolňováním zbytkové vlhkosti ze vzorku, nikoliv probíhajícím rozkladným procesem.

Pro vyhodnocení a srovnání kinetických parametrů vzorku UN byla kromě metody VST užitá i metoda TG. Vzorek byl pomocí metody TG měřen při různých rychlostech ohřevu  $\beta$ . Ze získaných grafů byly stanoveny schodky úbytku vzorku spolu s počátečními a koncovými teplotami rozkladu. Hodnoty těchto parametrů obsahuje tabulka 14.

Tabulka 14 Získané hodnoty vzorku UN z vyhodnocení schodků úbytku vzorku přístroje TG

$\beta$ (°C/min)	$m$ (mg)	$T_1$ (°C)	$T_2$ (°C)	$\Delta m$ (%)
2	5,18	117,1	147,4	39,05
5	5,08	131,5	157,7	39,34
10	5,01	122,1	164,7	39,33
15	5,09	133,1	170,6	40,69
20	4,80	125,6	175,8	39,99

Následně bylo pro vyhodnocení dat TG využito rovnice (2.2), která sloužila k získání stupně přeměny  $\alpha$ . Na obrázku 36 je zobrazena závislost stupně přeměny na teplotě pro všechny rychlosti ohřevu měření TG vzorku UN. Ze získaných dat stupně přeměny byla stanovena první derivace dle času  $d\alpha/dt$ . Z numerické derivace byly pro stupně přeměny  $\alpha = 20, 40, 60$  a  $80\%$  odečteny hodnoty  $T_\alpha$  a  $d\alpha/dt$ . Ty byly poté užity pro vyhodnocení Arrheniových parametrů. Výčet všech získaných hodnot stanovených pro různé stupně přeměny, které jsou potřeba pro stanovení parametrů, obsahuje tabulka 15.



Obrázek 36 Závislost stupně přeměny na teplotě pro všechny rychlosti ohřevu měření TG vzorku UN

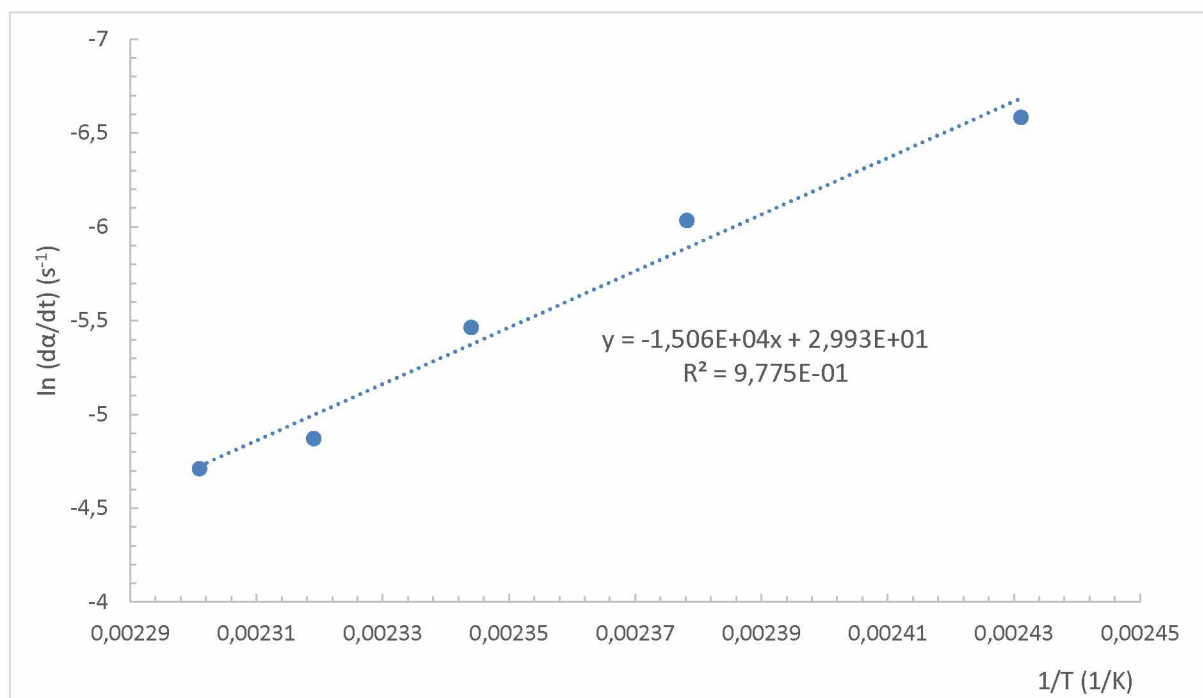


Tabulka 15 Výčet odečtených hodnot pro různé hodnoty stupně přeměny pro vzorek UN

$\beta$	$\alpha = 20 \%$		$\alpha = 40 \%$		$\alpha = 60 \%$		$\alpha = 80 \%$	
	$d\alpha/dt$	$T (^{\circ}\text{C})$	$d\alpha/dt$	$T (^{\circ}\text{C})$	$d\alpha/dt$	$T (^{\circ}\text{C})$	$d\alpha/dt$	$T (^{\circ}\text{C})$
2	0,000 65	136,48	0,001 20	141,39	0,004 99	144,17	0,006 20	146,00
5	0,000 82	140,87	0,003 65	149,47	0,008 80	153,31	0,021 83	155,71
10	0,004 28	153,22	0,012 42	158,03	0,026 26	160,93	0,056 13	162,39
15	0,006 67	158,05	0,018 37	162,81	0,052 37	165,23	0,059 76	166,96
20	0,008 21	161,05	0,021 92	166,20	0,070 56	168,97	0,063 46	170,75

V tomto případě bylo pro získání Arrheniových parametrů užito mocninného modelu P2, který více vyhovoval zpětné kontrole dat z VST (namísto mocninného modelu P4) a byl využit pro vyhodnocení Arrheniových parametrů.

Na základě stanoveného modelu mohla být aplikována rovnice (1.6) a stanovena aktivační energie spolu s preexponenciálním faktorem pro daný stupeň přeměny. Závislost určující hodnotu  $E_A$  a  $A$  je znázorněna na obrázku 37. Hodnota aktivační energie byla vypočtena ze směrnice přímky. Hodnota preexponenciálního faktoru byla stanovena z úseku přímky, který odpovídal tvaru  $\ln(f(\alpha) \cdot A)$ . V případě vzorku UN byl pro vyhodnocení dat zvolen mocninný model P2 odpovídající funkci  $f(\alpha) = 2 \cdot \alpha^{1/2}$ . Získané hodnoty  $E_A$  a  $A$  jsou zobrazeny v tabulce 16.

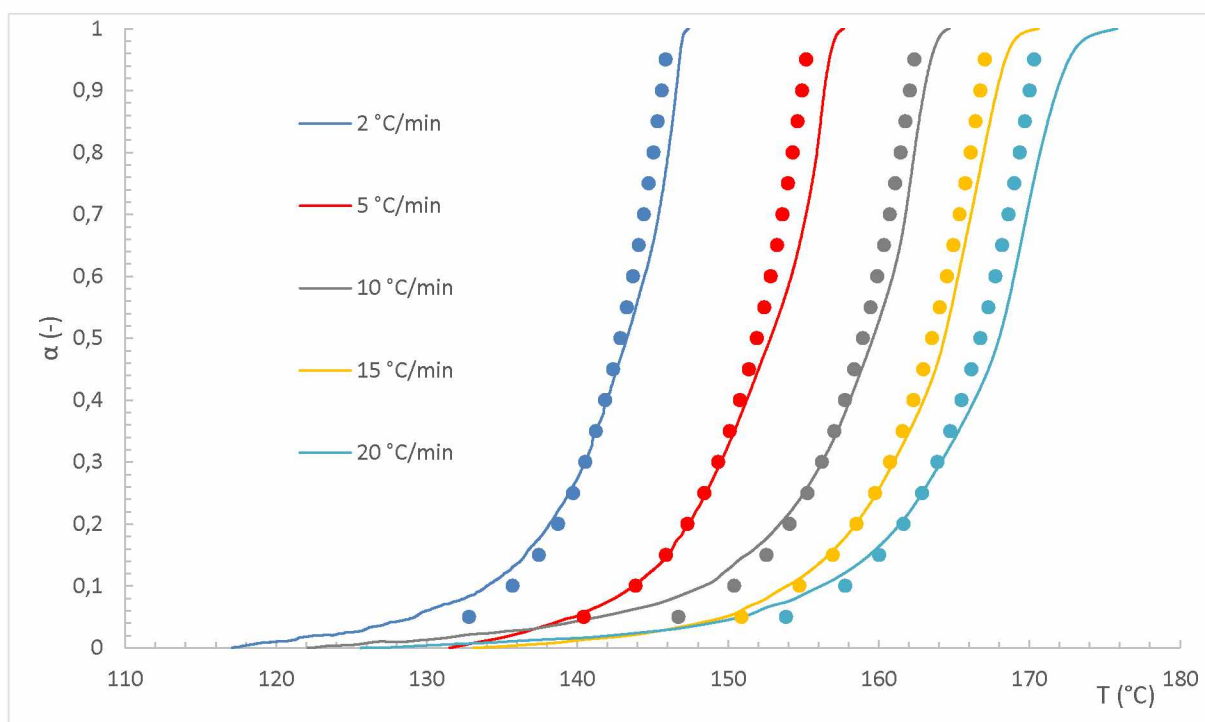


Obrázek 37 Závislost  $\ln(d\alpha/dt)$  na  $1/T$  pro zjištění Arrheniových parametrů pro  $\alpha = 20 \%$  vzorku UN

Tabulka 16 Získané hodnoty  $E_A$  a  $A$  pro vzorek UN z přístroje TG

$\alpha$	$E_A$ (J/mol)	$A$ ( $s^{-1}$ )
20	163 478	$4,589 \cdot 10^{17}$
40	183 149	$1,232 \cdot 10^{20}$
60	173 081	$1,229 \cdot 10^{19}$
80	152 662	$4,389 \cdot 10^{16}$
průměrná hodnota	168 093	$3,399 \cdot 10^{19}$

Na obrázku 38 je znázorněna zpětná kontrola pro ověření kinetického modelu P2, která je vyjádřena jako závislost stupně přeměny na teplotě. Závislost charakterizuje shodnost experimentálních a teoretických dat metody TG pro vzorek UN. Tato závislost potvrzuje správnost výběru pro vyhodnocení, a to užití mocninného modelu P2.



Obrázek 38 Závislost stupně přeměny na teplotě pro vzorek UN pro TG (experimentální data = křivka, teoretická data mocninný model P2 = body)

Ze získaných hodnot Arrheniových parametrů byla stanovena pro vzorek UN z přístroje TG pro mocninný model P2 průměrná hodnota aktivační energie  $E_A = 168$  kJ/mol a průměrná hodnota preexponenciálního faktoru  $A = 3,40 \cdot 10^{19} s^{-1}$ .

Na základě vyhodnocení metod VST a TG byla sestavena tabulka 17, která obsahuje průměrné hodnoty Arrheniových parametrů ze získaných výpočtů pro vzorek UN. V tabulce je možné porovnat mimo jiné rozdíl preexponenciálního faktoru u metody VST, který se mění v závislosti na zvoleném modelu stejně jako v případě vzorku PETN u metody DSC.

Tabulka 17 Průměrné hodnoty Arrheniových parametrů pro vzorek UN

Parametry	$E_A$ (kJ/mol)	$A$ ( $s^{-1}$ )
Metoda VST – mocninný model P2	$178,21 \pm 1,57$	$1,954 \pm 0,007 \cdot 10^{19}$
Metoda VST – mocninný model P4	$160,25 \pm 2,39$	$7,553 \pm 1,031 \cdot 10^{16}$
Metoda TG – mocninný model P2	$168,09 \pm 6,30$	$3,339 \pm 0,129 \cdot 10^{19}$

Z tabulky 17 je evidentní, že výsledky hodnot aktivační energie  $E_A$  jsou téměř shodné s výsledky z metod VST a TG, nicméně hodnoty preexponenciálního faktoru  $A$  jsou odlišné, zejména pro model P4. Můžeme však konstatovat, že získané výsledky metod jsou vyhodnoceny správně. Důkazem správnosti vyhodnocení je obrázek 35 pro metodu VST, z něhož je zřejmá větší shoda mocninného modelu P2 než mocninného modelu P4, a obrázek 38 pro metodu TG.

Tato skutečnost odlišnosti preexponenciálního faktoru může být způsobena i v tomto případě hned několika faktory charakterizujícími podmínky měření. Na prvním místě je to rozsah teplot měření a dále i rozdíl tlaků při obou metodách.

### 9.3. Využitelnost VST pro stanovení kinetických parametrů

Budeme-li se na základě získaných znalostí a dat této diplomové práce zabývat využitelností aplikace vakuového stabilitního testu na získání kinetických parametrů, tak je možno konstatovat, že navrhovanou metodiku lze využít ke stanovení Arrheniových parametrů i reakčního modelu. Ve srovnání s DSC a TG je rozklad měřen v jiné fázi a při jiných podmínkách měření, proto jsou výsledky částečně odlišné. Hlavním důvodem a výhodou, která potvrzuje možnost aplikace, je schopnost metody vakuového stabilitního testu měřit velmi citlivě vzorek i při velmi nízkých teplotách. Dalším důvodem podtrhující toto tvrzení je vysoká citlivost měření především na počátku rozkladné reakce energetických materiálů.

Navrhovaná metodika má potenciál využití zejména při studiu počátečních fází rozkladu energetických materiálů. K jejímu zdokonalení by bylo vhodné vyzkoušet ji na větším počtu vzorků různých energetických materiálů, což však časově i náročností přesahuje rámec této diplomové práce.



## 10. Finální verze metodiky

Finální verze metodiky pro stanovení kinetických parametrů rozkladu pomocí VST se neodlišuje od metodiky použité v experimentální části této práce. Metodiku je možné shrnout do následujících bodů:

### 1. Dlouhodobá měření

- Měření s nízkou navázkou (50 mg vzorku) se provede při teplotě, která je dostatečně vysoká, aby bylo dosaženo úplného rozkladu vzorku. Měření může trvat i několik dní.
- Z naměřených tlakových záznamů je stanoven koncový tlak  $p_\infty$ , který je použit pro vyhodnocení krátkodobých měření.
- Získané tlakové záznamy se podle rovnice (2.3) přepočtou na křivky  $\alpha(t)$  a pomocí metody redukovaných časů se vybere vhodný reakční model.

### 2. Krátkodobá měření

- Provede se standardní měření na VST, s navázkou vzorku 1 g při několika teplotách  $T$ . Tato krátkodobá měření nepřesahují 3 dny.
- Pro krátkodobá měření se stanoví hypotetický koncový tlak reakce, který se vypočte z koncového tlaku  $p_\infty$  dle rovnice (4.1). Na základě hypotetického koncového tlaku se stanoví stupně přeměny  $\alpha$ , a to dle rovnice (2.3).
- Na základě znalosti reakčního modelu se vypočte hodnota integrální funkce reakčního modelu  $g(\alpha)$ .
- Závislost funkce  $g(\alpha)$  na čase  $t$  je dle rovnice (1.5) lineární se směrnici odpovídající rychlostní konstantě  $k$  pro danou teplotu  $T$ .
- S využitím Arrheniovy rovnice (1.2) se ze závislosti logaritmu rychlostních konstant na převrácené hodnotě teploty stanoví aktivační energie  $E_A$  (ze směrnice přímky) a preexponenciální faktor  $A$  (z úseku přímky).

### 3. Kontrola výsledků

- Správnost získaného kinetického tripletu se ověří porovnáním naměřených dat se simulovanými (vypočtenými s využitím získaného kinetického tripletu), například ve formě závislosti stupně přeměny  $\alpha$  na čase  $t$ .

## Závěr

Předložená diplomová práce se zabývá návrhem metodiky pro stanovení kinetických parametrů pomocí vakuového stabilitního testu. Cílem této práce bylo navrhnout možnou metodiku využitelnou pro stanovení kinetických parametrů pomocí VST.

Teoretická část textu obsahuje obecný popis kinetiky chemických reakcí. Následně obsahuje možné metody využitelné pro stanovení kinetických parametrů. Teoretická část také představuje metody termické analýzy, vhodné pro stanovení kinetických parametrů, s důrazem na metody použité v experimentální části. Dále je zde stručně představen vakuový stabilitní test spolu s parametry, které tuto metodu limitují. Mezi tyto parametry patří zejména možnost měřit pouze za konstantní teploty v rozsahu od 30 °C do 160 °C. Dále je metoda VST omezena vztahem mezi citlivostí měření a navázkou, kdy se standardní měření s vysokou navázkou vyznačuje vysokou citlivostí na počátku rozkladu. Rozklad za těchto podmínek ovšem nemůže být měřen jako kompletní, tlak na konci měření by byl příliš vysoký.

V závěru této části je navržena metodika pro stanovení kinetických parametrů rozkladu pomocí VST. Principem metodiky je rozdělení prací na dlouhodobá a krátkodobá měření. Dlouhodobá měření se provádějí za podmínek umožňujících úplný rozklad vzorku (nízká navážka, vyšší teplota, delší čas měření). Z dlouhodobých měření je možné získat reakční model metodou redukovaného času a koncový tlak reakce. Krátkodobá měření se provádí se standardní navázkou (1 g), což zajišťuje vysokou citlivost měření. S využitím koncového tlaku z dlouhodobých měření se vypočte hypotetický koncový tlak pro krátkodobá měření, což umožní stanovit i pro neúplná měření stupeň přeměny. Krátkodobá měření se opakují při několika teplotách, ze stanovených rychlostních konstant se poté určí aktivační energie  $E_A$  a preexponenciální faktor  $A$ .

Metodika byla experimentálně ověřena pro trhaviny pentrit a dusičnan močoviny. Pro oba vzorky byly kinetické parametry rozkladu stanoveny i pomocí nezávislých metod (DSC pro pentrit a TG pro dusičnan močoviny). Získané kinetické triplety se pro různé metody liší. To je dáno zejména použitým teplotním rozsahem, který je v případě VST nižší, než pro DSC a TG. Dále je VST zaměřena spíše na počátek rozkladné reakce, zatímco DSC i TG spíše v její pozdější fázi. Kromě toho se může projevit rozdílný stupeň zaplnění při měření (1 g vzorku v 25 ml pro VST vs. uzavřený vzorek pro DSC).

V práci bylo prokázáno, že kinetické parametry rozkladu vzorku lze stanovit i pomocí VST. V porovnání se standardními metodami (DSC a TG) je však VST náročnější, zejména časově. Tato náročnost může být vyvážena vysokou citlivostí VST v počáteční fázi rozkladu, což je dáno zejména vyšší navázkou.

Předložená diplomová práce představuje základní poznatky kinetiky, které mohou být aplikovány na rozklad energetických materiálů. Dále obsahuje kompletní návrh metodiky stanovení kinetických parametrů spolu s návrhem ověření získaných výsledků. Byla zde popsána praktická aplikace metodiky na získaná data z metod VST a porovnána s výsledky z metod DSC a TG.

## Reference

- [1] VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. *Thermochimica Acta*. 2011, 520(1-2), 1-19.
- [2] LAIDLER, K. J. The development of the Arrhenius equation. *Journal of Chemical Education*. 1984, 61(6), 494.
- [3] VYAZOVKIN, Sergey, Nobuyoshi KOGA, Christoph SCHICK. *Handbook of thermal analysis and calorimetry: Recent advances, techniques and applications*. Elsevier, 2018. ISBN 9780444640628.
- [4] ŠESTÁK, Jaroslav. Thermal analysis. D. *Thermophysical properties of solids: their measurements and theoretical thermal analysis*. New York: Elsevier Science, 1984. ISBN 9780444996534.
- [5] ŠESTÁK, Jaroslav. *Science of Heat and Thermophysical Studies*, 1.st Edition, United Kingdom: Elsevier Science, 2006. ISBN: 9780444519542.
- [6] CUNDALL, R. B. and K.R. JENNINGS. *Progress in Reaction Kinetics*, 1st edition. Oxford, England: Pergamon Press, 1964. ISBN 9781483163895.
- [7] KHAWAM, A., R.D. FLANAGAN, Basics and applications of solid-state kinetics: a pharmaceutical perspective. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2006, 95(3), 472-498.
- [8] FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science, part C: Polymer Symposia*. 1964, 6(1), 183-195.
- [9] ACHAR, B.N. G.W. BRINDLEY, J.H. SHARP. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. III. Applications and limitations of dynamic methods. *V Proc. Int. Clay Conf. Jerusalem*. 1966, 67-73.
- [10] KHAWAM, A., D.R. FLANAGAN. Role of isoconversional methods in varying activation energies of solid-state kinetics: I. Isothermal kinetic studies. *Thermochimica Acta*. 2005, 429(1), 93-102.
- [11] STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods. *Thermochimica Acta*. 2003, 404(1-2), 163-176.
- [12] SBIRRAZZUOLI, N. Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat? *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208(14), 1592-1597.

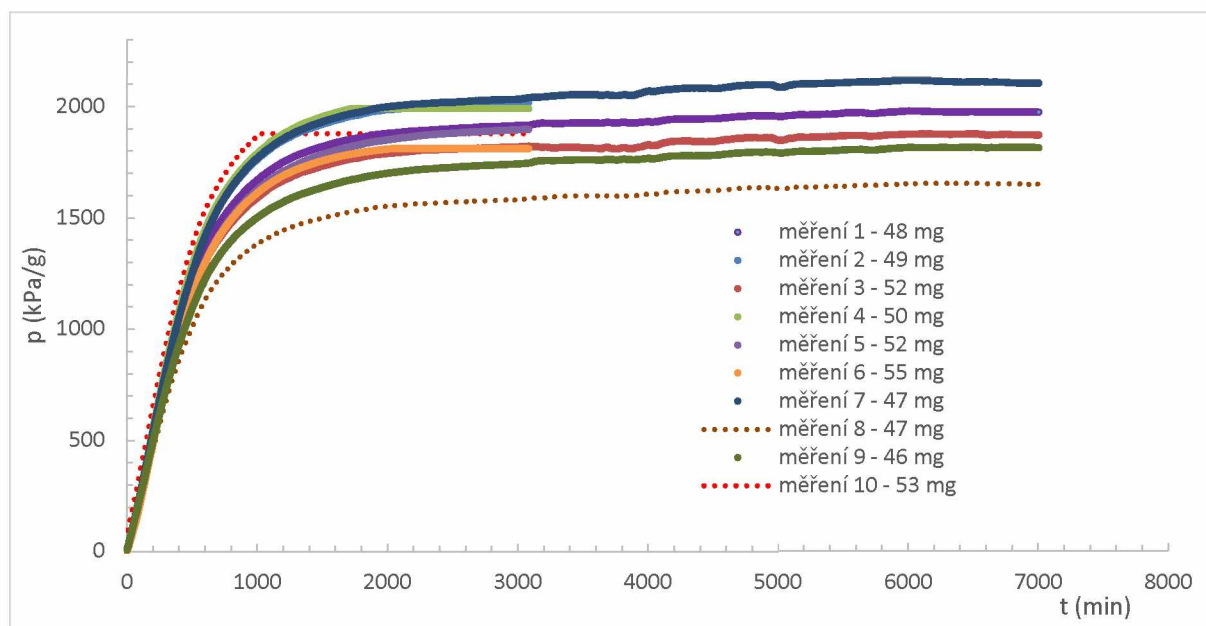
- [13] BURNHAM, A. K., R.L. BRAUN. Global kinetic analysis of complex materials. *Energy & Fuels*. 1999, 13(1), 1-22.
- [14] VYAZOVKIN, S. Computational aspects of kinetic analysis.: Part C. The ICTAC Kinetics Project—the light at the end of the tunnel? *Thermochimica Acta*. 2000, 355 (1-2), 155-163.
- [15] FLYNN, J. H., L. A. WALL. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data. *Journal of Polymer Science*. 1966, 4(5), 323-328.
- [16] GALWEY, A. K. Is the science of thermal analysis kinetics based on solid foundations? A literature appraisal. *Thermochimica Acta*, 2004, 413(1-2), 139-183.
- [17] GALWEY, A., M. BROWN. Solid-state decompositions—stagnation or progress? *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2000, 65(3), 863-877.
- [18] KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956, 57(4), 217.
- [19] KISSINGER, H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 1957, 29(11), 1702-1706.
- [20] FREEMAN, E. S., B. CARROLL. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1958, 62(4), 394-397.
- [21] FREEMAN, E. S., B. CARROLL. Interpretation of the kinetics of thermogravimetric analysis. *The Journal of Physical Chemistry*. 1969, 73(3), 751-752.
- [22] LOBO, L. S., LOBO, M. S. Robust and efficient nonlinear regression of kinetic systems using a direct search method. *Computers & Chemical Engineering*, 1991, 15(2), 141-144.
- [23] VYAZOVKIN, S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy. *Journal of Computational Chemistry*. 2001, 22(2), 178-183.
- [24] SEWRY, J. D., M. E. BROWN. “Model-free” kinetic analysis? *Thermochimica Acta*. 2002, 390(1-2), 217-225.
- [25] ŠESTÁK, Jaroslav, Peter ŠIMON. *Thermal analysis of micro, nano-and non-crystalline materials: transformation, crystallization, kinetics and thermodynamics*. England: Springer Science & Business Media, 2012. ISBN 978-9048131495.
- [26] HÖHNE, G, W. F. HEMMINGER, H.J. FLAMMERSHEIM. *Differential scanning calorimetry, 2nd rev. edition*. England: Springer Science & Business Media, 2013. ISBN 9783662067109.

- [27] MCNAUGHTON, J. L., et al. *Differential scanning calorimetry*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2003. ISBN 9783540004677.
- [28] HAINES, P. J. *Principles of thermal analysis and calorimetry*, United Kingdom, Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002. ISBN 9780854046102.
- [29] WUNDERLICH, Bernhard. *Thermal analysis of polymeric materials*. Berlin: Springer Science & Business Media, 2005. ISBN 9783540263609.
- [30] GROENEWOUD, W. M. *Characterisation of polymers by thermal analysis, 1st editions*. New York: Elsevier, 2001. ISBN 9780444506047.
- [31] HOFFSOMMER, J. C., J.S. FEIFFER. *Thermal Stabilities of Hexanitroazobenzene and Hexanitrobiphenyl*. V: Rep. NOLTR, US Naval Ordnance Lab Silver Spring, 1967, 67-74.
- [32] MYBURGH, A. Standardization on stanag test methods for ease of compatibility and thermal studies. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, 85(1), 135-139.
- [33] VOLD, M. J. Differential thermal analysis. *Analytical chemistry*. 1949, 21(6), 683-688.
- [34] KISSINGER, H. E. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*. 1956, 57(4), 217.
- [35] RAGHAVAN, S., et al. Terminal solid solubilities at 900–1000° C in the magnesium oxide-zinc oxide system measured using a magnesium fluoride solid-electrolyte galvanic cell. *Thermochimica Acta*. 1991, 189(1), 151-158.
- [36] SRIDHAR, V. P., et al. Accelerating rate calorimeter studies of water-induced thermal hazards of fireworks tip mixture. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013, 112(3), 1335-1341.
- [37] GNANARAJ, J. S., et al. The use of accelerating rate calorimetry (ARC) for the study of the thermal reactions of Li-ion battery electrolyte solutions. *Journal of Power Sources*. 2003, 119/121, 794-798.
- [38] BURNHAM, A. K., et al. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic parameters. *Energy & Fuels*, 1987, 1(6), 452-458.
- [39] STARINK, M. J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral. *Journal of Materials Science*. 2007, 42(2), 483-489.
- [40] ZEMAN, S., et al. Dependence on temperature of the results of the vacuum stability test for explosives. *Thermochimica Acta*. 1994, 247(2), 447-454.

- [41] KESHAVARZ, M. H., et al. Predicting activation energy of thermolysis of polynitro arenes through molecular structure. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 160(1), 142-147.
- [42] ZEMAN, S. Relationship between the Arrhenius Parameters of the Low-temperature Thermolysis and the  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  Chemical Shifts of Nitramines. *Thermochimica Acta*. 1992, 202, 191-200.

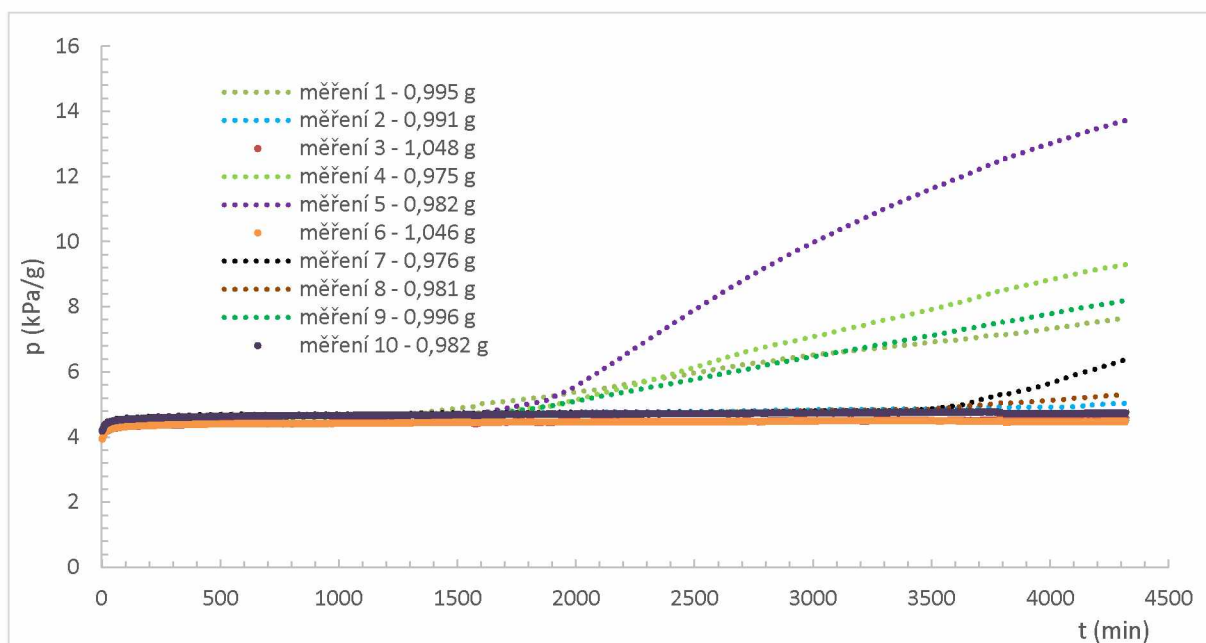
## Přílohy

### Příloha A: Experimentální data vzorku PETN metody VST



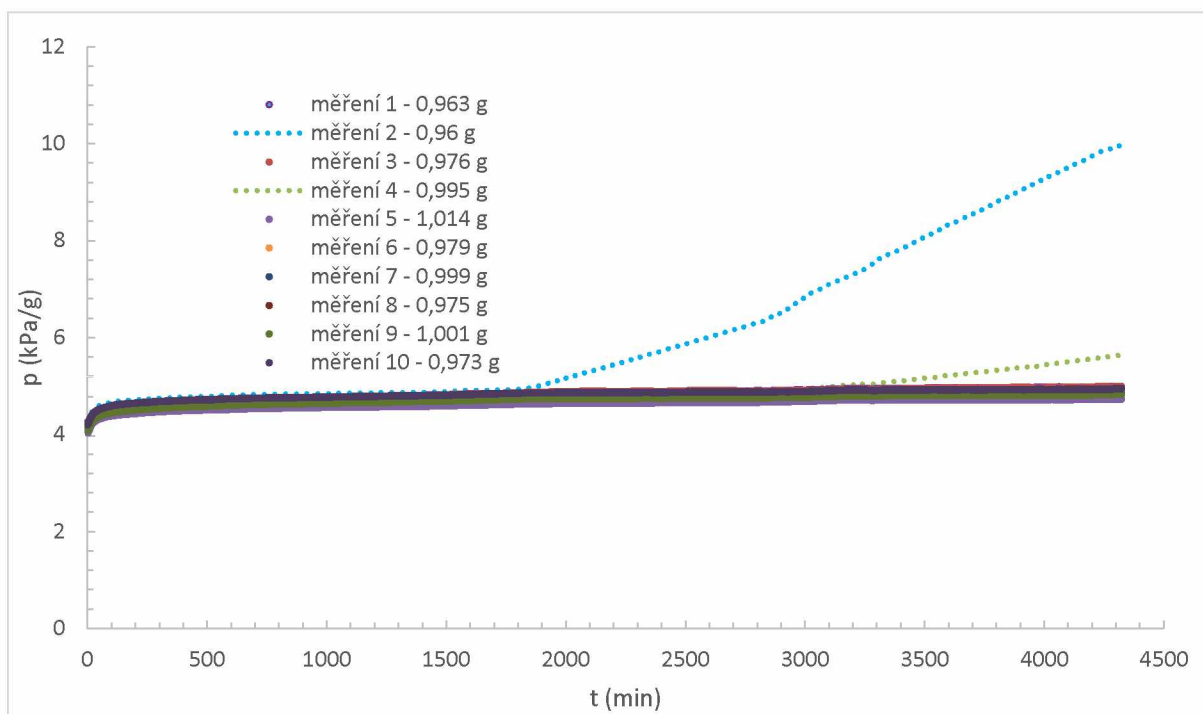
Obrázek A1 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro dlouhodobé měření vzorku PETN měřeno při teplotě 140 °C

Z obrázku A1 je patrné, že měření číslo 8 a 10 měla nestandardní průběh, proto nebyla pro vyhodnocení uvažována. Nestandardní křivky jsou v grafech celé přílohy zobrazeny přerušovanou čarou.

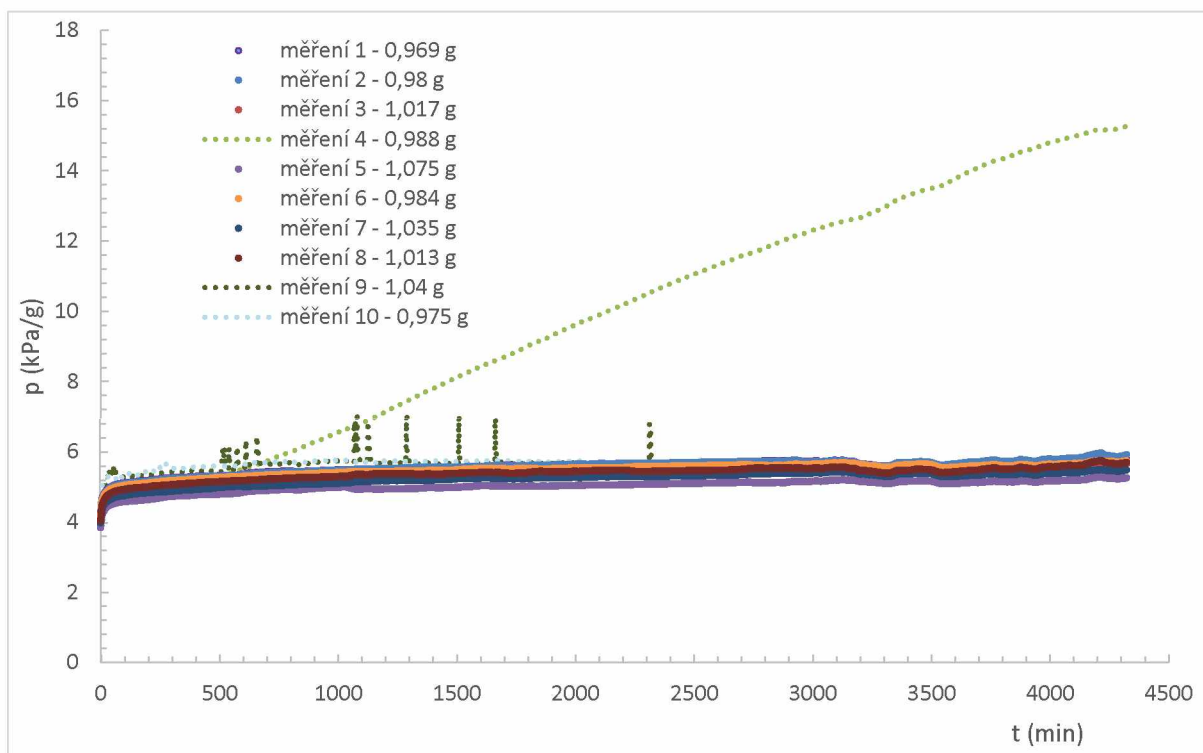


Obrázek A2 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 90 °C

Na obrázku A2 je zobrazena závislost krátkodobého měření, které bylo využito pro vyhodnocení vzorku PETN. V tomto případě čísla využitelných měření jsou 3, 6 a 10.



Obrázek A3 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 100 °C

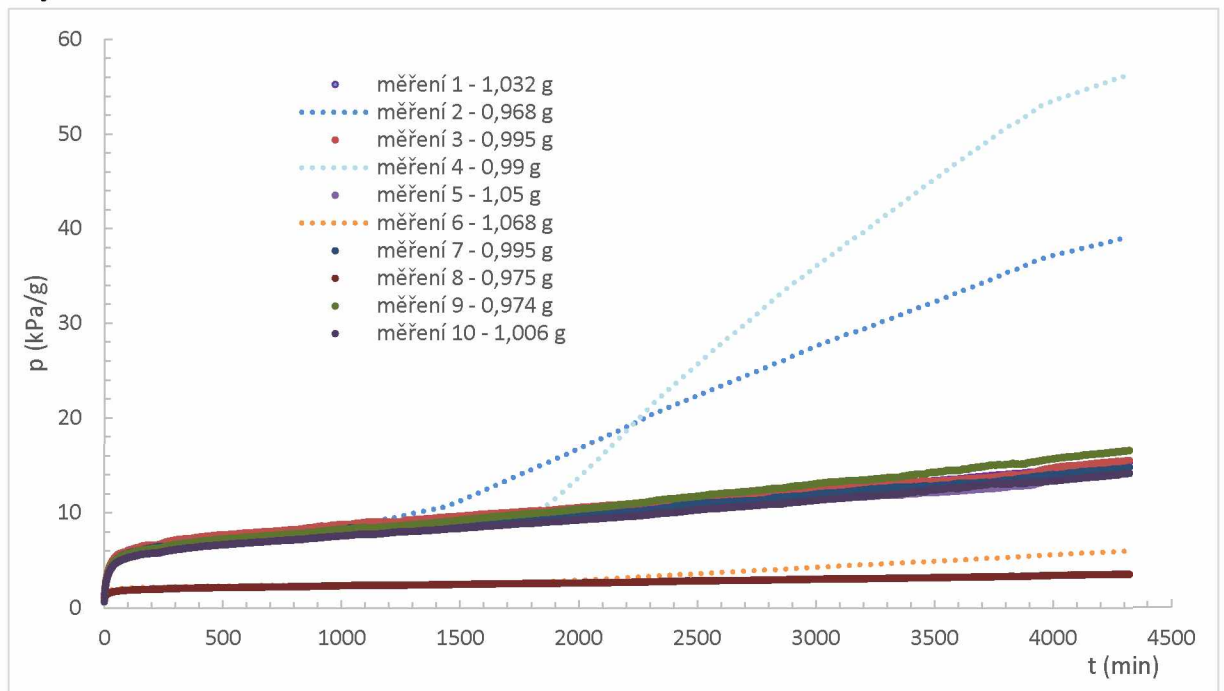


Obrázek A4 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 110 °C

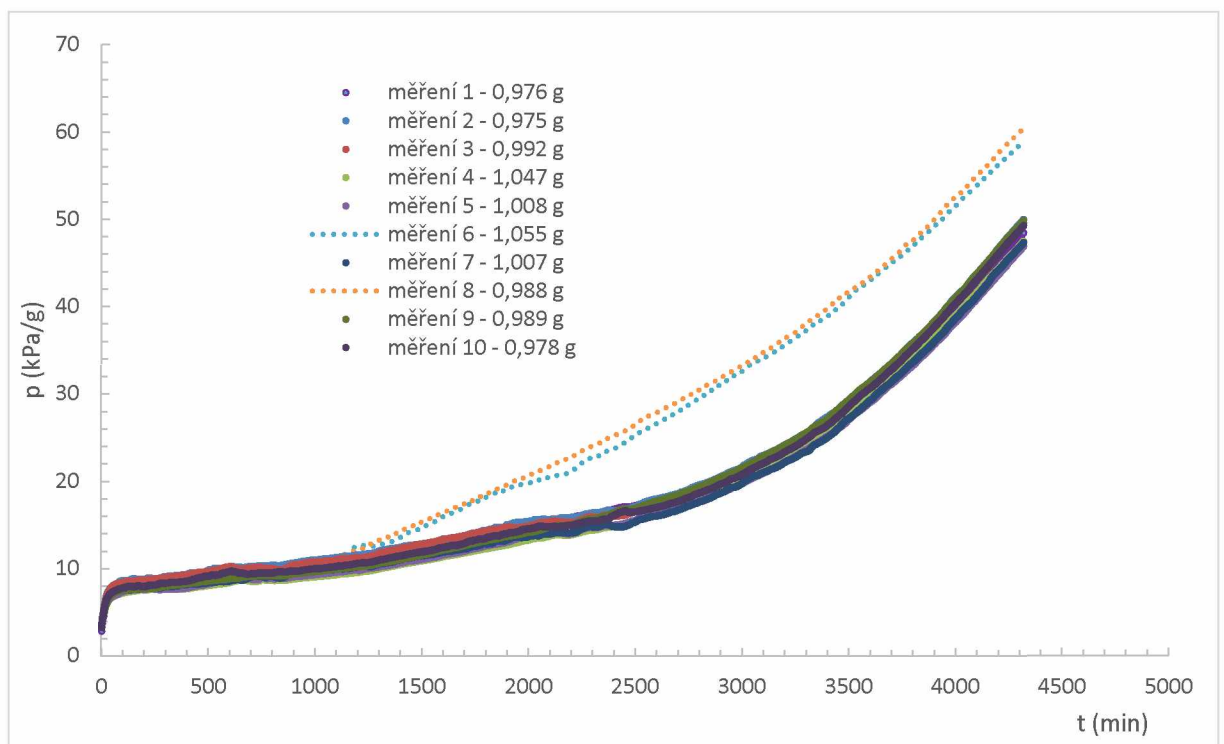
Na obrázku A3 jsou mezi vhodná a využitelná měření zařazeny všechny vzorky kromě měření číslo 2 a 4. Stejně tak i na obrázku A4 jsou nepoužitelná měření k vyhodnocení, která v tomto případě byla označena jako měření číslo 4, 9 a 10.



Na obrázku A5 je mezi nepoužitelné měření zařazen vzorek číslo 2, 4 a 6. V případě obrázku A6 se jedná o měření číslo 6 a 7.

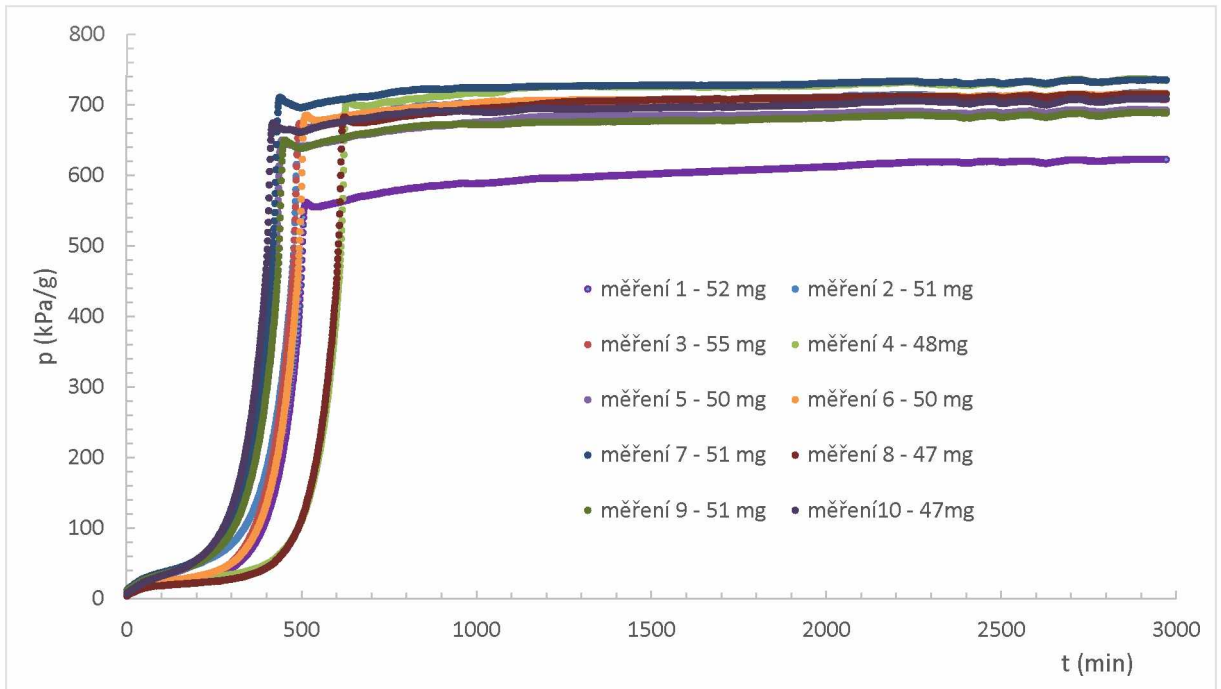


Obrázek A5 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 115 °C



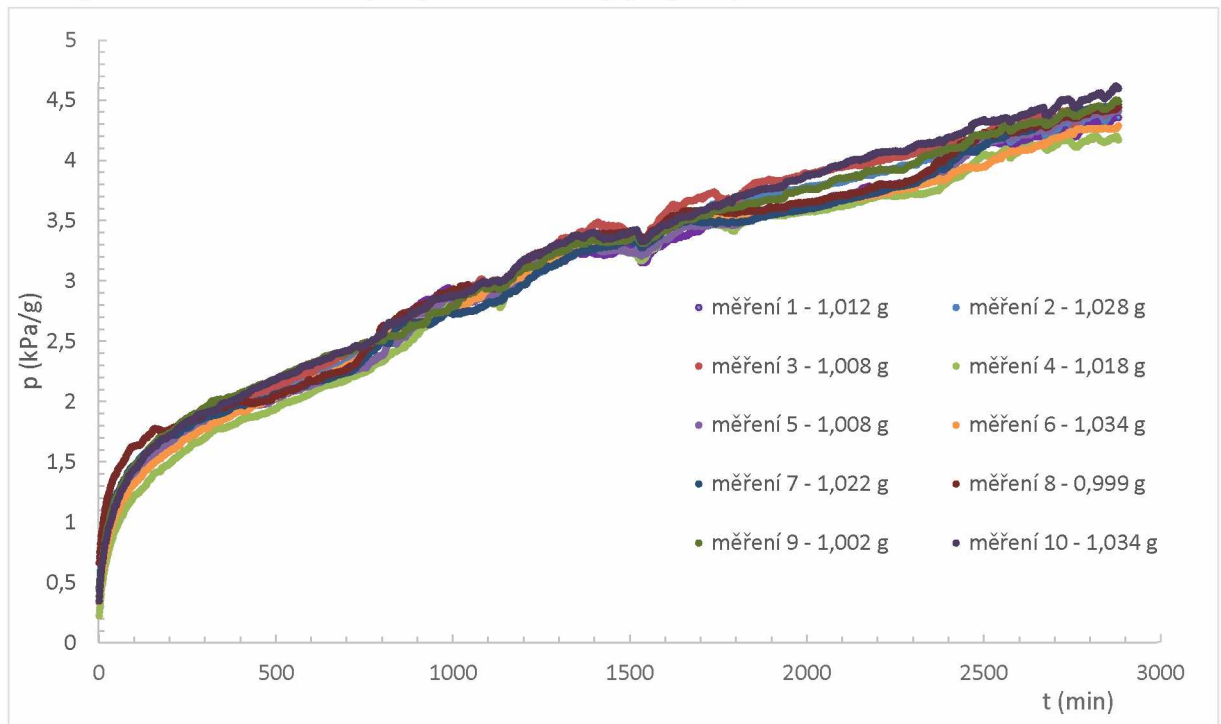
Obrázek A6 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku PETN při teplotě 120 °C

## Příloha B: Experimentální data vzorku UN metody VST

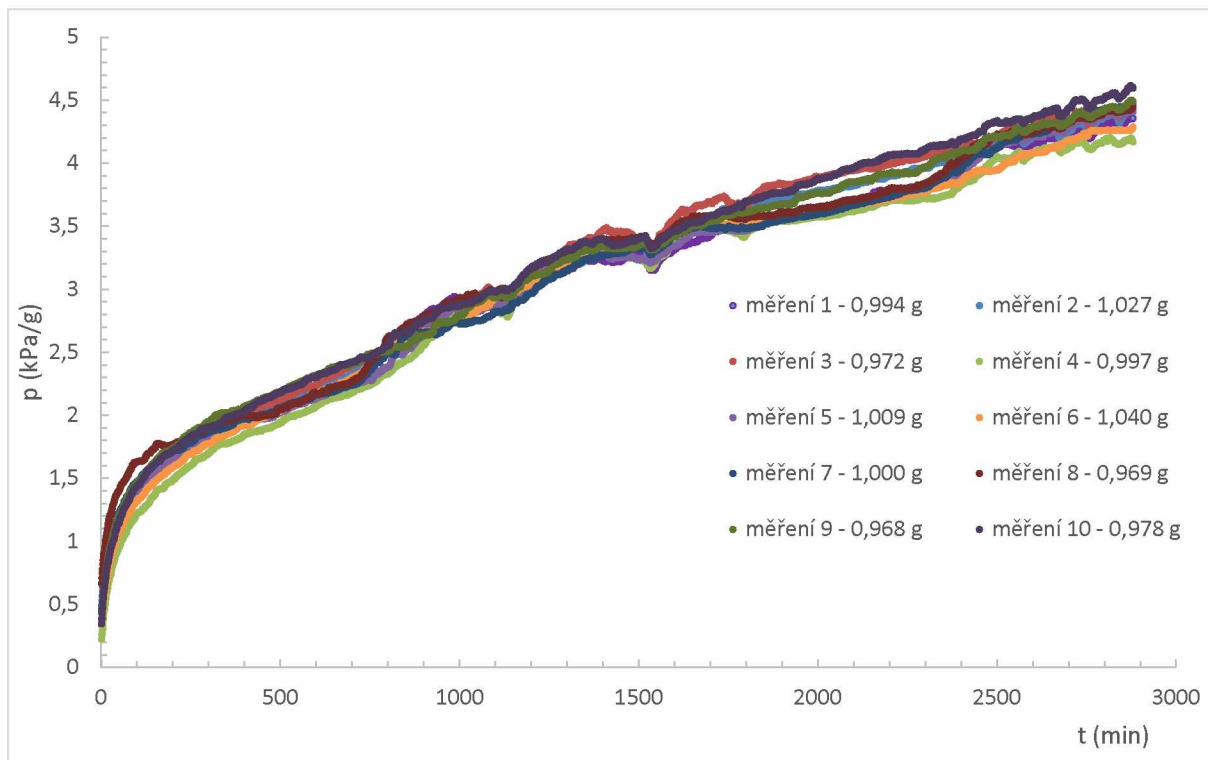


Obrázek B1 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro dlouhodobé měření vzorku UN měřeno při teplotě  $110\text{ °C}$

Na obrázku B1 je závislost dlouhodobého měření vzorku UN, přičemž v tomto případě byly užity všechny výsledky k vyhodnocení. Na rozdíl od výsledků měření obrázku B2, které pro stanovení kinetických parametrů nebyly využity vůbec.

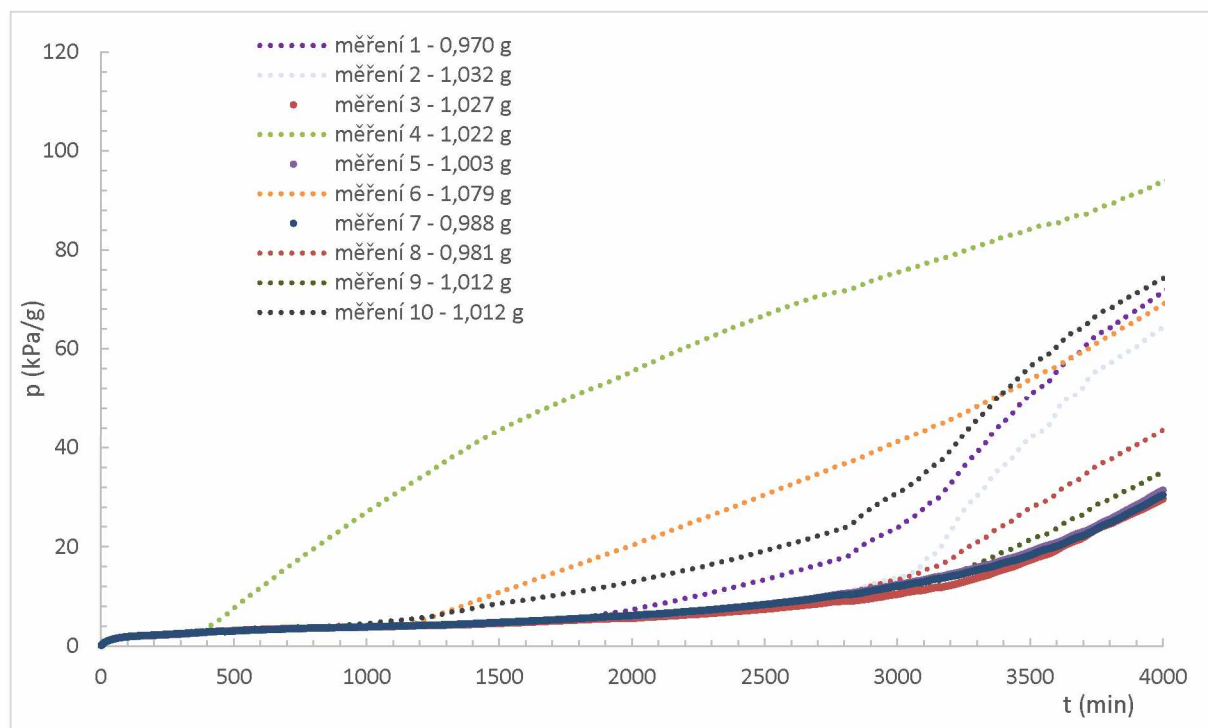


Obrázek B2 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě  $80\text{ °C}$

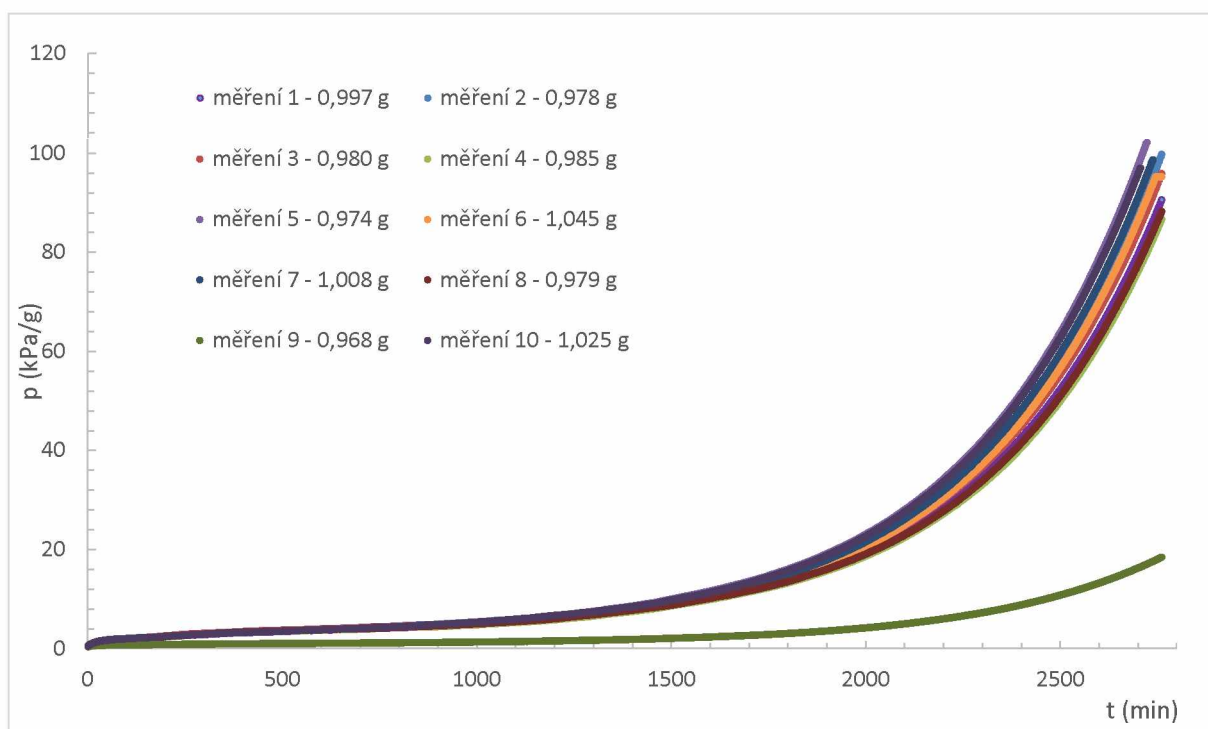


Obrázek B3 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 85 °C

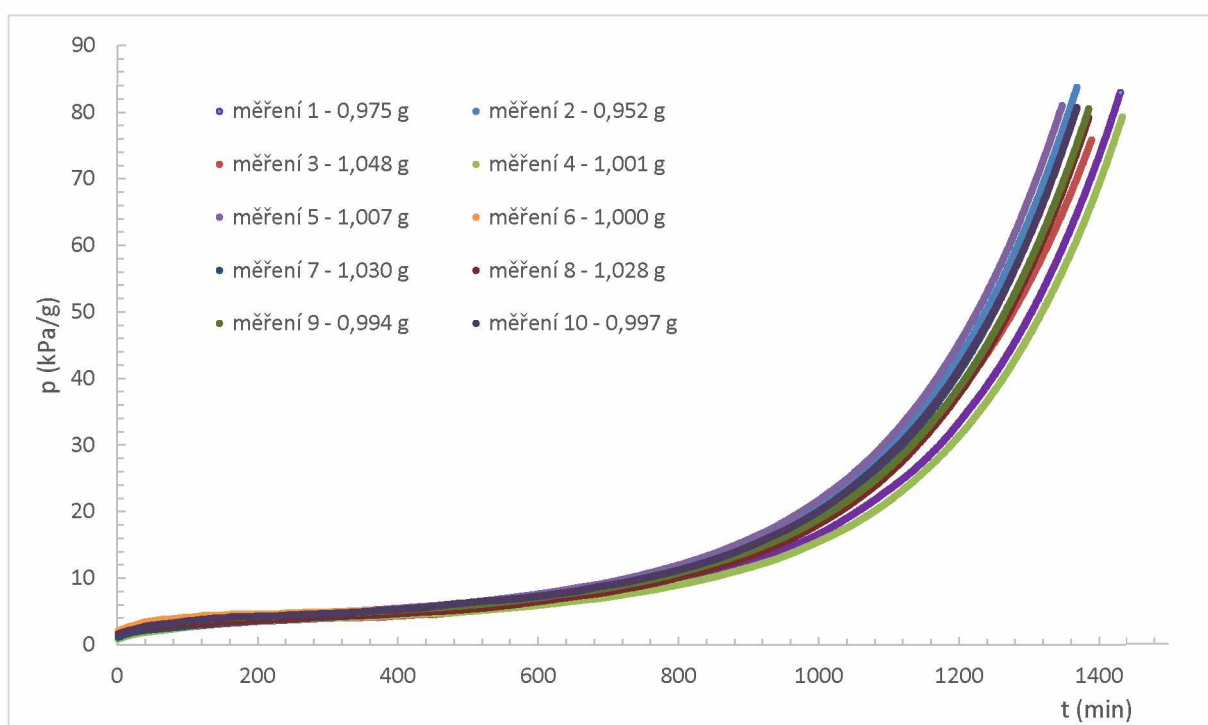
Z obrázku B3 je patrné, že všechna měření vykazovala dobrý průběh, proto byla všechna měření do vyhodnocení zařazena. Na obrázku B4 je pro vyhodnocení užito pouze měření 3, 5 a 7.



Obrázek B4 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě 90 °C



Obrázek B5 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě  $95\text{ }^{\circ}\text{C}$



Obrázek B6 Závislost tlaku vztaženého na hmotnost na čase pro krátkodobé měření vzorku UN při teplotě  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

Z obrázků B5 a B6 je zřejmé, že pro vyhodnocení byla použita všechna měření.