Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті

ӘОЖ 541.6: 544.4 Қолжазба құқығында

БОЛАТБАЙ АБЫЛАЙХАН НҰРЛАНҰЛЫ

Полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық деструкция үрдісін зерттеу

8D05301 – Химия

Философия докторы (PhD)
дәрежесін алу үшін дайындалған диссертация

Ғылыми кеңесшілер
химия ғылымдарының докторы,
профессор
М.Ж. Буркеев

PhD докторы,
қауымдастырылған профессор
А.Ж. Сарсенбекова

doc. RNDr.,
Csc.
David Havliček
(Чехия)

Қазақстан Республикасы
Караганды, 2024

МАЗМҰНЫ

НОРМАТИВТІК СІЛТЕМЕЛЕР

Осы диссертацияда келесідей стандарттарға сілтемелер қолданылды:

МЕМСТ 7.1-2003. Библиографиялық жазба. Библиографиялық сипаттама. Құрастырудың жалпы талаптары мен ережелері.

МЕМСТ 7.9-95. Ақпарат, кітапхана және баспа стандарт бойынша стандарттар жүйесі. Реферат және реферат. Жалпы талаптар.

МЕМСТ 7.54-88. Ақпарат, кітапхана және баспа стандарт бойынша стандарттар жүйесі. Ғылыми-техникалық құжаттардағы заттар мен материалдардың қасиеттері туралы сандық мәліметтерді ұсыну. Жалпы талаптар.

МЕМСТ 8.417-81. Өлшем бірлігін қамтамасыз етудің мемлекеттік жүйесі.

Физикалық шамалар бірліктері.

МЕМСТ 1770-74. Өлшемді зертханалық шыны ыдыс. Цилиндрлер, мензуркалар, колбалар, пробиркалар. Жалпы техникалық шарттар.

МЕМСТ 4517-87. Реактивтер. Талдау кезінде қолданылатын қосалқы реактивтер мен ерітінділерді дайындау әдістері.

МЕМСТ 6709-72. Дистилденген су.

МЕМСТ 9775-69. Шыны сүзгілер және сүзгілері бар бұйымдар.

МЕМСТ 12026-76. Зертханалық сүзгіш қағаз. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 13646-68. Дәл өлшеуге арналған сынап шыны термометрлер.

МЕМСТ 14261-77. Ерекше тазалығы бар тұз қышқылы. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 17299-78. Этил спирті. Техникалық шарттар.

МЕМСТ 23932-90 Е. Ыдыстар мен жабдықтар, зертханалық шыны ыдыстар.

МЕМСТ 24104-2001. Зертханалық таразылар. Жалпы техникалық талаптар.

БЕЛГІЛЕУЛЕР МЕН ҚЫСҚАРТУЛАР

ТА – термиялық талдау
TG – атермогравиметриялық талдау
DTG – дифференциалды термогравиметрия
DTA – дифференциалды-термиялық талдау
DSC – дифференциалды-сканерлеуші калориметрия
ICTAC – International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry (Халықаралық термиялық талдау және калориметрия конфедерациясы)
п-ЭГФ – полиэтиленгликольфумарат
АҚ – акрил қышқылы
ҚПШ – қаныққаған полиэфирлі шайыр
МЕМСТ – мемлекеттік стандарт
Қ.С. - қышқыл саны
Г.С. - гидроксил саны
ИҚ – инфрақызыл
МС – масс-спектрометрия
ЯМР – ядролық магниттік резонанс
FT-IR – Fourier-transform infrared spectroscopy (фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектроскопия)
КАС – Киссенджер-Акахира-Саноуз әдісі
ОФУ – Озава-Флинн-Уолл әдісі

КІРІСПЕ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық деструкциясындағы термохимиялық өзгерістердің ерекшеліктерін зерттеуге арналған. Жұмыста сополимерлердің кинетикасы мен ыдырау механизмін эксперименттік зерттеу жүргізілді.

Диссертациялық жұмыс өзектілігі. Қазіргі уақытта бірегей және құнды қасиеттері бар жаңа материалдарға тұрақты сұраныс бар. Полимерлердің термиялық ыдырау процесін жан-жақты зерттеу өнімділігі жақсартылған жаңа материалдардың дамуына әкелуі мүмкін. Термиялық деструкция механизмдерін түсіну полимерлі материалдарды кәдеге жарату және қайта өңдеу процестерін оңтайландыруға көмектеседі. Зерттеу нәтижесінде алынған мәліметтер әртүрлі салалар, медицина, ауыл шаруашылығы және т. б. үшін пайдалы болуы мүмкін

Жаңа полимерлі заттарды (полиэфирлерді) мақсатты түрде жасау және олардың қасиеттерін болжау осы заттардың термокинетикалық сипаттамаларын болжаудың жеткілікті сенімді әдістерінсіз мүмкін емес. Болжамдар кинетикалық талдаудың жеткілікті дәл әдістері қолданылған кезде ғана сенімді бола алады. Аррениус теңдеуінің параметрлері (экспоненциалды фактор және активтену энергиясы) ерекше қызығушылық тудырады. Термиялық ыдырауды активтену энергиясының шамасы полимерлердің жоғары температураға төзімділігін сипаттайтын және термиялық ыдырау, қартаю және полимерлі материалдарды тұрақтандыру механизмдерін зерттеуде қолданылатын маңызды көрсеткіштердің бірі болып табылады. Бұл бізді термогравиметрияны (ТГ), дифференциалды термиялық талдауды (ДТА) және динамикалық сканерлеу калориметрін (ДСК) талдау деректерін пайдалана отырып, процесс жылдамдығы, конверсия дәрежесі мен температура арасындағы математикалық қатынастарды орнатуға бағытталған жұмыстар класына әкеледі. Ең оңай жолы кинетикалық триплетті - A, E_a и $f(\alpha)$ или $g(\alpha)$ бір жиынтығын сипаттау үшін жиі қолданылатын термин, анықтау болып табылады. Қатты заттардың, соның ішінде термиялық ыдырау реакцияларының қатысуымен болатын реакциялар қатты реагент пен реакция өнімінің реакция аймағының локализациясымен сипатталатын топохимиялық процестердің ерекше класына жатады.

Академик Е. А. Бөкетов атындағы Қарағанды университетінде, органикалық химия және полимерлер кафедрасында көптеген жылдар бойы қанықпаған полиэфир шайырларының сополимерлерінің синтездеу және қасиеттерін зерттеу бойынша зерттеулер сәтті жүргізіліп келеді, бұл жоғары рейтингті журналдардағы көптеген басылымдарда көрінеді. Алдынғы жұмыстарда біз қанықпаған полиэфир шайырларын бірқатар қанықпаған карбон қышқылдарымен радикалды сополимерлеу арқылы бүйірлік тізбектерде карбоксил топтары бар және қоршаған ортаның әртүрлі өзгерістеріне сезімталдықты көрсететін сополимерлерді синтездедік.

Бұл диссертациялық жұмыс бастапқы мономерлердің әртүрлі қатынасы бар полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлерлердің физика-химиялық қасиеттерін зерттеуге бағытталған ғылыми-зерттеу жұмысының жалғасы болып табылады.

Диссертациялық жұмыстың мақсаты - полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің термиялық ыдырауы кезінде жүретін процестерді зерттеу, термодеструкция процестерінің кинетикасының ерекшеліктерін және олардың математикалық модельдерін тиімді есепке алу үшін әртүрлі факторлардың әсерін зерттеу.

Зерттеу міндеттері:

- синтезделген полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерінің құрамы мен физика-химиялық қасиеттерін зерттеу;
- кинетикалық әдістер мен дифференциалды сканерлеу калориметриясын қолдана отырып, әртүрлі сұйық ортадағы сополимерлердің әрекетін болжау;
- сканерлеуші электронды микроскоптың көмегімен полимер матрицасының құрылымын қалыптастыру механизмін анықтау;
- әр түрлі құрамдағы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің және деструкция өнімдерінің элементтік құрамын анықтау;
- Фриман-Кэррол, Ахар, Шарп-Уэнтворт сызықтық дифференциалды әдістерін және Коутс-Редферн интегралды әдісін қолдана отырып, термиялық ыдыраудың кинетикалық параметрлерін анықтау;
- сополимерлердің термиялық ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін кинетикалық деректерді сызықтау, изоконверсиялық әдістермен және сызықтық емес жуықтау құралдарымен анықтау;
- п-ЭГФ:АК сополимерлерінің термиялық ыдырау механизмін деструкция өнімдерін физика-химиялық талдау арқылы зерттеу;
- регрессиялық талдау әдісін қолдана отырып, сополимерлердің термиялық ыдырау процесінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлерін анықтау;
- термиялық деструкция процесінің математикалық моделін автоматты түрде құру үшін бағдарламалық жасақтама жасау.

Зерттеу нысандары. Зерттеу нысандары ретінде үш эквимолярлық қатынаста (7,95: 92,05 мол. %, 44,05: 55,95 мол. %, 89,05: 10,95 мол. %) синтезделген полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлері қолданылды.

Зерттеу әдістері - термогравиметриялық талдау, дифференциалды сканерлеуші калориметрия, гель-өткізгіш хромотографиясы, ядролық магниттік резонанс, сканерлеуші электронды микроскопия, инфрақызыл спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, дифференциалды кинетикалық әдістер, Коатс-Редферн интегралды әдісі, Фридман және Флинн-Озава-Уоллдың изоконверсиялық әдістері, параметрлік емес кинетика әдісі, регрессиялық талдау әдістері, нәтижелерді статистикалық өңдеу.

Алынған нәтижелердің жаңалығы мен маңыздылығын негіздеу:

- термогравиметриялық талдаудың изотермиялық емес деректерін пайдалана отырып, алғаш рет полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің кинетикалық және термодинамикалық параметрлері анықталды. Әр түрлі әдістерді қолдану (интегралды, дифференциалды, изоконверсиялық, регрессиялық) полимерлердің ыдырау кинетикасы мен термодинамикасы туралы дәлірек және толық мәліметтер алуға мүмкіндік береді. Бұл өз кезегінде материалдардың тұрақтылығы мен беріктігін түсінуде шешуші рөл атқарады және оларды практикалық қолдану үшін маңызды.

- әртүрлі физика-химиялық талдау әдістерін қолдана отырып, полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің ыдырау механизмі алғаш рет зерттелді. Полимерлердің ыдырау механизмі ыдырау жолдары мен өнімдері туралы ақпарат берді, бұл әртүрлі салаларда экологиялық таза және функционалды материалдарды жасауға мүмкіндік береді. Жаңа биодеградацияланатын материалдарды әзірлеу және олардың қасиеттерін оңтайландыру үшін де маңызды болуы мүмкін.

- Зерттеу нәтижелерін полимерлердің термиялық деструкциясының математикалық модельдерін құру алгоритмін құру үшін пайдалануға болады. Осының негізінде термогравиметриялық мәліметтерді өңдеуді жеңілдететін және тездететін кинетикалық параметрлерді есептеу процесін автоматтандыратын бағдарламалық қамтамасыз ету жасалды. Бағдарламалық қамтамасыз ету сонымен қатар зерттеулердің дәлдігі мен қайталану мүмкіндігін жақсарта алады және іргелі зерттеулер үшін де, полимер және композиттік материалдар саласындағы қолданбалы мәселелер үшін де пайдалы болуы мүмкін.

Ғылыми даму бағыттарына немесе мемлекеттік бағдарламаларға сәйкестігі. Жұмыс «Құрылыс және қорғаныс өнеркәсібінің қажеттіліктері үшін қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізіндегі жаңа герметиктер мен желімдерді жасау» тақырыбы бойынша бағдарламалық-нысаналы қаржыландыру шеңберінде жүргізілді (2021-2023 гг., BR10965249-OT-23).

Теориялық және практикалық маңыздылығы. Біздің республика аумағында да, бүкіл әлемде де бар термиялық талдау әдістерін айтарлықтай оңтайландыру мүмкіндігі. Практикалық зерттеулердің оң нәтижелері әдістемеде де, полимерлі шайырлардың практикалық өндірісінде де көптеген мәселелерді шеше алады.

Термиялық талдау зерттеулері жоғары молекулалық материалдарды зерттеуде маңызды факторға айналуда. Осыған байланысты кинетикалық есептеулер үшін термиялық талдау деректерін жинау бойынша ұсыныстарды әзірлеу қажеттілігі туындайды, бұл термоанализаторлардың жақсаруына және дәл жұмыс істеуіне ықпал етеді. Бұл термограммаларды тіркеу параметрлерін және оларды кейінгі өңдеуді оңтайландыруға мүмкіндік береді. Бүгінгі таңда термиялық жабдықты өндірумен айналысатын мамандар, әдетте, жоғары мамандандырылған әдістер мен бағдарламаларды қолданады, бұл әрқашан барлық мәселелерді шешуге мүмкіндік бермейді.

Қорғауға ұсынылатын негізгі қағидалар:

1. Полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің ісінуі мен термиялық тұрақтылығына әртүрлі факторлардың (температура,

еріткіштердің, тұздардың болуы, әсер ету уақыты) әсері зерттелді. П-ЭГФ:АҚ 7,95: 92,05 мол. % сополимері үшін максималды ісіну дәрежесі α_{max}=305,81%. П-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 мол. % сополимері ісінгенде тұзды және тұщы суда инвариантты кинетикалық параметрлері төмен мәндерге ие болады және сополимер құрамындағы қанықпаған полиэфир шайырдың үлесі азайған сайын көтеріледі. Дифференциалды-сканерлеу калориметрия нәтижелері п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % құрамының ісінген сополимерлері термиялық ыдырау кезінде (таза суда 1259,917 Дж/г және лас суда 795,441 Дж/г) жылу сіңіру арқылы су бөлетінін көрсетті.

2. Полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырау кинетикасы Ахар, Шарп-Уэнтворт және Фриман-Кэррол дифференциалды әдістерін қолдана отырып зерттелді. Осы әдістермен есептелген п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % сополимері үшін инертті ортада активтену энергиясының мәндері 104~153 кДж/моль аралығында, ал п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 мол. % қатынасы үшін мәндер 90~130 кДж / моль аралығында болады (ауа атмосферасында 15-20% төмен).

3. Сополимерлердің термиялық ыдырауы зерттелді және сызықтық жуықтау арқылы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері анықталды. 7,95:92,05 және 89,05:10,95 мол. % құрамдарымен п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық талдауы сополимерлердің термиялық деструкциясы 150-ден 550 °С-қа дейін (азот атмосферасында) және 150-ден 700°С-қа дейін (ауа атмосферасында) болатынын көрсетті. Әртүрлі модельдерімен алынған активтену энергиясы шамалы өзгерді және іс жүзінде термиялық деструкция жүргізілген эксперименттік жүйеге тәуелді болмайтынын көрсетті.

4. Сызықтық емес жуықтау арқылы полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырауының термодинамикалық және кинетикалық параметрлері анықталды. Әр түрлі әдістермен алынған кинетикалық параметрлер жақсы сәйкестігін көрсетті. 7,95:92,05 мол. % құрамындағы п-ЭГФ:АҚ сополимері үшін термиялық ыдыраудың активтену энергиясының мәндері (Еа = 204.10±1.16 кДж/моль) 89,05:10,95 мол. % құрамындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерімен салыстырғанда (Еа = 199,21±11,06 кДж/моль) жоғары болды. Сополимерлердің термиялық ыдырау механизмі зерттелді. Қосылыстардың бұзылуы су молекулаларын қуыстан, содан кейін акрил қышқылын шығарудан, сонында қанықпаған полиэфир шайырының термодеструкциясы орын алады. Жоғары температурада сополимерлердің ыдырауы негізінен полиэтиленгликольфумараттың эфирлік байланыстары арқылы жүреді, және аз мөлшерде CO_2 газы бөлінеді.

Автордың жеке үлесі - эксперименттік жұмыстарды жүргізу (синтездеу, сынама дайындау, физика-химиялық әдістермен талдау), әдеби деректерді іздеу және жалпылау, зерттеу нәтижелерін өңдеу, сондай-ақ ғылыми жетекші мен шетелдік консультанттардың қатысуымен алынған нәтижелерді талқылау.

Докторанттың әрбір жарияланымды дайындауға қосқан үлесі әдеби және ақылы іздеу жүргізу, алынған нәтижелерді түсіндіру, журналдардың редакциясымен және рецензенттермен хат алмасу, сондай-ақ келесі мақалаларда:

1. «The use of differential calculation methods for the destruction of copolymers of polyethylene glycol fumarate with the acrylic acid» https://doi.org/10.31489/2020Ch3/4-10 - әр түрлі ортада сополимерлердің термогравиметриялық талдау жүргізуі, Фриман-Кэррол, Ахар және Шарп-Уэнтворт дифференциалды әдістерімен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу;

2. «Integral Ways of Calculating the Destruction of Copolymers of Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» https://doi.org/10.1134/S0036024421100034 - сополимерлердің термиялық талдауы, Коутс-Редферн және Киссинджер-Акахира-Сануз интегралды әдістерімен активтену энергиясын есептеу;

3. «Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid» https://doi.org/10.1155/2022/3514358 - сополимерлер синтезі, термогравиметриялық талдау жүргізу, Фридман және Киссинджер-Акахира-Сануз әдістерімен термиялық деструкцияның активтену энергиясын есептеу, инвариантты-кинетикалық параметрлер әдісімен кинетикалық параметрлерді анықтау;

4. «Kinetic parameters of thermal destruction of the copolymer of polyethylene glycol fumarate with acrylic acid in inert medium» https://doi.org/10.15328/cb1260 - инертті ортада сополимерлерге термиялық талдау жүргізу, Фридман және Киссенджер-Акахира-Сануз әдістерімен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу, инвариантты кинетикалық параметрлер әдісімен экспоненциалды көбейткіш пен реакция моделін анықтау;

5. «Study of thermal stability and determination of effective activation energy values during degradation of unsaturated polyester copolymers in the air atmosphere» https://doi.org/10.31489/2022Ch1/86-91 - ауа атмосферасында сополимерлерге термогравиметриялық талдау жүргізу, изоконверсиялық әдістермен термиялық ыдыраудың активтену энергиясын есептеу;

6. «Effect of Heat Treatment on the Supramolecular Structure of Copolymers Based on Poly (propylene glycol fumarate phthalate) with Acrylic Acid» https://doi.org/10.31489/2959-0663/2-24-9 - сополимерлер синтезі, сополимерлерге термогравиметриялық талдау жүргізу, үлгілердің пиролиз өнімдерін алу, талдаудың физика-химиялық әдістері негізінде сополимердің термиялық ыдырау механизмін сипаттау.

Жарияланымдар және жұмыстың апробациясы. Диссертация тақырыбы бойынша 6 жұмыс жарияланды, оның ішінде: Қазақстан республикасы ғылым және жоғары білім Министрлігінің ғылым және жоғары білім саласындағы сапаны қамтамасыз ету Комитеті ұсынған басылымдарда 4 мақала (Bulletin Of The Karaganda University, Chemical Bulletin of Kazakh National University), Web Of Science және Scopus мәліметтер базасына кіретін халықаралық рецензияланған журналдарда 2 мақала (Russian Journal Of Physical Chemistry A 19%, Q4), (Journal Of Chemistry 66%, Q3).

Жұмыс нәтижелері халықаралық конференцияларда баяндалды: «Исследование термического разложения сополимеров полиэтиленгликольфумарата с акриловой кислотой» Современные проблемы науки о полимерах: Узбекско-Казахский симпозиум (Ташкент, 2020); «Гель - проникающая хромотография в исследовании ненасыщенных полиэфирных смол», «Теоретическая и экспериментальная химия»: Материалы VII Международной научно-практической конференции (Караганда, 2023).

Зерттеу нәтижелері бойынша "ThermoGrav Activation Energy" ЭЕМ үшін бағдарламалық қамтамасыз ету құрылды және авторлық құқықпен қорғалатын объектілерге құқықтардың мемлекеттік тізіліміне мәліметтерді енгізу туралы куәлік алынды (№40925).

Диссертацияның құрылымы мен көлемі. Диссертациялық жұмыс 141 бетте көрсетілген, 17 кесте мен 52 суретті қамтиды. Жұмыс кіріспеден, негізгі бөлімнен (әдеби шолу, практикалық бөлім, нәтижелер және оларды талқылау), қорытындыдан, пайдаланылған әдебиеттер тізімінен (отандық және шетелдік авторлардың 213 жұмысы) және қосымшадан тұрады.

1 ӘДЕБИЕТТІК ШОЛУ

1.1 Термиялық зерттеу әдістерінің пайда болуының қысқаша тарихы

XVIII-ші ғасырдан бастап мұз еріген жағдайда температура тұрақты болып сақталатыны белгілі болды. Балқу лезде жылдам жүрмейтіні, балқу уақыты мұздың массасына байланысты болатыны, балқу процесінде температура тұрақты болып қалатыны байқалған. 1724 жылы шыны үрлеуші Фаренгейт судың тұрақты барометрлік қысымда қайнауы тұрақты температурада болатынын анықтады [1]. Екі тұрақты нүктенің ашылуы әртүрлі типтегі термометрлердің температуралық шкалаларын құру үшін пайдаланылды. Бірақ бұл фактілерді пайдалана отырып Джозеф Блэк 1755 жылы молекулалық физиканың өте маңызды ұғымы – жасырын балқу жылуын ашты [2]. Блэкке дейін ешкім мұздың еру процесін жылудың едәуір мөлшерін сіңірумен байланыстырған жоқ. Әдетте, балқу температурасына дейін қыздырылған дене, температураны сәл көтеру үшін қажет аз мөлшерде жылу берген кезде балқиды деп сенген [3]. Блэктің эксперименттері жалпы қабылданған пікірге қарама-қарсы, балқыту аяқталғаннан кейін термометрдің көрсеткішінен әлдеқайда көп жылу алады деген тұжырымға әкелді.

1764 жылы Блэк буланудың жасырын жылуын ашты [4] және Фаренгейттің судың тұрақты қайнау температурасын ашуын растады [5].

Біраз уақыттан кейін, 1780 жылы дененің сұйық күйден қатты күйге және керісінше ауысуын математик Лапласпен бірге Лавуазье толығырақ зерттеді [6]. Лавуазье жасаған мұз калориметрі арқылы мұқият жүргізілген тәжірибелер «бір күйден екінші күйге ауысатын денелер жүйесі бастан кешірген жарамды және көрінетін барлық өзгерістер жүйе бастапқы күйіне оралған кезде кері тәртіпте қайталанатының» көрсетті [7]. Осылайша, судың мұзға ауысуы мұздың суға ауысуы кезінде бөлінетін көп мөлшердегі жылуды байланыстырады.

XIX ғасырдың бірінші жартысының соңына қарай термиялық талдау идеясының негізін құрайтын барлық принциптер тұжырымдалды және оны практикалық іске асырудың алғашқы әрекеттері жасалды [8]. Осы уақытта әрбір жеке химиялық қосылыс тек өзіне ғана тән балқу температурасымен (және қайнау температурасымен) сипатталатынына және берілген шарттарда бұл температура әрқашан бірқалыпты болатынына күмән болғанжоқ.

Термиялық талдаудың дамуына сол кездегі технологияның жалпы деңгейінің төмендігі кедергі болды. Жоғары температурада жұмыс жасау үшін сенімді, дәл термометрлер жеткіліксіз болды. Көп еңбекті қажет етуден басқа, мұндай әдіс субъективті қателер болуы мүмкіндігімен байланысты болды.

1886 жылы атақты француз ғалымы Анри Ле Шателье жоғары температураны өлшеу үшін термопараны қолдануды ұсынды [9], оның жұмысы 1821 жылы Зеебек [10] ашқан термоэлектрлік құбылысқа негізделген. Сол жылы Ле Шателье кальциттің термиялық ыдырауын зерттеу үшін Pt-Pt+10% Rh термопарасын қолданды [11]. Термопарамен бірге ғылым мен техника жоғары температураны дәл өлшеуге жарамды тамаша құрал алды.

1887 жылы Ле Шателье [12] бірнеше саз минералдарын термиялық талдау арқылы зерттеп, оларды термиялық талдау деректері негізінде жіктеуге әрекет жасады, нақты айтқанда заттың фазасын сипаттау үшін термиялық талдауды бірінші рет қолданды. Сол жылдары (1886-1890) Ф. Осмонд [13] болаттың полиморфты түрленуін зерттей отырып, термиялық қисықтар балқыту диаграммаларын құруға арналған материалдан әлдеқайда көп ақпарат бере алады деген қорытындыға келді.

1891 жылы Робертс-Остин [14] бүкіл процесті толығымен автоматтандыруға мүмкіндік беретін термиялық қисықтарды жазуға арналған құрылғыны ұсынды. Ле Шателье қондырғысынан айырмашылығы, заттың термиялық қисықтары температура-уақыт координатасында үздіксіз қисық түрінде жазылды. Қисықтар біркелкі қозғалатын фотопластинаға жазылды.

1895 жылы француз инженер-металлургі Дж. Шарпи [15], Робертс-Остин құрылғысын жетілдіре отырып, фотопластинаны фотоқағазға ауыстырды, бұл қиситарды жазу техникасын біршама жетілдірді. Әдістің сезімталдығын арттырудың алғашқы әрекеттерінің бірі 1989 жылы А. Стэнсфилд [16] сезімталдықты арттыру үшін компенсациялайтын әдісті ұсынған кезден басталады.

1899 жылы Робертс-Остин [17] кейіннен кең танымалдыққа ие болған әдісті ұсынды және шын мәнінде үлгі температура-уақыт қисықтары әдісін ауыстырды. Робертс-Остин қарапайым термопараны өзі жасаған екі түйіні бар дифференциалды термопараға ауыстырды, ол қосылыстардың температураларының айырмашылығын тіркей алады. Бір термопара түйісуі үлгіге, екіншісі - сыртқы кеңістіктің қандай да бір нүктесіне орналастырылады, осылайша дифференциалды термопара үлгі нүктесінің температурасы мен сыртқы кеңістік нүктесінің температурасы арасындағы айырмашылықты тіркейді. Жылулық қисықтарды тіркеудің бұл әдісі дифференциалды термиялық талдау әдісі деп аталады [18 p]. Жылулық қисықтардың қайталануы мен сапасын жақсарту үшін ол дифференциалдық термопардың екінші түйісуін берілген жабдық үшін термоинертті деп санауға болатын затқа орналастыруды ұсынды. Бұл термоинертті зат стандарт деп аталды [19 p].. Осылайша, дифференциалды термопара үлгі нүктесінің температурасы мен тірек нүктесінің температурасы арасындағы айырмашылықты жаза бастады.

Бірқатар артықшылықтарға қарамастан, дифференциалды термиялық талдау (ДТА) бірден таныла алмады. Сонау XX ғасырдың бірінші онжылдығында термиялық талдаудың негізгі әдісі ретінде үлгінің температура-уақыт қисығы әдісі қарастырылды. Кішігірім жылу эффектісі бар түрлендірулерді тіркеу үшін келесі процедура қолданылды: үлгі температурасы-уақыт қисығымен бірге пешті қыздыру қисығы жазылды. Графикалық құрылыс бойынша үлгі температурасы мен пештің температурасы арасындағы айырмашылық табылды, содан кейін температура айырмашылығының қисығы - уақыт тұрғызылды. Бұл әдістің бірнеше нұсқалары болды, бірақ олардың барлығының схемасы шамамен бірдей болып қалды. Осылайша, сыртқы жағдайлардың әсерін жою және әдістің сезімталдығын арттыру үшін олар ДТА әдісіндегідей жылулық қисыққа әкелетін операцияға жүгінді, бірақ тек ДТА әдісінде қисық автоматты түрде жазылды және сондықтан өте өрескел әдісті қолданып, қисық қолмен құрастырылды.

1904 жылы академик Н.С. Курнаков [20] үлгі температура-уақыт қисықтарын жазу үшін пирометр деп атаған құрылғыны ұсынды. Кейіннен бұл құрылғы оны жасаушының құрметіне Курнаков пирометрі деп аталды. Біркелкі жылдамдықпен айналатын барабанның цилиндрлік бетіне оралған фотоқағазға термиялық қисық сызығын жазу идеясы ерекше сәтті болды. Бастапқыда Курнаков пирометрі тек үлгідегі температура-уақыт қисықтарын жазуға арналған, бірақ 1910 жылы А.А. Байков [21] Курнаков пирометрін ДТА қисықтарын жазуға бейімдеді.

Жарты ғасырдан астам уақыт болғанына қарамастан, Курнаков пирометрі күні бүгінге дейін өз маңызын жойған жоқ. Шын мәнінде, термиялық талдауға арналған заманауи құралдардың көпшілігі Курнаков пирометрінің модернизацияланған модификациялары ғана [22 р]. Термогравиметрия (ТГ) – температураға байланысты үлгі массасының өзгеруі жазылатын термиялық талдау әдісі [23 р]. Термогравиметрияның үш түрін ажыратуға болады: а) үлгінің массасы тұрақты температурада белгілі бір уақыт аралығында өлшенетін, изотермиялық немесе статикалық; б) квазистатикалық, үлгіні тұрақты массалық мәнге жеткенше жоғарылайтын температуралардың әрқайсысында қыздырғанда; в) динамикалық, қыздырылған үлгіні қоршаған ортаның температурасы берілген заңға сәйкес өзгеретін кезде (әдетте тұрақты жылдамдықта) [24-26].

Тәжірибе жүзінде алынған массаның температураға қарсы өзгеру қисығы үлгінің бастапқы күйдегі термиялық тұрақтылығын және құрамын, процестің аралық кезеңдерінде түзілетін заттардың термиялық тұрақтылықты және құрамын, және бар болса, қалдық құрамын бағалауға мүмкіндік береді [27-30].

«Термиялық тұрақтылық» термині әдетте затты қыздырған кезде іс жүзінде өзгермейтін қасиеттерін сақтау қабілетін білдіреді. Заттың әр түрлі жағдайларда өзінің массасын сақтау қабілеті жылу термотаразы арқылы бағаланады [31].

Термотаразылардың әртүрлі түрлері, коммерциялық және зертханалық үлгілер бірқатар шолулар мен кітаптарда сипатталған [32-34]. Шамасы, бірінші термотаразыны 1915 жылы Honda [35] сипаттаған құрылғы деп санауға болады. Бұл құрылғыда кварц балансы бар таразылар болды.

Термотаразы - температураға байланысты үлгінің массасын үздіксіз анықтауға мүмкіндік беретін құрылғы. Үлгіні белгілі бір жылдамдықпен қыздыруға немесе салқындатуға, немесе тұрақты температурада изотермиялық күйде ұстауға болады [36-38]. Ең көп таралған әдіс пешті 5-10 град/мин жылдамдықпен қыздыру кезінде үлгінің массасын өлшеу болып табылады [39, 40]. Барлық дерлік заманауи термиялық таразылар өлшеу нәтижелерін автоматты түрде тіркейтін құрылғылар болып табылады.

Динамикалық термогравиметриялық талдауды жүргізу үшін Паулик, Паулик және Эрдей жүйесінің дериватографы (Венгрия), ДАМ (Франция) фирмасының В-60 термиялық таразылары [41], Эрауд электронды жылу балансы жүйесінің шкаласы (АҚШ) және басқа құрылғылар қолданылады.

Қыздыру жылдамдығына байланысты зерттелетін үлгінің салмақ жоғалту қисығы басқа пішінде болуы мүмкін, қыздыру жылдамдығы неғұрлым жоғары болса, полимердің термиялық тұрақтылығы соғұрлым жоғары болады [42]. Дәстүрлі зерттеулерде динамикалық термогравиметриялық талдау үшін оңтайлы қыздыру жылдамдығы шамамен 3-4 град/мин.

Динамикалық термогравиметриялық талдау вакуумда, азот, гелий, аргон және басқа инертті газдар атмосферасында немесе ауада оттегінің қатысуымен жүргізіледі. Вакуумда немесе инертті атмосферада қыздырғанда полимерлердің тек термиялық ыдырауы жүреді [43]. Ауа немесе оттегі атмосферасында тотығу өзгерістері маңызды рөл атқарады [44]. Сондықтан әртүрлі жағдайларда орындалатын динамикалық термогравиметриялық талдаудың нәтижелері әдетте айтарлықтай өзгереді. Салмақты жоғалтудың басталуы ғана емес, сонымен қатар оттегінің болуына байланысты ауада термиялық ыдыраудың бүкіл процесі әлдеқайда жылдам жүреді [45].

Кейбір полимерлер үшін тотығу әсерінен ауа атмосферасында қыздырылған кезде ұшпа тотығу өнімдері түзіледі, содан кейін салмағын жоғалтудың орнына алынған үлгінің салмағының жоғарылауы байқалады. Ұқсас бейне полиэтиленде, сондай-ақ кейбір полисиландар мен органоборон полимерлерінде байқалады [46-50]. Сондай-ақ, кейбір полимерлер үшін термогравиметриялық талдау жүргізу кезінде салмақ жоғалту өте төмен температурада басталады. Бұл әдетте гигроскопиялық суды жоюға немесе судың немесе басқа ұшпа өнімдердің пайда болуына әкелетін реакцияға байланысты [51].

Вакуумда термогравиметриялық талдау жүргізгенде вакуумның шамасы маңызды рөл атқарады [52]. Мономер буының болуы ыдырауды бәсеңдететінін атап өткен жөн. Инертті газ атмосферасында термиялық талдау жүргізгенде, пиролиз өнімдері үздіксіз жойылғанда, процесс вакуумда сияқты жүреді [53]. Вакуумда және азот атмосферасында изотермиялық жағдайда ыдырау температурасының айырмашылығы шамалы және ~ 30°С құрайды, ал температураның үздіксіз жоғарылауымен (5 градус/мин) айырмашылық 60°С немесе одан да көп болады [54 р].

Сополимерлердің динамикалық термогравиметриялық талдауы ерекше көрініс береді. ДТГ қисығынан сополимерлердің құрамын ғана емес, сополимер алынған мономерлердің сандық қатынасын да бағалауға болады [55]. Полимерлердің термиялық ыдырау механизмі туралы ерекше құнды мәліметтер полимерлердің термиялық деструкциясы кезінде бөлінетін сұйық және газ тәрізді өнімдерді зерттеу арқылы беріледі. Ұшқыш параметрлерді талдауды масс-спектрометриямен де, хроматографиямен де жүргізуге болады [56].

Марфи мен Дойл [57] полимерлердің термиялық талдаудың жаңа әдісін - полимердің термиялық ыдырауы кезінде пайда болған конденсацияланған бөлшектерді анықтауға негізделген конденсацияланған бөлшектер әдісін жасады. Бұл әдіс әсіресе бұзылу басталатын температураны анықтауға ыңғайлы.

Жылуға төзімділіктің сандық бағасын изотермиялық термогравиметриялық талдау арқылы полимерді берілген температурада белгілі бір уақыт бойы қыздырған кездегі салмақ жоғалтуын өлшеу арқылы да алуға болады [57]. Жылыту не инертті газ атмосферасында, не ауада жүзеге асырылады. Бірінші жағдайда полимердің таза термиялық ыдырауы, екіншісінде термиялық-тотықтырғыштық ыдырауы орын алады. Қыздыруды вакуумда да жүргізуге болады, бұл инертті газда алынған нәтижелерге ұқсас нәтиже береді.

Ақырында, ыстыққа төзімділік көбінесе сынақ үлгісін белгілі бір уақыт ішінде ауадағы белгілі бір температураға ұшырату және полимердің салмақ жоғалтуын анықтау арқылы бағаланады.

Кейде полимерлердің термиялық тұрақтылығы қыздырылған кезде полимерлердің механикалық қасиеттерінің өзгеруімен бағаланады [43]. Сонымен, талшық үшін оны ауада белгілі бір температурада ұстағаннан кейін оның беріктігі түпнұсқадан пайызбен өрнектеледі.

Техел [44] жоғары молекулалық қосылыстардың термиялық тұрақтылығын бағалау кезінде материалдың белгілі бір қасиеттері айтарлықтай нашарламайтын максималды температураны ғана емес, сонымен бірге осы температурадағы полимерді қыздыру жағдайларындағы әсер ету уақытын да ескеру қажет екенін көрсетеді. Рұқсат етілген ұстау уақыты айтарлықтай температураға байланысты.

1.2 Кинетикалық талдаудың мәні

Кинетиканың шығу тегі кинезистен (қозғалыс) шыққан, ол әдетте құбылыстарды уақытқа қатысты сипаттауға қолданылатын термин [45]. Әрбір өлшеу уақыт функциясы ретінде орындалады, сондықтан әрбір эксперимент үшін потенциалды кинетикалық элемент болуы мүмкін. Ол реакция жылдамдығын зерттеу мен түсіндіруді қамтитын химиялық кинетикаға бағытталған. Мұнда реакция механизмін анықтау үшін химиялық заттардың концентрациясы немесе жағдайлары уақыт бойынша өлшенеді.

Кинетика концентрацияның әртүрлі түрлерін анықтау үшін эмпирикалық түрде де қолданылуы мүмкін. Бұл көптеген клиникалық сынақтар үшін негізгі өріс [46]. Кинетика ақуыздар мен нуклеин қышқылының химиясының көптеген аспектілерінің негізінде жатыр, мысалы, белоктардың лигандтармен байланысуы, катализі немесе қатпарлануы [47].

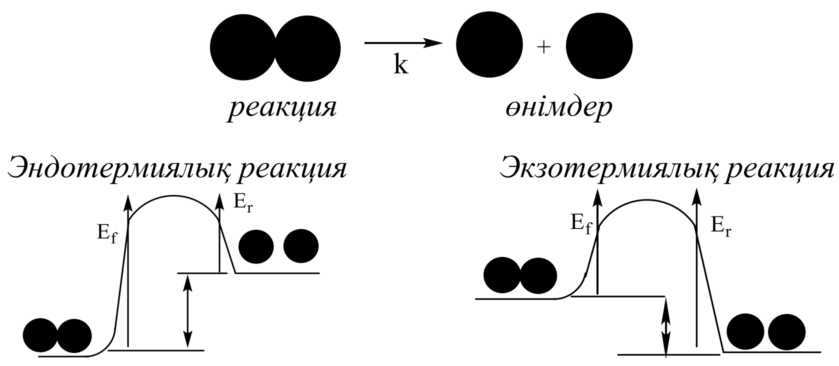
Әлбетте, кинетикалық зерттеулер ферменттердің катализаторлар ретінде сипаттамасында манызды болып табылады және биохимиялық кинетиканың көптеген принциптері осындай белоктарды қолдану арқылы анықталған. Лиганды байланыстырудың жалпы мағынасы бар; дегенмен ол көбінесе тепе-теңдік жағдайында зерттеледі [48]. Осыған қарамастан, кинетикалық тәсілдер арқылы көп нәрсеге қол жеткізуге болады. Біріншіден, жоспарланған тепе-теңдікке қол жеткізілгенін анықтау үшін кинетикалық өлшемнің қандай да бір түрі қажет. Бұл, әсіресе, реакцияға тепе-теңдікке жету үшін минуттар немесе тіпті сағаттар қажет болатын жоғары жақындықты реакциялар үшін өте маңызды. Екіншіден, ассоциация мен диссоциация жылдамдығының константасын анықтау арқылы [49] тәуелсіз өлшемін есептеуге болады, ол тепе-теңдік сәтінде дәл анықталған концентрациядан алынған мәнді растауы керек. Үшіншіден, реакцияның биологиялық маңызы соңғы концентрациядан гөрі оның кинетикасына көбірек байланысты болуы мүмкін. Қазіргі уақытта Ca^{2+} сигналы әртүрлі рецепторлық ақуыздарға бейімделген күрделі динамикадан тұратыны белгілі, сондықтан тек K_d мәндерің анықтауы көптеген маңызды функцияларды жіберіп алуы мүмкін [50].

Ақырында, механиканың сұрақтарына (яғни таңдалған жол) тек кинетика ғана жауап бере алады, өйткені бастапқы және соңғы күйлердің анықтамасы, энергиясы таңдалған жолға тәуелді емес. Мысалы, лигандтың белокпен байланысуы көбінесе ақуыздың құрылымдық өзгеруімен бірге жүреді [51]. Ол белсенді тораптың ашық күйімен байланыса алады, кейінірек қолайлы өзара әрекеттесулер жасау үшін жабылады (индукцияланған сәйкестік механизмі). Айта кету керек, құрылымдық әдістер кинетикалық зерттеулерді толықтыра алады, бірақ олардың өздері де түсініксіз болуы мүмкін екенін әрқашан ескерген жөн.

Химиялық кинетикадан алынған концепциялар биофизикада жалпы қолдану мүмкіндігіне ие және тек тепе-теңдік әдістерімен алынбайтын жүйе туралы бірегей ақпарат беру мүмкіндігіне ие. Негізінде жатқан концепциялар мен аналитикалық тәсілдер ұзақ тарихқа ие болғанымен, жаңа эксперименттік тәсілдер екі ғасыр бойы зерттеу саласын байытуды жалғастырды [52]. Мұнда берілген шолу басқа кинетикалық аспектілерге кіріспе ретінде қызмет етеді.

1.3 Активтену энергиясы және жиілік факторы

Белгілі болғандай, бір химиялық құрылымнан екіншісіне ауысу үшін (E_f және E_r – тура және кері активтену энергиясы) реакциялардың көпшілігі, 1-суретте схемалық түрде көрсетілгендей, энергетикалық кедергіден өту керек [54].



k – реакция жылдамдығының константасы

Сурет 1 – Химиялық реакцияның энергетикалық кедергісінің схемалық сипаттамасы

Реакциялар бір молекулалы (бір химиялық заттың бұзылуы) немесе көп молекулалы болуы мүмкін екені белгілі. Сондай-ақ реакция эндотермиялық болуы мүмкін, яғни жылуды жұтып, әлсіз байланыстары бар өнімдер түзеді немесе ол экзотермиялық болуы мүмкін, яғни жылуды босатып, байланыстары күшті өнімдер түзеді [55, 56]. Энтальпия дәл реакция нәтижесінде бөлінетін немесе жұтылған жылу мөлшері болады. Оның мәні 1-суретте көрсетілгендей кері және тура активтену энергияларының ΔE айырмашылығына тең. Әдетте, температура жоғарылаған сайын реакция жылдамдығы экспоненциалды түрде артады. Бұл анықтама 1889 жылы (1) Аррениус [57] теңдеуімен сипатталған, мұнда реакция жылдамдығының константасы (*k*) келесі формулаға сәйкес артады:

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{1}$$

мұнда A – жиілік коэффициенті, өйткені реакция түріне байланысты оның басқа бірліктерден басқа өзара уақыт бірліктері бар;

E – реакцияның активтену энергиясы;

R – әмбебап газ тұрақтысы;

T – абсолютті температура.

Таңдалған энергия бірліктеріне байланысты R 1,987 кал/(моль К) немесе 8,314 Дж/(моль К) мәніне ие. Қолданылатын өлшем бірліктерін және оларды пайдалану кезінде көбейтуді көп түрлендіруді болдырмау үшін ыңғайлы болу үшін Кельвиндегі активтену энергиясын пайдалану ұсынылады.

Температураға тәуелділік жоғарыдағы суретте схемалық түрде көрсетілген. Көріп отырғаныңыздай, молекулалар берілген температураның мәніне қарамастан энергиялардың статистикалық таралуына ие болады. Бұл бөлу Больцман үлестірімі деп аталады (2) [58]. Барлық молекулалардың энергетикалық кедергіні жеңу үшін жеткілікті энергиясы жоқ, бірақ олардың үлесін реакция температурасын арттыру арқылы арттыруға болады. Реакциялардың молекулярлығын ескерген жөн, өйткені бимолекулярлық реакция үшін фракция жылдамдығы Максвелл-Больцман таралуында (3) белгілі бір шекті мәннен асатын молекулалардың үлесіне тәуелді болады [59]. Бірмолекулалық диссоциация үшін Больцман үлестірімі берілген байланыстың диссоциациялану үшін жеткілікті энергетикалық күйде болу ықтималдығын көрсетеді [60]. Реакциялық бөгет жоқ реакциялар да бар – әсіресе көмірсутектердің крекингінде айтарлықтай маңызы бар бос радикалдардың рекомбинация реакциялары.

Көп молекулалы газ фазалық реакциялар көп жағдайда экспоненциалды тәуелділіктен басқа, соқтығысу жиілігін, сондай-ақ температураның дәрежелік тәуелділігін ескеруге арналған:

$$k = AT^{b}e^{-E/RT} \tag{2}$$

мұнда b 0,5-тен 1,5-ке дейін ауытқиды.

Экспоненциалды температураға дейінгі тәуелділік қандай да бір практикалық мәнге ие болу үшін бірнеше жүз градусты еңсеру керек. Бернхэм мен Браун [61] ғалымдары (4) тиімді активтену энергиясымен жұтылатын идеалды сызықтық температура коэффициентінің мысалын келтірді. Тиімді активтену энергиясы 500°C диапазонында 10^4 дәлдікпен шынайы тәуелділікті көрсететіні ғылыми дәлелденген. Бұл мысалдан тиімді жылдамдық константасымен өрнектелген реакция жылдамдығы 7000°C диапазонында идеалды мәннің 10% шегінде болатыны туралы қорытынды жасауға болады. Температураны калибрлеу кезінде дәл сәйкестікке қойылатын талаптар болмаса, жалпы қатені (тек бір бағыттағы қате) 5%-дан аспайтын азайтуға болатынын ескеру қажет. Температураға экспоненциалды тәуелділікті қолдану тек бірінші принциптерден белгілі болған кезде ғана мағыналы болатынын ұмытпау керек, бұл әдетте көмірсутектердің пиролизі мен жану реакцияларының егжей-тегжейлі механикалық модельдеуіне қатысты.

Өтпелі күй теориясы реакция жылдамдығының константасын (5) жақсы сипаттайды, ол реакция тосқауылының шыңында белсендірілген кешеннің болуын болжайды. Сонда активтену энергиясы осы активтендірілген кешеннің түзілу энтальпиясы ΔH болады [62]. Жиілік коэффициенті бір молекулалы ыдырау реакциялары үшін активті комплексте үзілетін байланыстың тербеліс жиілігімен байланысты және Больцман тұрақтысына, k_b, Планк тұрақтысына, h, абсолютті температура мен белсендірілген комплекс түзілу энтропиясына ΔS тәуелді, ол тұрақты жылдамдықты береді [63]:

$$k = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{-\Delta G/RT} = \left(\frac{k_B T}{h}\right) e^{\Delta S/R_e} e^{-\Delta H/RT} \quad (3)$$

Егер мән $\frac{k_B T}{h}$ болса, онда пиролиз температуралары 10^{13} $с^{-1}$ ретті болады.

Практикалық мақсаттар үшін түрлендіру дәрежесіне, температураға және қысымға тәуелділікті бөлуге болады деп болжанады (6). Жалғастырмас бұрын, барлық химиялық реакциялар әрекеттесуші заттар мен өнімдердің жоғалуы мен пайда болуын сипаттайтын дифференциалдық теңдеулер түрінде өрнектелетінін түсіну керек [64]. Сондай-ақ, өнімге кіретін реактивтер үшін реакция жылдамдығының заңын беретін дифференциалдық теңдеу түрінде көрінетін көптеген басқа реакциялар бар, бұл жағдайда кейбір реакциялар реактивтердің ондаған жойылу бірліктеріндегі жылдамдық заңымен сипатталады, x немесе басқа таңба, ал кейбіреулері өнімдердің сыртқы түрін пайдаланады, a. Әлбетте, $x = 1 - a$.

(4) теңдеу термиялық ыдырау кинетикасының процесінің қысым көрсеткішіне (6) тәуелділігін анық көрсетеді.

$$dx/dt = -k(T) f(1-x) h(P) \quad (4)$$

және

$$d\alpha/dt = -k(T) f(\alpha) h(P) \quad (5)$$

мұнда *P* – қысым. Қатты денелік реакциялар үшін термиялық талдау бойынша әдебиеттер f(a) функцияларын және интегралдық түрін g(a) береді [65-70], мұндағы:

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)} \tag{6}$$

Қатты денелер үшін, сондай-ақ полимерлер үшін ыдырау дәрежесінің реакция жылдамдығына тәуелділігін «модельдердің» кең диапазоны арқылы көрсетуге болады [71]. Төменде 1-кестеде кейбір кинетикалық модельдер анық көрсетілген. Бұларды нуклеацияның өсу сипаттамаларына, ядроның жиырылуына, бөлшек ішілік диффузияға төзімділігіне және бөлінген реактивтілікке (мысалы, уақыт бойынша қуат заңы) қатысты жағдайларға жатқызуға болады. Нуклеация - бұл әрекеттесуші заттардың аздаған көлемін тұрақты өнім бөлшектеріне айналдыру процесі. Кейіннен реакция негізінен осы екі фаза арасындағы байланыс аймағында жүреді (ядроның өсу процесі) [72]. Реакция тек реактивтің бетінде орналасқан жерлерде басталады және жиі болжамдалғандай, жергілікті реактивтіліктің жоғарылауы болады. Ядролану процесі осы арнайы учаскелердің толық тұтынылуына әкеледі және уақыт өте келе жеке ядролар жаңа фазаның өсуін электронды немесе оптикалық микроскопияның көмегімен анықтауға болатын мөлшерге жетеді. Осылайша, нуклеация процесінің механизмі мен ерекшеліктеріне қатысты пайымдаулар негізінен алыпсатарлық болып табылады.

Кесте 1 – Қатты денелер үшін қолданылатын кинетикалық модельдер

Қатты денелер үшін қолданылатын кинетикалық модельдер	Шифр	*f(α)*	*g(α)*
Мампел (бірінші реттік)	F1	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
Жалған N-реттік	Fn	$(1-\alpha)^n$	$1/(n-1)[(1-\alpha)^{(1-n)}-1]$
Қысылатын цилиндр	R2	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
Қысылатын сфера	R3	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
Авраами-Ерофеев	Ap	$p(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{(p-1)/p}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/p}$
Праут-Томпкинс	ePT	$(1-\alpha)^n\alpha^m$	–
Бір өлшемді диффузия	D1	$1/2\alpha^{-1}$	α^2
Екі өлшемді диффузия	D2	$[-\ln(1-\alpha)]^{-1}$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha)+\alpha$
Үш өлшемді диффузия (Яндер)	D3	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[1-(1-\alpha)^{1/3}]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
Үш өлшемді диффузия (Гинтслинг-Броунштейн)	D4	$3/2[1-\alpha]^{-1/3}-1]$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{2/3}$

Prout-Tompkins және Avrami-Erofeev [73] модельдерін сигмоидтық реакциялар (ядролану-өсу) үшін балама математикалық тәсілдер деп санауға болады, сонымен қатар олар жалпы инициация-таралу реакцияларында қолданбалы қолдануға жарамды. Жандер және Гинстлинг-Брунштейн [74] (G-B) теңдеулері толықтық үшін енгізілген және жеткілікті дәлдікке ие (шамамен 50%

түрлендіру), бірақ цилиндрлік, жазық және сфералық бөлшектер үшін дәлірек теңдеулер алынды (7).

h(P) функциясы эмпирикалық немесе іргелі болуы мүмкін екенін және қысымға тәуелділікті бөлу әрқашан дұрыс бола бермейтін жуықтау екенін ескеру қажет [75]. Қысым көрсеткішіне (*P*) келетін болсақ, ол газдар қатысатын термиялық ыдырау процесінің кинетикасына айтарлықтай әсер етуі мүмкін. Реакция жылдамдығы газ тәріздес әрекеттесуші заттың парциалды қысымына тәуелді болатын қысымға тәуелді реакцияның ең айқын мысалы ретінде газ-қатты реакцияны қарастыруға болады. Бұл тәуелділік қуат заңы немесе адсорбция изотермасының кейбір түрі болуы мүмкін (8). Дегенмен, қысымға тәуелділікті іс жүзінде ажыратуға болмайтын басқа жағдайлар бар. Мысал ретінде көмірсутектердің крекингін келтіруге болады, қысым өзгерген кезде ол активтену энергиясының өзгеруіне әкелетін инициация, таралу және аяқталу реакцияларының санына қатысты жүреді (9). Екінші мысал, қысымның жоғарылауы автокатализдің (10) жоғарылауына байланысты реакция жылдамдығын аздап жеделдететін жағдай, мұнда қысым жоғарылаған сайын реакция жылдамдығы өз кезегінде айтарлықтай баяулайды, оның себебі диффузиялық қарсылықтың жоғарылауы болып табылады.

Қызықтыратын ақпарат әдетте әртүрлі реактивтілігі бар құрамдастардан тұрады [76]. Сондықтан реакцияны қысымға бірдей немесе тәуелді емес тәуелсіз параллель реакциялар жиынтығына бөлу орынды шешім деп санауға болады:

$$dx_i/dt = -k_i(T)f(1-x_i) \tag{7}$$

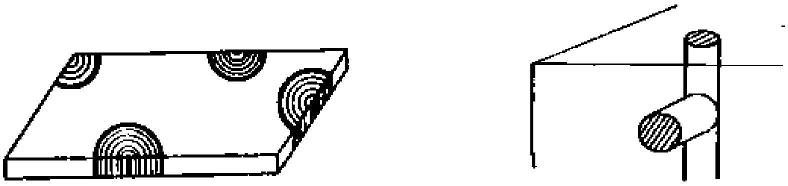
Қолданылатын кинетикалық модельдердің барлық алуан түрлілігімен үш негізгі түрін ажыратуға болады: үдеткіш, баяулататын және сигмоидты (автокаталитикалық). Бұл түрлердің әрқайсысының өзіне тән профилі немесе «кинетикалық қисық» бар [77-80]. Мысалы, сигма тәрізді реакциялар, оларда үдеткіш фазасы, одан кейін тежелу фазасы бар. Үдемелі сипаттағы химиялық реакцияларға келетін болсақ, олар өте сирек кездеседі. Идеал мысал - бұл шардың ортасынан басталып, содан кейін сыртқа таралатын қатты дене реакциясы. Тағы бір мысал, тармақталу коэффициенті біреуден асатын тізбекті тармақталу реакциясы. Нитроэнергетикалық материалдардың ыдырауы бастапқыда автокатализ есебінен жеделдетіледі, кейін түзілген жылу мен қысымның нәтижесінде олар ыдырап, кейін сигма тәрізді күйге өтеді [81].

Осылайша, сигма тәрізді реакциялар бастапқы және соңғы фазалар үдеткіш және баяулататын типтердің үлгілерін көрсететін процестерді сипаттайды деп қорытынды жасауға болады. Реакция жылдамдығы ыдырау дәрежесінің кейбір аралық мәні кезінде процестің ортасында ең жоғары деңгейге жететінін атап өткен жөн.

Мұны Авраами-Ерофеев үлгілері (8) арқылы анық сипаттауға болады [82, p. 567-578]:

$$f(\alpha) = n\cdot(1-\alpha)\cdot[-ln(1-\alpha)]^{(n-1)/n} \tag{8}$$

Осы кинетикалық теңдеуді (Аврами-Ерофеев теңдеуі) қанағаттандыратын әртүрлі модельдер суретте көрсетілген (2-сурет). Бұл жерде ядро түзілуі тез және толық жүреді деп болжанады [83]. Осыған сәйкес β=0 және ядролар екі бағытта өседі (λ = 2, сондықтан $n = \beta + \lambda = 2$). Егер реагенттің жұқа табақшаларында ядролар түзілсе, онда олардың өсуі 2 а суретте көрсетілгендей пластинкалардың шеттерімен шектеледі, ал алынған ядролар жұқа және жартылай шеңберлі. Егер ядролар бір-біріне жақын нүктелерде түзілсе, кристалдық көлемдегі сызықтық белгілерде (дислокациялар бойынша болуы мүмкін) немесе беттік сызықтардың бойында орналасса (2, ә-сурет), онда бұл ядролар тез қабаттасады және олардың одан әрі өсуі өнімнің цилиндрлік көлемінің диаметрін ұлғайту арқылы жүреді (8).



а ә

а - реагент пластмассаларында өсетін ядролар жартылай шеңберлі пішінге ие: ә - реагент ішінде өсетін ядролар цилиндрлік пішінге ие

Сурет 2 – Кіші *а* үшін n=2 қуат заңына немесе *α* мәндерінің кеңірек диапазонындағы Аврами-Ерофеев n = 2 теңдеуіне сәйкес келетін екі геометриялық реакция моделі

Ескерту – Екі жағдайда да жылдам нуклеация кезеңінен кейін (β=0) екі өлшемді өсу (λ=2) байқалады.

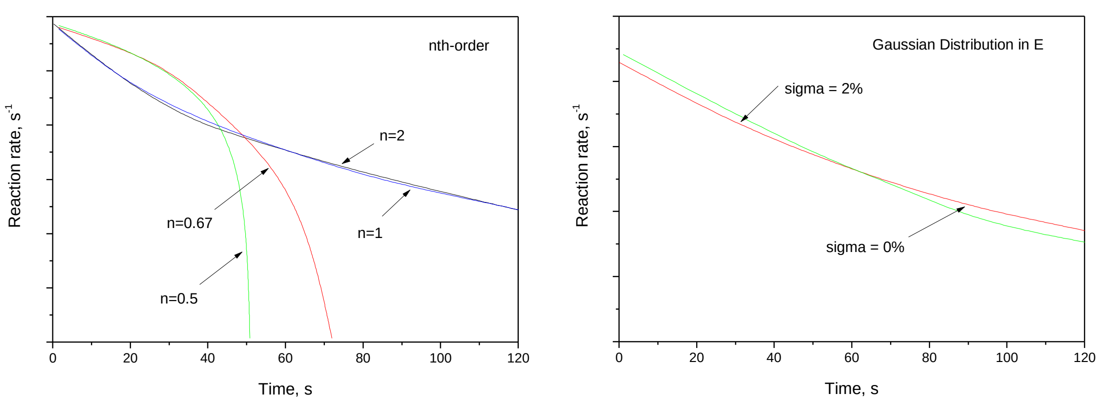
Ғалымдар Сестак пен Бергрен әртүрлі реакция модельдерін сипаттайтын *m, n, p* коэффициенттерінің мәндерінің қосындысына тәуелді эмпирикалық модельді енгізді. Әдетте (9) теңдеу қысқартылған түрде қолданады (*p*=0), оны кейде «кеңейтілген Проут-Томпкинс үлгісі» деп те атайды [84]. Кесілген Сестак-Бергрен моделі автокаталитикалық модельдің көрнекі мысалы болып саналады [85, p. 567-578].

$$f(\alpha) = \alpha^m \cdot (1-\alpha)^n\ [-ln(1-\alpha)]^p \qquad (9)$$

Қазба отындарына қызығушылық тудыратын реакциялардың үлкен саны артта қалған немесе сигма тәрізді. Өз кезегінде кешіктірілген реакцияларды үш негізгі түрге бөлуге болады: реакция жылдамдығы экспоненциалды түрде ыдырайтын бірінші ретті реакциялар және экспоненциалдыға қарағанда жылдам ыдырайтын екінші ретті реакциялар және экспоненциалдыға қарағанда баяу ыдырайтын соңғы үшінші тип.

Баяулататын модельдер процестің басында максимумға жететін және ыдырау дәрежесінің жоғарылауымен үздіксіз төмендейтін процестерді білдіреді.

Бернхэм мен Браун [86] жұмыс барысында 1-кестені сипаттамалық қисықтармен толықтыру керек деп санауға бейім болды (3-сурет).



а ә

Сурет 3 – Шешімнің графикалық нұсқасы

3 - суреттен көрініп тұрғандай, *n*-ші ретті реакциялар (мұндағы n<1) төмен қарай ойыс, яғни төмен түрлендіру кезінде әрекеттесуші бірінші ретті реакцияның бастапқы жылдамдығынан болжанғаннан тезірек жоғалады. Псевдо *n*-ші ретті реакциялар, мұндағы n>1, жоғары қарай ойыс, бұл қарама-қарсы мән береді. Мұнда псевдо сын есімі енгізілген, өйткені газ фазасында немесе ерітінді реакцияларында n-ші ретті емес реакциялар қолданылады. Мұндай жағдайларда ыңғайлы болу үшін реакция реті парциалды қысым немесе концентрация түрінде көрсетіледі.

Үдемелі модельдер ыдырау дәрежесінің жоғарылауымен реакция жылдамдығы артып, процестің соңында максимумға жететін процестерді сипаттайды. Бұл типтегі модельдерді қуат заңымен сипаттауға болады:

$$f_\alpha = n\cdot\alpha^{(n-1)/n} \qquad (10)$$

мұнда n – тұрақты мән.

1.4 Кинетикалық талдау әдістері

Кинетикалық талдаудың практикалық және теориялық мақсаты болуы мүмкін екендігі дәлелденді, бірақ бұл талдаудың негізгі практикалық қолданылуы материалдың реакция жылдамдығын және өмірлік циклін болжау болып табылады [87,88]. Кинетикалық талдаудың теориялық мақсаты эксперименталды түрде алынған кинетикалық триплетті түрлендіру болып саналады [89]. Әрбір кинетикалық триплет мәні іргелі теориямен байланысты екенін ұмытпау керек. Активтену энергиясы энергетикалық тосқауылға және экспоненциалды факторға белсендірілген кешеннің тербеліс жиілігіне, ал f(α) немесе g(α) реакция механизміне қатысты.

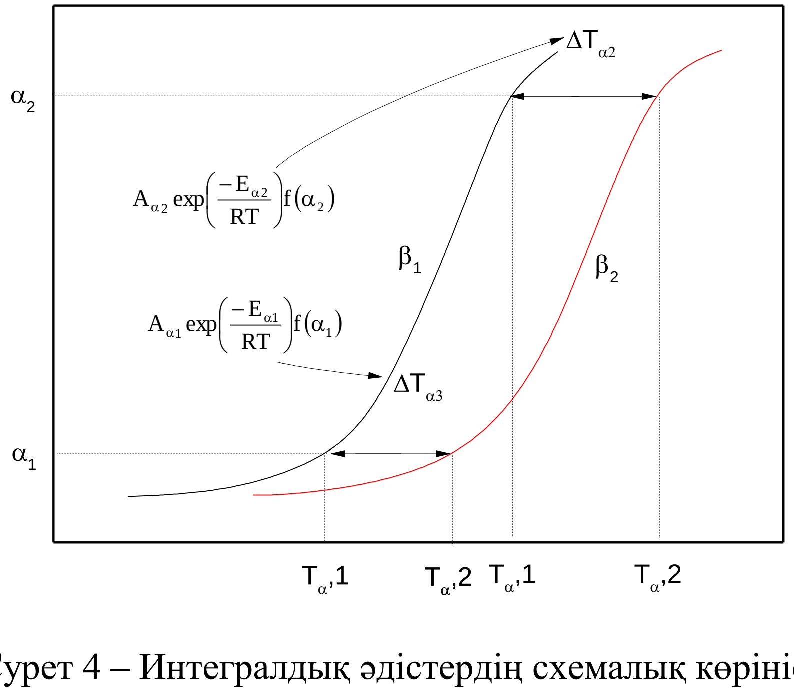
Конденсацияланған фазадағы химиялық реакцияның кинетикалық параметрлерін анықтау үшін изоконверсиялық талдау және модельді сәйкестендіру әдісі сияқты көптеген әртүрлі тәсілдер бар [90]. Екі нұсқаның да артықшылықтары мен кемшіліктері бар, олар үйлесімді түрде жақсы қолданылады.

Әдетте, изоконверсиялық әдістер дифференциалдық теңдеулер арқылы сипатталады, мұнда қысым көрсеткіші $h(P)$ ескерілмейді. Бұл әдістер кейде «модельсіз кинетика» деп аталады, себебі бұл әдіс математикалық жуықтауды қолдануды қамтымайды, бірақ түрлендіру жылдамдығын $Tf(\beta)$ пайдалануды талап етеді. Негізгі болжам, реакцияның кез келген дәрежесі үшін температураға қарамастан бірдей реакция бірдей қатынаста жүреді. Изоконверсия принципіне негізделмеген химиялық реакцияны жүргізуде қиын ештеңе жоқ, өйткені бұл әдістер ешқандай жуықтауларға негізделмеген, сондықтан интегралдық әдістерге қарағанда потенциалды дәлірек.

Мысал ретінде тұрақты түрлендіру дәрежесіндегі реакция жылдамдығы (α) тек температураның функциясы болатын параллельді тәуелсіз реакциялар жиынтығын келтіруге болады. Тағы бір мысал - әртүрлі активтену энергиясы бар бәсекелес реакциялар, соның нәтижесінде әртүрлі температурада жалпы реакция жолы әртүрлі болады.

Зерттеу барысында физ-химиктер Вязовкин мен Лесниковичтің назарын изотермиялық мәліметтер бойынша есептелген кинетикалық параметрлердің таңдалған кинетикалық модельге ерекше тәуелді еместігі, ал изотермиялық емес әдістер үшін керісінше болатындығы қызықтырды [91].

Шамамен 50 жыл бұрын изоконверсия әдістерінің дамуы Фридман дифференциалдық әдісті алғаш жасаған кезде басталды [92]. Біраз уақыттан кейін Озава, Флинн және Уолл интегралды изоконверсия әдістерін дербес дамытты [93]. Флинн интегралдық әдістерді дамыту бойынша бірнеше қысқа, бірақ ақпаратты талқылаулар берді [94-97], олардың схемалық көрінісі 4-суретте көрсетілген.



Сурет 4 – Интегралдық әдістердің схемалық көрінісі

Фридман әдісі [92, p. 189] ең көп таралған изоконверсия әдісі болып табылады. Бұл әдіс келесі теңдеуге негізделген:

$$ln\left(-\frac{dx}{dt}\right) = lnA + lnf(x) - E/RT \tag{11}$$

f(x) *α*-ның кез келген тіркелген мәні үшін соңғы мүшедегі тұрақты шама болғандықтан, *dx/dt* түрлендіру жылдамдығы логарифмінің *1/T*-ге тәуелділігі түзу, оның еңісі *E/R*, және оның ордината осінде кесіп алған кесіндісі, *ln[Af(x)]*-ға тең.

Көптеген жуықтаулар жалпы түрдегі сызықтық теңдеуді ұсынады:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T^{\beta}{}_{\alpha,i}}\right) = const - C\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \tag{12}$$

мұнда B және C температуралық интегралдық жуықтау түрін анықтайтын параметрлер.

Мысалы, Дойлдың өте өрескел жуықтауы B=0 деп болжайды; C=1,052. Осылайша, (12) теңдеу Озава - Флинн – Уолл (ОФУ) (14) деп те белгілі нысанды алады [93, p. 1884]:

$$ln(\beta_i) = const - 1.052\left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \tag{13}$$

$$ln\left(\beta_i/T^2_{\alpha,i}\right) = ln\left[\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right] - E_\alpha/RT_{\alpha,i} \tag{14}$$

Нәтижелердің дөрекі интегралды жуықтауы E_α активтену энергиясының дәл емес мәндерінің себебі деп санауға болады. Мюррей мен Уайттың дәлірек жуықтауы B=2, C=1 деп болжайды, бұл басқа жиі қолданылатын Киссенжер-Акахира-Суноз (КАС) теңдеуін тудырады [98, p. 28]:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T^2{}_{\alpha,i}}\right) = const - \left(\frac{E_\alpha}{RT_\alpha}\right) \tag{15}$$

Озава-Флинн-Уолл әдісімен салыстырсақ, Киссенжер-Акахира-Суноз әдісі E_α активтену энергияларын дәлірек анықтауға мүмкіндік береді. Бірақ Старинк есептегендей, E_α активтену энергиясының ең дәл мәндері B = 1,92 кезінде алынады; C=1,0008.

Температураның квадратын 1,92 қуатпен алмастыру және оң жақ мүшенің алдына 1,0008 коэффициентін қосу арқылы аздап, бірақ дәлірек активтену энергияларын алуға болады, бірақ бұл әлі де E тұрақты деген теңдеу болжайтын мәселені шешпейді. Вязовкин бұл есепті өте аз уақыт аралығындағы теңдеуді интегралдау арқылы шешті [99, р. 23]:

$$J\left[E_{\alpha}, T(t_{\alpha})\right] = \int_{t_{\alpha..\Delta\alpha}}^{t_{\alpha}} exp\left[\frac{-E_{\alpha}}{RT(t)}\right]dt \tag{16}$$

Вязовкиннің жетілдірілген интегралдық әдісі өзінің мәні бойынша Фридман және басқалар сипаттаған әдіспен сәйкес келетінін атап өтуге болады.

Қатты денелер үшін ыдырау дәрежесінің реакция жылдамдығына тәуелділігін Коутс-Редферн теңдеуі [100, р. 69] арқылы өрнектеуге болады:

$$\ln\left[\frac{ln(x)}{T^2}\right] = -\frac{E}{RT} + ln\left[-AR\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\beta E\right] \tag{17}$$

Кезінде Халықаралық термиялық анализ және калориметрия конгресінде (ICTAC) оны жүзеге асырудың принциптері, кезеңдері қарастырылып, бұл әдістің әлсіз жақтары анықталды [101, р. 25]:

$$ln\left[\beta_i/\left(T_{\alpha,i}^2\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right)\right] = ln\left[-A_{\alpha}R/\left(E_{\alpha}ln(x)\right)\right] - E_{\alpha}/RT_{\alpha,i} \tag{18}$$

Дегенмен, Койтс-Редферн әдісін (1) қайта реттеу арқылы изоконверсиялық әдіске түрлендіруге болады.

Дегенмен, ең танымал изоконверсия әдістерінің бірі Киссинджер әдісі болып табылады, оны «изоконверсия» деп атауға болмайды және ешбір жағдайда Киссинджер-Акахира-Саноз изоконверсия әдісімен шатастырмау керек [102, р. 1704]:

$$0 = \left[\frac{\beta E}{RT_{max}^2} + Aexp\left(\frac{-E}{RT_{max}}\right)\frac{df(x)}{dx}\right] \tag{19}$$

$$df(\mathrm{x})/dx = -1,$$

Қарапайым қайта реттеуден кейін бұл теңдеу Киссинджер теңдеуіне айналады:

$$\ln\left(\frac{-\beta}{T_{max}^2}\right) = -\frac{E}{RT_{max}} + \ln\left(\frac{AR}{E}\right) \tag{20}$$

Жоғарыда айтылғандардың барлығынан изоконверсиялық әдістердің күшті жақтары мен шектеулеріне қатысты бірнеше қорытынды түсініктеме беру орынды болады. Изоконверсия әдістерінің өзі табиғаты бойынша реакцияның гетерогенділігін мойындайды, бұл жаһандық трансформацияның әртүрлі кезеңдерінде әртүрлі өнімдердің түзілуі мүмкін екенін білдіреді. Егер сіз осы әдістерді пайдалана отырып, бастапқы материалдың жаһандық түрленуін есептей бастасаңыз, онда нәтиже модельді орнатуға қарағанда жақсы немесе тіпті жақсы болуы мүмкін, өйткені бұл жағдайда трансформацияға тәуелділікке А және Е бейімделу оңайырақ болады. Бұрын Бернхэм мен Браун [103] тіпті оларды көмірдің пиролизінде қолдану мүмкіндігін талқылаған болатын, ал Дикман [104] оларды мұнай түзілуін модельдеуде қолдануға қызығушылық танытқан. Олар типтік мұнай бар керогендерге қатысты осы қатынасты диагностикалауға көмектесетіні тәжірибе жүзінде дәлелденген, сонымен қатар мұнай өндіру үшін кеңірек температура диапазонын болжай алады.

Дегенмен, олардың, кез келген басқа әдістер сияқты, өз шектеулері бар. Мысалы, трансформация функциясы ретінде жасалған өнімдердегі айырмашылықтарды модельдеу қажеттілігі туындаса, оны изоконверсия әдістерімен жасау оңай болмайды. Реакцияның екі түрлі жылдамдығын модельдеуді қаласаңыз, бұл жылдамдықтар үшін изоконсервативті кинетика мүлдем басқаша болуы мүмкін, мысалы, эндотермиялық және экзотермиялық кезеңдері қабаттасатын материал үшін салмақ жоғалту және жылу бөлу. Қорытындылай келе, изоконверсия әдістерінің ең маңызды шектеуі реакция аралық өнімдерінің мүмкін сәйкессіздігі болып табылады. Себебі, өндірістік және тұтыну реакцияларының үйлесуі реакция желісінің күрделілігіне байланысты түрлендіруді қарапайым анықтауды қиын немесе мүмкін емес етеді.

1.5 Полиэфирлердің термиялық ыдырау ерекшеліктері

Полиэфирлер – көп негізді қышқылдарды немесе олардың ангидридтерін көп атомды спирттермен поликонденсациялау арқылы алынатын жоғары молекулалы қосылыстар [105]. Полиэфир тізбегі әдетте құрылымдық бірліктердің үш негізгі түрін қамтиды: қаныққан қышқылдар, қанықпаған қышқылдар және гликольдер. Әртүрлі табиғаттағы қанықпаған полиэфирлі шайырларға негізделген полимерлі композициялар әртүрлі салаларда кеңінен қолданылады [106-110]. Бұл жағдайда, ең маңыздысы, байланыстырушы, пленка түзетін, сіңдіру және композиттік материалдардың құйма композициялары ретінде қолданылатын қанықпаған полиэфирлі шайырларды пайдалану болып табылады.

Полимер тізбегіне оттегі атомын енгізу полимердің қасиеттеріне өте маңызды әсер етеді. Бұл жағдайда, әрине, макромолекуланың қасиеттеріне басқа факторлар да толық әсер етеді: тізбектің қалған бөлігінің құрылымы, бүйір алмастырғыштары және полимердің басқа құрылымдық ерекшеліктері.

Полиметилендегі метилен тобын оттегі атомымен ауыстыру метилен топтарының оттегі атомдарына қатынасына байланысты әртүрлі әсерлер береді. Осылайша, бұл алдымен балқу температурасының жоғарылауына әкеледі, мысалы, 185°C полиформальдегид [111], ал полиметилен 142°C балқиды [112]. Бірақ метилен топтарының саны артқан сайын жұмсарту температурасы төмендейді, содан кейін қайтадан жоғарылайды [113]. Бірқатар қарапайым ароматты полиэфирлерде балқу температурасының төмендеуі де байқалады.

Полиэфирлер қарапайымдардан тек эфирлік оттегімен – CO–O– байланысқан карбонил тобының болуымен ерекшеленеді. Гидроксиқышқылдардан алынған полиэфирлердің саны аз, ал гликольдер мен дикарбон қышқылдарынан синтезделген полиэфирлер полимерлердің үлкен тобын құрайды [114]. Сондықтан полиэфирлер қатарындағы құрылым мен қасиеттер арасындағы байланысты қарастырғанда екінші типті мысалдарды қолданамыз.

Полиметиленді (алифаттық) полиэфирлер мен полифениленнің (ароматты полиэфирлер) қасиеттері бойынша ең толық материал бар [115-119]. Полиэфирлердің жұмсарту және балқу температурасының өзгеруі шыны ауысу және кристалдану температураларының өзгеруімен бір мезгілде болатынын атап өткен жөн. Сондықтан балқу температурасына байланысты берілген барлық ойлар шыны ауысу температурасына бірдей қолданылады. Метилен топтарының жұп саны бар полиэфирлер молекуласында метилен топтарының тақ саны бар гликоль және дикарбон қышқылдарының полиэфирлеріне қарағанда жоғары температурада жұмсартады. Бұл «паритет факторы» деп аталатын құбылысты полярлық әсерлермен, сондай-ақ полимерлердің жұп және тақ қатарындағы кристалдардың табиғатымен түсіндіруге болады [120]. Бұл үлгіні басқа авторлар атап өтті [121-125]. Әсіресе «паритет факторының» әсері полиэфирлердің гомологтық қатарының алғашқы мүшелерінің мысалында айқын көрінеді.

Полиэфирдің балқу температурасы полиэфир бірлігіне кіретін метилен топтарының жалпы санына ғана емес, сонымен қатар олардың қышқыл мен гликоль қалдықтары арасындағы таралуына байланысты екенін атап өту өте маңызды. Бұл айырмашылықтар қондырғыдағы метилен топтарының жалпы санының өсуіне қарай тегістелсе де, олар барлық уақытта жеткілікті дәрежеде сақталады. Осылайша, Хилл мен Уолкер [126] көрсеткен ұстанымы полиэфирлердің балқу температурасы полиэфир бірлігіндегі метилен топтарының жалпы санына ғана тәуелді және олардың қышқыл мен гликоль қалдықтары арасындағы таралуына байланысты емес.

Бұдан авторлар сілтемедегі эфирлік байланыстың орны маңызды рөл атқарады деген қорытындыға келді [127]. Метилен байланысы арқылы емес, молекула эфирлік байланыс бойымен оңай айналатындықтан, эфир байланысы буынның ортасында орналасқанда, бұл байланыс буынның соңында орналасқанға қарағанда, молекула оңай айналады. Сондықтан байланыстары қышқыл мен гликольдің бірдей қалдықтарынан тұратын полиэфирлердің балқу температурасы төмен және олардың ұзындығы бойынша ерекшеленеді. Мысалы, полиэтиленбацианат 72°С, ал изомерлі полигексаметилен адипианаты 55°С-та балқиды [128]. Бастапқы гликоль немесе дикарбон қышқылының молекуласындағы бүйірлік метил топтары полиэфирлердің балқу температурасының төмендеуіне әкеледі [129].

Бастапқы дикарбон қышқылының немесе гликольдің молекуласында оттегі немесе күкірт гетероатомының болуы полиэфирдің қасиеттеріне қатты әсер етеді [130]. Бұл полимерлер үшін паритет факторы да әлсіз немесе мүлдем жоқ. Полярлық топтардың болуы өте әсерлі әсер етеді. Осылайша, сульфонилдивалер қышқылының полиэфирлері сульфондық топтың полярлығына байланысты тиодивалер қышқылының ұқсас полиэфирлеріне қарағанда айтарлықтай жоғары балқиды [131]. Эфирлік О атомының полиэфирдің жұмсарту температурасының жоғарылауына әсері гликоль молекуласының құрамына кіргенде айқынырақ болатынын атап өтуге болады.

Бірлікте көміртегі атомдары симметриялы емес оптикалық белсенді полиэфирлер белсенді емес мезо-изомерлерден қасиеттерімен ерекшеленеді [132]. Қышқыл молекуласында орынбасарлардың болуы әрқашан балқу температурасын төмендетпейді және кристалдылықты бұзады. Әлбетте, шешуші фактор оптикалық белсенді изомерлер жағдайында жеңілдетілген және мезоформалар үшін қиын болатын кристалдық құрылымда орау қабілеті болып табылады, бұл шарап пен α, β-диметоксиксин қышқылының полиэфирлерінің мысалында көрінеді [133]. Полиэстер 2,3,4 - триметилкарбон қышқылы, бүйірлік алмастырғыштардың (метокси топтары) көптігіне қарамастан, салыстырмалы түрде жоғары балқу температурасына ие [134], бұл оптикалық белсенді заттардан алынған полимерлерге тән тығызырақ қаптаманың пайда болуына байланысты. белгілі бір кеңістіктік конформация.

Алифаттық полиэфирлердің макромолекуласына ароматты ядролардың енуі айтарлықтай жоғары жұмсарту температурасымен сипатталатын полифениленметилен құрылымдарының түзілуіне әкеледі [135].

Хош иісті n-дикарбон қышқылдарының полиэфирлері үшін әділдік факторы маңызды болып қала береді және жұп санды гликольдерден алынғандар тақ санды гликольдерден алынғандарға қарағанда жоғары балқиды [136]. Бірақ m- және o-дикарбон қышқылдарының полиэфирлері үшін паритеттік фактордың әсері көп жағдайда әлсірейді, тіпті мүлдем жоғалады. Кристаллдық ароматты n-дикарбон қышқылдарының полиэфирлеріне де тән, ал m- және o-дикарбон қышқылдарының полиэфирлері көп жағдайда аморфты болады.

Хош иісті дикарбон қышқылының молекуласына алифаттық бірліктерді енгізгенде, алифаттық қалдық ұзындығы ұлғайған сайын сәйкес полиэфирлердің балқу температурасы төмендейді [137]. Полиоксиэфирлердің қызықты ерекшелігі - екі температуралық ауысудың болуы. Бірінші ауысу -70°C температурада, ал екіншісі әрбір полиоксиэфирге тән жоғарырақ температурада болады. Полимер молекуласының әрбір бірлігінде бір-біріне ұқсамайтын екі бөлім бар болғандықтан, Рейкинг және т.б. [138] бірінші ауысуды тізбектің (I) глицерин бөліктерінің қатпауына жатқызады, ал екінші ауысу қатты фенилен бөліктерінің қатып қалуымен байланысты. полимерлі тізбек. Бірінші ауысу бөлімшенің құрылымына байланысты емес, бірақ екіншісі радикалдың құрылымына өте қатты байланысты.

Хош иісті дикарбон қышқылдары мен екі атомды фенолдардан алынған хош иісті полиэфирлерді әдетте полиарилаттар деп атайды. Олардың жұмсарту температурасы жоғарыда қарастырылған алифатты және хош иісті полиэфирлердің жұмсарту температурасынан айтарлықтай жоғары [139]. Гидрохинон және дикарбон қышқылдарының n, n - дифенилкарбон және терефтал сияқты полиэфирлері әсіресе жоғары жұмсарту температурасымен сипатталады.

Бис-фенол молекуласына, сондай-ақ дикарбон қышқылының молекуласына алифаттық топтардың енуі көп жағдайда жұмсарту температурасының төмендеуіне әкеледі. Осылайша, гидрохинон мен терефтал қышқылының полиэстері 500°C, ал 4,4-диоксидифенилметан және терефтал қышқылының полиэстері 360°C-та жұмсартады [140]. 4,4-диоксидифенлметанның орталық көміртегі атомына метил топтарын енгізу диана полиэфирлеріне әкеледі. Осылайша, диана мен терефтал қышқылының полиэфирі 350°C температурада ериді, яғни. сәл төменірек. Алайда орталық көміртегіге тек бір фенил тобының енуі 280°C төмен балқитын 4,4-диокситрифенилметан полиэфиріне әкеледі. Метил және фенил топтарының енуі балқу температурасының аздап жоғарылауын тудырады. Осылайша, 4,4-дикарбокситрифенил-1,1,1-этан полиарилаты 290°C-та балқиды.

Екі фенил тобын енгізу де балқу температурасын аздап арттырады және 4,4-диокситетрафенилметан полиэфирді 300°C балқиды. Терефтал қышқылы мен фенолфталеиннің полиарилаты одан да жоғары, атап айтқанда 320°C-та балқиды [141]. 4,4-диоксифенилметан молекуласына фтор қалдығын енгізу, біз терефтал қышқылы полиарилат пен 4,4-диоксидифенилфторен мысалында көріп отырғанымыздай, одан да жоғары балқу температурасына, атап айтқанда 370°C-қа әкеледі [142].

Арматураланған пластмассаларды алу үшін қолданылатын қанықпаған полиэфирлердің термиялық ыдырауы туралы әдебиеттерде аз ақпарат бар. Қанықпаған полиэфирлердің және олардың сополимерлерінің қыздыру кезіндегі салмақ жоғалтуы туралы кейбір деректер келтірілген [142-145].

Әртүрлі полимерлердің, соның ішінде қанықпаған полиэфирлердің термиялық ыдырауы туралы әдебиет деректеріне сүйене отырып, өкінішке орай, полимердегі әртүрлі топтардың термиялық тұрақтылыққа әсерін анықтау әрдайым мүмкін емес, өйткені термиялық тұрақтылықты бағалау әдісі және тәжірибелік әдіс көп жағдайда әртүрлі.

Келтірілген [146] жұмыстың мақсаты қанықпаған полиарилаттар мен олардың негізіндегі сополимерлердің термиялық тұрақтылығына молекулалық салмақ пен полиэфир тізбегі құрылымының әсерін зерттеу болды. Тәжірибелік материал ретінде фенолфталеин, диаллидиан, фумар, терефтал және изофтал қышқылдарынан алынған аралас қанықпаған полиарилаттар, сондай-ақ осы полиарилаттардың әртүрлі құрылымдағы аллил және винил мономерлері бар сополимерлері таңдалды. Үлгілердің термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау және 300 °C ауада изотермиялық қыздыру арқылы бағаланды.

Келесі [147] жұмыста полиэфир тізбегінің молекулалық салмағы мен құрылымының қанықпаған полиарилаттар мен олардың негізіндегі сополимерлердің термиялық тұрақтылығына әсері зерттелді. Тәжірибе материалдары ретінде фенолфталеин, диаллидиан, фумар, терефтал және изофтал қышқылдарынан алынған аралас қанықпаған полиарилаттар және осы полиарилаттардың әртүрлі құрылымдағы аллил және винил мономерлері бар сополимерлері таңдалды. Үлгілердің термиялық тұрақтылығы термогравиметриялық талдау және 300°C ауада изотермиялық қыздыру арқылы бағаланды. Оларды салыстыру полиарилаттың молекулалық массасы полимердің ыдырауының басталуына айтарлықтай әсер етпейтінін көрсетеді. Алайда, ыдырау кеңейген сайын, олардың молекулалық салмағы артқан сайын полимерлердің салмақ жоғалуы біршама аз болады. Фенолфталеин мен фумар және изофтал қышқылдарынан алынған аралас қанықпаған полиарилаттар ерекшелігі олардың терефталеин қышқылымен фенолфталеин мен диаллидианнан алынған аралас қанықпаған полиарилаттарға қарағанда термиялық тұрақтылығы төмен.

Құрамында реактивті қос байланысы бар қанықпаған полиэфирлер аллил және винил мономерлерімен сополимерленуге қабілетті [148]. Бұл жағдайда бастапқы полиарилаттардың қанықпау дәрежесі бастапқы компоненттердің құрылымынан басқа сополимерлену өнімдерінің термиялық тұрақтылығына әсер етеді. Полиарилатты қанықпау дәрежесі жоғарылаған сайын оның полимерленуі кезінде көлденең байланыстар саны артады, нәтижесінде бір макромолекула пайда болады. Оның термиялық тұрақтылығының артуына да осы себеп болса керек. Бастапқы қоспадағы мономер концентрациясы артқан сайын, т. полиарилат: мономер қатынасы төмендеген сайын сополимердің термиялық тұрақтылығының төмендеуі байқалады. Себебі, бұл жағдайда полимерден қайталанатын мономер бірліктерінен тұратын гомополимер немесе ұзағырақ айқаспалы байланыстар түзу мүмкін болады. Олар бірінші болып ыдырауға ұшырайды, өйткені қолданылатын мономерлердің гомополимерлері бастапқы полиарилаттармен салыстырғанда кейде айтарлықтай төмен термиялық тұрақтылықпен сипатталады. Демек, сополимерлердің термиялық ыдырауы кезінде ең алдымен гомополимер ыдырауға ұшырайды, сонымен қатар сополимерлену үшін қолданылатын мономер бірліктерінен тұратын сополимер бөлімдерінде де ыдырауға ұшырайды деп болжауға болады.

Келтірілген жұмыста [149] мырыш гидроксистаннатымен отқа төзімді қанықпаған малеинді фталик полиэфирлі шайырлардың термиялық ыдырау кинетикасы әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында термогравиметриялық талдауды қолдану арқылы зерттелді. Бірінші кезеңде Фридман және Озава – Флинн – Уолл әдістерімен изоконверсиялық талдау негізінде, (көрінетін) активтену энергиясының (E) мәні деградация кезінде үш кезеңде сипатты түрде өзгеретіні анықталды. Сызықты емес регрессия әдістерін қолданатын әрі қарай кинетикалық зерттеулер таза және тұрақтандырылған шайырлардың жақсы екенін көрсетті. Мырыш гидроксистаннаты (0,8) бар шайырлардың ыдырауы кезінде E конверсияға (α) тәуелділігі жоғары E мәндерімен сипатталатыны байқалды, бұл құбылысты жалынға төзімділік тұрғысынан түсіндіруге болады. Мырыш гидроксистаннаты негізінен конденсацияланған фазада әрекет етеді деп саналады. Келесі кезеңде ыдырау процесінің f(α) функциясының кинетикалық моделін табу үшін бейрегрессия әдісі арқылы кинетикалық талдау жүргізілді. Сондықтан таза шайыр үшін ең жақсы сәйкестік Аврами-Ерофеев моделі үшін (ядролардың өсуі) табылды, ал тұрақтандырылған үлгілер үшін катализі бар n-ші ретті функция ең жақсы жуықтау болып табылды. E түріндегі алынған кинетикалық параметрлер, экспоненциалды A факторы және модельдік функция f(α) түрлендірудің, уақыт пен температураның экстраполяцияланған диапазонында полиэфирлі шайырдың термиялық әрекетін болжауға мүмкіндік береді.

Келтірілген жұмыста [150] поли(этиленгликоль)фумарат макромерлері негізінде биологиялық ыдырайтын гидрогельдер әзірленді. Бұл макромерлер әртүрлі молекулалық салмақтағы полиэтиленгликоль мен фумар қышқылын тікелей поликонденсациялау арқылы дициклогексилкарбодиимидті (DCC) этерификацияны ынталандырушы агент ретінде пайдалана отырып синтездеді. Олар спектроскопиялық әдістермен (яғни Фурье түрлендіру инфрақызыл спектроскопиясы және протонды ядролық магниттік-резонансты спектроскопия), сондай-ақ гельді өткізу хроматографиясы және термиялық талдау әдістерімен (яғни дифференциалды сканерлеу калориметриясы) толық сипатталды. Термиялық сипаттамалар нәтижесінде алынған макромерлердің бастапқы мономерлерге қарағанда кристалдылығы төмен екенін көрсетті. Макромерлердің молекулалық салмағы мен олигомерлену дәрежесіне бастапқы PEG-тердің молекулалық салмағы да айтарлықтай әсер етті. Макромерлер аммоний персульфатынан және N, N, N′, N′-тетраметилэтилендиаминнен тұратын суда еритін инициация жүйесінің қатысуымен тотығу-тотықсыздану механизмі арқылы айқаспалы байланысқан. Кросс-байланыстырылған гельдердің ісіну қасиеттері де зерттелді және PEG бастапқы молекулалық салмағына айтарлықтай тәуелділігін көрсетті. Біздің нәтижелеріміз бұл биологиялық ыдырайтын гидрогельдердің дәрілік заттарды жеткізуде және тіндік инженерияда әлеуетті қолдану мүмкіндігін көрсетті.

Қанықпаған полиэфирлердің (ҚП) жылулық әрекеті туралы зерттеулер соңғы жылдары жарияланды, бірақ деградация кинетикасы туралы деректер аз [151].

Бодри және басқалары [152] циклопентадиенмен аяқталатын ҚПШ-тің термиялық деградациясын зерттеді. Термиялық деградацияның басында активтену энергиясы (E) полистиролдың деполимеризациясына сәйкес 100 кДж/моль шамасында екені анықталды. ҚПШ желісінің деградациясына сәйкес келетін 0,5 түрлендіру дәрежесі (α) үшін Ea 170 кДж/моль болды.

Басқа зерттеуде Агравал және басқалары [153] изотермиялық термогравиметриялық талдауды (TGA) пайдалана отырып, диэтиленгликоль және изофтал/адип/малеин немесе фумар қышқылына негізделген үш жаңа қанықпаған полиэфирлердің ыдырау кинетикасын зерттеді. Бірінші ретті кинетикалық теңдеуді ала отырып, авторлар ыдыраудың екі кезеңі үшін Ea есептеді. Ea деградацияның бірінші сатысында жоғары мәндерге ие болғаны және рентгендік дифракция үлгілерімен расталған реттелген және тұрақты құрылымы бар шайырлар үшін де жоғары болғаны байқалды. Инвариантты кинетикалық параметр (IKP) әдісін Мортайн және басқалары шайырлардың жылулық әрекетін зерттеу үшін пайдаланды. Авторлар кинетикалық функциямен байланысты ықтималдық үлестірімін есептеп, ыдырау механизмінің айтарлықтай күрделі екенін анықтады. бір шайыр үшін ыдырау цилиндрлік симметрияның қарапайым төмен диффузиялық үлгісін ұстанатын сияқты. Бұл зерттеудің мақсаты активтену энергиясын (көрінетін) модельсіз бағалауды және реакция функциясын сызықты емес регрессия негізінде анықтауды қамтитын кеңейтілген тәсілді пайдалана отырып, ZHS-жандырылған NPS термиялық ыдырау процесінің кинетикалық параметрлерін анықтау болды.

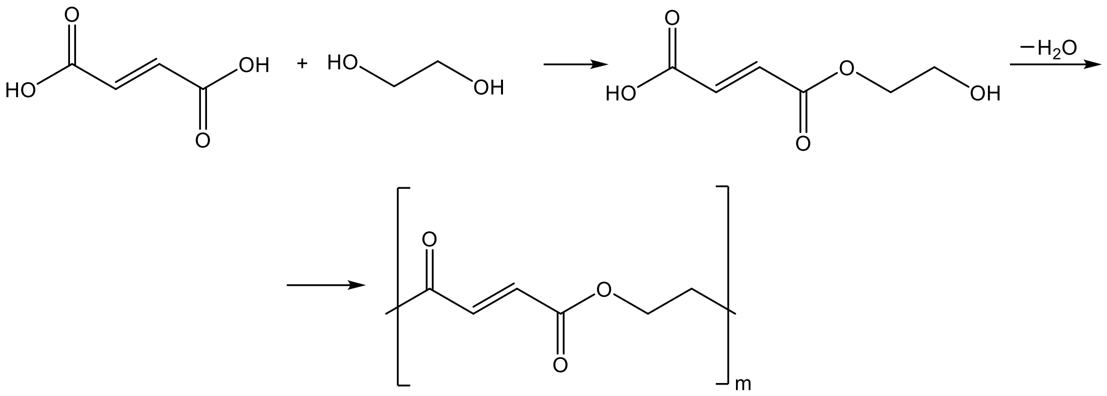
Осылайша, әдебиеттерді шолу қанықпаған полиэфирлі шайырлар негізіндегі сополимерлердің жылулық қасиеттері мен кинетикалық параметрлерін зерттеу бойынша деректердің жетіспеушілігін көрсетті.

Осыған байланысты полиэтиленгликольфумарат сополимерлерінің иондық мономерлермен термиялық ыдырау заңдылықтарын зерттеу теориялық және практикалық түсініктерді кеңейтіп, полиэфирлер химиясындағы жаңа заңдылықтарды ашуға мүмкіндік береді.

2 ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

2.1 Полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі ионогендық сополимерлердің синтезі

Полиэтиленгликольфумарат, этиленгликоль мен фумар қышқылының 453-473 К температура аралығында поликонденсация реакциясы арқылы алынды [154]. Қажетсіз желатинизация процестері болмау үшін реакция азот ағынында алюминий хлориді катализаторының қатысуымен стандартты әдіс бойынша жүргізілді [155, с. 3]. Поликонденсация 16 сағат бойы жүргізілді. Синтез реакциясы схемалық түрде берілген:



Үлгілердегі қышқыл және гидроксил санының мөлшері титриметриялық әдіспен анықталды. Қышқыл саны Қ.С. келесі формула бойынша есептеледі:

$$\text{Қ. С.} = \frac{(V_1 - V_2)\times f \times 0.00561\times 1000}{a} \quad (21)$$

мұнда 0,00561 - 0,1 н KOH ерітіндісінің титрі, г/мл.

Гидроксил саны Г.С. келесі формула бойынша есептеледі:

$$Г.С. = \frac{(V_1 - V_2)\times \mathrm{f} \times 0.028\times 1000}{a} \quad (22)$$

мұнда 0,028 – 0,5 н KOH ерітіндісінің титрі, г/мл.

Белгілі бір қышқылдық сандағы өнімнің массалық шығымын есептеу $A_{\text{Қ.С.}}$ теңдеу арқылы есептелді:

$$A_{\text{Қ.С.}} = \frac{A_0}{1 - \frac{\text{Қ.С.}\times H_2O}{M_{KOH}\times 1000}} \quad (23)$$

мұнда A_0 - $Қ.С.$ = 0 кезіндегі шығым массасы.

Әрекеттеспеген ν_{COOH} карбоксил топтарының саны мына формуламен анықталады:

$$\nu_{COOH} = \frac{Қ.С.\times A_{Қ.С.}}{M_{KOH}\times 1000} \quad (24)$$

Орташа молекулалық масса келесі формула бойынша анықталады:

$$\overline{M_n} = \frac{A_{қ.с.}}{n_2 \times (K_M - 1)} \quad (25)$$

мұнда K_M – поликонденсация константасы, ол келесі формула бойынша есептелген:

$$К_М = \frac{n_1 + \nu_{COOH}}{n_2} \quad (26)$$

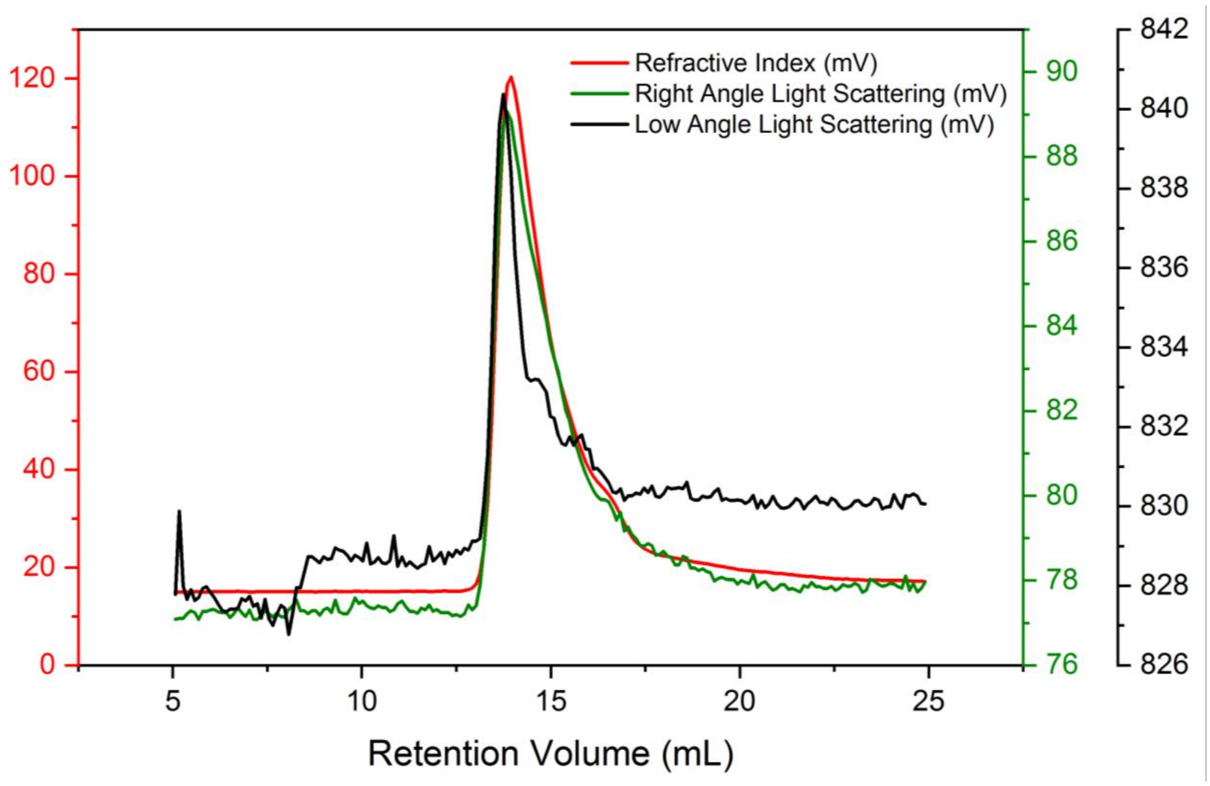
Полиэтиленгликольфумараттың қышқыл және гидроксил сандары 2-кестеде келтірілген.

Кесте 2 – Полиэтиленгликольфумараттың қышқыл және гидроксил сандарының көрсеткіштері

ҚПШ	Көрсеткіш								
	Қ.С. мг КОН/г	ν_{COOH}, моль	Г.С. мг КОН/г	ν_{OH} моль	A_0, г	$A_{Қ.С.}$ г	$К_М$	Су, г	M_n, г/моль
п-ЭГФ	162,46	0,41	247,43	0,58	1907,97	2026,35	6,55	197,00	7220,59

Алынған мәліметтерден көрініп тұрғандай, алынған өнімнің қышқыл саны реакция кезінде карбоксил топтарының санының айтарлықтай азайғанын анық көрсетеді (қышқыл саны 162,46 мг КОН/г аралығында). Белгілі бір қышқыл сандағы п-ЭГФ массалық шығымы $(A_{(Қ.С.}})$ п-ЭГФ массалық шығымынан Қ.С.=0 (A_0) түзілген су мөлшері бойынша жоғары, демек, полимерлену константасы $K_M > 1$. Әрекеттеспеген карбоксил топтарының саны азаяды, ал артық гидроксил топтарының саны сәйкесінше артады.

Әрі қарай, п-ЭГФ молекулалық салмағын анықтау үшін гель-өткізгіш хроматография көмегімен аспаптық талдау жүргізілді. П-ЭГФ молекулалық салмағының GPC зерттеулерінің деректері 5-суретте және 3-кестеде келтірілген.

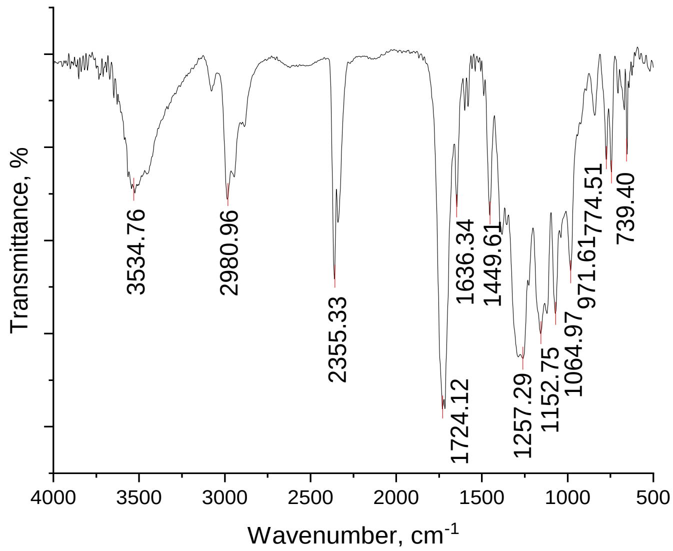


Сурет 5 – п-ЭГФ Полимердің гель-өткізгіш хроматограммасы

Кесте 3 – Полиэтиленгликольфумараттың молекулалық массасы

Нысан	Сипаттамалары			
	M_z, г/моль	M_n, г/моль	M_w, г/моль	PD
п-ЭГФ	4919	7687	2157	1,563

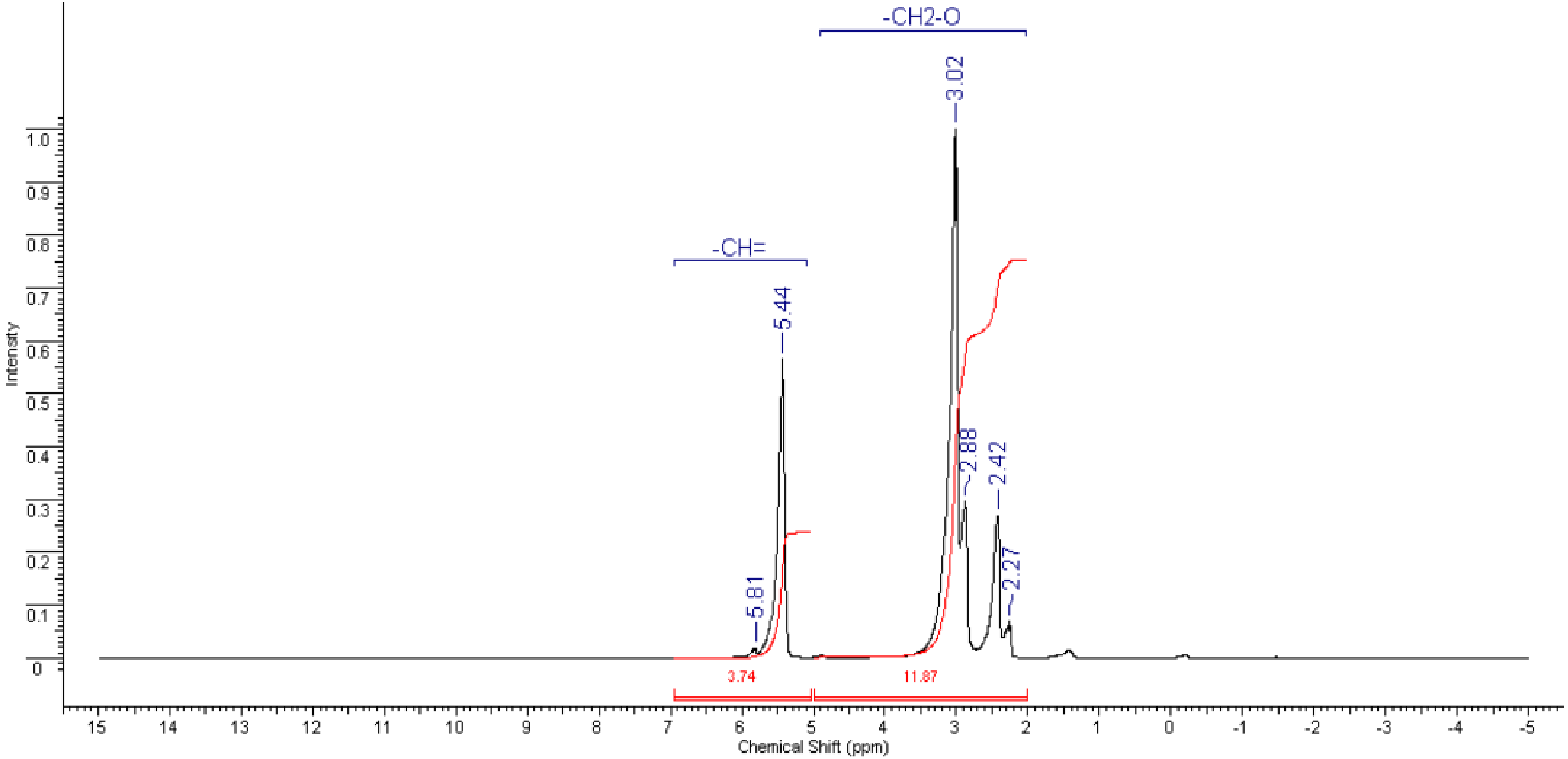
Полиэтиленгликольфумараттың инфрақызыл спектрлері 6-суретте көрсетілген.



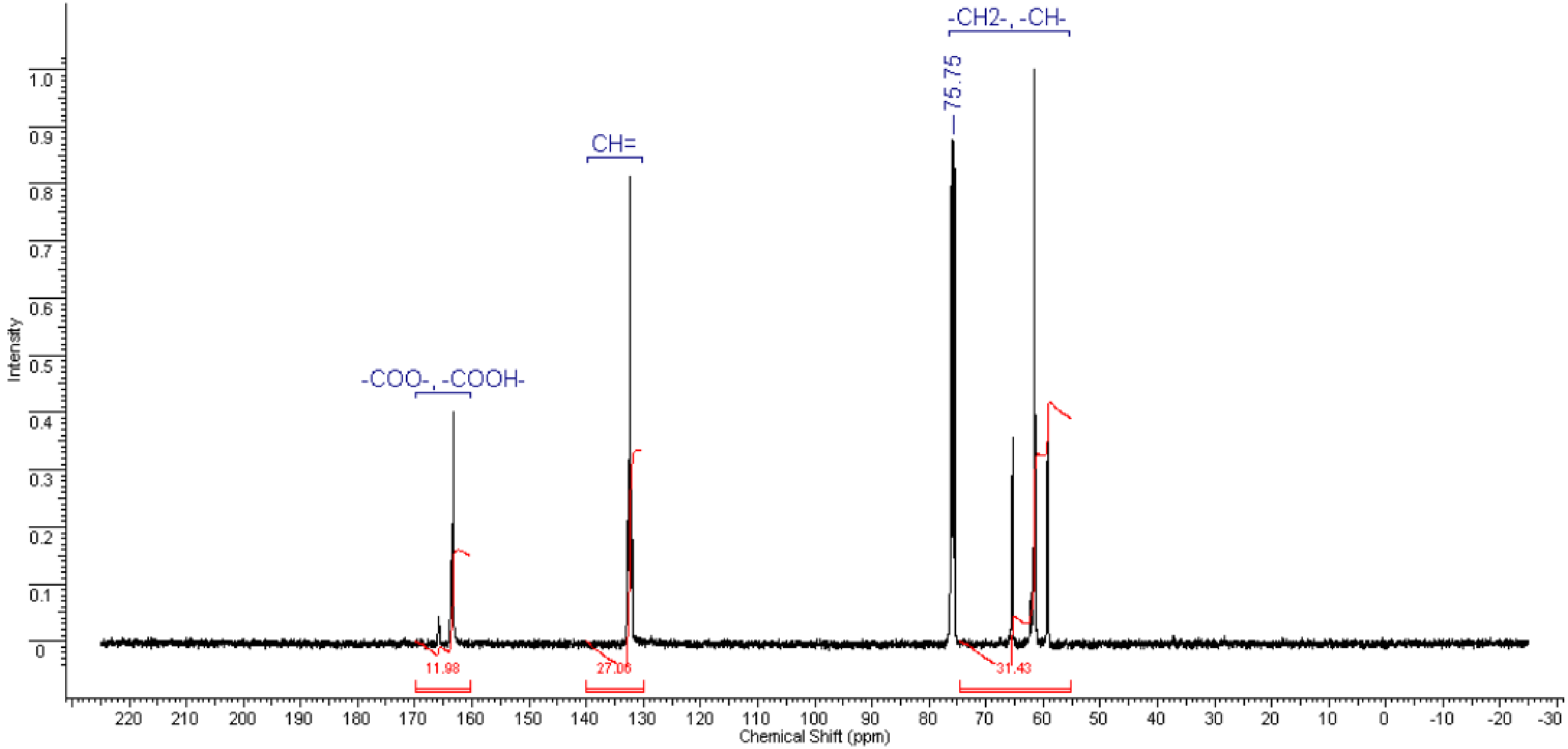
Сурет 6 – п-ЭГФ FT-IR спектрі

FT-IR спектрлерінде карбоксил топтарына тән жұтылу жолақтары 1724, 2980 $см^{-1}$ байқалады. П-ЭГФ қаныққаған полиэфирлі шайырына тән 1636-1724 $см^{-1}$ аймақта –C=C– сіңіру жолағы байқалады, 1152 $см^{-1}$ деңгейінде C–O–C– күрделі эфир байланысы және 1152 $см^{-1}$ C–O тобының тербелісі бар. П-ЭГФ FT-IR спектрінде гидроксил топтарына тән сіңіру жолақтарының болмауы және П-ЭГФ құрылымында –C=C– байланыстарының болуы қаныққаған полиэфирдің түзілуін көрсетеді.

П-ЭГФ полимерінің түзілуін растайтын ақпараттық әдістердің бірі ^{1}H ЯМР спектроскопиялық әдіс болып табылады. П-ЭГФ сополимерінің құрамын түсіндіру және сандық есептеу кезінде бұл полимерде протондардың үш тобы бар екені ескерілді: бірінші =HC-CO- бірлескен топтар – фумар сомономерінің құрамдас бөліктері, екіншісі –CH_2-O- және CH топтары - этиленгликоль сомономерінің құрылымдық буынының бөліктері, үшіншісі –CH3 топтары-проэтиленгликоль құрамдас бөлігі. =HC-CO- протондарының топтары интегралды 5,38 синглет түрінде 5-7 м.д. аймағында байқалды. ^{1}H ЯМР –CH2-O- және CH тобының спектрлері интегралды қарқындылығы 4,74 болатын 2-5 м.д. аймағында жоғары қарқынды мультиплеттік сигналдар түрінде көрінді. CH_3 -топтар-этиленгликоль құрамдас бөлігі 0-2 м. д. аймағында 1,25 м.д. орталықтары бар дублеттермен сигнал берді. 3J 6.1 Гц, 1.19 м.д. с 3J 6.7 Гц, 1.14 м.д. с 3J 5.9 Гц және 1,5 м.д. с 3J 5.9 Гц (спектр ^{1}H ЯМР п-ЭГФ) жалпы интегралдық қарқындылығы 5,65. Спектрдің басқа аймақтарындағы кішігірім сигналдар протонның басқа функционалды топтарының болуын болжайды (7, 8-суреттер).

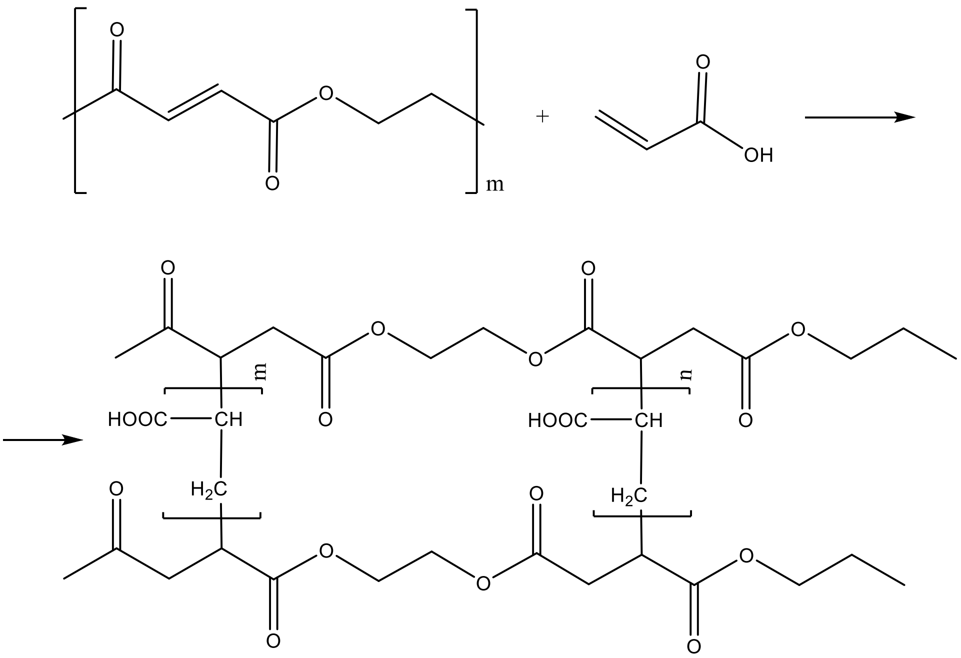


Сурет 7 – П–ЭГФ ^{1}H ЯМР – спектрі



Сурет 8 – П–ЭГФ ^{13}C ЯМР – спектрі

Полиэтиленгликольфумараттың акрил қышқылымен радикалды сополимерленуі диоксан ерітіндісінде (салмақ бойынша 1:1) инициатор ретінде бензоил пероксидінің қатысуымен 333 К температурада жүргізілді [154]. Ампулалар инертті газбен (N_2) 30 мин тазартылды. Синтез 52 сағат бойы жүргізілді. Алынған сополимер диоксанмен жуылды және вакуумды кептіру шкафында тұрақты салмақ орнатылғанша кептірілді. Төменде акрил қышқылымен қанықпаған полиэфирлі шайырдың (п-ЭГФ) синтезінің схемасы берілген.



Алынған сополимерлердің құрамы газ хроматографиясы арқылы анықталды (4-кесте).

Кесте 4 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің құрамы мен қасиеттері

M_1, мол.%	M_2, мол.%	m_1, мол.%	m_2, мол.%	χ, %
п-ЭГФ:АҚ				
10,09	89,91	7,95	92,05	83,23
50,01	49,99	44,05	55,95	75,32
90,08	9,92	89,05	10,95	73,83
Ескертулер: 1. M_1 және M_2 – бастапқы қоспаның құрамы, моль.%; 2. m1 және m2 – сополимердің құрамы, моль.%; 3. χ – шығым				

2.2 Термиялық анализ

Эксперименттерді жүргізу кезінде докторлық диссертация аясында синхронды термиядық талдау үшін LABSYS^{TM}Evo TG-DTA/DSC аспабы пайдаланылды (SETARAM, Франция) (9-сурет).

Сурет 9 – LABSYS™Evo TG-DTA/DSC

Бұл модель термогравиметриялық (ТГ) және дифференциалды термиялық талдауды (ДТА) бір уақытта жүргізуге мүмкіндік береді. 5-кестеде осы құрылғының маңызды сипаттамалары көрсетілген.

Кесте 5 – Құрылғының негізгі сипаттамалары

Температура диапазоны	30°C - 1600°C
Температура дәлдігі	±1°C
Бағдарламаланатын температураны сканерлеу жылдамдығы (жылыту және салқындату)	0,01 ден 100°C/мин деиін
Қоршаған ортаның жұмыс температурасы	5°C - 40°C
Салмақ диапазоны	±1000 мг - ±200 мг
Өлшеу дәлдігі	±0.01 мг
DTA/DSC ажыратымдылығы	4мкВт / 10 мкВт
Вакуум	$<10^{-1}$ мбар

Бірқатар эксперименттерді бастамас бұрын, құрылғы шығаратын сигналдардың дұрыстығына көз жеткізу керек. Осы мақсатта құрылғыны массаның жоғалуы мен өтпелі жылудың белгілі мәндері бар қосылыстарды қолдана отырып калибрлеу жүргізілді. Массалық калибрлеу кальций карбонаты ($CaCO_3$) үлгілерін қолдану арқылы жүргізілді; температураны калибрлеу индий анықтамалық материалын қолдана отырып жүргізілді (In, $T_{пл} = 156,4^oC$)

2.3 Пиролиз өнімдерін физика-химиялық талдау әдістерімен зерттеу

Қыздыру кезінде п-ЭГФ:АК сополимерлерінің үлгілерінен тікелей бөлінетін газдарды анықтау STA 449 F5 Jupiter (Perkin Elmer, Германия) құрылғысындағы Фурье түрлендіретін инфрақызыл спектроскопиямен (FT-IR) біріктірілген TGA көмегімен жүзеге асырылды.

Сополимерлер және пиролиздің қатты өнімдеріне элементтік талдау EA3100 (EuroVector, Италия) – CHNS-O элемент анализаторында жасалды.

Сополимер үлгілерінің беткі морфологиясы MIRA3 (TESCAN, Чехия) сканерлейтін электронды микроскоппен зерттелді

FT-IR спектрлері 4000-400 см-1 диапазонында Agilent Technologies (АҚШ) фирмасының Cary 600 сериялы Фурье түрлендіру инфрақызыл спектрометрінің көмегімен алынды. Үлгілер зерттелетін заттардан және KBr-дан 1:100 массалық қатынаста дайындалды.

^{1}H және ^{13}C ЯМР спектрлері $CdCl_3$ еріткішін пайдаланып JNM-ECA Jeol 400 спектрометрінде (тиісінше 399,78 және 100,53 МГц жиілігі) жазылды. Химиялық ығысулар дептерленген хлороформның қалдық протондарынан немесе көміртек атомдарынан келетін сигналдарға қатысты өлшенеді.

2.4 Эксперименттік мәліметтерді статистикалық өңдеу

Үш параллельді тәжірибеде алынған термогравиметриялық талдаудың тәжірибелік деректерін өңдеу үшін бірдей жағдайларда Microsoft Excel бағдарламасына енгізілген статистикалық функциялар пайдаланылды. Шектеулердің болуы және басқа деректер бұрмалануы нәтижелерді өңдеуге арналған TGA «Processing» бағдарламалық құралымен және «MS Excel Analysis Package» қондырма пакеттері арқылы жойылды. Эксперимент нәтижелерінің қайталану мүмкіндігі келесі (27), (28), (29), (30), (31), (32),формулалар арқылы есептелді:

Өлшенетін шаманың орташа мәні:

$$\overline{x} = \frac{\sum|x_i|}{n} \quad (27)$$

мұнда n – өлшемдер саны;

x_i – өлшеу нәтижесі;

i – өлшеудің сериялық нөмірі.

Әрбір өлшем бойынша орташа мәннен ауытқу:

$$\Delta x = \bar{x} - x_i \quad (28)$$

Стандартты ауытқу:

$$S = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (29)$$

Арифметикалық ортаның стандартты ауытқуы:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \qquad (30)$$

Дисперсия:

$$D = (S)^2 = \left(\sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n-1}}\right)^2 \qquad (31)$$

Сенім аралығы:

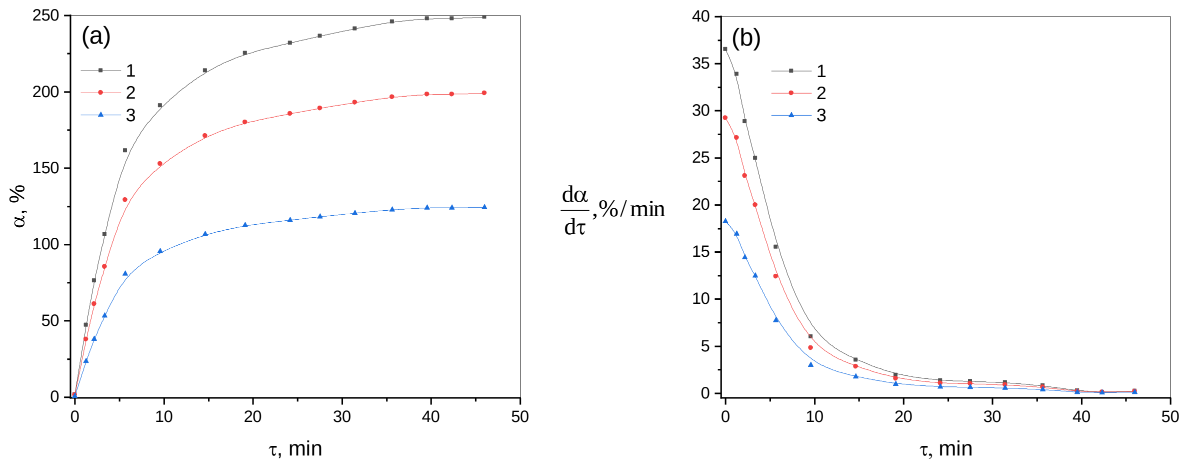
$$\varepsilon_\alpha = S_{\bar{x}} t_\alpha = \frac{S}{\sqrt{n}} \qquad (32)$$

мұнда t_α– Стьюдент сынағы;
α – сенімділік ықтималдығы.

3 НӘТИЖЕЛЕР ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

3.1 Заманауи зерттеу әдістерін қолдана отырып қанықпаған полиэфир шайырлар негізіндегі сополимерлердің құрамы мен қасиеттерін зерттеу

Полимерлердің ісіну процестерін зерттеуінде ісіну жылдамдығының маңыздылығы аз емес. Оның мәнін білу әртүрлі сұйық ортадағы полимерлердің әрекетін болжауға мүмкіндік береді.



m_1:m_2, мол.%: 1 – 7,95:92,05; 2 – 44,05:55,95; 3 – 89,05:10,95

Сурет 10 – п-ЭГФ-АҚ m_1:m_2 моль.% қатынасындағы сополимерлердің ісіну дәрежесінің кран суымен (pH 7,1) жанасу уақытынан тәуелділігі

10-суретте келтірілген мәліметтерден көрініп тұрғандай, сополимерлердің ағын сумен жанасу уақытына қатысты ісіну дәрежесінің кинетикалық қисықтары шектелген ісіну процесіне сәйкес келді. Қисықтар алғашқы 5 минутта ісіну дәрежесінің сызықты ұлғаюын көрсетті, бұл гидратация кезеңіне және байланысқан су қабатының түзілуіне тән; ісіну дәрежесінің одан әрі тегіс жоғарылауы оның максималды мәніне (осмостық кезеңге) сәйкес келді. Мұнда бос судың диффузиясы полимерлі матрицаға тепе-теңдік пен шекті мәннің ісіну дәрежесі белгіленгенге дейін жүреді.

П-ЭГФ-АҚ сополимерлерінің кран суымен (pH 7,1) жанасу уақытына қатысты ісіну дәрежесінің координаттарындағы кинетикалық қисықтар (10-сурет) мына теңдеумен сипатталады:

$$\alpha = \alpha_{max} \cdot \frac{i \cdot \tau}{1 + (i \cdot \tau)} \tag{33}$$

мұнда α_{max} – ең жоғары ісіну дәрежесі (%);

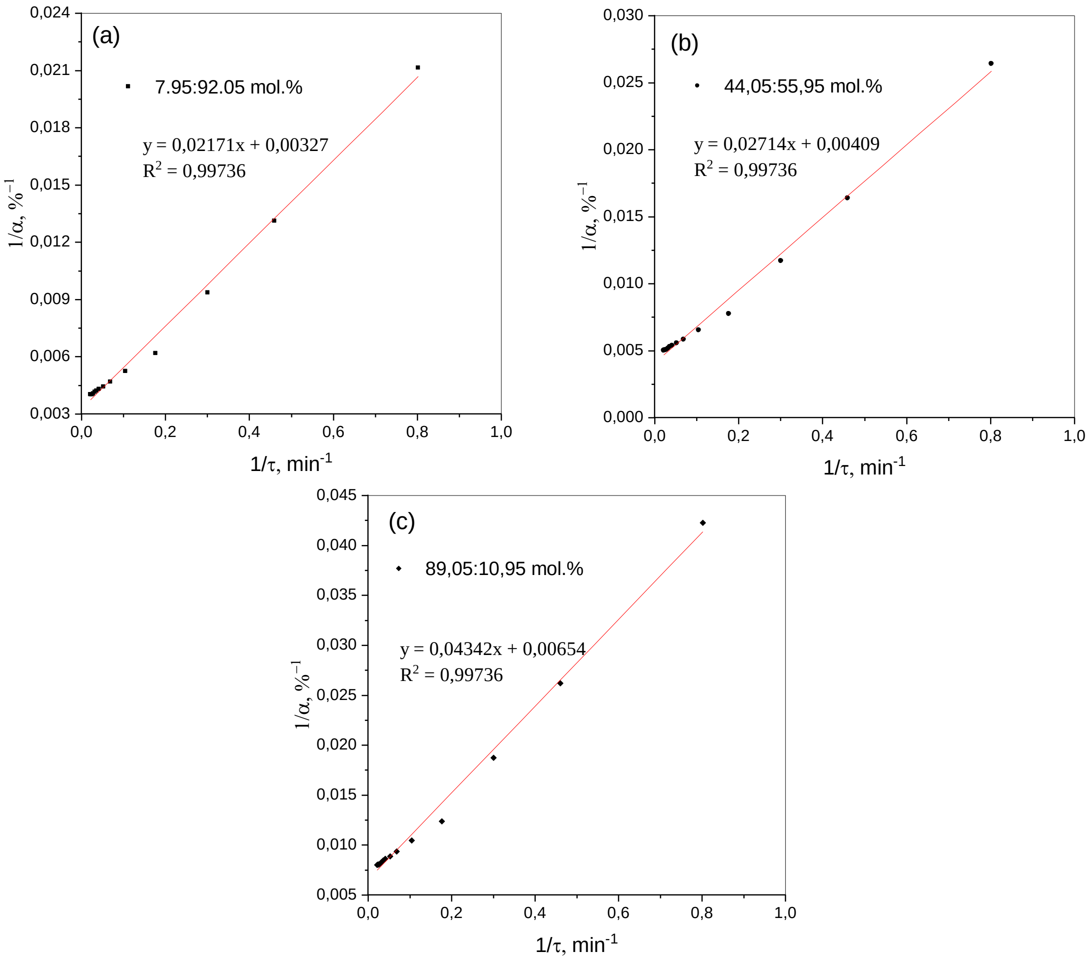
τ – уақыт (мин);

i – эмпирикалық константа болып табылады.

(33) Теңдеуінің деректеріне кіретін тұрақтыларды анықтау үшін $\alpha = f(\tau)$ тәуелділігі жуықтап алынады, содан кейін τ-ке қарсы $d\alpha/d\tau$ координатасында

график тұрғызылады. Нәтижесінде ісіну жылдамдығының ісіну уақытына тәуелділігін аламыз. Тұрақтыларды есептеу (α_{max} және i) графикалық-аналитикалық әдіс арқылы орындалады. Ол үшін эксперименттік мәліметтер (11-сурет) $\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\tau}$ координаталарға қайта реттеледі және келесі теңдеумен сипатталады:

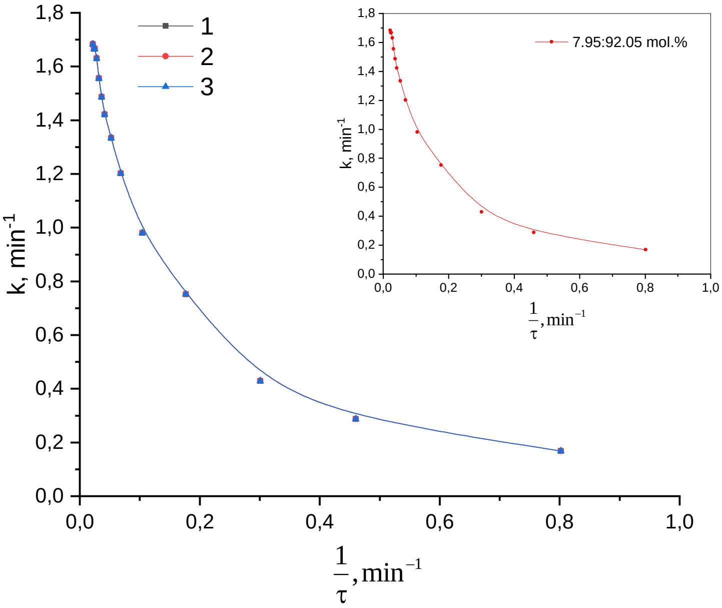
$$\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha_{max}} + \frac{1}{\alpha \cdot i_{max}} \cdot \frac{1}{\tau} \qquad (34)$$



m_1:m_2, мол.%; 1 – 7,95:92,05; 2 – 44,05:55,95; 3 – 89,05:10,95

Сурет 11 – П-ЭГФ-АҚ сополимерлерінің графикалық-аналитикалық жуықтау әдісі бойынша константаларды анықтау схемасы

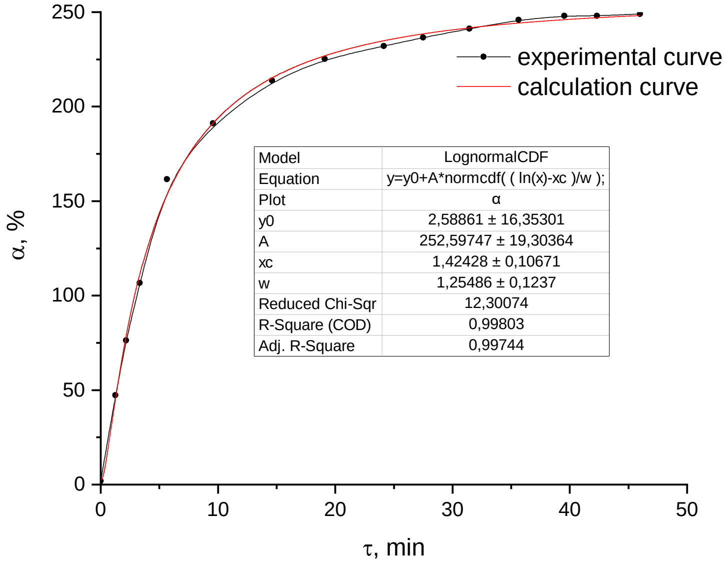
$\frac{1}{\tau} = 0$-ге экстраполяциялағанда п-ЭГФ:АК (7,95:92,05 мол.%) сополимерінің ісінуінің максималды дәрежесі анықталады (α_{max}=305,81%), ал эмпирикалық тұрақты i=0 түзудің тангенсынан анықталады. 11-суретте келтірілген мәліметтерден ісіну жылдамдығы п-ЭГФ:АҚ сополимеріне еріткіш молекулаларының диффузиясымен анықталатыны анық, содан кейін ісінуді химиялық аналогия бойынша бірінші ретті кинетикалық теңдеумен сипаттауға болады. A → B типті реакциялар, яғни ісіну жылдамдығы ісіну дәрежесіне тура пропорционал болады. Процестің орташа жылдамдығын есептеу 33-теңдеуді дифференциалдау арқылы алынған формула бойынша жүргізілді. Алынған мәліметтерді талдау п-ЭГФ:АҚ сополимерінің ағын сумен жанасу уақытының жоғарылауымен (pH 7,1) ісіну процесінің жылдамдығы төмендейтінін және 17 минуттан кейін 4,15%/мин дейін айтарлықтай төмендейтінін көрсетті. Бұл осы уақыт ішінде контакт $\frac{d\alpha}{d\tau}$ нөлге ұмтылатынын және процесс тепе-теңдікке жеткенін, бірақ α тұрақты болып, өзінің максималды мәніне жететінін көрсетті. Кинетикалық есептеулердің талдауы (12-сурет) кран суындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің ісіну процесі жеткілікті жоғары жылдамдықпен жүретінін көрсетті ($\bar{k}$=1,08 c^{-1}). п-ЭГФ:АҚ сополимерлердің ісінудің максималды дәрежесінде ағын сумен жанасу уақыты өте жылдам (5-10 мин) (12-сурет), ол қатынасы 7,95:92,05 моль % п-ЭГФ:АҚ сополимеріне кіретін компоненттердің гидрофильділігін көрсететінің айта кету керек.



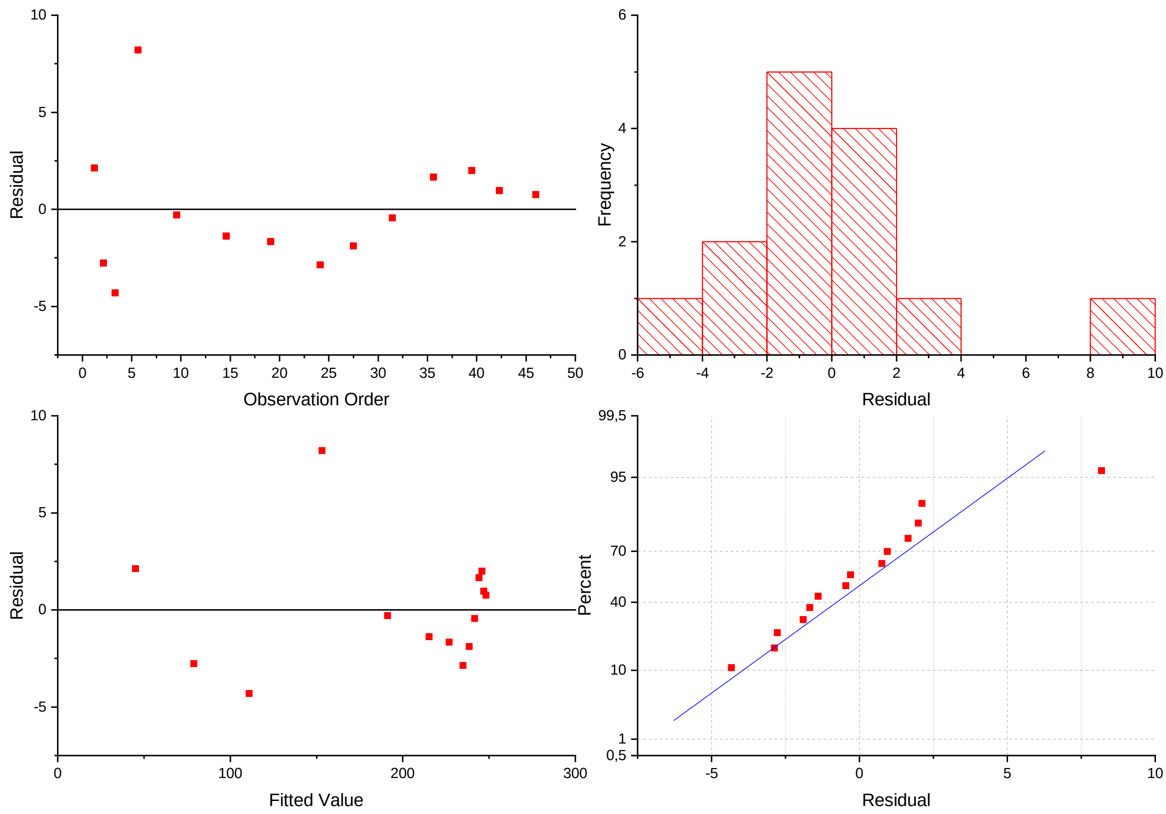
m_1:m_2, мол.%: 1 – 7,95:92,05; 2 – 44,05:55,95; 3 – 89,05:10,95

Сурет 12 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін ісіну жылдамдығы константасының уақытқа тәуелділігі

Алынған мәліметтердің дұрыстығын тексеру үшін біз математикалық әдісті қолдана отырып, эксперименталды кинетикалық қисықтарды есептелген қисықтармен салыстырып көрдік. Кинетикалық қисықтардың мүмкін нысаны, яғни п-ЭГФ:АҚ сополимерінің $\alpha=f(\tau)$ тәуелділігі (7,95:92,05 моль.%) 13-суретте көрсетілген.



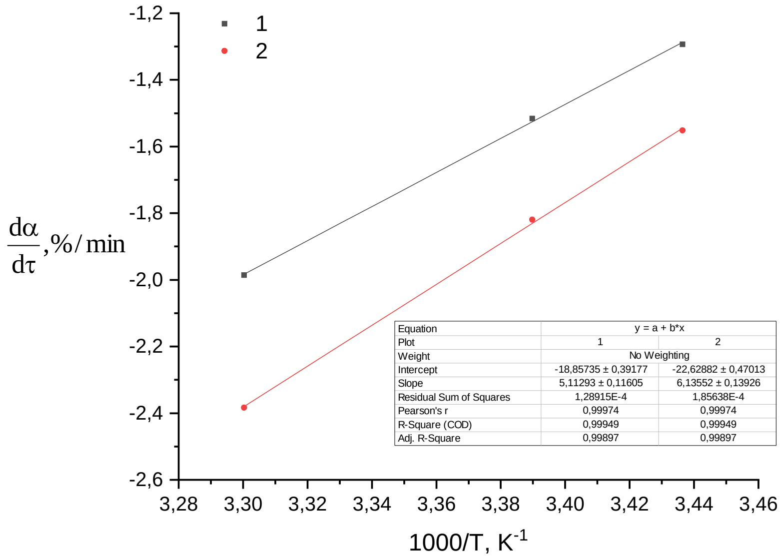
Сурет 13 – Ісіну дәрежесінің п-ЭГФ:АҚ сополимерінің ағын суымен (pH 7,1) жанасу уақытына 7,95:92,05 моль.% қатынасындағы тәжірибелік және есептік тәуелділігі



Сурет 14 – Эксперименттік деректерді статистикалық өңдеу

14-суреттен көрініп тұрғандай, п-ЭГФ:АҚ сополимерінің ісіну дәрежесінің мәндері (7,95:92,05 моль.%), Poly (функция түрі: ($y = y_0 + A\int_0^x \frac{1}{\sqrt{2\pi}wt} e^{-\frac{(ln(t)-x_c)^2}{2w^2}}$) модельдік функциясы арқылы есептелген, тәжірибелік деректермен қанағаттанарлық конвергенцияға ие, және 44,05:55,95 моль.%; 89,05:10,95 моль.% қатынасындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің үлгілеріне тән.

п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің ісіну кинетикасын зерттеуді жалғастыра отырып, біз тұзды және тұщы су әсерін 291, 295 және 303 К температура диапазонында ісіну жылдамдығын болжадық (15-сурет, 6-кесте).



Сурет 15 – Ісіну жылдамдығының тұщы (1) және тұзды (2) судағы кері температураға тәуелділігі

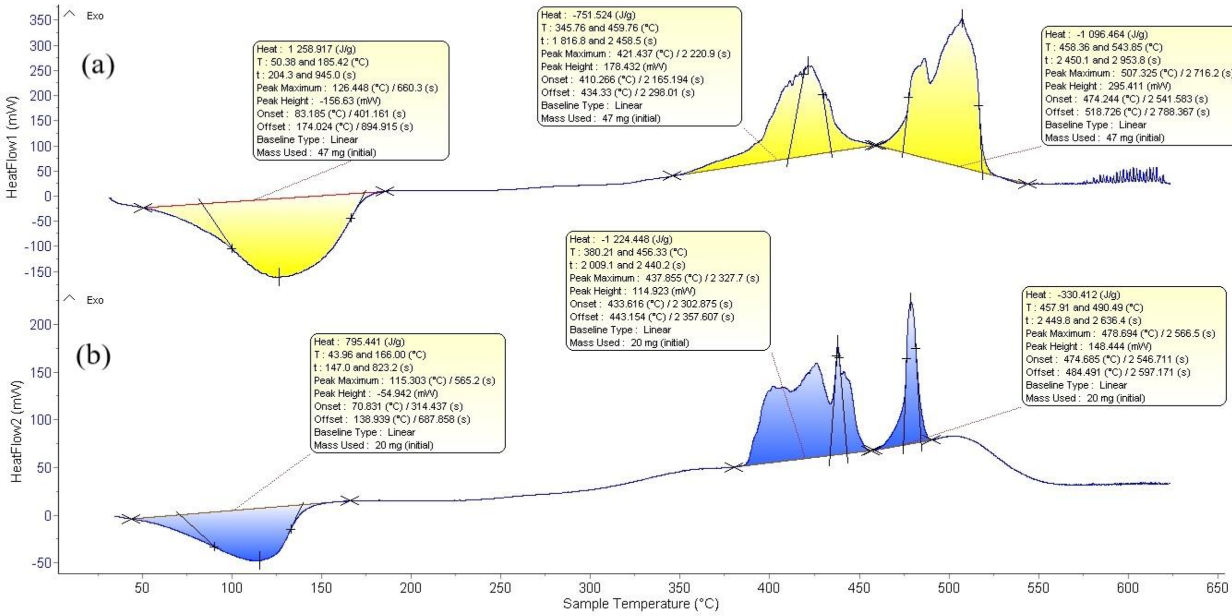
Кесте 6 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің физикалық константаларының мәндері

Қатынас m_1:m_2,мол. %	Орта	Әсер түрі	E, кДж моль$^{-1}$	A, мин$^{-1}$
7,95:92,05	Тұщы су	Ісіну	97,77	$6,46\cdot10^{-9}$
	Тұзды су		117,32	$1,48\ 10^{-10}$
44,05:55,95	Тұщы су		51.45	$3,40\cdot10^{-9}$
	Тұзды су		61,74	$7,82\cdot10^{-11}$
89,05:10,95	Тұщы су		32,59	$2,15\cdot10^{-9}$
	Тұзды су		39,10	$1,48\ 10^{-11}$

6-кестеден п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің ісіну сипаттамалары полимер торының тығыздығына және судың құрамына байланысты екенін көруге болады. Сонымен қатар, п-ЭГФ:АҚ сополимері тұзды суда ісінген кезде (7,95:92,05 моль %) инвариантты кинетикалық параметрлері E=117,32 кДж моль$^{-1}$ және A=$1,48\cdot10^{-10}$ жоғары мәндерге ие болады, бұл олардың ісінуінің жоғары жылдамдығын көрсетеді. п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 моль % қатынасындағы сополимері үшін ісіну активтену энергиясы төмен мәндерге ие.

Жұмыстың жалғасында дифференциалды сканерлеу калориметрия әдісімен ісінген сополимерлердің термиялық сипаттамалары зерттелді.

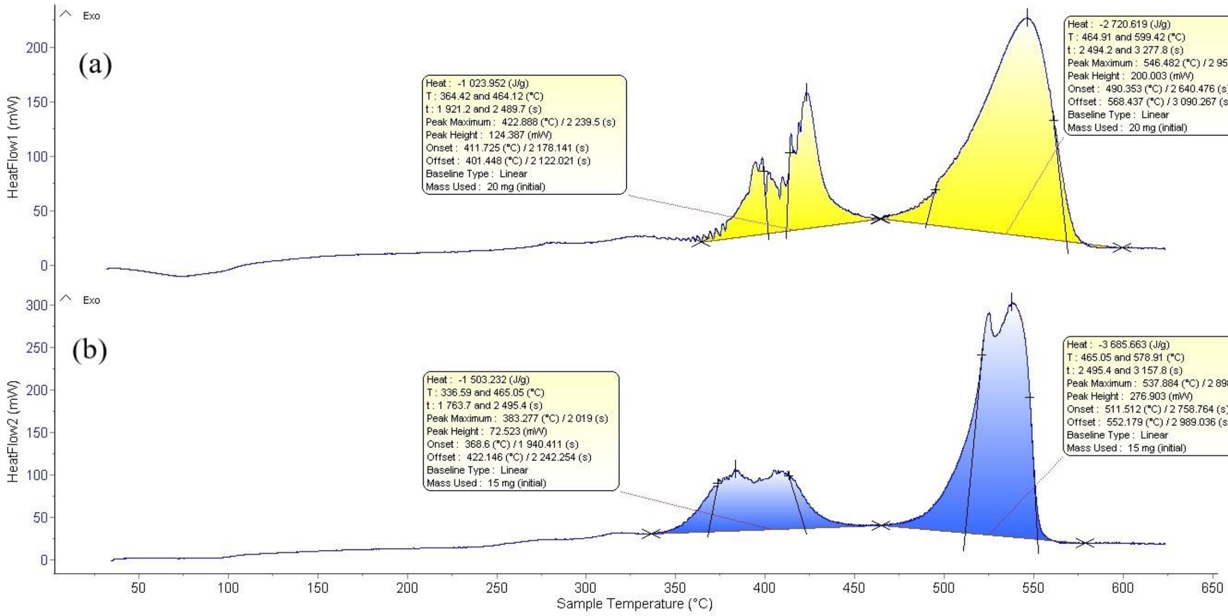
Соңғы жылдары полимерлі материалдарды зерттеу кезінде дифференциалды-сканерлеу калориметриясы (ДСК) әдісі кеңінен қолданылады [156]. ДСК әдісімен алынған деректер дәл және сенімді болып табылады, және заттардың термиялық сипаттамаларын зерттеудің ең тиімді әдістерінің бірі болып, ғылым мен өнеркәсіптің әртүрлі салаларында өз пайдасын тигізеді [157, p. 1254] Сополимерлердің термиялық талдау жүргізу нәтижесінде жылу ағынының температураға тәуелділігі алынды (16, 17-суреттер).



a – таза суда; b – лас суда

Сурет 16 – Ісінген п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % сополимерлерінің ДСК қисықтары

16-суреттен көріп отырғанымыздай судың кетіумен баланысты кең эндотермиялық шың 7,95:92,05 қатынасындағы сополимерінде таза судағы ≈ 1259,917 Дж/г энтальпиямен байланысты және лас суда ≈ 795,441 Дж/г энтальпиямен аз қарқынды шыңға өтеді. 350-450ºС-дағы жоғары температураларда ҚПШ-қа тән кең экзотермиялық ыдырау шыңы байқалады, жылуы сәйкесінше ≈ 751 және 1200 Дж/г. Әрі қарай, 480ºС-та сәйкесінше ≈ 1000 және 300 Дж/г жылуы бар экзотермиялық шыңдар байқалады.



a – таза суда; b – лас суда

Сурет 17 – Ісінген п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 мол. % сополимерлерінің ДСК қисықтары

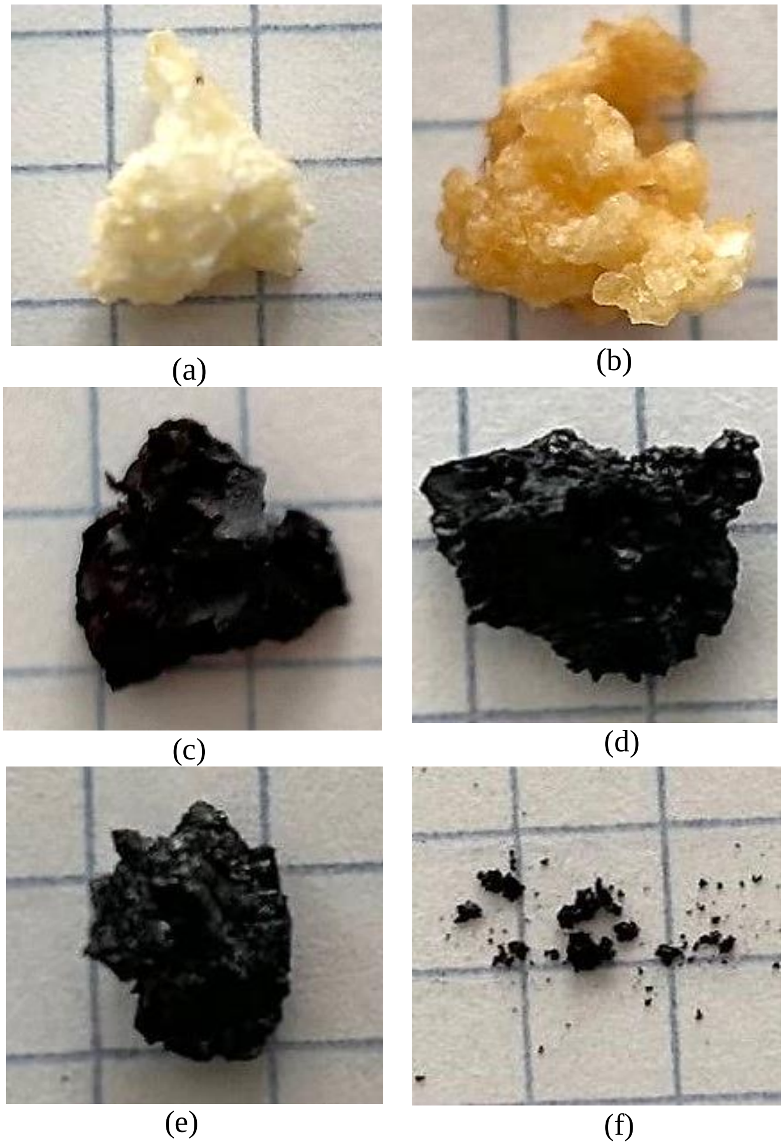
Құрамы 89,05:10,95 моль. % сополимердің сорбциялық қабілеті төмендеу, сондықтан ~ 75ºC-да шамалы өзгеріс байқалады. Әрі қарай, 350 ~ 450ºC температура аралығында қатты полимерді қыздыру кезінде "суық кристалданумен" байланысты экзотермиялық әсер бар. 470-550ºC диапазонында таза суда 2720 Дж/г және лас суда 3685 Дж/г жылу шығаратын қарқынды шыңды байқауға болады. Қорытындылай келе, екі түрлі құрамдағы сополимерлердің үлгілері жылу ағынының қисық сызығының бір-бірінен ерекшеленетінін атап өтуге болады. Бірақ соған қарамастан, қисықтарда ұқсас шыңдар пайда болады, бұл сапалық және сандық жағынан әртүрлі құрамды сополимерлерінде ұқсас қасиеттердің болуын дәлелдейді.

Полимерлердегі п-ЭГФ:АҚ бірліктерінің үлесінің жоғарылауымен гельдердің сорбциялық мүмкіндіктері төмендейді. Қарастырылып отырған қатардағы карбоксил топтарының санының артуы төмен молекулалық тұз қоспаларына сезімталдықты арттырады, ал соңғысының концентрациясы жоғарылайды. Гидрогельдердің ісінген күйден максималды қысылған күйге ауысуы дискреттілігімен сипатталады. Акрил қышқылы бірліктері бар сополимерлер үшін бұл құбылыс п-ЭГФ төмен концентрацияларында байқалатының айта кету керек.

Алынған нәтижелер полимер композициясының құрамымен индукцияланған полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлердің физика-химиялық қасиеттерін бақылау мүмкіндігін көрсетеді, бұл алдын ала белгіленген мінез-құлық бағдарламасымен жаңа материалдарды жасауға мүмкіндік береді.

3.2 Сополимерлердің беттік морфологиясына термиялық өндеудің әсерін зерттеу

П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің жоғары температураның әсерінен әртүрлі қатынастарда қалай өзгеретінін және оның байланыстырушы функцияларды одан әрі орындай алатынын түсіну үшін азот атмосферасындағы термиялық өңдеу процесінде полимер морфологиясың зерттеу қызығушылық тудырады. Күйдіру, фазалық өзгерістерді, қайта кристалдануды және полимерлердің морфологиясы мен сипаттамаларының өзгеруін тудыруы мүмкін [158]. Полимердің молекулалық тізбегінің қозғалғыштығы температураға байланысты жоғарылайтыны белгілі. Тізбектің қозғалғыштығы және полимерлердің қайта кристалдануы кезінде не болатыны оның морфологиясына әсер етеді [159-161].



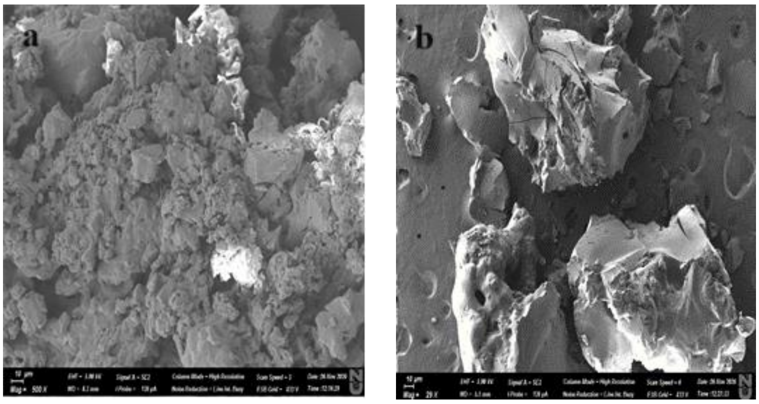
(a) (b) (c) (d) (e) (f)

a – 150°C; b – 200°C; c – 350°C; d – 400°C; e – 450°C; f – 500°C

Сурет 18 - 7,95:92,05 мол. % қатынастардағы күйдірілген п-ЭГФ:АҚ сополимерлері

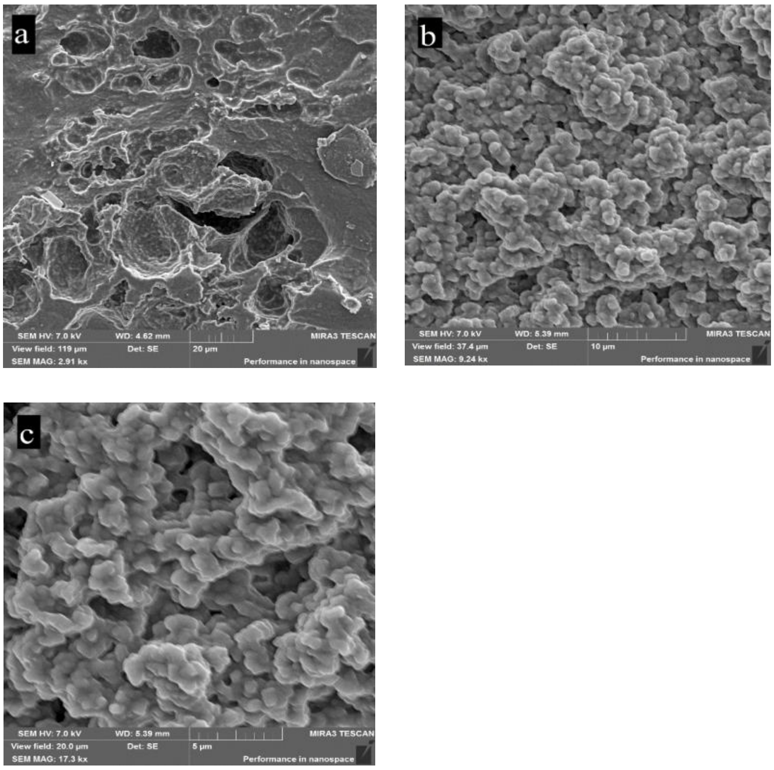
150°C температурада термиялық өңдеуден кейін п-ЭГФ:АК (7,95:92,05 мол. %) сополимерінің рельефі сарғаюмен жеңіл деформациямен сипатталады (18 а-сурет). 200°C температурада күйдіру дөнестер мен ойықтар түрінде жергілікті түзілімдері бар толқын тәрізді рельефпен сипатталады. Күйдіру қоңыр түске дейін айтарлықтай караюмен сипатталады (18 б-сурет). Сополимерлердің беткі рельефінің өзгеруі температураның 350°C дейін жоғарылауымен айқынырақ болады: жергілікті түзілімдер қорғандар мен шұңқырлар түрінде пайда болады, яғни беті кедір-бұдыр болады (18 с-сурет). 400°C температурада күйдіру сополимер бетінің морфологиясының айтарлықтай өзгеруіне әкелмейді (18 d-сурет). 450°C температурада күйдірілген сополимер беткі рельефінің кейбір тегістелуімен, бірақ айқын қара және металл жылтырымен сипатталады. Полимер үлгілері қатты және сынғыш болады. 500°C температурада күйдірілгеннен кейін сынғыш сополимер ыдырай бастайды және үгітіліп кетеді, бұл полимердің толық ыдырауын көрсетеді (18 f-сурет).

Сынамалардың морфологиясының өзгеруі растрлық электронды микроскопия арқылы да талданды (19-сурет). Полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы микросуреттері 19 (a, b)-суреттерінде көрсетілген. Алынған п-ЭГФ:АК (7,95:92,05 мол. % арақатынаста) сополимерінің беткі морфологиясын зерттеу соңғысы өте күрделі құрылымдық-морфологиялық ұйым екенін көрсетті. Үлгінің микрофотосуреттерінде кішігірім ойықтардың көп мөлшері бар ерекше құрылымы көрінеді (19 a және b-суреттері).



Сурет 19 - 7,95:92,05 мол. % бастапқы қатынастардағы п-ЭГФ:АҚ сополимерінің ×3000 үлкейту кезінде, сканерленген электронды микросуреттері

Сополимерлерді 290°C температурада күйдіру полимерлердің деформациясына әкеледі (20-сурет). 20 а-суретте п-ЭГФ:АҚ бөлшектерінің әртүрлі пішіндері мен өлшемдері бірнеше ондағаннан жүздеген мкм-ге дейін өзгеретінін көруге болады.



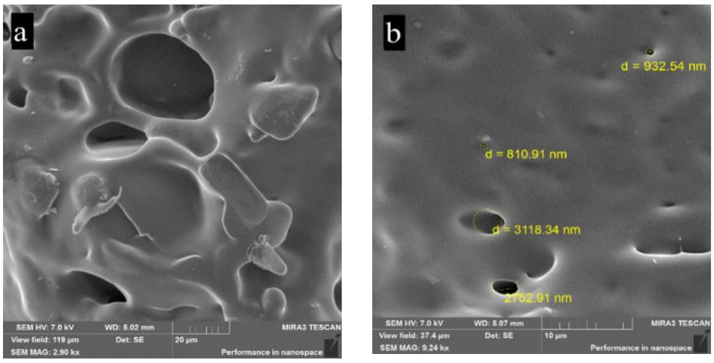
a – ×500; b – ×1500; c – ×3000; d – ×10000

Сурет 20 – п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 моль. % сополимерінің 290°С термиялық өңдеуден кейін бірізді ұлғаюымен морфологиясының микрофотосуреті

20 (а) Суретте үлгінің беті гетерогенді болып көрінетінін және көптеген микроскопиялық төмпешіктер мен тесіктері бар (~20 nm) әртүрлі құрылымды екенін көруге болады. п-ЭГФ:АҚ сополимерінің дөңес бөлігі термиялық өңдеуден кейін 7,95:92,05 бастапқы қатынасында агломерацияланған бөлшектерден тұрады (20 а - суреті). Әрі қарай үлкейту кезінде агломерацияланған бөлік кішірек, тығыздалған бөліктерден тұратынын көруге болады (20 b, c - суреті). Бетін одан әрі ұлғайған кезде бөлшектер 400-700 нм аралығында болады (20 d - сурет).

Ұсынылған микросуреттер ішінен дәйекті үлкейту кезінде өлшемділікке байланысты құрылымдық бөліктердің өзіндік ұқсастығы айқын байқалады. SEM кескіндері сополимер құрылымында микрофазалардың болуын көрсетеді, бұл 290°С температурада термиялық өңдеудің салдары болуы мүмкін. 20 (b) және (c) суреттерден көріп отырғанымыздай, сополимердің беті 10-нан 65 мкм-ге дейінгі белгісіз пішінді агломераттармен әртүрлі пішіндегі және өлшемдегі глобулалар мен кеуектерден тұратын борпылдақ және гетерогенді құрылымға ие.

Әрі қарай, 440°С температурада термиялық өңдеуден кейін сополимер үлгілерінің микросуреттері алынды (21-сурет).



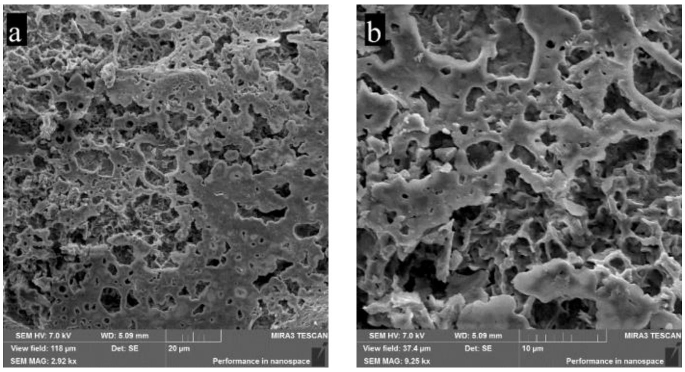
a – ×500; b – ×1500

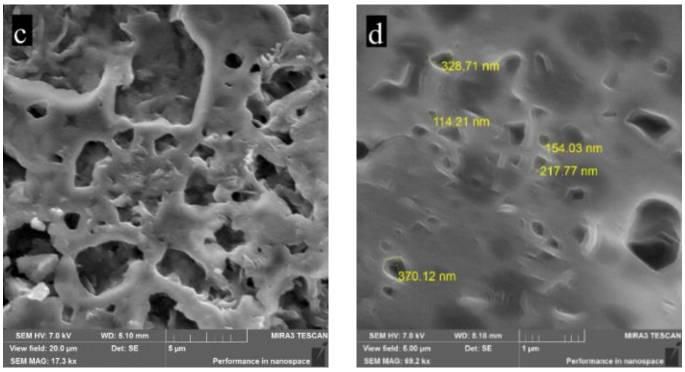
Сурет 21– п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 моль. % сополимерінің 440°С термиялық өңдеуден кейін дәйекті жоғарылауымен морфологиясының микрофотосуреті

Микросуреттер 440°С температурада термиялық өңдеуден кейін полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерінің бетін көрсетеді. Үлгінің беті өңделмеген үлгіге қарағанда айтарлықтай өзгергені көрінеді (21-сурет). Көптеген ұсақ дөңес және басылған түзілімдерді байқауға болады. Бұл құрылымдардың өлшемдері ~1,5 мкм (20 a - сурет). Сондай-ақ, үлгінің беті салыстырмалы түрде тегіс көрінеді, бірақ микро деңгейде кішкентай ерекшеліктері бар. Сополимерде акрил қышқылының болуы оның морфологиясы мен құрылымына әсер етуі мүмкін (20 b - сурет).

Жоғарыда көрсетілгендей, термиялық өңдеу кезінде п-ЭГФ:АҚ сополимерінің агломерация процесі және сәйкесінше құрылымдық түзілуі өздігінен жүретін процесс емес.

Осыған сүйене отырып, термиялық өңдеу кезінде қанықпаған полиэфир шайырының п-ЭГФ:АҚ сополимерінің құрылымына әсері зерттелді. Сополимердегі полиэтиленгликольфумараттың мөлшері көбірек сополимеріне микроскопиялық зерттеулер жүргізілді.



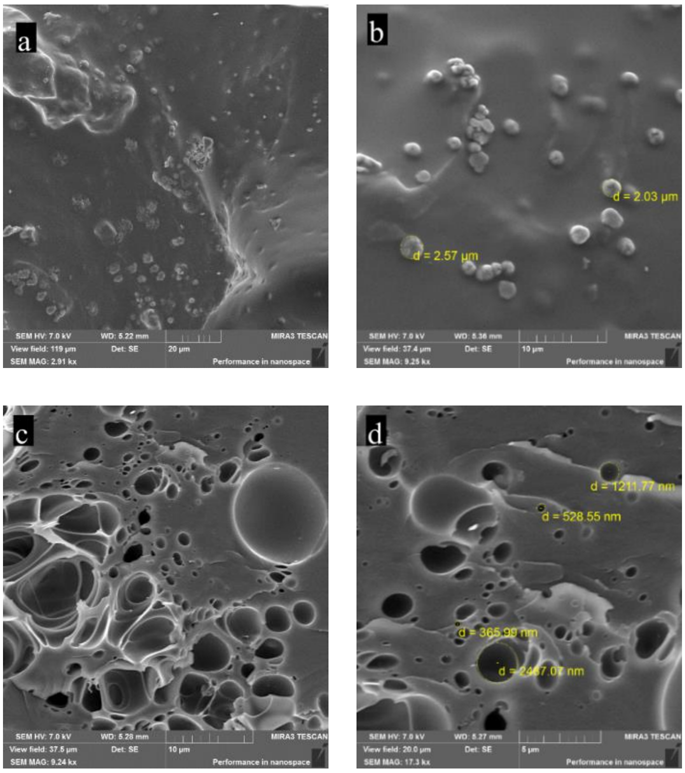


a – ×500; b – ×1500; c – ×3000; d – ×10000

Сурет 22 – п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 моль. % сополимерінің 240°С термиялық өңдеуден кейін бірізді ұлғаюымен морфологиясының микрофотосуреті

22-суреттен көріп отырғаныңыздай, п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95 моль. %) сополимерінің 240°С термиялық өңдеуден кейін сополимер морфологиясында айтарлықтай өзгерістер болды. 240°С термиялық өңдеуден кейін сополимер морфологиясында айтарлықтай өзгерістер болды. Бұл өзгерістер балқу процестеріне, құрылымды қайта құруға немесе мүмкін химиялық реакцияларға байланысты болуы мүмкін. Құрылымдардың өлшемдері мен пішіндеріндегі айырмашылықтар өңдеуден кейінгі үлгідегі гетерогенділікті көрсетуі мүмкін.

Әрі қарай, 440°С дейін термиялық өңдеуден кейін бастапқы 89,05:10,95 моль. % қатынасында сополимер үлгілерінің микросуреттері алынды (23-сурет).



a – ×500; b – ×3000; c – ×3000; d – ×10000

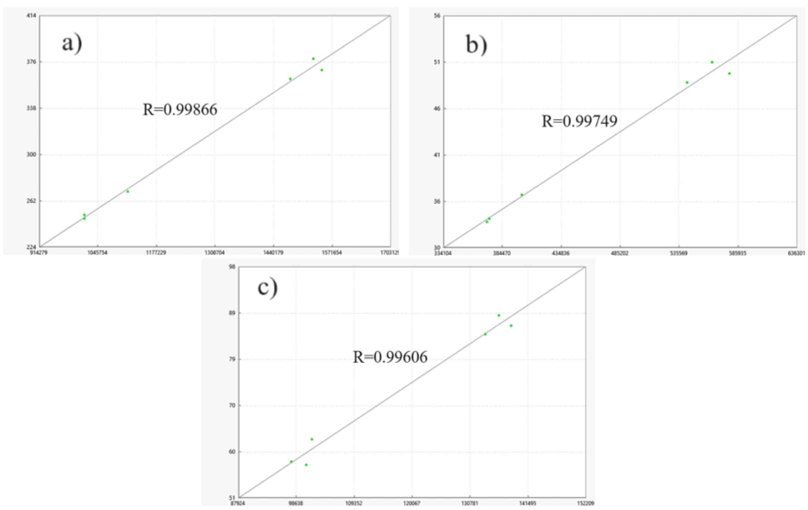
Сурет 23 – п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 моль. % сополимерінің 410°С термиялық өңдеуден кейін дәйекті жоғарылауымен морфологиясының микрофотосуреті

23 Суретте диаметрі шамамен 1-5 микрометр болатын көптеген ұсақ дөңес түзілімдерді байқауға болады. Бұл түзілімдер үлгінің бүкіл бетіне біркелкі таралады және әртүрлі сипаттамалары бар фазалық аймақтар болуы мүмкін. Суреттерде кеуектер мен бөлшектердің белгілі бір бағыты көрінбейді, бұл осы элементтердің бетінде кездейсоқ және ретсіз таралуын көрсетуі мүмкін. Микросуреттер сополимерді бастапқы 89,05:10,95 моль. % қатынасында термиялық өңдеу оның бетінде кеуектер мен ұсақ бөлшектердің пайда болуына әкелгенін көрсетеді. Бұл құрылымдық өзгерістердің әртүрлі себептері болуы мүмкін, мысалы, газдардың бөлінуі, кристалдық құрылымның өзгеруі немесе химиялық реакциялар. Кеуектер мен бөлшектер п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 моль. % сополимерінің физикалық және химиялық қасиеттеріне әсер етеді.

22 және 23-суреттерден көріп отырғанымыздай, сополимердегі қанықпау дәрежесінің жоғарылауымен (сополимердегі п-ЭГФ:АҚ мөлшері) қатайтылған өнімдердің қаттылығы төмендейді және тұтқырлық жоғарылайды. Тәуелділіктің бұл сипаты айқаспалы байланыстың тығыздығының төмендеуімен, демек, жүктемені көтеретін тізбектер санының азаюымен байланысты.

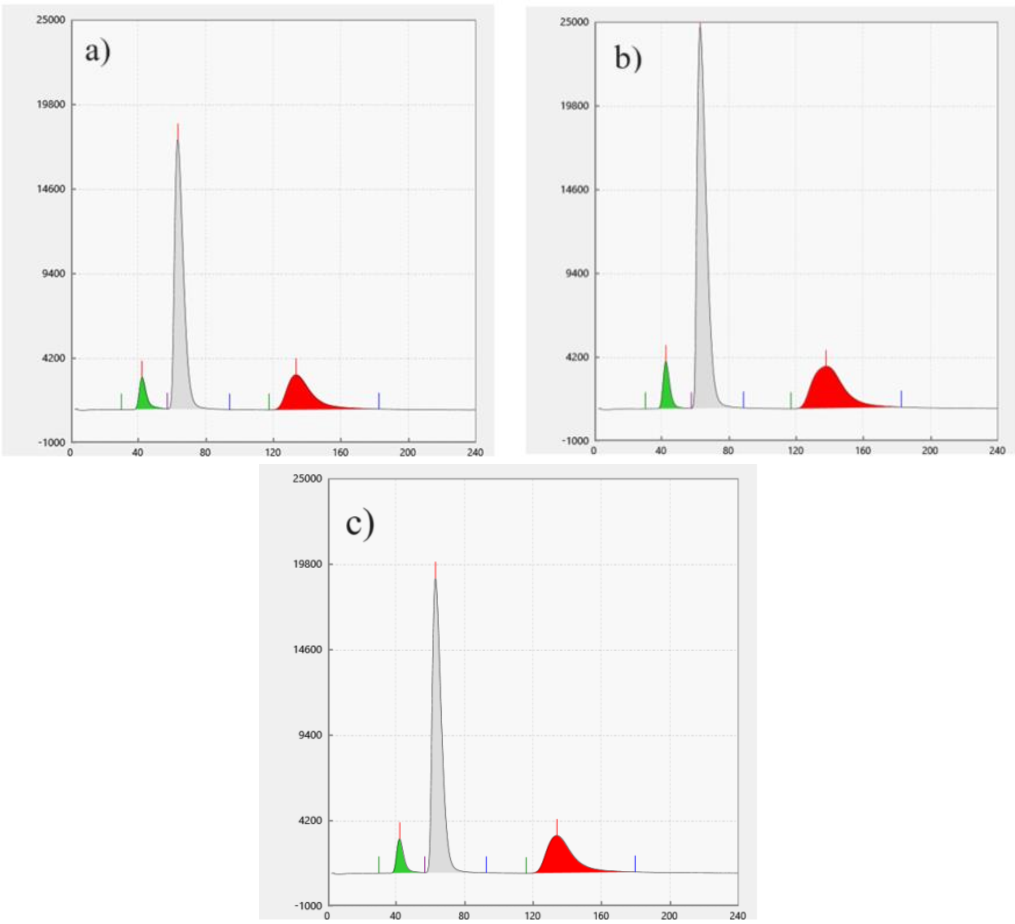
3.3 CHNS анализатордың көмегімен сополимерлердің және пиролиз өнімдерінің элементтік құрамын зерттеу

Материалдық объектілердегі элементтердің мазмұнын талдау әдісімен орындалған элементтік талдау нәтижелері 7-кестеде келтірілген, сонымен қатар калибрлеу графиктерінің қанағаттанарлық метрологиялық сипаттамалары алынған (22-сурет).



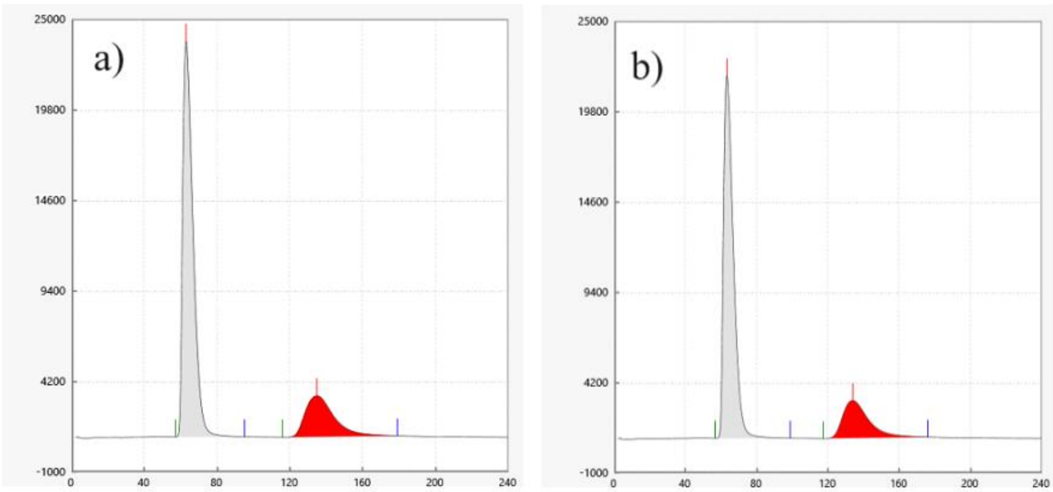
а – көміртегі үшін; б – сутегі үшін; в – азот үшін

Сурет 22 – Калибрлеу графиктары



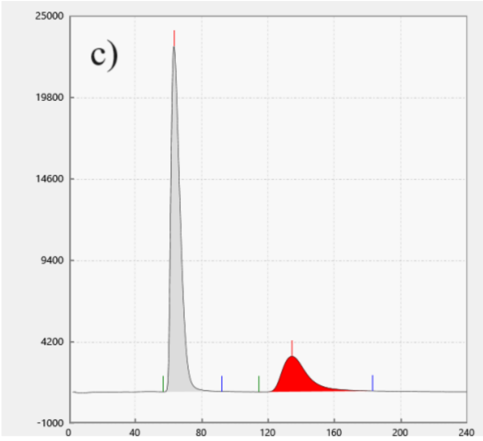
а – 7,95:92,05; b – 44,05:55,95; c – 89,05:10,95

Сурет 23 – CHNS элементтік талдауының хроматограммалары: m_1:m_2 бастапқы қатынасындағы сополимерлер, моль. %



а – 7,95:92,05; б – 44,05:55,95

Сурет 24 – CHNS-элементтік талдаудың хроматограммалары: m_1:m_2 бастапқы қатынасындағы сополимерлер, моль. %, парақ 1



c – 89,05:10,95

Сурет 24, парақ 2

Кесте 7 – Автоматты CHNS анализаторларында п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің сандық элементтік талдауының нәтижелері

Массалық үлесі, C; H; N, %	Табылды ($\bar{x}$ ± δ $\bar{x}$), %	Үлгінің стандартты ауытқуы, S	Орташа мәннің стандартты ауытқуы, $S_{\bar{x}}$	Салыстырмалы стандартты ауытқу, *Sr*
7,95:92,05 мол.%				
C H N S	C: 53,533± 0,03 H: 5,736 ± 0,04 N: – S: –	0,380 0,081	0,400 0,074	0,005 0,012
44,05:55,95 мол.%				
C H N S	C: 53,020 ± 0,05 H: 5,403 ± 0,04 N: – S: –	0,100 0,087	0,094 0,080	0,005 0,013
89,05:10,95 мол.%				
C H N S	C: 53,895 ± 0,04 H: 5,496 ± 0,04 N: – S: –	0,200 0,079	0,021 0,072	0,004 0,015

7-кесте деректері п-ЭГФ:АҚ сополимерлеріндегі элементтерді анықтау қателігі 0,4-1,5 (абсолютті %) диапазонында екенін көрсетеді.

Қорытынды: апаттармен тіркелген компоненттерді ГХ бөлу арқылы Дюмас-Прегл әдісін жүзеге асыратын автоматты CHNS анализаторлары арқылы полимер қосылыстарының сандық элементтік талдауының жалпы әдістемелік тәсілі әзірленді.

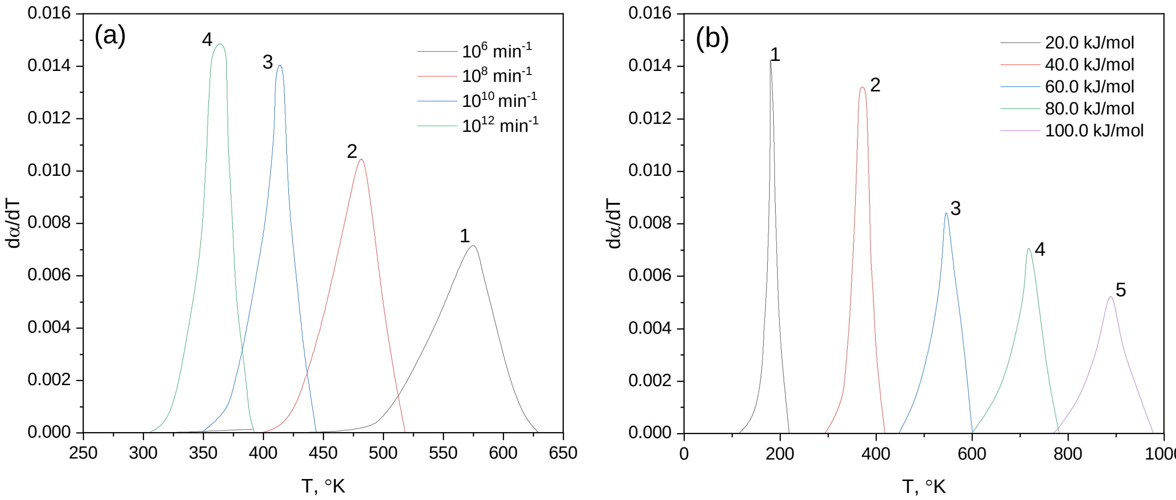
3.4 П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық түрленуіне қыздыру жылдамдығы мен уақыттың әсері

Енді біз кинетикалық параметрлердің шамасы температураға байланысты қатты заттардың ыдырау реакциясының жылдамдығына қалай әсер ететініне тоқталамыз. Ол үшін басқалары тұрақты болған жағдайда кинетикалық параметрлердің бірі өзгерген кезде есептелген дифференциалды ыдырау қисықтарының (dTG қисықтарының) пішінін салыстырамыз. $\varphi(T)=k(T)=k_0e^{-E/RT}$ және $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ тәуелділіктерді ескере отырып $\frac{d\alpha}{d\tau}=\varphi(t)f(\alpha)$ теңдеуді қолданамыз, яғни қарапайым ыдырау процесінің жылдамдығы осы теңдеуге бағынады деп есептейміз.

$$\frac{d\alpha}{dT}=k_0\exp(-E/RT)(1-\alpha)^n \tag{35}$$

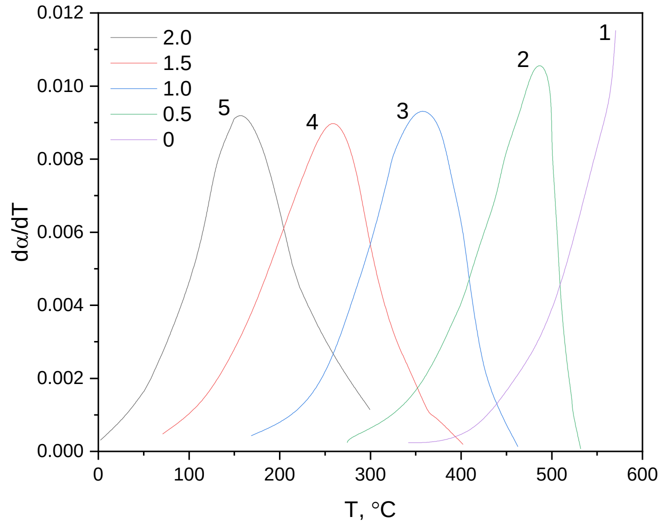
Экспоненциалды фактордың жоғарылауымен дифференциалды ыдырау қисықтары төменгі температураға, ал активтену энергиясының жоғарылауымен жоғары температураға қарай ығысатынын эксперименттер көрсетті. Бұл тәуелділіктер Аррениус заңымен байланысты. Активтену энергиясы немесе экспоненциалды көбейткіш өзгерген кезде дифференциалдық қисықтардың ығысу бағыты n көрсеткішінің кез келген мәні үшін сақталады, дегенмен 25, 26, 27 суреттерінде 1-ге тең дәреже көрсеткіші n бар [162] реакциялар үшін қисық сызықтар көрсетілген.

Дифференциалды ыдырау қисықтарының пішіні де n көрсеткішінің мәніне - реакция ретіне байланысты. Кез келген реттілік үшін қисықтардың өсетін тармақтары бірдей еңіске ие, бұл реакцияның бастапқы кезеңдеріндегі реакция ретін анықтау кезінде жаңылыстыруы мүмкін. Дифференциалдық қисықтардың төмендейтін тармақтары неғұрлым тік еңіске ие болса, соғұрлым реакцияның реті төмен болады (25, 26, 27-суреттер).



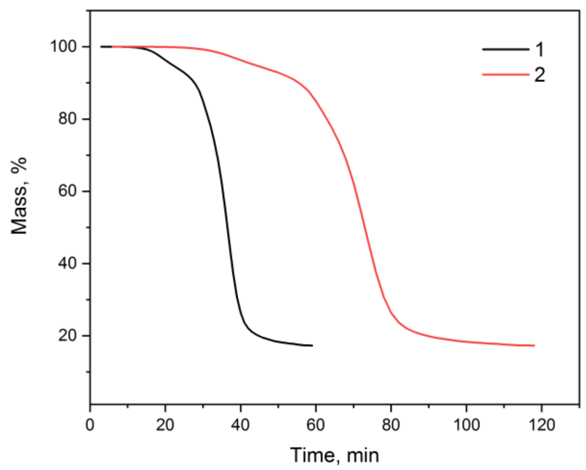
a – экспоненциалды фактордың мәнінен: 1-10^8; 2-10^{10}; 3-10^{12}; 4-10^{14} мин$^{-1}$; b – активтену энергиясының мәні бойынша: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60, 4 – 80 и 5 – 100 кДж/моль

Сурет 25 – Бірінші ретті DTG қисығының пішіні мен орнының тәуелділігі (қыздыру жылдамдығы – 2.5°C мин-1)



1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1,0; 4 – 1.5 және 5 – 2.0 (қыздыру жылдамдығы 2.5°C $мин^{-1}$, E = 50 кДж/моль, A = 10^{-10} $мин^{-1}$)

Сурет 26 – dTG қисығының пішіні мен орнының n көрсеткішінің мәніне тәуелділігі ($f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ теңдеуінде)



қыздыру жылдамдығы: 1 – 5.0°C $мин^{-1}$; 2 – 10.0°C $мин^{-1}$

Сурет 27 – п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 моль.% сополимерінің термограммасы,

Термиялық талдау кезінде заттардың ыдырау процестерін зерттеу үшін үлгінің қызу жылдамдығы маңызды фактор болып табылады. Үлгіні қыздыру жылдамдығы артқан сайын реакция аймағы жоғарырақ температураға ауысады [163]. Сондай-ақ, қыздыру жылдамдығы дифференциалды қисықтардың пішініне әсер етеді: дифференциалды қисықтағы шыңдар жоғарырақ және өткір болады, бірақ дифференциалдық қисықтармен шектелген аудандар дерлік өзгеріссіз қалады. Дегенмен, шың пішінінің өзгеруі тек айнымалы қыздыру жылдамдығына ғана емес, сонымен қатар үлгінің және эталонның температуралық сипаттамаларының өзгеруіне байланысты.

Қыздыру жылдамдығын арттыру дифференциалды жазудың сезімталдығын арттырып, баяу қыздыру кезінде көрінбейтін әсерлерді анықтауға мүмкіндік береді. Егер реакция бірнеше дәйекті кезеңдер болса, онда қыздыру жылдамдығын арттыру баяу қыздыру кезінде бір-бірімен қосылатын тез пайда болатын кезеңдерді анықтауы мүмкін. Дегенмен, сынақ үлгісінің үлкен бөліктерін пайдаланған кезде, тіпті жоғары қыздыру жылдамдығында да, аралық қосылыстарды анықтау бір-біріне әсер етудің суперпозициясына байланысты қиын болуы мүмкін.

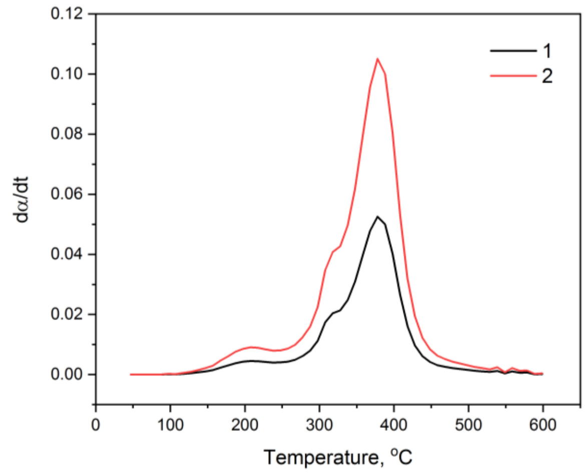
Параллельді процестер орын алған кезде, оларды бөлу үшін баяу қыздыру жылдамдығын пайдалану жиірек болады.

Қатты денелердің ыдырау процесі күрделі механизм арқылы жүрсе, онда кинетикалық қисықтарды түсіндіру бір мезгілде жүретін физика-химиялық процестерге байланысты күрделі болады. Алайда, егер процесс параллель және ретімен жүретін бірнеше кезеңдерден тұратын болса, онда дифференциалдық қисықтардың қарапайым түрі болуы мүмкін.

Екі түрлі бірінші ретті реакцияларды зерттеуде, бірдей температура диапазонында болатын, әрбір кезеңнің кинетикалық параметрлерінің қатынасы олардың кинетикалық қисық бойынша таралуына қалай әсер ететіні анықталды. Егер екі реакциядағы предэкпоненциалдар бірдей болса, онда бұл қатынас одан да маңыздырақ болады.

Экспоненциалды факторды анықтайтын А параметрі ретті реакция механизмі жағдайында кинетикалық қисық пішініне де үлкен әсер етеді (28-сурет).

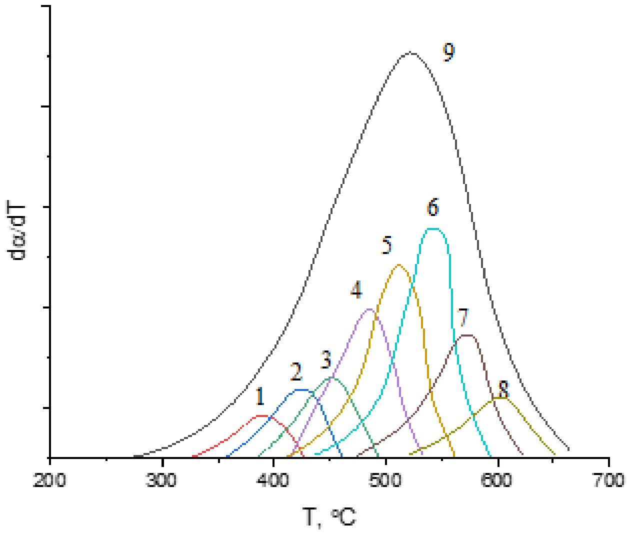
$$B_Қ \rightarrow C_Қ + газ$$



1 – 5.0°С мин$^{-1}$; 2 – 10.0°С мин$^{-1}$

Сурет 28 – Қыздыру жылдамдықтарында параллель реакциялар кезінде dTG қисықтарының шыңдарының пішіні мен орны

Бірнеше параллель процестердің бір мезгілде пайда болуы кезінде кинетикалық қисықтарды интерпретациялау қиын міндет болып табылады. Тіпті төмен қыздыру жылдамдығын пайдаланған кезде де параллель процестерді бір-бірінен ажырату қиын болуы мүмкін. 29-суретте активтену энергиясы әртүрлі (48-ден 62 кДж/мольге дейін), бірақ 10^{15} $мин^{-1}$ бірдей экспоненциалды фактормен параллельді реакциялар үшін есептелген қисық сызықтар көрсетілген. Жалпы реакцияның кинетикалық параметрлерін есептеу кезінде (9-қисық) есептелген параметрлер параллель реакциялардың әрқайсысына жеке-жеке қарағанда айтарлықтай төмен екендігі анықталды: E = 20 кДж/моль, $A=10^4$ $мин^{-1}$. Осылайша, бұл жағдайда жалпы процестің параметрлері тек формалды болады. Жалпы алғанда күрделі термиялық ыдырау процестерінің кинетикалық параметрлерін есептеу тек компьютерлік есептеулер арқылы шешілетін күрделі міндет болып табылады.



Сурет 29 – Ыдырау процесінің параллель механизмі бар есептелген және тәжірибелік dTG қисықтарының (9) жалпы көрінісі

Ескерту – (қисық 1-8) параллельді бірінші ретті реакциялар A = $A=10^{15}$ $мин^{-1}$ және активтену энергиясы 48-ден 62 кДж/мольге дейін. Жалпы қисық үшін (қисық 9), $A=10^4$ $мин^{-1}$ E=20 кДж/моль

3.5 Изотермиялық емес деректерден кинетикалық параметрлерді есептеу мүмкіндігін практикалық негіздеу

Термогравиметрия деректерінен кинетикалық параметрлерді есептеу үшін қолданылатын барлық дерлік әдістер $\frac{d\alpha}{dT} = k_0 \exp(-E/RT)(1-\alpha)^n$-теңдеуіне негізделген. Изотермиялық емес жағдайда, температураның өзі уақытқа байланысты болса:

$$-\frac{d\alpha}{d\tau} = -\frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dT}{d\tau} \quad (36)$$

Сызықтық қыздыру жылдамдығында температураның уақыт туындысы тұрақты болады:

$$\frac{dT}{d\tau} = b \tag{37}$$

мұнда b - қыздыру жылдамдығы, градус/мин.

Келесіде

$$-\frac{d\alpha}{dT} = \frac{k_0}{b} e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \tag{38}$$

(38) теңдеуді интегралдау бастапқы шарттарда орындалады:

$$\tau = 0, \quad T = T_0; \quad \alpha = 0 \tag{39}$$

Айнымалыларды бөлгеннен кейін келесі тендеуді аламыз

$$-\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \frac{k_0}{b} \int_{T_0}^{T} e^{-E/RT} dT \tag{40}$$

Термогравиметриялық деректер негізінде кинетикалық параметрлерді есептеудің көптеген әдістері (40) теңдеуін пайдаланады. Температура уақыт функциясы болатын изотермиялық емес реакциялар жағдайында (40) теңдеудің оң жағындағы интегралды сандық немесе аналитикалық әдістермен табуға болады. Кейбір әдістер активтену энергиясын, реакция ретін және экспоненциалды факторды бір уақытта анықтай алады, ал басқалары параметрлердің біреуін ғана есептеу үшін қолданылады. Кейбір әдістер бұрын белгілі параметрді қажет етеді, бірақ басқа параметрді есептеу кезінде дәлірек нәтиже береді.

Әрбір әдістің өз болжамдары бар, соның ішінде жылулық және диффузиялық кедергілердің аздығы:

– реакцияның термиялық және диффузиялық кедергілері аз;

– активтену энергиясы және экспоненциалды фактор температураға тәуелді емес (қарастырылып отырған температура диапазонында);

– тәжірибе басталатын төмен температурада реакция жылдамдығы өте төмен.

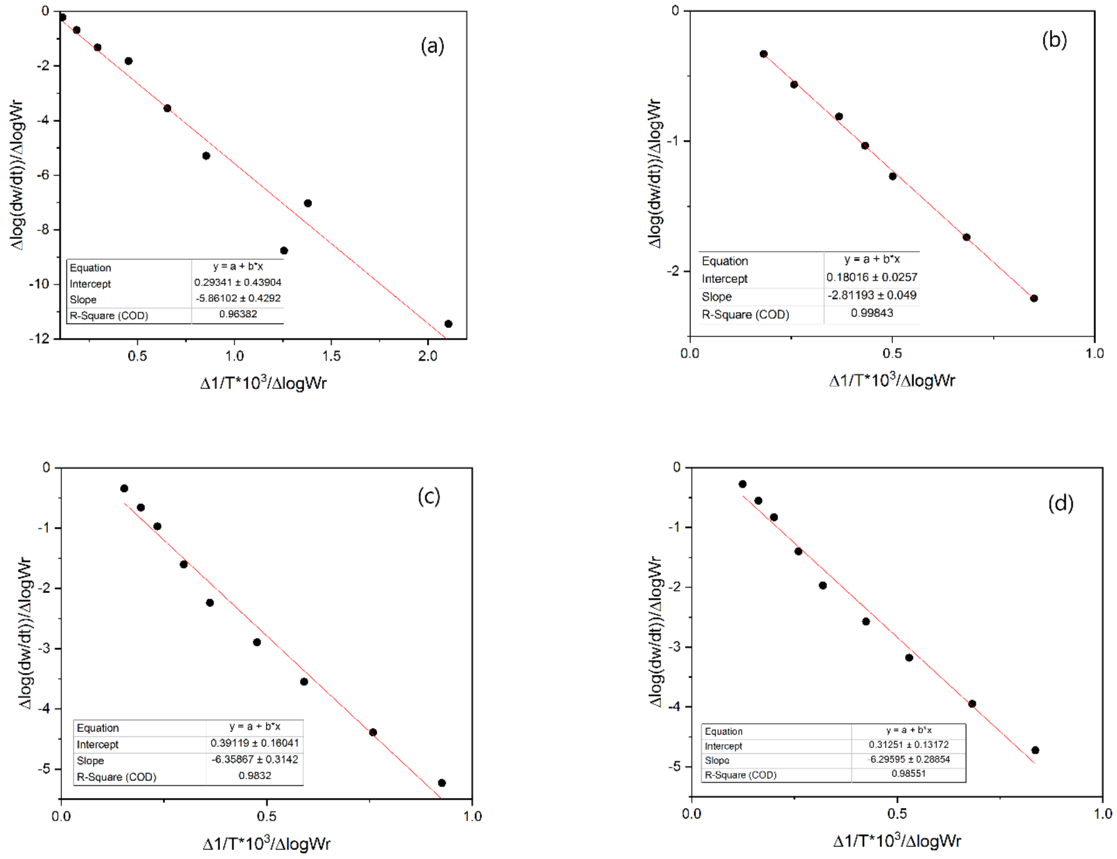
Барлық әдістерді келесіге бөлуге болады: (35) теңдеуді пайдаланатын дифференциалды, (35) теңдеудің интегралдық түрін қолданатын интегралды және (35) теңдеу әртүрлі жуықтау әдістерімен шешілетіндігінен тұратын жуықтау және дифференциалдық кинетикалық қисық T_m ең жоғары температурасы реакция жылдамдығы максималды болатын температураға тең деп есептеледі.

Фриман мен Кэррол дифференциалды термиялық талдау деректерінен кинетикалық параметрлерді есептеу әдісін жасаған алғашқылардың бірі болды [164 p.5]. Бұл әдіс (Фриман-Кэррол әдісі) реакция жылдамдығы (40) теңдеуімен сипатталады және екі T_1 және T_2 температурада салыстырылады деп болжайды. (40) теңдеуінің логарифмін алғаннан кейін екі температура үшін логарифмдердің айырмасын алуға болады:

$$\Delta \lg\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = n\Delta \lg(1-\alpha) - \frac{E}{2.3RT}\Delta\left(\frac{1}{T}\right) \tag{41}$$

Егер $\Delta\frac{1}{T}$ – $\Delta \lg\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$ тұрақты болып қалса, онда ол $\Delta \lg(1-\alpha)$-ге сызықтық тәуелді. Бұл тәуелділіктің графикалық көрінісі активтену энергиясын және реакция ретін анықтауға мүмкіндік береді. Реакция жылдамдығы мен концентрациясын анықтау үшін 1/Т-ге тең интервалдарындағы эксперименттік термогравиметриялық қисықтар қолданылады.

Фриман және Кэррол әдісімен п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық деструкция мәліметтерін өңдеуі 30-суретте көрсетілген.

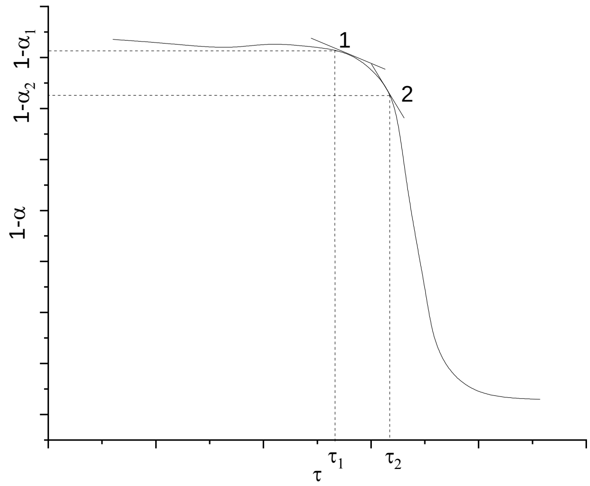


R – корреляция коэффициенті; q – эксперимент нүктелерінің салыстырмалы қателігі

Сурет 30 – Фриман және Кэррол әдісімен п-ЭГФ:АҚ сополимерлері бойынша тәжірибелік деректерді өңдеу

Кинетикалық параметрлерді анықтаудың қарапайым дифференциалдық әдістерінің бірі Ньюкирк әдісі [165 p.6] болып табылады, ол тек бірінші ретті реакцияларға қолданылады. T_1 және T_2 температуралары үшін $(1-\alpha_1)$ және $(1-\alpha_2)$ мәндері $\frac{d\alpha_1}{dt}$ және $\frac{d\alpha_2}{dt}$ реакция жылдамдығы термогравиметрия қисығынан (TG) анықталады. Реакция жылдамдықтары 1 және 2 нүктелердегі TG қисығына жанамалардың көлбеу бұрыштарының тангенстері ретінде есептеледі. Бірінші ретті реакция үшін $\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)$. $d\alpha/d\tau$ мәндерінің логарифмдері табылып, кері температураға байланысты графикте сызылады, ал активтену энергиясы $\lg k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ түзудің еңісінен анықталады (31-сурет).

Экспоненциалды көбейткіштін мәні ордината осінде түзу сызықпен кесілген кесінді ретінде алынады.

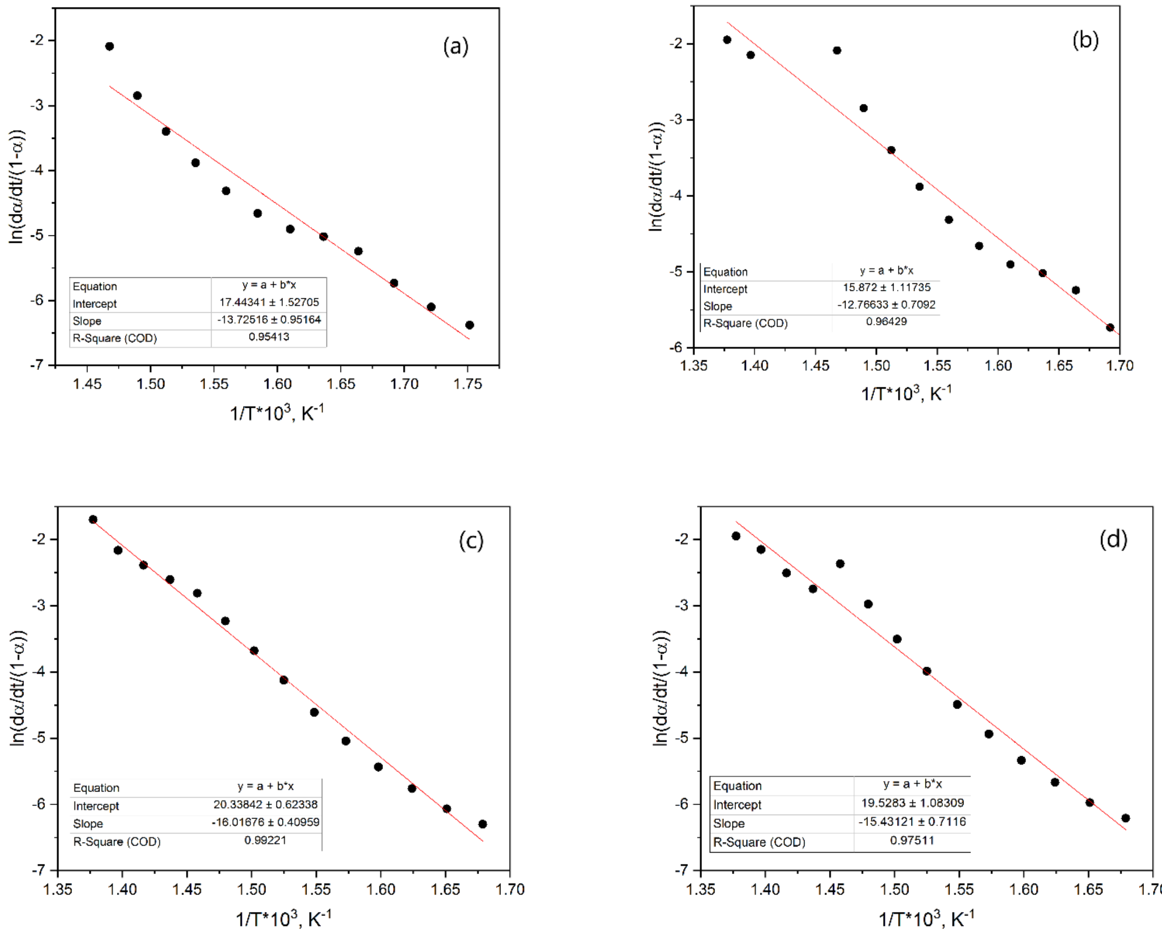


Сурет 31 – Термогравиметриялық қисық арқылы реакция жылдамдығын $d\alpha/dt$ және әрекеттеспеген $1-\alpha$ заттың үлесін анықтау

Егер $\frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi(t)f(\alpha)$ теңдеудегі *f(α)* функциясының түрі белгілі болса, E және A есептеу кезінде сенімдірек нәтижелерді алуға болады. Бұл, мысалға, Ахардың дифференциалдық әдісінің негізі [166 p. 8]. Жылудың сызықтылығын және жылдамдықтың Аррениусқа тәуелділігін ескере отырып, $\frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi(t)f(\alpha)$ өрнектің логарифмін алып, келесіні береді:

$$\ln\left[\frac{1}{f(\alpha)} \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right] = \ln\frac{k_0}{b} - \frac{E}{RT} \qquad (42)$$

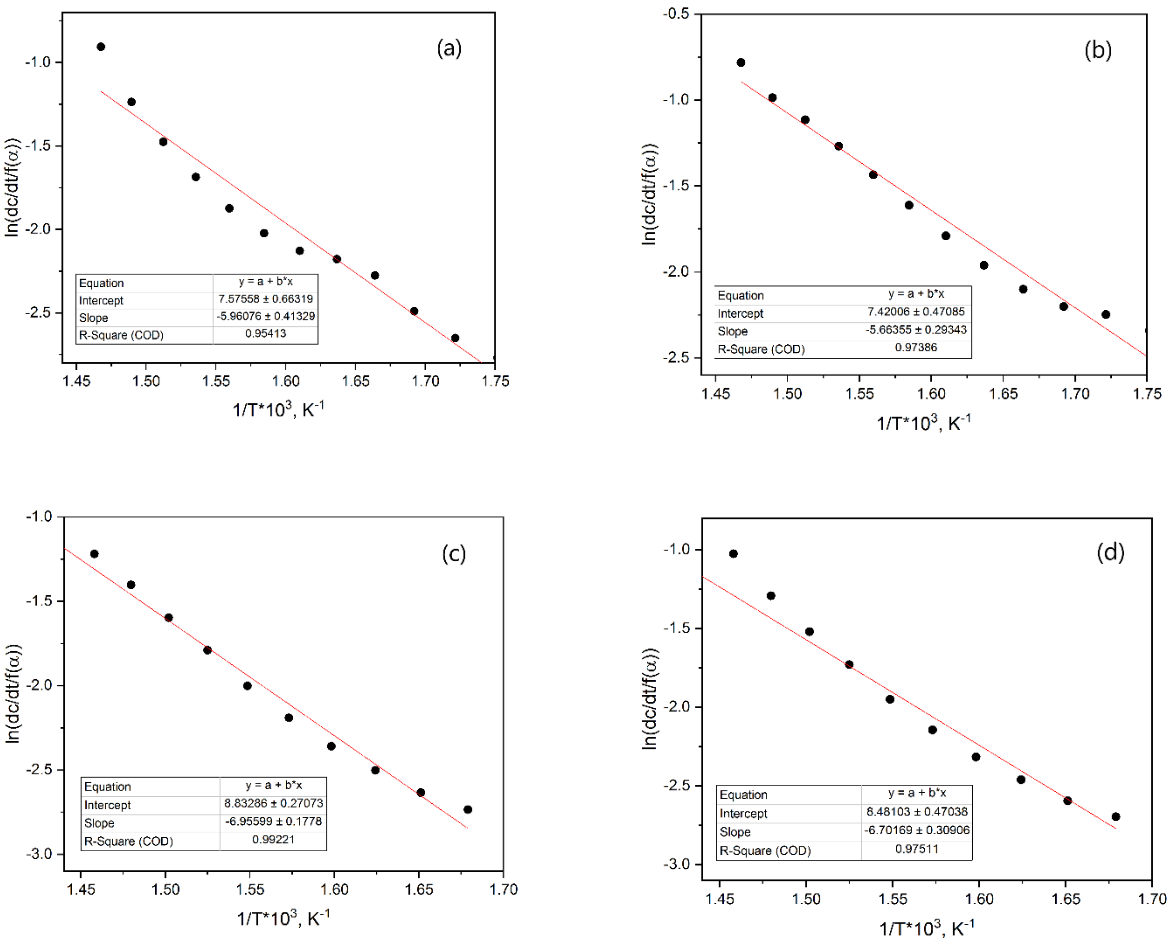
$f(\alpha)$ функциясының түрін біле отырып, 1/Т-ге байланысты $\left[\dfrac{1}{f(\alpha)} \cdot \dfrac{d\alpha}{dT}\right]$ графигі салынады, одан Е және А анықталады.



R – корреляция коэффициенті; q – эксперимент нүктелерінің салыстырмалы қателігі

Сурет 32 – Ахар әдісімен алынған зерттелген п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термогравиметриялық қисықтары

Шарп пен Уэнтворт ұсынған тағы бір әдіс [167 p. 12] кинетикалық қисық сызығының бастапқы жолы дерлік тек температураға тәуелді екендігіне негізделген. $\dfrac{\Delta \log\left(\dfrac{dc}{dt}\right)}{1-c} = \log\dfrac{A}{\beta} - \dfrac{E}{RT}$-тәуелділігін пайдаланып, активтену энергиясын есептеуге болады. Бұл әдістің артықшылығы - реакция реті туралы алдын ала білім қажет емес. Сонымен қатар, бұл әдіс бірнеше параллель немесе дәйекті процестердің пайда болуына байланысты зерттелетін кезеңнің бастапқы бөлігі ғана белгілі болған жағдайларда ыңғайлы болуы мүмкін.



Сурет 33 – Шарп пен Уэнтворттың теңдеуін пайдалана отырып, активтену энергиясын және экспоненциалды факторды есептеуге арналған график

Өлшеу қателігін стандартты бағалау үшін бірдей жағдайларда алынған төрт термограмма пайдаланылды. Қателерді есептеу 8-кестеде келтірілген.

Кесте 8 – Нәтижелердің қайталануының сандық сипаттамалары

Сополимер m_1:m_2, мол. %	$\bar{x}$	$\sigma_{\bar{x}}$	$S_{\bar{x}}$	t_α	ε_α	$\Delta\bar{x}$	q, %
азот атмосферасында							
п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)	0,7525	0,3474	0,0174	2,09	0,0363	0,0018	0,24
п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)	0,8887	0,6394	0,0337	2,09	0,0703	0,0037	0,42
ауа атмосферасында							
п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)	0,7853	0,3809	0,0190	2,09	0,0398	0,0020	0,25
п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)	0,8233	0,5890	0,0327	2,09	0,0684	0,0038	0,46

8-кестеден көріп отырғанымыздай, тәжірибе нүктелерінің салыстырмалы қателігі α=0,95 сенімді ықтималдығы кезінде 0,5%-дан аспайды. Мұндай кішігірім қателік өлшеу әдісінің сенімділігін ғана сипаттамайды, сонымен қатар кинетикалық параметрлерді анықтаудағы жоғары дәлдіктің дәлелі болып табылады.

Алынған активтену энергиясының мәндерін пайдалана отырып, термодинамикалық сипаттамаларды – Гиббс ($\Delta G^{\#}$) энергиясының және энтропиясының ($\Delta S^{\#}$) өзгеруін есептедік (кесте 9).

Кесте 9 – П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық деструкциясының кинетикалық және термодинамикалық параметрлері

Қатынас m_1:m_2, мол. %	Ахар		Шарп-Унтворд		Фримен-Кэррол		–ΔS, Дж/(моль·К)	$\Delta G^{\#}$, кДж/моль
	Е, кДж/моль	А, мин$^{-1}$	Е, кДж/моль	А, мин$^{-1}$	Е, кДж/моль	n		
азот атмосферасында								
п-ЭГФ:АК (7,95:92,05)	153,26	27,34	153,27	13,38	104,42	0,18	246	87
п-ЭГФ:АК (89,05:10,95)	112,84	23,04	116,83	12,03	83,45	0,29	259	65
ауа атмосферасында								
п-ЭГФ:АК (7,95:92,05)	128,29	19,53	128,32	8,48	92,20	0,31	195	64
п-ЭГФ:АК (89,05:10,95)	108,43	17,08	114,13	7,42	65,39	0,56	178	78

Деструкцияның термодинамикалық шамалары құрамында полиэтиленгликольфумарат аз мөлшері бар сополимерлер инертті ортада да, ауада да оңай жойылатынын көрсетті. Осылайша, біз алғаш рет полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерін синтездедік және кинетикалық сипаттамалары мен термодинамикалық параметрлерін анықтадық.

3.6 Интегралды әдістер

Коутс-Редферн әдісі [168 р. 13] асимптотикалық ыдыраудың белгілі $f(\alpha)$ тәуелділігіндегі $\frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi(T) \cdot f(\alpha)$ теңдеуінің интегралы болып табылатын $\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT$ экспоненциалды интеграл қатарына жылдам конвергенциясына негізделген. Әдісті қолдану үшін интегралдағы айнымалылар ауыстырылады және қатарға кеңейтіледі. Логарифмдеуден кейін активтену энергиясын Е есептеуге мүмкіндік беретін кеңейту коэффициенттері анықталады.

$$\lg \frac{g(\alpha)}{T^2} = \lg\left[\frac{k_0 R}{b \cdot E}\left(1 - \frac{2RT}{E}\right)\right] - \frac{E}{2.3RT} \quad (43)$$

мұнда

$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ кезінде

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{F(\alpha)}d\alpha \tag{44}$$

n≠1 үшін
$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n}=\left.\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\right|_0^n \tag{45}$$

n=1 үшін
$$g(\alpha)=\ln(1-\alpha) \tag{46}$$

Теңдеудің оң жақ бөлігінің бірінші мүшесі бар, оны реакциялар жүретін температура интервалдарының көпшілігі үшін іс жүзінде тұрақты деп санауға болады. Сондықтан log(g(α))-ның Т-ға тәуелділігін графигін салғанда және реакция ретін дұрыс таңдағанда, көлбеулігі активтену энергиясын анықтауға мүмкіндік беретін түзу алуға болады. Коатс-Редферн әдісі бір уақытта реакция ретін және активтену энергиясын анықтау мүмкіндігінің артықшылығына ие, бұл оны басқа әдістерге қарағанда дәлірек етеді. Айтылған әдісті активтену энергиясы мен реакция ретін анықтаудың ең дәл әдісі деп санайтын көптеген жақтаушылар бар.

Коатс-Редферн теңдеуін дифференциалдық-термиялық талдау (ДТА) [169 p. 4] кезінде алынған деректерді өңдеу үшін қолдануға болады. Бұл жағдайда ол басқа формаға айналады.

$$\lg\frac{\ln\frac{A}{A-a}}{T^2}=\lg\left[\frac{k_0R}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{2.3RT} \tag{47}$$

n=1 үшін

$$\lg\left[\frac{1-\left(\frac{A}{A-a}\right)^{1-n}}{(1-n)T^2}\right]=\lg\left[\frac{k_0R}{bE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{2.3RT} \tag{48}$$

мұнда А – ДТА қисығы астындағы жалпы аудан; α – температура; T_0-ден Т-ге өзгерген кезде ДТА қисығымен шектелген аудан.

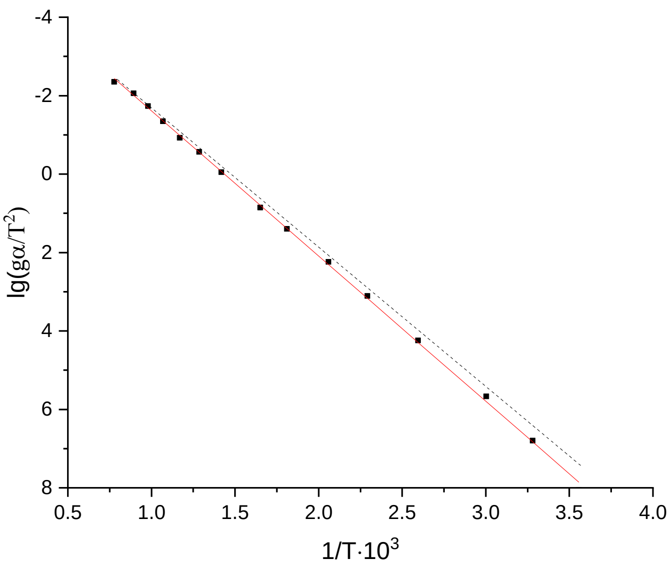
Андерсон және басқа авторлар [170] экспоненциалды интегралды қатарға ыдырату кезінде көптеген мүшелерді ескере отырып, Коутс-Редферн теңдеуіне жақсартылған түзетулер енгізуді ұсынды. Алайда, осы түзетулерді қолданатын есептеулер күрделілікті ақтамайды, өйткені активтену энергиясы мен жиілік коэффициентінің түзетілген мәндері әдеттегі (45) және (46) теңдеулері арқылы есептелген мәндерден айтарлықтай ерекшеленбейді (33-суретті қараңыз).

Дойл әдісі [171] жоғары молекулалық қосылыстардан жоғары ұшқыш заттардың булану процестерінің кинетикалық параметрлерін есептеу үшін арналған. Мұндай процестер үшін реакция дәрежесін анықтау мүмкін емес, бірақ m_{eva}-ның буланбаған массасының айқын үлесін және m_{rem} затының буланған массасының айқын үлесін есептеуге болады.

$$m_{eva} = 1 - m_{rem} \tag{49}$$

ТГ қисығының көлбеуінен буланудың айқын жылдамдығын анықтауға болады:

$$\frac{dm_{eva}}{d\tau} = -b\frac{dm_{rem}}{dT} \tag{50}$$



Сурет 33 – Коутс-Редферн теңдеуін (43) пайдалана отырып, Андерсон түзетулерін ескеріп (тұтас сызық) және ескермей (үзік сызық) активтену энергиясын және экспоненциалды факторды есептеу графигі

Егер белгілі бір m_{rem} сатысында буланған жалпы массалық үлес және осы m_{eva} сатысы толығымен аяқталғаннан кейін қалған массалық үлес белгілі болса, онда осы кезеңнің (h) нақты дәрежесін келесідей есептеуге болады:

$$h = \frac{m_{eva} - M_{rem}}{M_{eva}} \tag{51}$$

Сонда

$$\frac{dm_{eva}}{d\tau} = -M_{eva}\frac{dh}{d\tau} \qquad (52)$$

Осы кезеңдегі булану жылдамдығы

$$-\frac{dh}{d\tau} = rf(h) \qquad (53)$$

мұнда r – булану жылдамдығының константасы, ал

f(h) – реакция ретімен анықталған тәуелділік.

Дойль өзінің әдісіндегі булану жылдамдығының тұрақтысын көрсету үшін r белгісін қолданғанымен, әдеттегі k белгісінен айырмашылығы, атмосфераның құрамын және эксперименттің басқа шарттарын қоса алғанда, әртүрлі факторларға байланысты (тигельдің материалы мен пішінін) осы шаманың эмпирикалық сипатын көрсетеді.

Алайда, эксперименттің тұрақты жағдайында жылдамдық константасы температураға тәуелділіктің Аррениус түрін сақтайды:

$$r = \chi \cdot e^{-E/RT} \qquad (54)$$

Эксперименттің белгілі бір шарттарында ε константасын температура интервалының кем дегенде бір бөлігі үшін активтену энергиясы ретінде түсіндіруге болады. (51), (52), (53) және (54) теңдеулерін біріктіріп, келесіні аламыз:

$$M_{eva} \cdot \chi \cdot e^{-E/RT} \quad f(h) = b\frac{dm_{rem}}{dT} \qquad (55)$$

Интегралдағаннан кейін сынақ және қателік арқылы кинетикалық параметрлер χ, E және реакция реті анықталады.

Буланудың кинетикалық параметрлерін анықтау кезінде ТГ қисығының $\frac{dm_{rem}}{dT}$ көлбеуін өлшеу дәлдігін арттыру үшін әдетте орташа тік бөліктің кішкене бөлігі қолданылады. Алайда изотермиялық емес жағдайларда төмен булану жылдамдығында мұндай аймақ әр температурада ұстау уақыты жеткіліксіз болғандықтан әрдайым анықталмайды. Дойл әдістерінің кемшіліктері сонымен қатар әрбір жеке кезеңді анықтаудың болып табылады. Мұндай жағдайларда жақындау параметрлерін анықтаумен шектелуге тура келеді. Жако және Озава әдістері [172] $\frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi(T) \cdot f(\alpha)$ кинетикалық теңдеуіне негізделген және k(T) жылдамдық константасын Аррениус $\varphi(T) = k(T) = k_0 e^{-E/RT}$ тәуелділігімен алмастыратын Дойл әдісінің модификациясы болып табылады.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 e^{-E/RT} f(\alpha) \qquad (56)$$

Бұл теңдеуді интегралдасақ

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^{\tau} k_0 \exp(-E/RT)d\tau \qquad (57)$$

dT/dτ = b екенін ескеріп, интегралдық таңбадан тыс тұрақты мәндерді алып, келесіні аламыз

$$\int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = g(\alpha) = \frac{k_0 E}{bR} p(x) \qquad (58)$$

мұнда

$$p(x) = -\int_0^{x} \frac{e^{-u}}{u^2} du \qquad (59)$$

мұнда u=E/RT

x – үлгі температурасындағы u мәні.

Интегралдың шамасы

$$p(x) = \frac{e^{-x}}{x} - \int_x^{\infty} \frac{e^{-u}}{u^2} du \qquad (60)$$

Дойл x = –10-50 үшін құрастырған кестелерде келтірілген.

Дойл әдісінде TG қисығының көлбеуін өлшеу дәлдігін арттыру үшін әдетте орташа тік сызықтың кішкене бөлігі қолданылады. Дегенмен, төмен булану жылдамдығында изотермиялық емес жағдайларда бұл аймақ әр температурада әсер ету уақыты жеткіліксіз болғандықтан анықталмауы мүмкін. Сонымен қатар, Дойл әдісінің кейбір кемшіліктері бар, мысалы, әрбір жеке кезеңді оқшаулау және M_{eva} мен M_{rem} анықтау қиындығы, сонымен қатар жуықтау параметрлерін анықтаудағы шектеулер.

Жако мен Озава әдістері $\frac{d\alpha}{d\tau} = \varphi(T) \cdot f(\alpha)$ кинетикалық теңдеу негізінде алынды, мұнда k(T) Аррениус тәуелділігі $\varphi(T) = k(T) = k_0 e^{-E/RT}$ -ке ауыстырылады. Жако әдісінде (58) теңдеуінің логарифмін қабылдағанда k_0 және E температураға тәуелділік ескерілмесе, log(g(α)) және log(p(x)) мәндерінің арасындағы айырмашылық іс жүзінде температурадан тәуелсіз болады. Жако әдісіндегі E мәнін анықтау үшін, әртүрлі температурада g(α) есептеу үшін ТГ қисығы қолданылады. Содан кейін, сынақ және қателік арқылы, мәні E, онда log g(α) мен log p(x) арасындағы айырмашылық тұрақты болады, мұнда p(x) мәндері әр түрлі T және E үшін кестеленеді.

Дегенмен, Жако әдісінің кемшілігі - таңдалған активтену энергиясының g(α) функциясының түріне тәуелділігі, сонымен қатар алдымен реакция ретін орнату қажеттілігі. МакКаллум және Таннер әдісі [173] Дойл және Якот әдістерінде негізделген. Log(x) кестелерін тексеру кезінде Жако, МакКаллум және Таннер маккаллум мен Таннер әдісінде қолданылатын эмпирикалық өрнекке келді.

$$-\log p(x) = 0.4828E^{0.435} + (0.449 + 0.217E)/T \times 10^{-3} \tag{61}$$

Егер log p(x) есептеу үшін Маккалум мен Таннер ұсынған эмпирикалық өрнекті қолдансақ, онда бұл мәндер мен Жако кестелерінде келтірілген мәндер арасындағы айырмашылық 1%-дан аспайды. G(α) есептеу үшін (61) теңдеуін қолданып, оны (62) теңдеуге ауыстыру арқылы log p(x)мәнін алуға болады.

$$\lg g(\alpha) = \lg \frac{k_0 E}{bR} - 0.48E^{0.44} - \left(0.45 + 0.22E / T \cdot 10^{-3}\right) \tag{62}$$

Осылайша, log g(α) 1/T сызықтық функциясы болып табылады. $\lg g(\alpha) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ түзуінің еңісі активтену энергиясын анықтауға мүмкіндік береді.

(62) Теңдеу әртүрлі қыздыру жылдамдығымен тәжірибелер жүргізу кезінде кинетикалық параметрлерді анықтауға қосымша мүмкіндік береді. Бұл теңдеуді келесі түрде қайта жазуға болады:

$$\lg g(\alpha) = \lg \frac{k_0 E}{g(\alpha) \cdot R} - 0.48E^{0.44} - \left(0.45 + 0.22E / T_\alpha \cdot 10^{-3}\right) \tag{63}$$

α параметрінің бекітілген мәні үшін (63) теңдеудің оң жағындағы бірінші мүшесі температураға тәуелді емес және тұрақты болып табылады. Әр түрлі қыздыру жылдамдықтарында алынған температураның уақытқа қарсы графиктерінде α параметрінің бірдей мәндеріне қол жеткізуге сәйкес температураларды тауып, содан кейін g(α) функциясының логарифмінің тәуелділігін тұрғызамыз. Кері температура $1/T_\alpha$ болса, онда осы түзудің еңісі активтену энергиясын бағалауға мүмкіндік береді. (63) Теңдеуін дифференциалдау реакция жылдамдығының өрнегн алуға мүмкіндік береді, оны кинетикалық параметрлерді талдау үшін қолдануға болады.

$$\left[\frac{\partial \lg b}{\partial (1/T_\alpha)}\right]_\alpha = -(0.45 + 0.22E) \cdot 10^{-3} \tag{64}$$

тендеу активтену энергиясын жылдам бағалауға мүмкіндік береді.

Флинн және Уолл [174, p. 10-12] алған (64) теңдеу және жуықтау теңдеуі (65) бір-бірімен жақсы келісімді көрсетеді. Бұл (65) теңдеуін кинетикалық зерттеулерде активтену энергиясын жылдам және шамамен бағалау үшін қолдануға болатынын білдіреді.

$$\left[\frac{\partial \ln b}{\partial(1/T_\alpha)}\right]_\alpha = -0.288E \cdot 10^{-3} \tag{65}$$

Райх әдісі [175, p. 8-10] дифференциалды сканерлеу калориметриясы арқылы алынған деректерді пайдалана отырып, реакция жылдамдығы үшін (65) теңдеуді жеңілдетуге негізделген. Бұл теңдеуде *i* мүшесі жақшадағы екінші мүшесінен кіші шама реті болып табылады. Бұл мүшені елемей, Борхардт [176 p. 62-9] жуық (66) формуланы алды

$$-\frac{d(N/N_0)}{d\tau} = -\frac{d\alpha}{d\tau} \approx \frac{\Delta T}{A} \tag{66}$$

Райх реакция жылдамдығын $k\cdot(1-\alpha)^n$ және α-ны DTA $(1-\alpha) = \frac{\bar{a}}{A}$ шыңының ауданы бойынша көрсетті, мұндағы A – жалпы шыңның ауданы.

$$A = \int_0^\infty \Delta T d\tau \tag{67}$$

және а – τ уақытындағы A және ең жоғары аудан арасындағы айырмашылық:

$$\bar{a} = \int_0^\infty \Delta T d\tau - \int_0^\alpha \Delta T d\tau \tag{68}$$

Ол реакция жылдамдығының тұрақтысы k үшін өрнек алды:

$$k = \left(\frac{A}{W_0}\right)^{n-1} \frac{\Delta T}{\alpha^n} \tag{69}$$

мұнда W_0 – бастапқы салмақ функциясы.

Теңдеудегі жылдамдық константасының Аррениус өрнегін (35) теңдеуге қойып, dτ-ды $\frac{dT}{b}$-мен ауыстырып, логарифмді алсақ, келесі өрнекті аламыз:

$$\lg\frac{\Delta T \cdot b}{A_T} = n \cdot \lg\frac{\overline{a_T}}{A_T} - \frac{E}{2.3RT} + B \tag{70}$$

мұнда $A_T = \int_{T_i}^\infty \Delta T dt$

$$\overline{a_T} = \int_{T_i}^{\infty} \Delta T dt - \int_{T_i}^{T} \Delta T dt \qquad (71)$$

және B - W_0 функциясы, реакция реті және экспоненциалды фактор.

Екі түрлі қыздыру жылдамдығында дифференциалды термиялық талдау (ДТА) әдісін қолдана отырып эксперимент жүргізу кезінде келесі тендеу алынады:

$$\lg\left[\left(\frac{\Delta T}{A_T}\right)_1\left(\frac{A_T}{\Delta T}\right)_2\right] = n\lg\left[\left(\frac{\overline{a_T}}{A_T}\right)_1\left(\frac{A_T}{\overline{a_T}}\right)_2\right] + \lg\frac{b_2}{b_1}, \qquad (72)$$

мұнда 1 және 2 индекстері әртүрлі қыздыру жылдамдығына қатысты.

(72) теңдеу $\lg\left[\left(\frac{\Delta T}{A_T}\right)_1 \times \left(\frac{A_T}{\Delta T}\right)_2\right]$ және $\lg\left[\left(\frac{\overline{a_T}}{A_T}\right)_1 \times \left(\frac{A_T}{\overline{a_T}}\right)_2\right]$ графигін салу арқылы n реакция ретін анықтау үшін қолданылады. Реакция реті белгілі болғандықтан, активтену энергиясын есептеу үшін (71) теңдеу қолданылады. Ол үшін кері температураға қарсы $n\lg\frac{\Delta T}{\overline{a_T}} - \lg\frac{A_T}{\Delta T}$ мәнінің графигі тұрғызылады. Алынған түзудің көлбеу бұрышының тангенсі $\frac{E}{2.3R}$-ге тең.

Аллахвердов және Степин әдісі [177, p. 4-6] бір дифференциалды термографиялық қисық негізінде қарапайым бір сатылы процестің барлық кинетикалық параметрлерін есептеуге мүмкіндік береді.

Ордината осі (α) және абсцисса осі (β) бойынша коэффициенттерді енгізіледі.

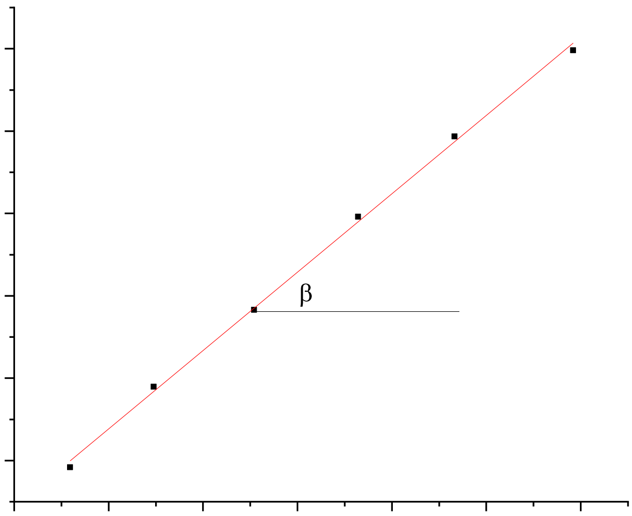
Сонда

$$\alpha\omega = \frac{dm}{d\tau} \text{ және } \beta t = \tau$$

мұнда ω – ордината;

t – абсцисса;

$dm/d\tau$ – салмақ жоғалту жылдамдығы, г/мин



Сурет 35 – Райх әдісімен реакция ретін анықтау
I және II индекстері әртүрлі қыздыру жылдамдығына сәйкес

Егер барлық газ тәріздес реакция өнімдері бірдей температурада бөлінсе және дифференциалды термогравиметрия (ДТГ) қисығы жалпы S ауданын шектесе, онда газ тәрізді өнімнің барлық массасы осы ауданмен сипатталады.

$$m = \int_{\tau_0}^{\tau_k} \frac{dm}{d\tau} d\tau = \gamma \int_{t_0}^{t_k} \omega dt = \gamma S \tag{73}$$

мұнда τ_0 – реакцияның басталу уақыты;

τ_k – реакцияның аяқталу уақыты;

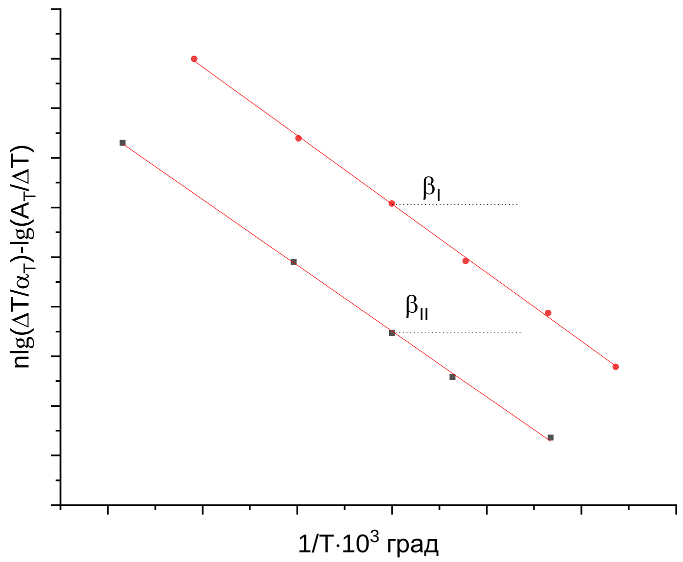
t_0 және t_k , τ_0 және τ_k сәйкес ординаталар

γ – түрлендіру коэффициенті ($\gamma=\alpha\beta$)

τ_i уақытында ыдыраған өнімнің салмағы қатынас арқылы анықталады

$$m_i = \int_{\tau_0}^{\tau_i} \frac{dm}{d\tau} d\tau = \gamma \int_{t_i}^{t_0} \omega dt = \gamma S_i \tag{74}$$

мұнда Si – t_0 және t_i ординаталарының арасындағы ДТГ қисығының астындағы аудан.



Сурет 36 – (70) теңдеу арқылы активтену энергиясын анықтау: I және II – әртүрлі қыздыру жылдамдығы үшін алынған түзулер

Егер массаның өзгеруін өлшеуден N бастапқы заттың моль санының өзгеруін өлшеуге көшсек, онда келесі өрнекті жазуға болады.

$$-\frac{dN}{d\tau}=\frac{N_0}{\gamma S}\frac{dm}{d\tau}=\frac{N_0\omega}{\beta S} \tag{75}$$

мұнда N_0 – ыдырайтын заттың мольдерінің бастапқы саны.

τ_i уақытына қарай бастапқы заттың моль саны былай өрнектеледі

$$N_i=N_0-\int_{\tau_0}^{\tau_i}-\frac{dN}{d\tau}d\tau=N_0-\frac{N_0}{\gamma S}\int_{\tau_0}^{\tau_i}\frac{dm}{d\tau}d\tau \tag{76}$$

немесе (73) ескере отырып

$$N_i=N_0\frac{S-S_i}{S} \tag{77}$$

(75) және (77) өрнектерді (53) теңдеуіне қойып, α орнына $\frac{N}{N_0}$ ауыстырсақ, келесі теңдеуді аламыз.

$$k_i=\left(\frac{S}{N_0}\right)^{n-1}\frac{\omega}{\beta(S-S_i)^n} \tag{78}$$

Егер бірдей ординаталармен ($\omega_1=\omega_2$) T_1 және T_2 температуралары таңдалса, онда бұл температуралардағы жылдамдық константаларының қатынасын былай көрсетуге болады:

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{(S-S_1)^n}{(S-S_2)^n} = \frac{\exp\frac{E}{RT_2}}{\exp\frac{E}{RT_1}} \quad (79)$$

Бұл қатынасты шығарған кезде екі температурада T_1 және T_2 жылдамдық константалары тең деп есептеледі, яғни $k_{01}= k_{02}$, себебі Аррениус теңдеуінің көрсеткіштік бөлігі k_0 жиілік коэффициентіне қарағанда температураға қатты тәуелді болады. (79) теңдеуінің логарифмін алғаннан кейін келесі өрнек шығады:

$$\frac{E}{R} = n\frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{S-S_1}{S-S_2} \quad (80)$$

немесе

$$\frac{E}{R} = n\Theta, \quad (81)$$

мұнда

$$\Theta = \frac{T_1T_2}{T_2-T_1}\ln\frac{S-S_1}{S-S_2} \quad (82)$$

(81) теңдеудегі $\frac{E}{R}$ мәнін пайдаланып, (78) ескере отырып, оларды Аррениус теңдеуіне ауыстырып, келесіні алуға болады:

$$k_i = \left(\frac{S}{N_0}\right)^{n-1}\frac{\omega_i}{\beta(S-S_i)^n} = k_0\exp\left(-\frac{n\Theta}{T_i}\right) \quad (83)$$

(83) теңдеуін логарифмдеуге және n ретті реакцияның сызықтық қатынасын алу үшін түрлендіруге болады.

$$n\left[\lg\frac{S}{N_0(S-S_i)} + \frac{\Theta}{2.303T_i}\right] = \lg k_0 + \lg\frac{S\beta}{N\omega_i} \quad (84)$$

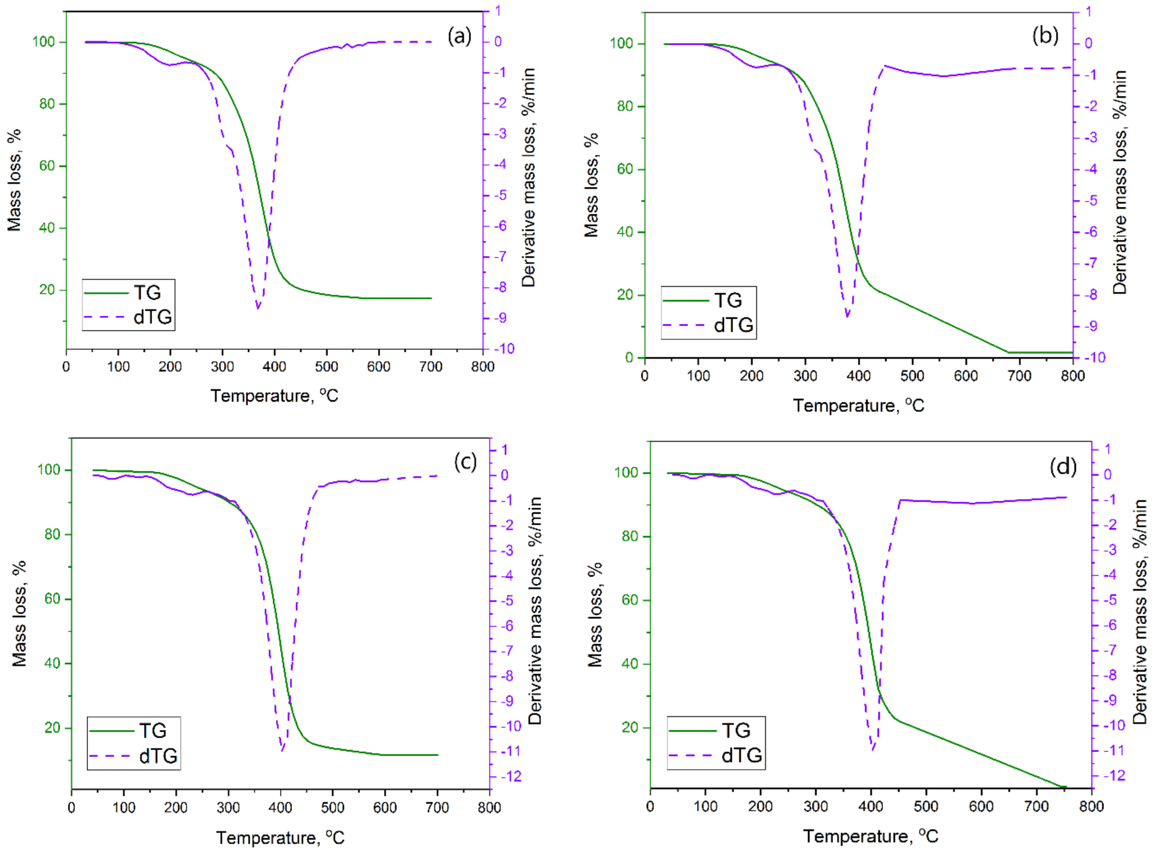
(84) теңдеуді n реакция ретінің мәнін және k_0 реакция жылдамдығының тұрақтысын анықтау үшін графикалық жолмен шешуге болады. Активтену энергиясының E мәнін (81) теңдеу арқылы табуға болады. DTG қисығының аудандарын өлшеу үшін Сементовский әдісін [178, р. 1728-5] немесе Л.Г. Бергтің монографиясында сипатталған [179] басқа әдістерді қолдануға болады. Аллавердов және Степин әдісінің [180] артықшылығы барлық кинетикалық параметрлерді бір DTG қисығынан анықтауға болады. Бұл әдістің кемшіліктері

T_1-T_2 температура диапазонында реакция механизмінің өзгеруін анықтау мүмкін еместігі, сондай-ақ аумақты өлшеудің төмен дәлдігімен байланысты есептеулердің төмен дәлдігі болып табылады.

3.7 Кинетикалық мәліметтерді сызықтыру арқылы термиялық ыдырау процесінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлерін анықтау

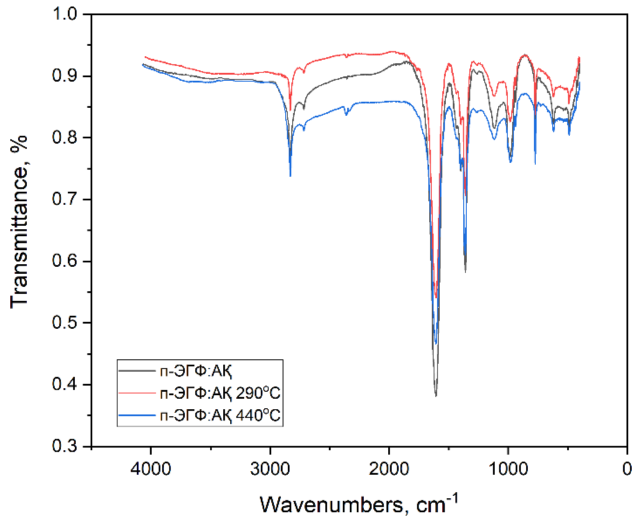
Азот пен ауа атмосферасында 30-800°С температура диапазонында тұрақты қыздыру жылдамдығы 10 град/мин полиэтиленгликольфумарат және акрил қышықылы сополимерлерінің термогравиметриялық қисықтары 37 суретте көрсетілген.

Құрамы 7,95:92,05 моль.% және 89,05:10,95 моль.% құрайтын п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термогравиметриялық қисықтарын салыстыра отырып (37-сурет), біз барлық төрт үлгіде деструкция процесі екі негізгі кезеңде жүреді деген қорытындыға келеміз. 150°С температураға дейін тіркелген салмақ жоғалту азот және ауа жағдайында суды кетірумен байланысты. Сонымен қатар, екі ерекшелік көрінеді: 7,95:92,05 моль.% қатынасында азот пен ауа атмосферасы жағдайында негізгі массалық жоғалту 290-460^{0}С диапазонында байқалады, максимумы сәйкесінше 391°С және 389°С тіркелген. Сонымен қатар құрамдары 89,05:10,95 моль.% п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін 381°С және 375°С.



Сурет 37 – П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің екі қыздыру циклі кезінде тұрақты қыздыру жылдамдығы 10 град/мин: азот (a,c) және ауа (b,d) атмосферасында алынған TG/DTG қисықтары

Зерттелген п-ЭГФ:АҚ сополимерінің термиялық деструкциядан кейінгі қалдықтар ИҚ-спектроскопиялық әдістпен зерттелді (38-сурет).



Сурет 38 – П-ЭГФ:АҚ сополимерінің ИҚ спектрлері

38-суреттен көрініп тұрғандай, 2800 $см^{-1}$ сіңіру жолағы органикалық полимерлерде жиі кездесетін метил және метилен топтарындағы С-Н валенттік тербелістеріне тән. 1750-1600 $см^{-1}$ диапазонындағы қарқынды шың хош иісті сақиналардағы С=С валенттік тербелістерін немесе карбонил қосылыстарындағы С=О тербелістерін көрсетеді. 1400 $см^{-1}$ жолағы метил топтарындағы С-Н деформациялық тербелістерімен немесе С-О байланыстарының деформацияларымен байланысты. 1150 $см^{-1}$ аймағындағы жолақ эфирлердегі С-О-С тербелістеріне сәйкес келеді. Құрамында эфирлік байланыстары бар полимерлер үшін температураның жоғарылауы олардың бұзылуына және сәйкесінше жолақтың қарқындылығының төмендеуіне немесемещысуына әкелуі мүмкін. Шамамен 1000 $см^{-1}$ диапазоны спирттердегі, эфирлердегі және басқа оттегі бар топтардағы С-О тербелістеріне тән. 290°С температурада термиялық деструкция кезінде жолақ сақталуы мүмкін, бірақ 440°С температурада оттегі көпірлері мен байланыстарының бұзылуына байланысты жиі әлсірейді. Жалпы, температура 440°С-қа дейін көтерілгенде сополимердің ИҚ спектрлерінде айтарлықтай өзгерістер байқалмайды, бұл алдымен деполимеризация, содан кейін молекулаішілік байланыстардың үзілуін көрсетеді.

Эксперименттік TG/DTG деректері (37-сурет) реакция жылдамдығы константасының температураға және формалды кинетикалық теңдеуге (87) тәуелділігін көрсететін Аррениус теңдеуі (94) негізінде Коутс-Редферн ұсынған әдіс бойынша өңделді.

$$k = Aexp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{85}$$

$$\frac{dm}{dt} = -k\left(m - m_f\right)^n \qquad (86)$$

мұнда n – реакция реті;

m – ток массасы;

m_f – тәжірибе соңындағы бөлшек массасы;

A – экспоненциалды көбейткіш;

E – активтену энергиясы;

R – әмбебап газ тұрақтысы.

Бөлшек m_f массасына жеткенде реакция тоқтайды (dm/dt = 0). Массаның салыстырмалы өзгерісі $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)$ формуласымен анықталады (мұнда m_0 - бөлшектің бастапқы массасы).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n \qquad (87)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT}\frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT}H \qquad (88)$$

мұнда H-берілген қыздыру жылдамдығы. Тәжірибедегі реакция жылдамдығының константасының Аррениусқа тәуелділігін алсақ, бізде

$$k = A exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rightarrow \frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{H} exp\left[-\frac{E}{RT}\right](1-\alpha)^n \qquad (89)$$

(89) теңдеуін интегралдағаннан кейін келесі тендеуді аламыз:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \frac{A}{H}\int_0^T exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \qquad (90)$$

(90) теңдеудегі x = E/RT айнымалысын ауыстыру және интегралдау шегін өзгерту келесі өрнекті береді:

$$\int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \frac{AE}{HR}\int_x^{\infty} \frac{exp(-x)}{x^2} dx \qquad (91)$$

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha\,,\;\; p(x) = \int_x^{\infty} \frac{exp(-x)}{x^2} dx\,, \qquad (92)$$

Белгілерді енгізу арқылы (91) теңдеуді түрінде қайта жазамыз

$$g(\alpha) = \frac{AE}{HR} p(x) \qquad (93)$$

Таңдау арқылы α массасының салыстырмалы өзгеруінің температураға тәуелділігін сипаттайтын қолайлы модельді табуға болады және бір уақытта активтену энергиясы Е және экспоненциалды көбейткіш А-ны анықтауға болады. Изотермиялық емес модельдерді таңдаудың бірнеше әдістері бар. Бұнын ішінде ең танымалдарының бірі - Коутс-Редферн әдісі. Бұл әдіс (8) теңдеудегі көрсеткіштік функцияның интегралын жуықтау үшін асимптотикалық кеңейтуді пайдаланады:

$$ln\frac{g(\alpha)}{T^2}=ln\left[\frac{AR}{HE}\left(1-\frac{2RT}{E}\right)\right]-\frac{E}{RT} \tag{94}$$

2RT/E<1 екенін ескерсек, бізде

$$ln\frac{g(\alpha)}{T^2}=ln\frac{AR}{HE}-\frac{E}{RT} \tag{95}$$

Екі бөлікті потенциалдағаннан кейін аламыз

$$\frac{g(\alpha)}{T^2}=exp\left(ln\frac{AR}{HE}-\frac{E}{RT}\right)=exp\left(ln\frac{AR}{HE}\right)\Big/exp\frac{E}{RT}=\frac{AR}{HE}\Big/\frac{E}{RT}, \tag{96}$$

кейін

$$g(\alpha)=\left(T^2\frac{AR}{HE}\right)\Big/exp\frac{E}{RT} \tag{97}$$

(98) түрлендіре отырып, екі жағын логарифмдейміз:

$$ln(g(\alpha))=ln\left(\frac{ART^2}{HE}\right)-ln\left(exp\frac{E}{RT}\right) \tag{98}$$

$$ln(g(\alpha))=ln\left(\frac{ART^2}{HE}\right)-\frac{E}{RT} \tag{99}$$

мұнда

$$g(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{1}{(1-\alpha)^n}d\alpha=\begin{cases}-ln(1-\alpha)\leftarrow n=1\\ \dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n}\leftarrow n\neq 1\end{cases} \tag{100}$$

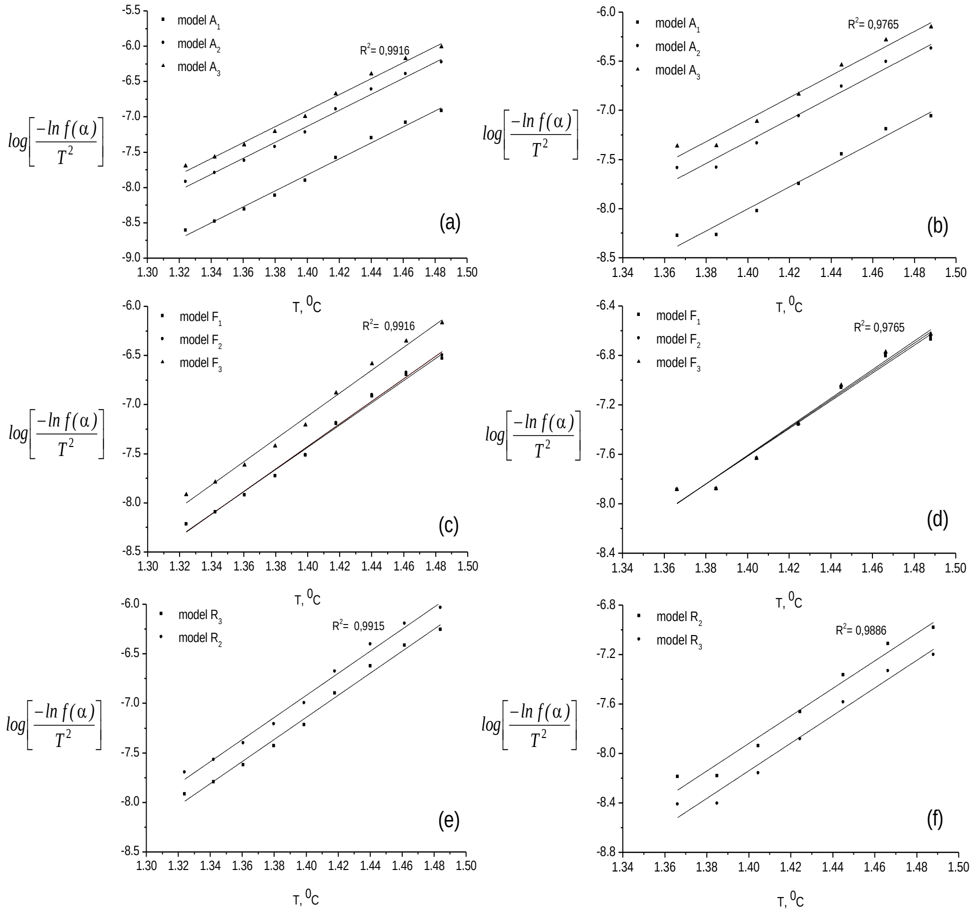
ln(g(α)) 1/T тәуелділігі активтену энергиясын анықтауға мүмкіндік беретін көлбеу (−E/R) түзу сызық болып табылады. Экспоненциалды көбейткіш А-ны

(95) теңдеуді пайдаланып, түзу сызықты координат осімен қиылысуға экстраполяциялау және активтену энергиясын білу арқылы есептеуге болады. Ең жақсы кинетикалық модельді таңдау үшін g(α) келесі алгебралық өрнектермен сыналған және 10-кестеде берілген. 10-кестеде ең көп таралған реакция механизмдеріндегі функциялардың алгебралық өрнектері көрсетілген.

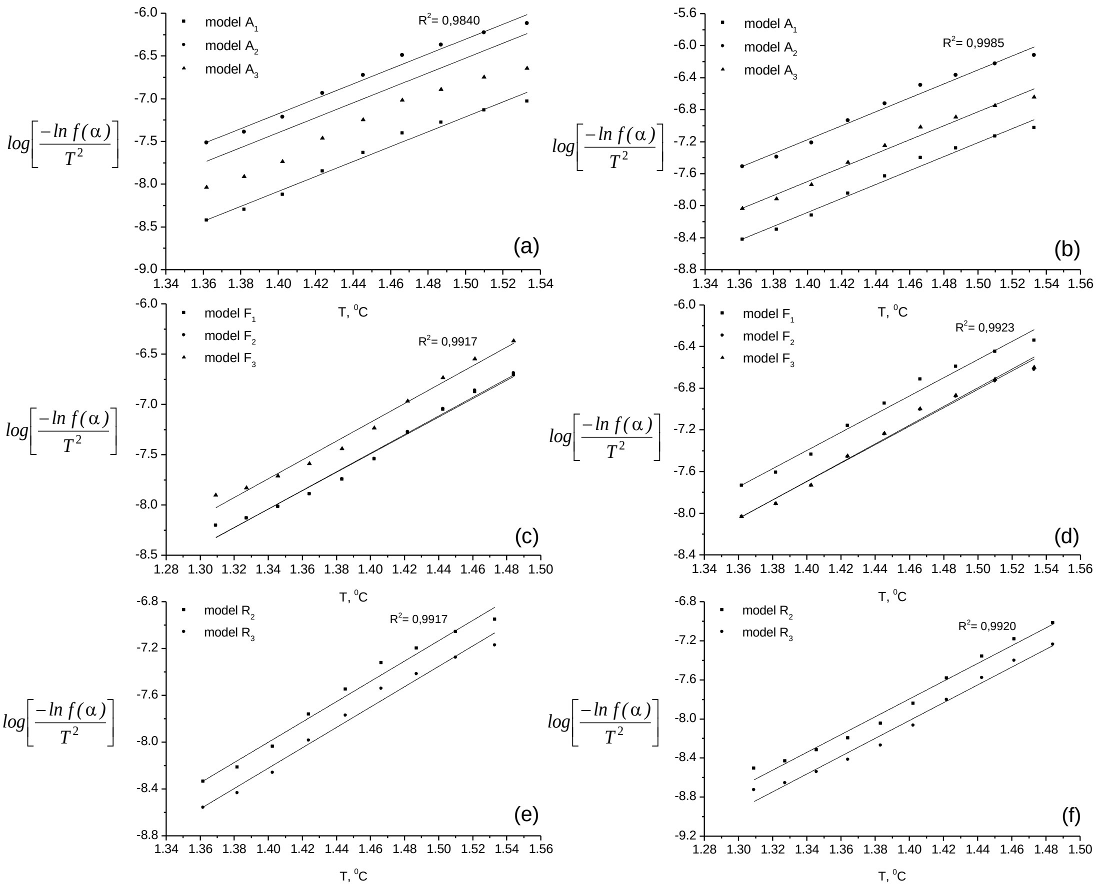
Кесте 10 – Кинетикалық модельдер үшін f(α) және g(α) алгебралық өрнектер

Механизмі	$f(\alpha)=(1/k)(d\alpha/dt)$	$g(\alpha)=kt$
Автокаталитикалық	$(1-\alpha)^n\ \alpha^m$	–
Аврам-Ерофеев (A_n)	$n(1-\alpha)\ [-\ln(1-\alpha)]^{(1-1/n)}$	$[-\ln(1-\alpha)](1-1/n)$
Аврам-Ерофеев (A_2)	$2(1-\alpha)\ [-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/2}$
Аврам-Ерофеев (A_3)	$3(1-\alpha)\ [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
Бірінші реттік (F_1)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
Екінші реттік (F_2)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
Үшінші реттік (F_3)	$(1-\alpha)^3$	$[(1-\alpha)^{-2}-1]/2$
Қысылатын сфера (R_2)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
Қысылатын цилиндр (R_3)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$

Модель әдістерінің графикалық түсіндірмесі 39, 40-суреттерде көрсетілген.



Сурет 39 – Азотты ортада 10^0С/мин қыздыру жылдамдығында п-ЭГФ:АҚ сополимерінің термогравиметриялық талдау деректерінің сызықтық жуықтауы



Сурет 40 – Ауадағы 10^0С/мин қыздыру жылдамдығында п-ЭГФ:АҚ сополимерінің термогравиметриялық талдау деректерінің сызықты жуықтауы

39, 40-суреттерден көрініп тұрғандай, п-ЭГФ:АҚ сополимерінің алынған кинетикалық сипаттамалары компенсациялық әсерді көрсетеді, яғни. келесі кинетикалық үлгілері бар сызықтық тәуелділікпен сипатталады: A_1… A_3, F_1… F_3 және R_1, R_2 (орташа жуықтау сенімділігінің мәні R^2=0,99).

Күрделі процестер ($\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \leftarrow n \neq 1$) болған жағдайда бұл графиктер (39, 40-суреттер) сызықты болмайтынын ескеру керек, сондықтан Коутс-Редферн әдісін қолдану мүмкін емес.

Алынған нәтижелерге сүйене отырып, термиялық талдау нәтижелері бойынша негізгі кинетикалық параметрлерді есептеудің ұсынылған әдістемесінің математикалық дәлдігі туралы қорытынды жасауға болады (11-кесте).

Кесте 11 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық деструкциясы процесінің кинетикалық параметрлері

Модель түрі	Қатынас	Активтену энергиясы, E, кДж/моль	Экспоненциалды кобейткіш, A (s^{-1}) $\times 10^9$	$\Delta H^{\neq}$, кДж/моль	$\Delta S^{\neq}$, кДж/моль·К	$\Delta G^{\neq}$, кДж/моль
Азот атмосферасында						

Кесте 11 жалғасы

	7,95:92,05	216,27	18,7	210,78	51,55	176,71
		216,27	9,40	210,78	45,83	180,49
		216,27	7,53	210,78	43,98	181,71
		216,27	12,70	210,78	48,33	178,84
A_1		219,58	16,10	214,09	50,59	180,84
A_2		222,95	15,10	217,46	49,76	184,57
A_3		213,02	7,48	207,53	43,93	178,50
F_1		213,02	5,99	207,53	42,08	179,72
F_2	89,05:10,95	174,96	9,61	169,47	46,05	139,04
F_3		174,96	4,84	169,47	40,35	142,81
R_2		174,96	3,87	169,47	38,49	144,03
R_3		174,96	6,54	169,47	42,85	141,15
		176,85	7,47	171,36	43,95	142,31
		178,77	6,32	173,28	42,56	145,51
		174,02	8,28	168,53	44,81	138,91
		174,40	10,60	168,91	46,86	137,94
Ауа атмосферасында						
	7,95:92,05	214,49	19,70	208,99	51,98	174,65
		214,49	9,91	208,99	46,27	178,42
		214,49	7,94	208,99	44,42	179,64
		214,49	13,40	208,99	48,78	176,76
A_1		217,71	16,90	212,22	50,70	178,71
A_2		220,94	21,30	215,45	52,62	180,67
A_3		212,93	16,10	207,44	50,30	174,19
F_1		213,56	21,10	208,07	52,55	173,34
F_2	89,05:10,95	166,89	6,55	161,39	42,87	133,07
F_3		166,89	3,29	161,39	37,14	136,85
R_2		166,89	2,64	161,39	35,31	138,06
R_3		166,89	4,45	161,39	39,66	135,19
		169,22	5,27	163,43	41,06	136,59
		181,57	1,30	176,08	29,41	156,64
		165,74	5,54	160,25	41,48	132,84
		166,20	7,14	160,71	43,59	131,90

11-кестенің талдауы әртүрлі модельдермен берілген активтену энергиясының (бағандағы үшінші мән) аздап өзгеретінін және термиялық деструкция жүргізілген тәжірибелік жүйеге іс жүзінде тәуелсіз екенін көрсетеді. Бұл жағдайда экспоненциалды көбейткіш сыртқы параметрлердің өзгеруіне және шамалардың бірнеше реттік өзгеруіне сезімтал болып табылады. Жалпы алғанда, әртүрлі модельдермен анықталған Е мәндері бірдей өзгеру үрдісін көрсетеді, бұл табылған мәндерді сенімді деп санауға мүмкіндік береді. g(α) функциясының математикалық өрнегі бойынша эксперименттік қисық сызығын жақсы сипаттайтын таңдалған үлгі түріне сәйкес кинетикалық параметрлері табылды. 10 град/мин қыздыру жылдамдығы үшін қарастырылған барлық модельдер алынған кинетикалық параметрлердің ұқсастығын көрсетеді. Өңдеу кезіндегі өлшеу нәтижелері активтену энергиясын және экспоненциалды факторға модельді сәйкестендіру сенімділігін бағалаумен есептеуге мүмкіндік берді. Осылайша, алынған кинетикалық параметрлерді п-ЭГФ:АҚ сополимерінің термиялық ыдырауының жеткілікті сенімді жалпы сипаттамасы үшін пайдалануға болады.

3.8 Сызықтық емес жуықтау арқылы термиялық ыдырау процесінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлерін анықтау

Жаңа буын материалдарын жасау үшін ең басымдығы полиэфир шайырлары мен олардың берілген қасиеттері бар сополимерлерін алуға бағытталған зерттеулер болып табылады [181-186]. Полиэфир шайырларын таңдау көбінесе композициялық материалдарды өндіру технологиясын анықтайды және алынған өнімдердің қасиеттерін қалыптастыруға айтарлықтай әсер етеді [187]. Полиэфирлі шайырларды қолдану жетекші рөл атқаратын өндіріс салаларының ауқымы айтарлықтай үлкен, оларға автомобиль өнеркәсібі, заманауи құрылыс материалдарын өндіру және т.б. Және бұл таңқаларлық емес, өйткені мұның айқын себептері бар - олардың факторы жұмыс процесінің бағасын айтарлықтай жеңілдетуге және төмендетуге, сонымен қатар өнім сапасының артуына ықпал етеді [188]. Айта кету керек, бұл қасиеттер ең алдымен полиэфирлі шайырларда көрінеді. Мұның бәрі оларды пайдаланудың белсенді өсуіне және оларды өңдеудің және пайдаланудың принципті жаңа әдістерінің кең спектрінің пайда болуына әкелді [189]. Полимерлі шайырлардан жасалған бұйымдардың функционалдық мүмкіндіктерінің бастапқы беріктігіне қарамастан, уақыт өте келе олар өздерінің бастапқы физикалық және химиялық қасиеттерін жоғалтады және сырттан келетін әртүрлі зиянды әсерлерге бейім болады [190].

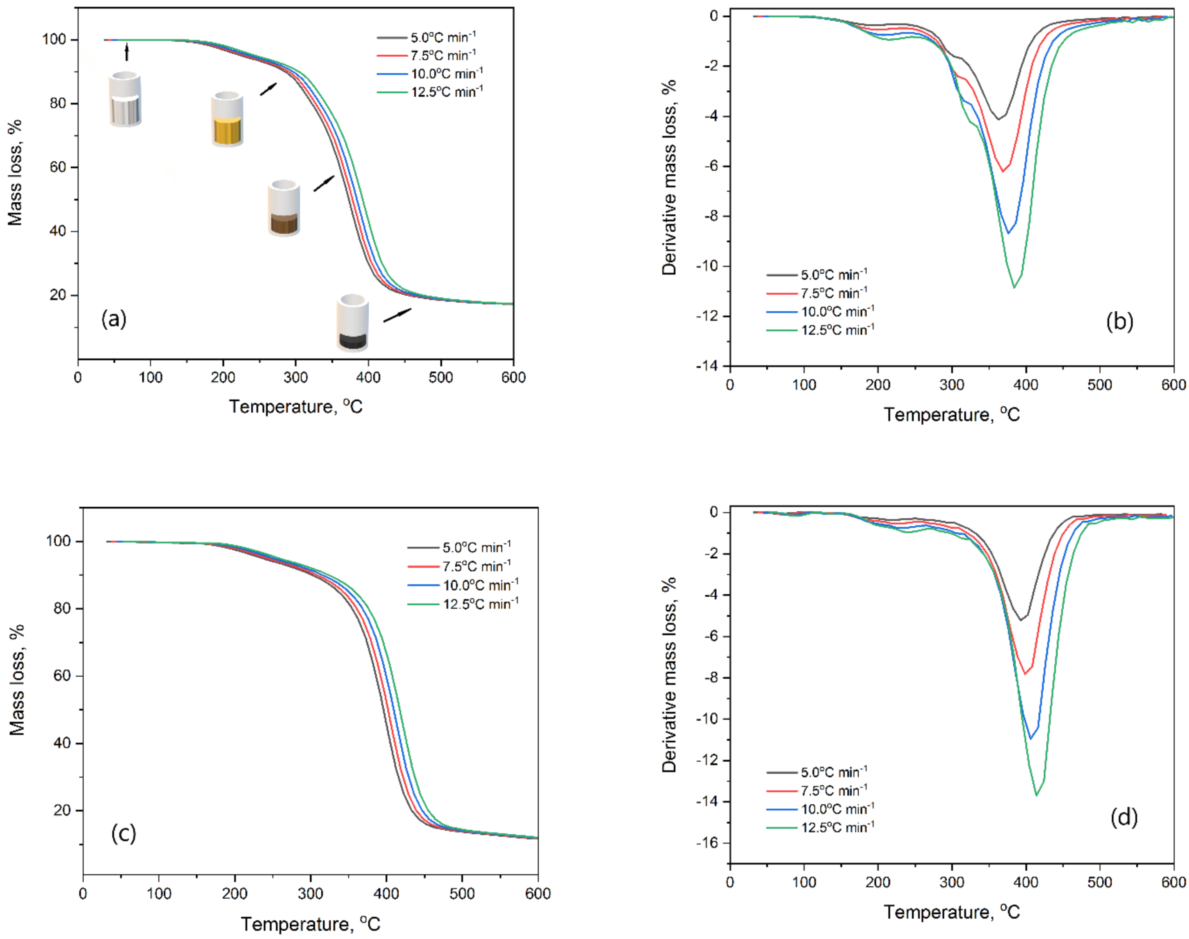
Ғылымда активтену энергиясының табиғаты мен сипаттамаларын анықтаудың танымал әдістері ретінде бірнеше ғылыми тәсілдер қарастырылады. Ең өзектілерінің бірі – термиялық талдау әдісі (ТА). Халықаралық термиялық талдау конфедерациясының (ICTAC) ұсынымдарына сәйкес ТА әдістеріне бағдарламаланған қыздыру жағдайында зерттелетін заттың кез келген қасиетінің температураға тәуелділігі белгіленетін өлшеу әдістері жатады [191, 192]. ТА әдістерімен зерттелетін заттың қасиеттерінің ауқымы өте алуан түрлі. Қазіргі уақытта ТА әдісінің анықтамасына жататын 100-ден астам әдістер белгілі [193]. Термиялық талдау әдістері ғылыми зерттеулерде кеңінен қолданылады және оларға деген қызығушылық тұрақты өсуде. Бұл ақпаратты алу жылдамдығымен, заттың әртүрлі қасиеттерін зерттеу мүмкіндігімен және зерттеудің үлкен температуралық диапазонымен түсіндіріледі.

Осыған сәйкес, бұл жұмыстың мақсаты полиэтиленгликольфумата және акрил қышқылы негізіндегі сополимерлерінің термиялық деструкциясын зерттеу және деструкцияның кинетикалық параметрлерін анықтау болып табылады.

Бұрын көрсетілгендей [194-196], п-ЭГФ:АҚ сополимерлері бірқатар практикалық құнды қасиеттерге ие, сондықтан олардың термиялық тұрақтылығын бағалау қызықты болып көрінді. Әртүрлі температура диапазонындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық тұрақтылығы оларды белгілі бір аймақтарда пайдалану мүмкіндігін болжауға мүмкіндік береді.

Зерттеу барысында біз изоконверсия модельдерін пайдалана отырып, п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 моль.% және п-ЭГФ:АҚ 89,05:10,95 моль.%

сополимерлерінің ыдырауының негізгі кинетикалық параметрлерін анықтай алдық. Зерттеу нәтижелері бұл әдістеменің практикалық құндылығын көрсетті. Алынған термогравиметриялық талдау және ыдырау жылдамдығының қисықтары 41-суретте берілген.

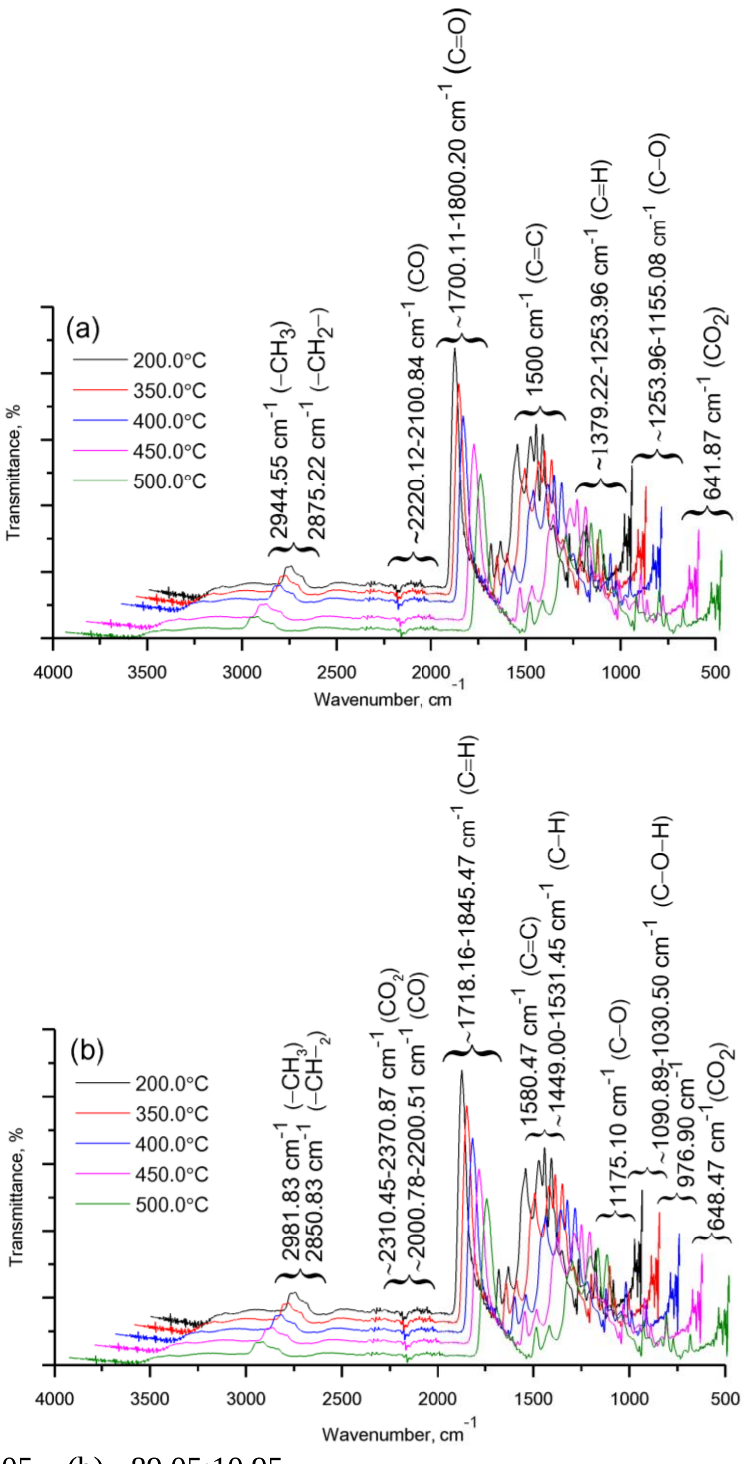


a, b – 7,95:92,05; c, d – 89,05:10,95 (азот атмосферасында)

Сурет 41 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін массаның өзгеруі мен массаның өзгеру жылдамдығының температураға тәуелділігі m_1:m_2, моль.% қатынасында

41а суретінде көрсетілгендей, п-ЭГФ:АҚ сополимерінің үлгісі (7,95:92,05) азот атмосферасында ~100°С-да ыдырай бастайды. Әрі қарай ~150°С-ка дейін жоғары ұшқыш заттардың бөлінуімен үлгінің шамалы ыдырауы байқалады. П-ЭГФ:АҚ сополимерінің термиялық ыдырауының негізгі кезеңі (7,95:92,05) ~250°С-ден ~450°С-дейін аралығында болады. Осыдан кейін үлгі массасының тұрақтануы байқалады. Массаның жоғалу жылдамдығы (41 b-сурет) қыздыру жылдамдығының жоғарылауымен 5°С/минуттан 12.5°С/минутқа дейін өзгереді. Графиктер қисықтардың жоғарырақ температура аймағына ығысуын анық көрсетеді, бұл п-ЭГФ:АҚ сополимерінің (89,05:10,95) массалық жоғалту шыңының пішінімен (41d-сурет) көрсетілген, олардың симметриялы ықтары бар, бұл сополимердің ыдырауының күрделі механизмін, 300°C-та тұрақсыз эфирлік байланыстың үзілуіне байланысты болатын негізгі кезеңдерін көрсетеді.

Кейбір ұшпа полимер өнімдерін пиролиз өнімдерінің газ фазасының құрамдас бөліктері негізінен CO_2 (2310 см$^{-1}$) және CO (2000 см$^{-1}$) болатын инфрақызыл сіңірудің анық шыңы арқылы анықтауға болады. Бұл тұжырым ИҚ спектрометриялық талдаудың нәтижелерімен расталады (42 -сурет).



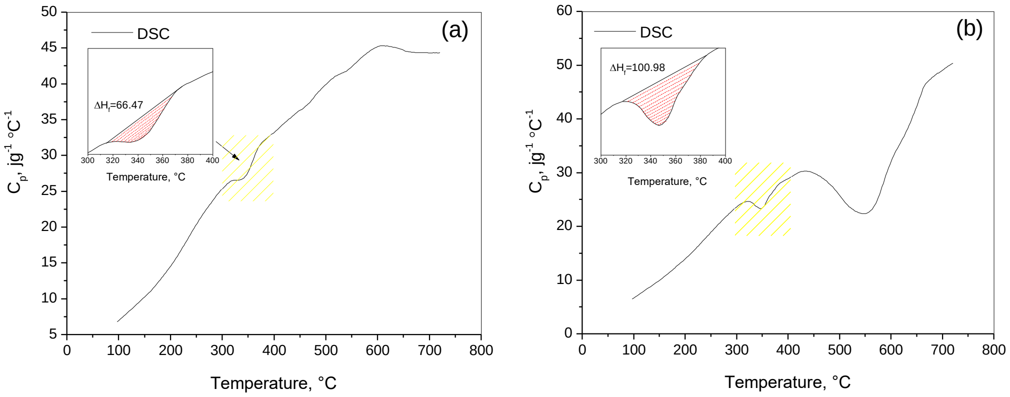
(a) – 7,95:92,05 и (b) - 89,05:10,95

Сурет 42 - 200 ден 500°C дейінгі температура аралығында тіркелген бастапқы m_1:m_2 мол.% қатынасындағы п-ЭГФ:АҚ ыдырау өнімдерінің ИҚ спектрлері п-ЭГФ:АҚ сополимерінің (7,95:92,05) ыдырау өнімдерінің ИҚ спектрінде (42, а сурет) C═O-ның созылу тербелістеріне жататын карбонил топтарының байланысы 1700,11 см$^{-1}$ максимумымен кең жолақ пайда болады. Сондай-ақ CH және CH_2 топтарындағы C–H байланыстарының тербелістерін созу үшін 2944,55 см$^{-1}$ жұтылу жолағы және C–H C–O және C-O-C топтары байланыстарының иілу тербелісі үшін 1450, 1253, 1060 см$^{-1}$ жұтылу жолақтары бар. П-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95) сополимерінің ыдырауының тіркелген ИҚ спектрінде п-ЭГФ:АҚ сополимерінің (89,05:10,95) ыдырауының термиялық деструкциясы ұқсас жолмен жүреді, температура 400-ден 600°C-қа дейін CO_2 топтарының (2310-23170 см$^{-1}$) созылу тербеліс жолағының қарқындылығы артады.

п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05) (42 а-сурет) және (89,05:10,95) (41 б-сурет) сополимерлерінің термограммасында п-ЭГФ және АҚ екеуіне де тиесілі жылу әсерлерін қамтиды. АҚ-дан (42-сурет) және олардың п-ЭГФ бар эквимолярлы қоспаларынан айырмашылығы, сополимерлердегі АҚ-ның жылу эффектілері жоғары температуралы аймаққа ауысады, сополимерлерде АҚ балқу температуралары да жоғарылайды. Бұл нәтижелер п-ЭГФ:АҚ мономерінің және сополимерлерінің балқу температураларын тікелей анықтауға (12-кесте, 43-сурет), сонымен қатар п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің ыдырау өнімдерін ИҚ-спектрометриялық зерттеу нәтижелеріне сәйкес келеді. Қыздырған кезде қосылыстарының бұзылуы алдымен қуыстағы су молекулалары, содан кейін акрил қышқылын шығарудан басталады, сонында полиэтиленгликольфумараттың термиялық ыдырауы басталады.

Кесте 12 – П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің әртүрлі қатынасында 10°C/мин қыздыру жылдамдығында меншікті жылу сыйымдылығы

Үлгі	Балқу диапазоны		Балқу энтальпиясы	Меншікті жылу сыйымдылығы
	T_i,°C	T_f,°C	ΔH_f, Дж/г	Cp, Дж/г °C
п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)	313,47	373,98	66,47	26,50
п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)	315,64	382,83	100,98	25,37

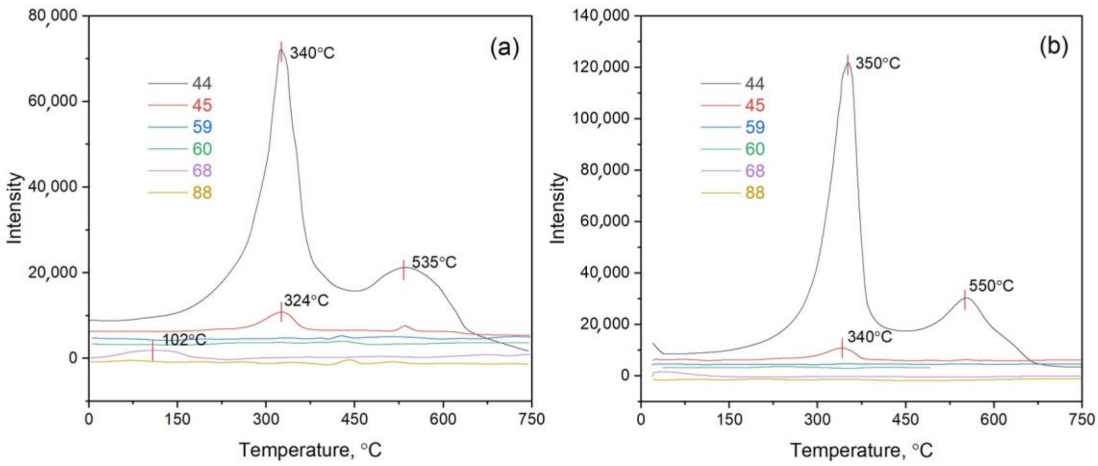


a – 7,95:92,05; b – 89,05:10,95

Сурет 43 – П-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін меншікті жылу сыйымдылығының температураға тәуелділігі

Дифференциалды термиялық талдау нәтижелерінен көрініп тұрғандай (12-кесте, 43-сурет), п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05) сополимері үшін Ср = 26,50 Дж/г °С, содан кейін п-ЭГФ:АҚ үшін. сополимер (86,67:13,33) – ΔC_P=25.37Дж/г·°С. Термограммалар кристалдық фазаның ең жоғары балқу аймағында ең маңызды өзгерістерге ұшырайды. Егер п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05) сополимері үшін кең асимметриялық балқу шыңы байқалса $T_{пл}$=340ºС (ΔH_f мәні 68,52 Дж/г болды), онда п-ЭГФ:АҚ (86,67:13,33) сополимері үшін $\Delta T_{пл}$ =350ºС (ΔH_f мәні 100,98 Дж/г болды). Бұл нәтижелер балқу шыңының еніне негізінен әсер ететін кристаллит өлшемдерінің дисперсиясы барлық сополимерлер үшін шамамен бірдей деген қорытынды жасауға мүмкіндік береді. Бұған п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05) және п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95) балқу термограммаларының жақындығы дәлел.

Органикалық заттардың химиялық құрылымы туралы ақпаратты алудың тағы бір жақсы әдісі масс-спектрометрияны қолдану болып табылады. ТГА/ДСК әдісін масс-спектрометрмен (MS) біріктіру қоспалардың өте төмен мөлшерін анықтау қабілетіне байланысты танымал бола бастады.

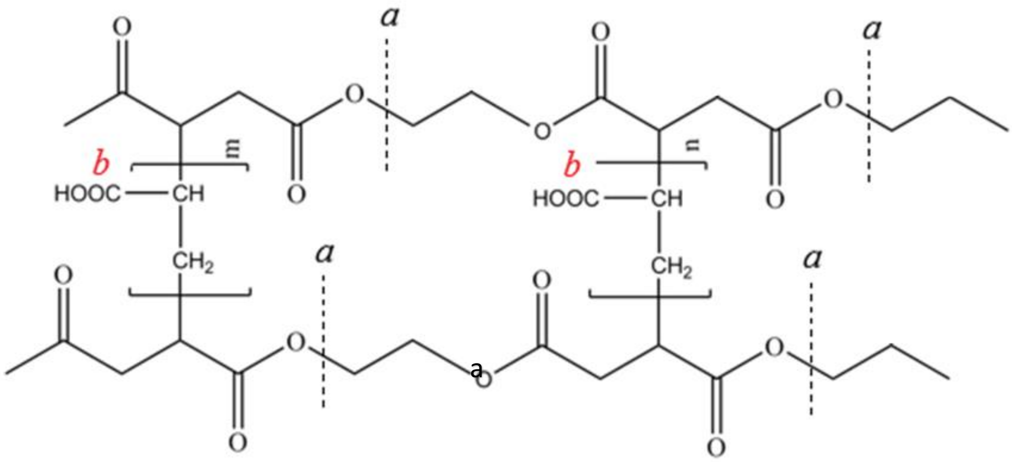


a – 7,95:92,05; b – 86.67:13.33

Сурет 44 – П-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің пиролиз өнімдерінің хроматограммасы

44-суреттен хроматограммада әр түрлі фрагменттерге және п-ЭГФ:АҚ полимер тізбектерінің әртүрлі ұзындықтарына сәйкес келетін пиктердің аз саны бар екенін көруге болады. Ең қысқа сақтау уақыты жеңілірек құрамдастарға сәйкес келетіні анық. Біздің жағдайда п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің «ең жеңіл» фрагменттері қыздыру процесінің ең басында десорбцияланады. 44 а және 44 б суреттерінде әртүрлі қатынаста п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырау өнімдерінің массалық спектрлері көрсетілген (7,95:92,05 моль.% және 89,05:10,95 моль.%). T_{max}=340°С кезінде п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05) сополимерлері үшін масс-спектрде (44 а-сурет) және п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95) сополимерлерінде T_{max}=350°С интенсивті шың (M/Z=44) байқалады. Сонымен қатар, сол температура диапазонында аз мөлшерде M/Z=45 шыңы шығарылуы байқалады.

Бұл масс-спектрлерде (44-сурет) ең қарқынды шыңдар массасы 44 а.м.б., молекулалық ионға сәйкес келеді. NIST масс-спектрінің деректер базасына қарсы іздеу нәтижелері бұл шыңның көмірқышқыл газына (CO_2) сәйкес келетінін көрсетеді (44-сурет). Аздаған CO_2 мөлшерінің бөлінуі п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05 моль.%) сополимерлері үшін де ~538°C және п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95) сополимерлері үшін ~550°C кезінде орын алады. Үлгілердің термограммаларын салыстыру кезінде п-ЭГФ:АҚ сополимерлері термиялық тұрақты деген қорытынды жасауға болады. Азот атмосферасында 800°C дейін қыздырылған әр түрлі құрамды п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің ИҚ-спектрлеріне салыстырмалы талдау көрсеткендей, температура жоғарылаған сайын C−O топтарын сипаттайтын 1155 $см^{-1}$ жолақтарының қарқындылығы бірте-бірте төмендейді (44-сурет), бұл негізінен полиэтиленгликольфумаратта күрделі эфирлік байланыстарында бұзылғанын көрсетеді. Эфир байланысы арқылы полимердің жойылу процесін, сонымен қатар термиялық деструкция кезінде көмірқышқыл газының бөлінуін келесі схемамен көрсетуге болады (45-сурет).



а – эфир байланысының үзілуі; b – CO_2 бөлінуі

Сурет 45 – Полиэтиленгликольфумарат және акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық ыдырау схемасы

Термиялық деструкцияның газ тәріздес өнімдерін талдау п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауы нәтижесінде (T_{max} = 340-350°C) көміртегі тотығы CO, көмірқышқыл газы CO_2 сияқты өнімдер түзілетінін көрсетеді. TG/DSC-MS талдауына сәйкес, п-ЭГФ:АҚ сополимеріндегі акрилат бірліктерінің үлесінің ұлғаюы (7,95:92,05 моль.%) көміртегі тотығы CO, көмірқышқыл газы CO_2 сияқты улы газ тәрізді өнімдердің түзілуінің екі есе азаюына әкеледі. (45-суретті қараңыз).

Компоненттік қатынасы 7,95:92,05 және 89,05:10,95 моль.% п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық деструкция процесін объективті талдау процестің активтену энергияларын салыстыру арқылы мүмкін болады, себебі активтену энергиясы тікелей салыстыруға болатын сенімді критерий болып табылады. Кинетикалық талдау ICTAC-2000 хаттамасын ескере отырып жүргізілді.

TG қисығы бойынша кинетикалық параметрлерді есептеу формальды кинетикалық теңдеуге негізделген:

$$\frac{d\alpha}{dt}-\beta\frac{d\alpha}{dT}-k(T)f(\alpha)-A\exp\left(-\frac{E_{\alpha}}{RT}\right)f(\alpha) \qquad (101)$$

мұнда α – процестің аяқталу дәрежесі;

t – уақыт;

T – температура;

β – қыздыру жылдамдығы (К/мин);

f(α) – кинетикалық модель;

k(T) – жылдамдық константасы, ол тәуелді температура бойынша Аррениус теңдеуіне сәйкес параметрлері A (экспоненциалды фактор) және Ea – (активтену энергиясы), R – әмбебап газ тұрақтысы.

Бірнеше тізбекті-параллельді кезеңдерді қамтитын күрделі процестер жағдайында изоконверсия әдістерін қолдану ұсынылады: Фридман изоконверсиясының дифференциалдық әдісі және Озава Флинн-Уолл изоконверсиясының интегралдық әдісі.

Изоконверсия әдістері процестің механизміне және оны сипаттайтын *f(α)* функциясына қарамастан, көрінетін активтену энергиясының процестің тереңдігіне тәуелділігін алуға мүмкіндік береді моль.%.

Фридман әдісін қолданғанда теңдеу келесі түрде беріледі [92 p. 170]:

$$\ln\left(\beta\frac{d\alpha}{dT_{\alpha}}\right)=\ln\{A_{\alpha}f(\alpha)\}-\frac{E_{\alpha}}{RT} \qquad (102)$$

f(α) α-ның кез келген тұрақты мәні үшін тұрақты шама болғандықтан, әр қыздыру жылдамдығы үшін dα/dt логарифмінің β -ге тәуелділігі 1/T еңістігі тең түзу сызық болып табылады, E_a/R, және оны кесіп алған кесінді ордината осі $\ln\{A_{\alpha}f(\alpha)\}$ тең. Экспоненциалды факторға дейінгі коэффициент әдетте Аррениус теңдеуінен бірінші ретті реакцияның f(α) = (1 – α) жорамалдары бойынша бағаланады, барлық динамикалық қыздыру жылдамдықтары бойынша орташаланады.

Озава-Флинн-Уолл әдісі келесі түрдегі интегралдық теңдеуді пайдаланады [93 p. 76]:

$$\log\beta=-1.052\frac{E_{\alpha}}{RT_{\alpha}}+5.3305+\ln\left\{\frac{R}{AE_{\alpha}}\int_{0}^{1}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}\right\} \qquad (103)$$

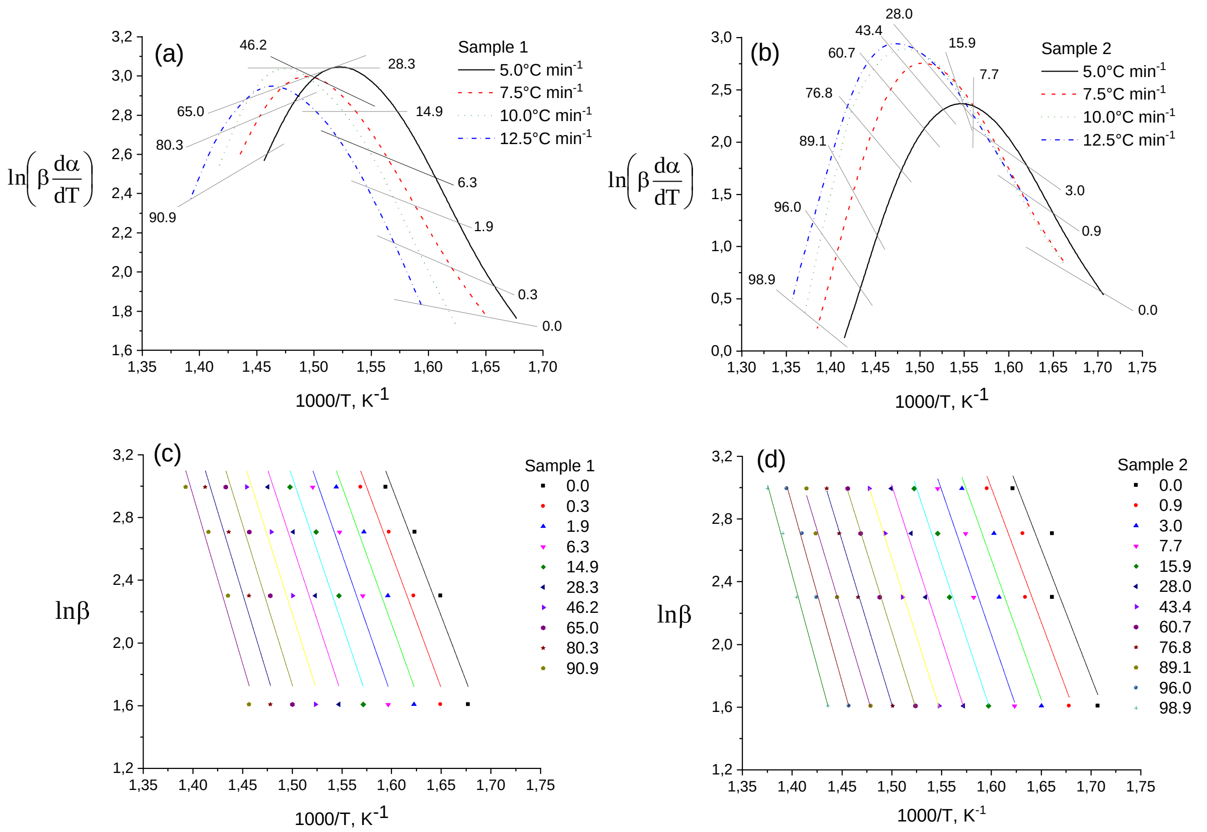
Түрлендірудің α тұрақты дәрежесінде әр түрлі қыздыру жылдамдығында β жүргізілген өлшеулер қатарында алынған мәліметтер үшін теңдеуге сәйкес ln(β) 1/T-ге тәуелділігі тең көлбеу түзу болады –1.052 E_a/R.

Алынған мәліметтерді Аррениус координатасында талдау $k = A \cdot exp^{-E/RT}$ термиялық ыдыраудың кинетикалық теңдеулерінің параметрлерін алуға мүмкіндік береді, олар 13-кестеде және 46-суретте көрсетілген.

Кесте 13 – Азот атмосферасында әртүрлі қатынаста п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін активтену энергиясының мәндері

Үлгі	$\overline{A}$, $с^{-1}$	$\overline{E}_{FR}$, кДж $моль^{-1}$	$\overline{A}$, $с^{-1}$	$\overline{E}_{FWO}$, кДж $моль^{-1}$
п-ЭГФ	$1,81\times10^{18}$	237,62	22,35	234,41
п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)	$3,53\times10^{28}$	204,02	15,87	202,87
п-ЭГФ:АҚ (44,05:55,95)	$3,00\times10^{21}$	195,40	14,06	192,12
п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)	$6,08\times10^{29}$	198,57	14,89	195,73

13-кестедегі мәліметтерден п-ЭГФ = 237,62 кДж $моль^{-1}$ полимерінің ең жоғары орташа активтену энергиясы бар екені анық. Демек, п-ЭГФ эфирлік байланысты үзу үшін көбірек энергияны қажет етеді деген қорытынды жасауға болады. Компоненттік қатынасы 44.17:55.17 және 89,05:10,95 п-ЭГФ:АҚ сополимерлеріндегі активтену энергиясының бірдей мәндерін олардың түзілуі бірдей молекулааралық әрекеттесулер арқылы жүретінімен түсіндіруге болады (13-кесте). п-ЭГФ:АҚ сополимерінің активтену энергиясының мәні (89,05:10,95) п-ЭГФ полимерінен айтарлықтай төмен, бұл молекулааралық байланыстардың әлсіздігін көрсетеді.



(Sample 1) – 7,95:92,05; (Sample 2) – 89,05:10,95

Сурет-46.Фридман (a, b) және Флинн-Озава-Уолл (c, d) әдісімен анықталған $ln\left[\beta \frac{d\alpha}{dT}_{\alpha}\right]$ мен 1000/T арасындағы графикалық тәуелділіктер

Жұмысты жалғастыруда көрінетін активтену энергиясын анықтау үшін параметрлік емес кинетика әдісі қолданылды [197 p. 41]. 46-суретте берілген термогравиметриялық қисықтарды математикалық өңдеу (101) теңдеуіне негізделген параметрлік емес кинетика әдісін қолдана отырып, көрінетін активтену энергиясының мәнін анықтауға мүмкіндік береді.

$$r = k(T) \cdot f(\alpha) \tag{104}$$

Бұл әдіс бір сатылы процестің барлық кинетикалық параметрлерін бір дифференциалды термогравиметриялық қисық сызығынан есептеуге мүмкіндік береді (46б, 46г-сурет). Бұл әдістің артықшылығы мынада: реакция ретінің шамасы туралы және кинетикалық теңдеу функциясын таңдауда арнайы жорамалдардың қажеті жоқ. [198, 199] Авторлары параметрлік емес кинетика (ПЕК) әдісінде реакция жылдамдығын матрица түрінде көрсетуге болады деген болжамға негізделген.

$$M = \{m_{ij}\} = \{k(T_i) f(\alpha_j)\} \tag{105}$$

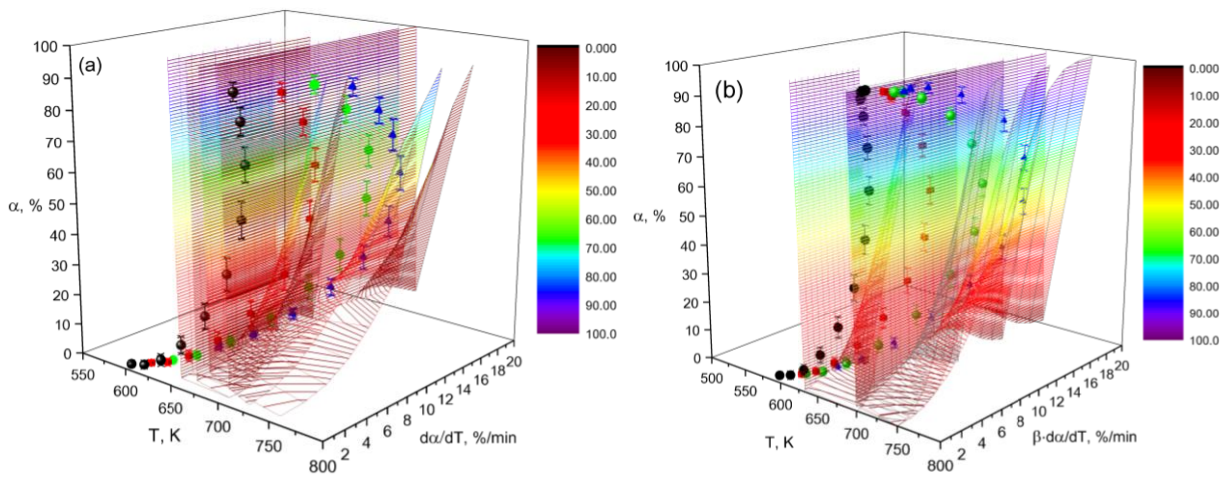
Бұл әдістің ең маңызды ерекшелігі - ПЕК әдісінде сингулярлық мәннің декомпозициясы (SVD) алгоритмі қолданылады.

$$M = USV^T \tag{106}$$

Ұсынылған U және V матрица элементтері келесі өрнектермен анықталады

$$f(\alpha)=[u_1,u_2,...u_i] \text{ и } k(T)=[w_1v_1,w_1v_2,...w_1v_i] \tag{107}$$

Әртүрлі қыздыру жылдамдықтарында осылайша алынған реакция жылдамдығының мәндері параметрлік емес кинетика әдісімен жақындатылды және 3D кеңістігіндегі бет ретінде интерполяцияланды ($\beta \cdot d\alpha/dt$, α, T) (47-сурет). Бұл бет матрица ретінде ұйымдастырылған, онда жолдар α_1-ден α_i -ге дейінгі түрлендірудің әртүрлі дәрежесіне, ал бағандар T_1-тен T_j-ке дейінгі әртүрлі температураларға сәйкес келеді.



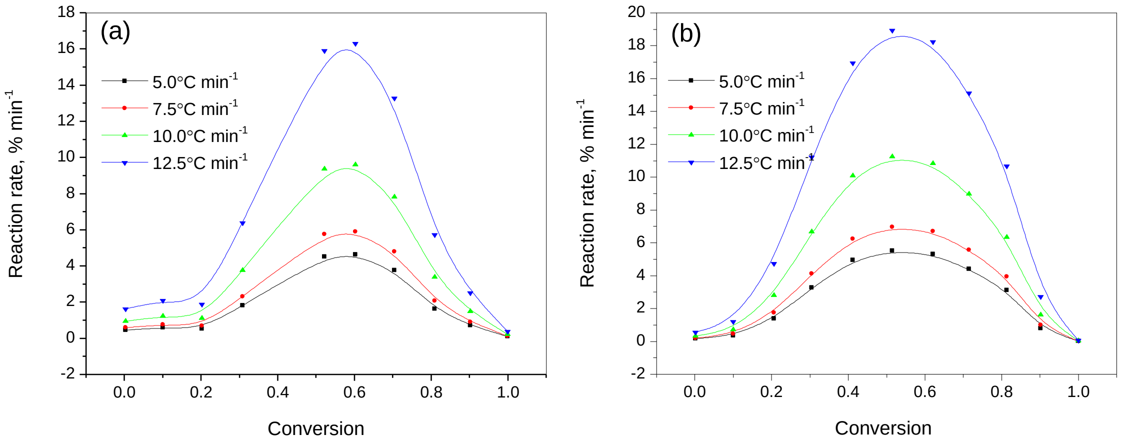
(a) – 7,95:92,05 и (b) – 89,05:10,95

Сурет 47- Үш өлшемді кеңістіктегі п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің беті: реакция жылдамдығының ($\beta \cdot d\alpha/dt$) температураға (T) және түрлену дәрежесіне (α)тәуелділігі

Айтарлықтай индукциялық кезеңнің болуымен, содан кейін реакция жылдамдығының күрт жоғарылауымен сипатталатын реакциялардың барысын жақсы сипаттайтын теңдеулердің бірі жалпыланған Шестак-Берген кинетикалық теңдеуі болып табылады, оны жиі Проут-Томпкинс (П-Т) деп те атайды.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot \alpha^m (1-\alpha)^n \tag{108}$$

Функцияны таңдау әртүрлі қыздыру жылдамдығы β кезінде dα/dt – α координаталарында ең қолайлы модельді таңдау арқылы жүзеге асырылды. f(α) функциясы ретінде келесі тендеуді қолдандық: $f(\alpha)=\alpha^m(1-\alpha)^n$. m және n параметрлері dα/dt қисығының максимумының пішіні мен орнына әсер етеді (48-сурет). Кинетикалық талдау нәтижелері 48-суретте және 14-кестеде көрсетілген.



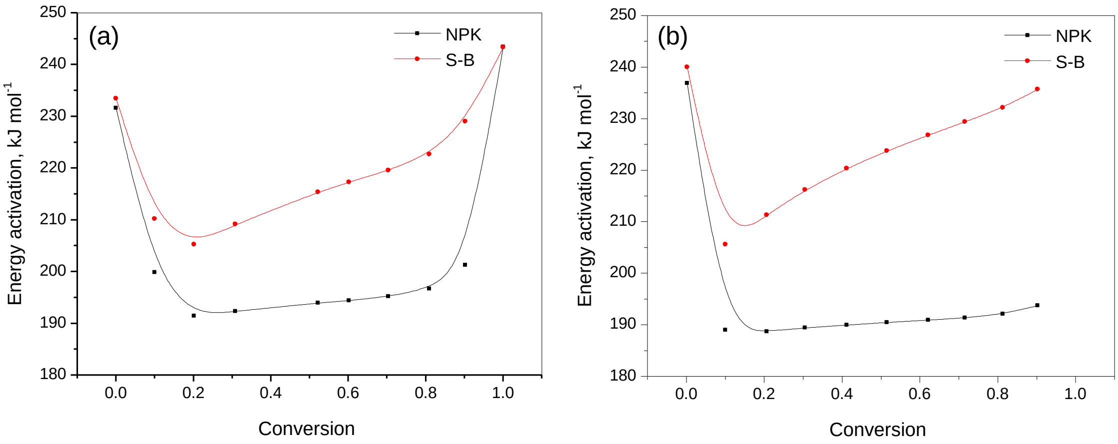
а – 7,95:92,05; б – 89,05:10,95

Сурет 48 – m_1:m_2, моль.% бастапқы қатынасындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін реакция жылдамдығының (dα/dT) конверсия дәрежесіне (α) қарсы қисықтары

Кесте 14 – Параметрлік емес кинетика (НПК) әдісімен есептелген әр түрлі қатынастағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауының кинетикалық параметрлері

Үлгі	$\overline{E}_{NPK}$, кДж моль$^{-1}$	$\overline{A}$, с$^{-1}$	Шестак-Берггрен (Šesták-Berggren) $\alpha^m(1-\alpha)^n$		$\overline{E}_{S-B}$, кДж моль$^{-1}$	$\overline{A}$, с$^{-1}$
			m	n		
п-ЭГФ	237,62	1,82×10^{18}	0,98	1,01	237,84	4,29×10^{18}
п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)	204,01	3,70×10^{28}	0,60	0,40	205,50	1,75×10^{30}
п-ЭГФ:АҚ (44,05:55,95)	195,40	3,00×10^{21}	0,63	0,37	197,67	2,07×10^{23}
п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)	198,82	3,81×10^{29}	0,52	0,48	203,74	2,65×10^{31}

п-ЭГФ:АҚ сополимерлері (7,95:92,05) (48-сурет, 14-кесте) үшін ең қолайлы функция $f(\alpha) = \alpha^{0.60}(1-\alpha)^{0.40}$, ал п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін (89,05:10,95) - $f(\alpha) = \alpha^{0.52}(1-\alpha)^{0.48}$. 48 (а) суретінен көрініп тұрғандай, ыдырау басында өздігінен үдеуден болатын жылдамдық тез артып, α_{max} = 0.60 максималды мәнге жетеді, содан кейін ыдырау толығымен дерлік тоқтағанша тез төмендейді. п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің (89,05:10,95) ыдырау процесі де α = 0,5 дейін өздігінен үдеумен жүреді. Содан кейін жылдамдық біртіндеп төмендейді.



а – 7,95:92,05; б – 89,05:10,95

Сурет 49 – Бастапқы m_1:m_2, моль.% қатынасында п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін активтену энергиясының (Е) конверсия дәрежесіне (α) тәуелділігі

Әрбір жеке әдіс үшін Е–α қисықтары (49-сурет) бірдей пішінге ие. П-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін (89,05:10,95) түрлендіру дәрежесінің көп бөлігінде активтену энергиясының жоғарылауы байқалады (49 б-сурет). Ыдыраудың бастапқы сатысында қисық сызықтардағы өсудің шағын ауданы балқу процесінің әсерімен байланысты болуы мүмкін. 49-суреттен көрініп тұрғандай, (а) п-ЭГФ:АҚ сополимерлері үшін Е-α қисықтарының пішіні (7,95:92,05) күрделірек көрініске ие, бұл ыдырау процессіне газ тәрізді өнімдердің әсерінен болуы мүмкін.

Бұл жұмыста п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауы әртүрлі қыздыру жылдамдығында зерттелді, соңғысының жоғарылауы ыдырау басталу температурасын жоғарырақ аймаққа жылжытатыны көрсетілген. Кинетикалық параметрлер Фридман және Флинн-Озава-Уолл әдістерімен, сондай-ақ параметрлік емес кинетика (ПЕК) әдісімен есептелді. Бұл әдістер п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термиялық ыдырауы сияқты күрделі процестерден алынған термогравиметриялық мәліметтерді кинетикалық интерпретациялау үшін өте пайдалы және ыдырау процесінің реакция ретін білмей-ақ қолдануға болады. Сополимерлердің термиялық тұрақтылығы келесі ретпен төмендейтінін атап өткен жөн: п-ЭГФ:АҚ>п-ЭГФ:АҚ (7,95:92,05)> п-ЭГФ:АҚ (89,05:10,95)> п-ЭГФ:АҚ (44,05:55,95). Осылайша, термиялық тұрақтылықты зерттеу бойынша тәжірибелік мәліметтерді жалпылай отырып, біз п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің (7,95:92,05, 44,05:55,95 және 89,05:10,95) қыздыруға төзімділігінің салыстырмалы түрде жоғары дәрежесіне ие деп есептейміз. Сондай-ақ ФР және ФОУ әдістерімен есептелген активтену энергиясының мәндері параметрлік емес әдісті қолдану арқылы есептеу нәтижелерімен жақсы сәйкес келетіні анықталды. Сондықтан, ICTAC ұсынымдарына сәйкес, алынған кинетикалық параметрлерді п-ЭГФ:АҚ сополимерлерін алу үшін реакция жағдайларын сипаттау және оңтайландыру үшін пайдалануға болады.

3.9 Инвариантты кинетикалық параметрлер әдісін қолдану

Жұмысты жалғастыруда экспоненциалды фактор мен реакция моделін анықтау үшін Ахар-Бриндли-Шарп әдісі [200] және инварианттық кинетикалық параметрлер әдісі қолданылды. Параметрді бағалау үшін қажетті кинетикалық параметрлерді есептеуге Ахар-Бриндли-Шарп әдісі дәлірек болып табылады.

Кесте 15 – Төрт түрлі қыздыру жылдамдығында п-ЭГФ:АҚ сополимерінің термиялық ыдырауының компенсациялық әсерінің параметрлерінің мәндері

β (ºС/мин)	a^*	b^*	R^2
5.0	0,1979	–5,8526	0,9989
7.5	0,1956	–5,3131	0,9994
10.0	0,1922	–4,6068	0,9994
12.5	0,1887	–3,8044	0,9994

Осы зерттеуде пайдаланылған модельдер 15-ші кестеде берілген. Параметрлер f(α) мәнімен кең түрде өзгерсе де, олардың барлығы өтемақы эффектісі ретінде белгілі күшті корреляцияны көрсетеді:

$$\ln A_i = a^* E_i + b^* \tag{109}$$

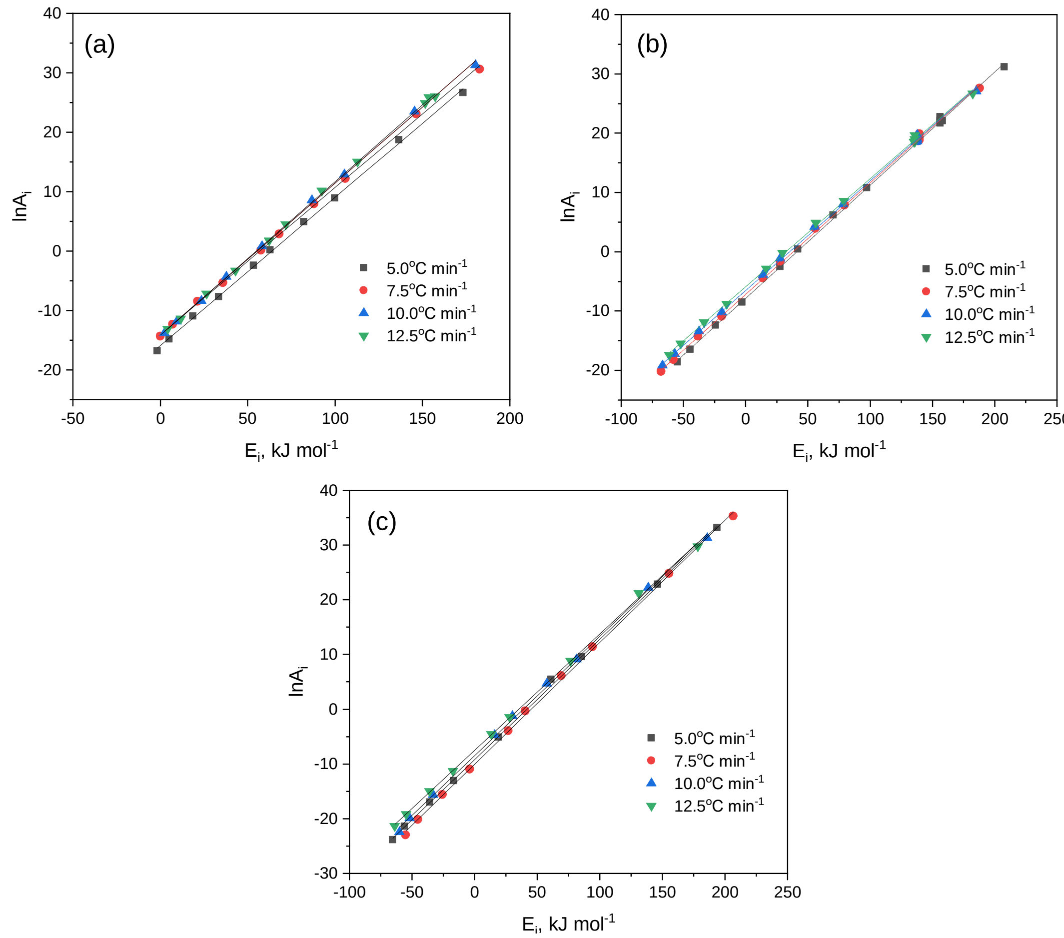
Көрінетін өтемақы әсерінің коэффициентін пайдалана отырып, әрбір қыздыру жылдамдығы үшін өтемақы параметрлері анықталады. Сонымен, a*vs b* графигі түзу сызықты көрсетеді, оның параметрлері инварианттық кинетикалық параметрлерді бағалауға мүмкіндік береді:

$$b = \ln A + a^* E_i \tag{110}$$

Екі параметрді де анықтағаннан кейін реакция модельдерін кез келген интегралдық немесе дифференциалды түрде сандық түрде қайта құруға болады. Интегралдық пішінді Е және А мәндерін (111) теңдеуге енгізу арқылы қалпына келтіруге болады:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_\alpha} \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dt \tag{111}$$

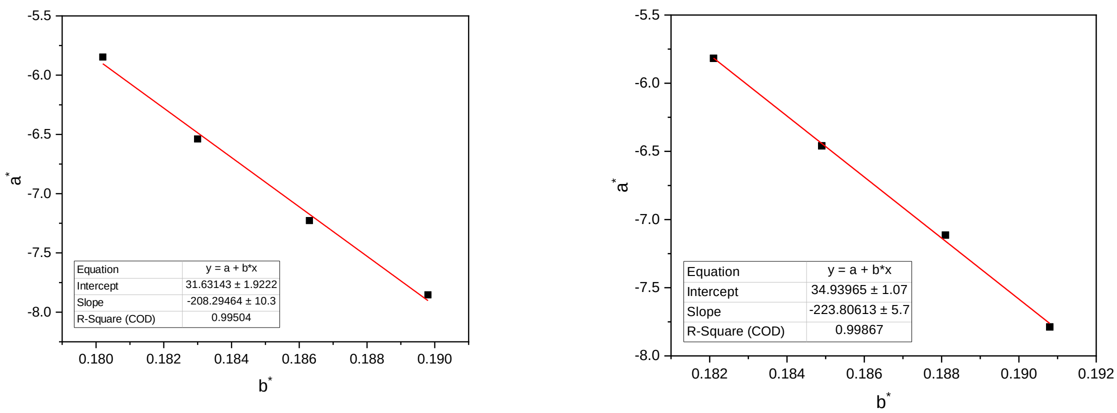
111 теңдеуін пайдаланып, 4-кестедегі реакция үлгілеріне сәйкес он үш Е және lnA мәндері алынды. 50-ші суретте экспоненциалды фактордың төрт қыздыру жылдамдығында активтену энергиясына графикалық тәуелділіктері көрсетілген.



Сурет 50 – Сополимердің термиялық ыдырауы үшін экспоненциалды фактор мен активтену энергиясы арасындағы бақыланатын компенсациялық эффект

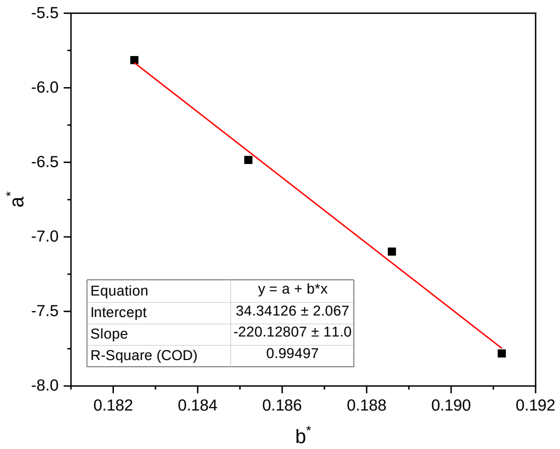
51-суреттен барлық төрт қыздыру жылдамдығының нүктелері өте жақын орналасқанын және жақсы корреляцияға ие екенін көруге болады. Ахар-Бриндли-Шарп әдісімен алынған компенсация параметрлері 15-кестеде келтірілген.

51-суретте өтемақы параметрлерінің графигі көрсетілген.



a b

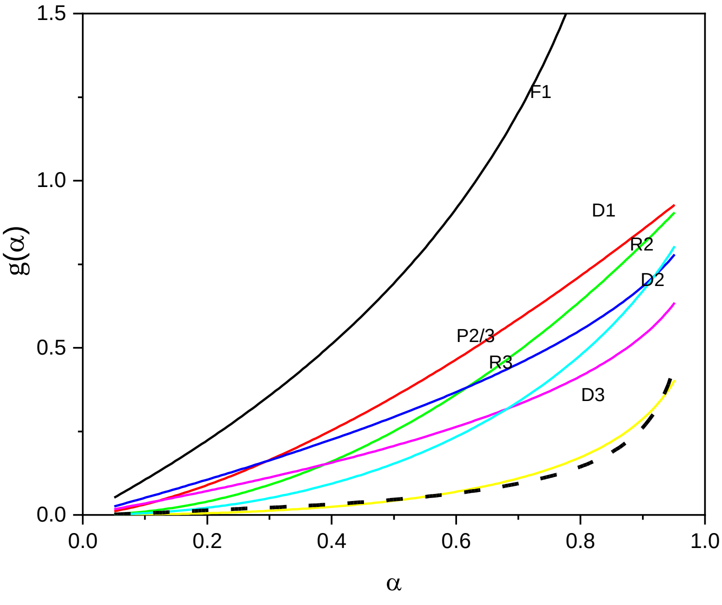
Сурет 51 – Суперкорреляциялық қатынас графигі (a* vs b*), парақ 1



c

Сурет 51, парақ 2

Графиктің еңісі мен қиылысы негізінде (51-сурет) сополимерлердің ыдырауының инвариантты кинетикалық параметрлері табылды. Активтену энергиясы изоконверсия әдістерін қолдану арқылы алынған мәндерге жақсы сәйкес келеді. 9-теңдеудің көмегімен түрлендірудің әртүрлі дәрежелері үшін g(α) сандық мәндерінің жиынтығы алынды. Реакция моделінің түрлендіру дәрежесіне тәуелділік графигі жеделдету реакцияларын еске түсіретін профильге ие (F1, D1, R3 және т.б.). Сондықтан біз есептелген мәліметтерді 52-суретте көрсетілген g(α)-ның бұрын таңдалған теориялық графиктерімен салыстыру мүмкіндігіне ие болдық.



Сурет 52 – Бірнеше кинетикалық модельдер үшін α түрлендіру функциясы ретінде теориялық g(a) қисықтары және D3 кинетикалық моделі үшін есептелген қисық

52-суреттен көрініп тұрғандай, нәтижелер D3 моделіне жақсы сәйкестік табылды.

Кесте 16 – ИКП әдісімен алынған экспоненциалды көбейткіш мәндері

Состав сополимера п-ЭГФ:АҚ	lnA	A, c^{-1}
7,95:92,05	17,15	$2,8 \cdot 10^{7}$
44,05:55,95	25,31	$9,8 \cdot 10^{10}$
89,05:10,95	31,84	$6,7 \cdot 10^{13}$

Демек, кинетикалық модель ретінде екі дәйекті кезеңді таңдауға болады, оның біріншісі, мысалы, автокаталитикалық реакция, ал екіншісі n-ші ретті реакция.

3.9 Регрессиялық талдау арқылы термиялық ыдырау процесінің термодинамикалық және кинетикалық параметрлерін анықтау

Термиялық ыдырау жылдамдығын сипаттау үшін Аррениус теңдеуі қолданылады [201, p. 5].

$$\frac{d\alpha}{dt} = Ae^{-E/RT} \tag{112}$$

Аррениус теңдеуі бізге сызықтық емес график береді, бірақ екі жақтың натуралды логарифмін қабылдау арқылы, сызықтық түрге келтірілген теңдеулерді аламыз [202, p. 8]:

$$ln\frac{d\alpha}{dt} = lnA - \frac{E_a}{RT} \tag{113}$$

Осыған байланысты (2) теңдеуді $h = mT_0 + b$ деп жазуға болады, мұндағы $h = \left(ln(h)_1, ln(h)_2, \ldots, ln(h)_n\right)$ және $T_0 = \left(\frac{1}{t_1}, \frac{1}{t_2}, \ldots, \frac{1}{t_n}\right), _n$ деректер жиынтығы үшін, сондай-ақ h шамасы, $\frac{d\alpha}{dt}$ шамасына байланысты болады. Сол жағдайда матрица векторлық өнім ретінде:

$$
\begin{bmatrix} T_1 & 1 \\ T_2 & 1 \\ \vdots & \vdots \\ T_n & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (h)_1 \\ (h)_2 \\ \vdots \\ (h)_n \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} 1.80635 & 1 \\ 1.79788 & 1 \\ 1.78120 & 1 \\ 1.77303 & 1 \\ 1.76490 & 1 \\ 1.75685 & 1 \\ 1.74886 & 1 \\ 1.74091 & 1 \\ 1.73309 & 1 \\ 1.72532 & 1 \\ 1.71762 & 1 \\ 1.71002 & 1 \\ 1.70245 & 1 \\ 1.69493 & 1 \\ 1.68748 & 1 \\ 1.68011 & 1 \\ 1.67278 & 1 \\ 1.66552 & 1 \\ 1.65831 & 1 \\ 1.65100 & 1 \\ 1.64410 & 1 \\ 1.63701 & 1 \\ 1.63023 & 1 \\ 1.62342 & 1 \\ 1.61667 & 1 \\ 1.61001 & 1 \\ 1.60337 & 1 \\ 1.59677 & 1 \\ 1.59029 & 1 \\ 1.58384 & 1 \\ 1.57745 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} m \\ b \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.51964 \\ 0.58972 \\ 0.68936 \\ 0.73383 \\ 0.76521 \\ 0.80123 \\ 0.86909 \\ 0.94295 \\ 1.02887 \\ 1.06736 \\ 1.12460 \\ 1.17300 \\ 1.25191 \\ 1.40506 \\ 1.45794 \\ 1.51256 \\ 1.62605 \\ 1.72091 \\ 1.81002 \\ 1.90780 \\ 2.00781 \\ 2.11436 \\ 2.20645 \\ 2.28914 \\ 2.37627 \\ 2.46473 \\ 2.55908 \\ 2.63404 \\ 2.68024 \\ 2.73851 \\ 2.79695 \end{bmatrix}
$$

Мәндер экспериментальды түрде табылғандықтан, $\boldsymbol{h}$ баған T кеңістігінде болуы екіталай және осылайша жүйенің барлық дерлік эксперименттерінің шешімі жоқ. Оның орнына вектор мен шешім арасындағы қашықтықтың квадратын азайтатын ең кіші квадраттар векторын есептеуге болады.

3.9.1 Қалыпты теңдеу

Теорема 1. Есепті ең кіші квадраттар әдісімен шешу $T(x) = h$, сонымен қатар $T^{*}Tx = T^{*}h$ қалыпты теңдеу шешімі болып табылады, мұнда $r(x) = \|Tx - h\|^{2}$ функциясы минимумға дейін азаяды.

Дәлел. h векторын векторлардың құрамдас бөліктеріне бөлуге болады, мұндағы $h_{\parallel}$ T және $h_{\perp}$ баған кеңістігінде орналасқан әр T бағанда $h_{\parallel}$ -ге қатысты ортогоналды, $\boldsymbol{h} = \boldsymbol{h}_{\parallel} + \boldsymbol{h}_{\perp}$. Осылайша $T^{*}h_{\perp} = 0$.

$\boldsymbol{x}$ - ең кіші квадраттар әдісімен есептің шешімі десек. Сонда

$$
\begin{aligned}
T^{*}T\text{x} &= T^{*}h_{\parallel} \\
&= T^{*}(h - h_{\perp}) \\
&= T^{*}h - T^{*}h_{\perp} \\
&= T^{*}h
\end{aligned}
$$

Осылайша, x, $T^*T\mathrm{x} = T^*h$ теңдеуінің шешімі. Егер Т толық дәрежеге ие болса, онда T^*T және x қалыпты теңдеулер жүйесі сингулярлы емес немесе деградацияланбаған және x ең кіші квадраттар әдісімен есептің жалғыз мүмкін шешімі болып табылады [203].

Мұндай жағдайда тұрақты жылдамдықтар мен температуралар эксперименталды түрде өлшенетін екі айнымалы шама болғандықтан, T әрқашан $m \geq n$ болады, мұндағы n әрқашан 2 және m графиктегі эксперименттік нүктелер санына тең.

Теорема 2. Егер T *өлшемі* $m \times n$ *-тен* $m \geq n$ *-ке дейін болса , онда* Т *толық дәрежеге ие болады, содан кейін ғана оның бағандары сызықтық тәуелсіз жиындарды құрайды.*

Дәлел. $(\Rightarrow)$ Егер T толық дәрежеге ие болса, онда анықтама бойынша оның дәрежесі n. Негізгі білімнен біз n дәрежеге және деградация дәрежесіне тең екенін білеміз T мұнда деградация дәрежесі нөлдік кеңістіктің өлшеміне ие. Бұл жағдайда дәреже n болғандықтан, деградация дәрежесі T нөл. Осылайша, T сингулярлы немесе дегенеративті емес және сингулярлы емес матрицаның қасиеттерінен біз бағандар екенін білеміз T сызықтық тәуелсіз жиынды құрайды. $(\Leftarrow)$ Егер T бағандары сызықтық тәуелсіз болса, онда деградация дәрежесі T нөл. Сонда $\mathrm{r}(T) + 0 = n$, осылайша, T дәреже бағандар n санына тең. Сонымен, анықтамасы бойынша Т толық дәрежеге ие. $T\mathrm{x} = h$ -жүйенің құрылымында көрсетілгендей, бірінші T бағанында эксперименттік температура болады, ал екінші бағанда әр элементте бірлік болады. Осылайша, бірінші бағанды алатын скаляр жоқ, осылайша T бағаны әрқашан сызықтық тәуелсіз жиынды құрайды.

Сонда 2 теорема бойынша, T әрқашан толық дәрежеге ие болады. Осыған байланысты T әрқашан толық дәрежеге ие болады, есепті x ең кіші квадраттар әдісімен шешу 1 теоремасы бойынша әрқашан жалғыз болады.

Синтезделген сополимерлердің термодинамикалық параметрлерін анықтау үшін қалыпты теңдеу әдісі қолданылады:

$$T^*T\mathrm{x} = T^*h$$

$$\begin{bmatrix} \\ \end{bmatrix}^{*}\begin{bmatrix} \\ \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \\ \end{bmatrix}^{*}\begin{bmatrix} 2.46473 \\ 2.55908 \\ 2.63404 \\ 2.68024 \\ 2.73851 \\ 2.79695 \end{bmatrix}$$

«ASO»

3.9.2 Холецкийдің ыдырауы

Қалыпты теңдеу әдісі Холецкийдің ыдырауын қолдануына ұқсас. Қалыпты теңдеуден симметриялы матрица болып табылады, ол конъюгацияланған матрицаның көбейтіндісіне байланысты. Аррениус теңдеуінде температура Кельвин арқылы өлшенеді, мұндағы 0^{0}C 273k-ге тең, сондықтан енгізілген деректері әрқашан оң болады.

Анықтама [204, p. 153]. Егер барлық үшін болса, онда симметриялы оң анықталған матрица болып табылады, мұнда .

Осылайша, анықтамасы бойынша симметриялы оң анықталған матрица болып табылады.

Теорема 3. Егер симметриялы оң анықталған болса, онда оң диагональды элементтері бар бірегей жоғарғы үшбұрышты матрицасы бар, нәтижесінде [205].

Дәлел. матрицасы оң анықталған симметриялы болғандықтан, оны блоктық диагональды матрицаға бөлуге болады, мұнда бірінші блок матрица болып табылады. Жол үстіндегі операцияларды және кейінгі баған операцияларын пайдаланған кезде бірлік матрицасына түрлендірілуі

$$T = QR$$

Модификацияланған Грам-Шмидт
мұнда Q-да ортонормальды бағандар бар және R толық дәрежелі жоғарғы үшбұрышты матрицаның квадраты болып табылады. Қалыпты теңдеулерден келесіні көреміз

$$T^*T\mathrm{x} = T^*h$$
$$Q^*Q^*R\mathrm{x} = R^*Q^*h$$
$$R\mathrm{x} = Q^*h$$

Егер Т толық дәрежеге ие болса, $R\mathrm{x} = \mathrm{Q}^*h$ жүйесі сингулярлы емес [212, p. 203]. Бұл әдіс әрқашан ең кіші квадраттар арқылы есептің бірегей шешімін ұсынады, өйткені 2-теорема бойынша т әрқашан толық дәрежеге ие. Синтезделген п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термодинамикалық параметрлерін анықтау үшін QR ыдырауын қолдану

$$\begin{bmatrix} 1.80635 & 1 \\ 1.79788 & 1 \\ 1.78120 & 1 \\ 1.77303 & 1 \\ 1.76490 & 1 \\ 1.75685 & 1 \\ 1.74886 & 1 \\ 1.74091 & 1 \\ 1.73309 & 1 \\ 1.72532 & 1 \\ 1.71762 & 1 \\ 1.71002 & 1 \\ 1.70245 & 1 \\ 1.69493 & 1 \\ 1.68748 & 1 \\ 1.68011 & 1 \\ 1.67278 & 1 \\ 1.66552 & 1 \\ 1.65831 & 1 \\ 1.65100 & 1 \\ 1.64410 & 1 \\ 1.63701 & 1 \\ 1.63023 & 1 \\ 1.62342 & 1 \\ 1.61667 & 1 \\ 1.61001 & 1 \\ 1.60337 & 1 \\ 1.59677 & 1 \\ 1.59029 & 1 \\ 1.58384 & 1 \\ 1.57745 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 1 & \dfrac{-t_1^* t_2}{t_1^* t_1} \\ 0 & 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1.80635 & 0.189 \\ 1.79788 & 0.188 \\ 1.78120 & 0.187 \\ 1.77303 & 0.187 \\ 1.76490 & 0.186 \\ 1.75685 & 0.185 \\ 1.74886 & 0.184 \\ 1.74091 & 0.183 \\ 1.73309 & 0.182 \\ 1.72532 & 0.181 \\ 1.71762 & 0.181 \\ 1.71002 & 0.180 \\ 1.70245 & 0.179 \\ 1.69493 & 0.178 \\ 1.68748 & 0.178 \\ 1.68011 & 0.177 \\ 1.67278 & 0.176 \\ 1.66552 & 0.175 \\ 1.65831 & 0.174 \\ 1.65117 & 0.174 \\ 1.64410 & 0.173 \\ 1.63710 & 0.172 \\ 1.63023 & 0.171 \\ 1.62342 & 0.171 \\ 1.61667 & 0.170 \\ 1.61001 & 0.169 \\ 1.60337 & 0.169 \\ 1.59677 & 0.168 \\ 1.59029 & 0.167 \\ 1.58384 & 0.167 \end{bmatrix} \qquad TR_2 = U$$

$$\begin{bmatrix} 1.80635 & 1 \\ 1.79788 & 1 \\ 1.78120 & 1 \\ 1.77303 & 1 \\ 1.76490 & 1 \\ 1.75685 & 1 \\ 1.74886 & 1 \\ 1.74091 & 1 \\ 1.73309 & 1 \\ 1.72532 & 1 \\ 1.71762 & 1 \\ 1.71002 & 1 \\ 1.70245 & 1 \\ 1.69493 & 1 \\ 1.68748 & 1 \\ 1.68011 & 1 \\ 1.67278 & 1 \\ 1.66552 & 1 \\ 1.65831 & 1 \\ 1.65100 & 1 \\ 1.64410 & 1 \\ 1.63701 & 1 \\ 1.63023 & 1 \\ 1.62342 & 1 \\ 1.61667 & 1 \\ 1.61001 & 1 \\ 1.60337 & 1 \\ 1.59677 & 1 \\ 1.59029 & 1 \\ 1.58384 & 1 \\ 1.57745 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \frac{1}{\|u_1\|} & \frac{-t_1^* t_2}{t_1^* t_1} \\ 0 & \frac{1}{\|u_2\|} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -0.303 & 0.934 \\ -0.281 & -0.129 \\ -0.259 & -0.122 \\ -0.238 & -0.115 \\ -0.217 & -0.108 \\ -0.196 & -0.101 \\ -0.175 & -0.094 \\ -0.154 & -0.087 \\ -0.134 & -0.080 \\ -0.113 & -0.074 \\ -0.093 & -0.067 \\ -0.073 & -0.060 \\ -0.053 & -0.054 \\ -0.034 & -0.047 \\ -0.014 & -0.041 \\ 4.896 \cdot 10^{-3} & -0.034 \\ 0.024 & -0.028 \\ 0.043 & -0.022 \\ 0.062 & -0.015 \\ 0.080 & -9.073 \cdot 10^{-3} \\ 0.099 & -2.921 \cdot 10^{-3} \\ 0.117 & 3.170 \cdot 10^{-3} \\ 0.135 & 9.201 \cdot 10^{-3} \\ 0.153 & 0.015 \\ 0.171 & 0.021 \\ 0.188 & 0.027 \\ 0.206 & 0.033 \\ 0.223 & 0.038 \\ 0.240 & 0.044 \\ 0.257 & 0.050 \\ 0.273 & 0.055 \end{bmatrix} \qquad TR_1 = Q$$

$$T = QR_1^{-1} = \begin{bmatrix} -0.303 & 0.934 \\ -0.281 & -0.129 \\ -0.259 & -0.122 \\ -0.238 & -0.115 \\ -0.217 & -0.108 \\ -0.196 & -0.101 \\ -0.175 & -0.094 \\ -0.154 & -0.087 \\ -0.134 & -0.080 \\ -0.113 & -0.074 \\ -0.093 & -0.067 \\ -0.073 & -0.060 \\ -0.053 & -0.054 \\ -0.034 & -0.047 \\ -0.014 & -0.041 \\ 4.896 \cdot 10^{-3} & -0.034 \\ 0.024 & -0.028 \\ 0.043 & -0.022 \\ 0.062 & -0.015 \\ 0.080 & -9.073 \cdot 10^{-3} \\ 0.099 & -2.921 \cdot 10^{-3} \\ 0.117 & 3.170 \cdot 10^{-3} \\ 0.135 & 9.201 \cdot 10^{-3} \\ 0.153 & 0.015 \\ 0.171 & 0.021 \\ 0.188 & 0.027 \\ 0.206 & 0.033 \\ 0.223 & 0.038 \\ 0.240 & 0.044 \\ 0.257 & 0.050 \\ 0.273 & 0.055 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} 9.549 & 5.652 \\ 0 & 0.229 \end{bmatrix} = QR$$

Біз $Q^{*}h=\mathrm{b}$-матрицаның векторлық көбейтіндісін есептейміз, содан кейін x-ке арналған $R\mathrm{x}=b$-жүйені b-векторы бар R матрицаның кеңеюімен және жолдар санының азаюымен шешеміз

$$\begin{aligned}&m=-10.785\Rightarrow E_a=2.3mR=206.233\,\text{кДж / моль}\\&b=19.838\Rightarrow A=e^b=4.126\times10^8\end{aligned}$$

QR ыдырауы кез-келген матрицамен – кіріс ретінде грам-Шмидт ортогонализация процедурасы арқылы тиімді болады. Сонымен, шешімді сәтті есептеу матрица элементтеріне тәуелді емес. Осылайша, дөңгелектеу қателіктері болған жағдайда ол тұрақты және эксперименттік нәтижелер үшін құнды есептеу құралы болып табылады.

3.9.4 Сингулярлық ыдырау

Теорема 6. Егер T нақты $m\times n$ өлшемді матрица болса онда ортогональды матрицалар бар,

$$U=\left[u_1\middle|\ldots\middle|u_m\right]\ \text{және}\ V=\left[v_1\middle|\ldots\middle|v_n\right]$$

мұнда U өлшемі m және V өлшемі n, сәйкесінше $T=USV^{*}$. S-диагональды элементтері бар диагональды матрица $\sqrt{\delta_1},\ldots,\sqrt{\delta_n}$, мұндағы $\delta_1,\ldots\delta_n$-матрицаның меншікті мәндері $\boldsymbol{T^{*}T}$ [213, p. 374]. Полимерлердің термодинамикалық параметрлерін анықтау үшін сингулярлық ыдырауды қолдана отырып, біз $T^{*}T$, δ_1, δ_2 меншікті мәндерін көреміз. Осылайша, T сингулярлық мәндері $s_1=\sqrt{\delta_1}=11.097$ және $s_2=\sqrt{\delta_2}=0.197$ болып табылады. Матрицаның диагональды элементтері ретінде сингулярлық мәндерді орналастыру:

$$S=\left[s_1e_1\middle|s_2e_2\right]=\begin{bmatrix}11.097&0\\0&0.197\\0&0\\0&0\\0&0\\\vdots&\vdots\\0&0\end{bmatrix}$$

Матрицаның δ_1 және δ_2 матрицалары үшін меншікті векторлар $\boldsymbol{T^{*}T}$, x_1 және x_2 матрицаның бағандары ретінде көрсетілген

$$V^{*}=\left[\mathrm{x}_1\middle|\mathrm{x}_2\right]^{*}=\begin{bmatrix}-9.548&-5.654\\-0.1&0.169\end{bmatrix}$$

Унитарлық матрицаның алғашқы екі бағаны $y_1=\frac{1}{\sqrt{\delta_1}}T\mathrm{x}_1$ және $y_2=\frac{1}{\sqrt{\delta_2}}T\mathrm{x}_2$, содан кейін меншікті векторлар $\boldsymbol{T^{*}T}$ нөлдік меншікті мән үшін y_3; y_4; y_5 және y_6, қалған бағандар болып табылады, осылайша:

$$U = \begin{bmatrix} y_1 | & y_2 | & y_3 | & y_4 | & \dots & y_n \end{bmatrix}$$

$$U = \begin{bmatrix} -2.049 & -0.051 & \\ -2.042 & -0.047 & \\ -2.035 & -0.043 & \\ -2.028 & -0.039 & \\ -2.021 & -0.035 & \\ -2.014 & -0.031 & \\ -2.008 & -0.027 & \\ -2.001 & -0.023 & \\ -1.994 & -0.019 & \\ -1.987 & -0.015 & \\ -1.981 & -0.011 & \\ -1.974 & -7.030 \cdot 10^{-3} & \\ -1.968 & -3.198 \cdot 10^{-3} & \\ -1.962 & -5.980 \cdot 10^{-4} & \\ -1.955 & 4.353 \cdot 10^{-3} & \\ -1.949 & 8.088 \cdot 10^{-3} & \\ -1.943 & 0.012 & \\ -1.936 & 0.015 & \\ -1.930 & 0.019 & \\ -1.924 & 0.023 & \\ -1.918 & 0.026 & \\ -1.912 & 0.030 & \\ -1.906 & 0.033 & \\ -1.901 & 0.037 & \\ -1.895 & 0.040 & \\ -1.889 & 0.043 & \\ -1.883 & 0.047 & \\ -1.878 & 0.050 & \\ -1.872 & 0.053 & \\ -1.867 & 0.057 & \\ -9.548 & 0.100 & \end{bmatrix}$$

U^*h векторы бар SV^* матрицаны ұлғайту және жолдарды қысқарту арқылы X үшін $SV^*x = U^*h$ жүйесін шешеміз. Алайда, U^*h-вектор SV^*-баған кеңістігінде жоқ сондықтан жүйе 32×3 матрицаны диагональ бойынша бірліктермен және барлық жерде нөлге өте жақын сандармен бейнелейтін тұрақты емес. Ең кіші квадраттар арқылы есептің шешімін табу үшін жүйені қалыпты теңдеулер тұрғысынан сипаттаймыз. $C = SV^*$ және $b = U^*h$ делік, содан кейін есепті шешу үшін $C^*Cx = C^*b$ жүйесін ең кіші x квадраттар әдісімен шешеміз. Бұл береді

$$m = -10.785 \Rightarrow E_a = 2.3mR = 206.233 \text{кДж/моль}$$
$$b = 19.838 = A = e^b = 4.126 \times 10^8$$

T матрицасы толық дәрежеге ие және осылайша диагональды жүйе сингулярлы емес және ең кіші квадраттардың басқа әдістерін қолдануды қажет етеді. T толық емес матрица болып табылатын басқа қосымшаларда оның сингулярлық ыдырауы ең кіші квадраттардың екінші әдісін қолданбай, ең кіші квадраттар әдісімен шешімді тікелей беретін теңдеулер жүйесін шығарады.

Кесте 17 – п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің термодеструкция процесінің кинетикалық параметрлері

Үлгі	Холецкидың ыдырауы		Қалыпты теңдеу		Сингулярлы ыдырау		QR-ыдырауы	
	E_a, кДж/моль	$A \cdot 10^8$, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль	$A \cdot 10^8$, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль	$A \cdot 10^8$, мин$^{-1}$	E_a, кДж/моль	$A \cdot 10^8$, мин$^{-1}$
азот								
7,95:92,05	207,21	4,46	205,22	3,77	206,23	4,13	206,23	4,13
89,05:10,95	198,25	3,50	194,25	3,49	197,25	3,54	197,25	3,42
ауа								
7,95:92,05	214,21	4,06	215,12	3,77	216,13	4,08	216,13	4,08
89,05:10,95	204,18	5,85	202,25	5,79	207,25	5,87	207,25	5,87

Ең кіші квадраттарды есептеу әдістерінің әрқайсысының өзіндік артықшылықтары мен кемшіліктері бар. Бұл әдістердің кейбіреулері, басқалармен салыстырғанда, артықшылықтарға ие және дәлдікке ие. 17 –кестеде көрсетілгендей, осы әдістердің әрқайсысы активтену энергиясын және экспоненциалды факторды тікелей бағалау әдісімен жасауға болатыннан әлдеқайда дәл есептейді. Барлық ең кіші квадраттар әдістерге шешім активтену энергиясына да қатысты, экспоненциалды факторға да қатысты төртінші белгіге тең. Парадоксальды түрде, қалыпты теңдеулер мен QR ыдырау әдістері ұқсас нәтижелер береді. Бұл Грамм-Шмидт ортогонализация процедурасы арқылы QR ыдырауы RDF (радиалды тарату функциясы) өрісі арқылы есептеулер барысында деректер мәндерін дәл сақтайды. Нәтижесінде QR ыдырау әдісі әдетте қалыпты теңдеу әдісіне ұқсас. Дегенмен, бір маңызды айырмашылық бар – бұл QR ыдырауы деректерді дөңгелектеу қателері болған жағдайларда әлдеқайда тұрақты. Дөңгелектеу қателері проблема тудырмаған жағдайда, қалыпты теңдеу әдісі анағұрлым қолайлы, өйткені оның барысында QR ыдырау әдісінде қолданылатын есептеулер әлдеқайда аз қолданылады. Осылайша, есептеу жылдамдығы ең қолайлы болған кезде, Холецкийдің қалыпты теңдеулері мен факторизация әдісі анағұрлым қолайлы, себебі оларды қолдану шешімді тезірек алуға мүмкіндік береді, әсіресе үлкен деректер жиынтығында. Сингулярлық ыдырауды есептеу әлі де қиын, бірақ бұл T толық емес дәрежеге ие болған жағдайда қолданылатын жалғыз әдіс. Бұл әдістер олар беретін ақпаратқа да, есептеу жылдамдығы мен икемділігіне де өте құнды.

ҚОРЫТЫНДЫ

Диссертациялық жұмысты орындау барысында алынған ғылыми зерттеудің нәтижелері бойынша келесідей қорытындылар жасауға болады:

1. Кинетикалық есептеулер нәтижелері полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің ісіну процесі жоғары жылдамдықпен жүретінін көрсетті. П-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 моль % сополимері ісінген кезде инвариантты кинетикалық параметрлері жоғары мәндерге ие болады, және полимерде ҚПШ үлесінін артуымен мәндер төмендейді. Қарастырылып отырған қатардағы карбоксил топтарының санының артуы төмен молекулалық тұз қоспаларына сезімталдықты арттырады, ал соңғысының концентрациясы жоғарылайды. Гидрогельдердің ісінген күйден максималды қысылған күйге ауысуы дискреттілігімен сипатталады. Акрил қышқылы бірліктері бар сополимерлер үшін бұл құбылыс п-ЭГФ төмен концентрацияларында байқалатының айта кету керек.

2. Әр түрлі температурада алынған сополимер қалдықтарының микросуреттер алынды. п-ЭГФ:АҚ 7,95:92,05 мол. % бетінің морфологиясы көптеген ұсақ дөңес түзілімдердің болуын көрсетті. Үлгінің беті салыстырмалы түрде тегіс көрінеді, бірақ микро деңгейде кішкентай ерекшеліктері бар. Сополимерде акрил қышқылының көп болуы оның морфологиясы мен құрылымына әсер етуі мүмкін. 89,05:10,95 мол. % құрамындағы п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің микросуреттері сополимерді термиялық өңдеу оның бетінде кеуектер мен ұсақ бөлшектердің пайда болуына әкелгенін көрсетті.

3.Термогравиметриялық талдаудың деректерін пайдалана отырып п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің кинетикалық сипаттамалары мен термодинамикалық параметрлері алғаш рет анықталды. Дифференциалды әдістермен алынған активтендіру энергиясының мәндері жақсы сәйкестік көрсетті. Ауа атмосферасында кинетикалық параметрлер инерттіге қарағанда төмен мәндерге ие екендігі анықталды.

4.Кинетикалық деректерді сызықтандыру әр түрлі модельдер келтірген активтендіру энергиясы шамалы өзгеретінін және термиялық деструкция жүргізілген эксперименттік жүйеге тәуелді емес екенін көрсетті. Бұл жағдайда экспоненциалды көбейткіш сыртқы параметрлердің өзгеруіне сезімтал және бірнеше ретке өзгереді. Тұтастай алғанда, әртүрлі модельдермен анықталған E шамалары бірдей өзгеру тенденциясын көрсетеді, бұл табылған мәндерді жеткілікті сенімді деп санауға мүмкіндік береді.

5. Термиялық ыдыраудың өнімдерін физика-химиялық талдау әдістері көмегімен п-ЭГФ:АҚ сополимерлерінің көміртегі тотығы CO, көмірқышқыл газы CO_2 сияқты өнімдер түзілетінін көрсетеді. TG/DSC-MS талдау нәтижелері п-ЭГФ:АҚ сополимеріндегі акрилат бірліктерінің үлесінің ұлғаюы (7,95:92,05 моль.%) көміртегі тотығы CO, көмірқышқыл газы CO_2 сияқты улы газ тәрізді өнімдердің түзілуінің екі есе азаюына әкеледі.

Қойылған міндеттер шешімінің толықтығын бағалау.

Полиэтиленгликольфумаратпен акрил қышқылы сополимерлерінің термиялық тұрақтылығы мен термиялық ыдырау кинетикасы бағалау арқылы диссертациялық жұмыста қойылған міндеттер толығымен орындалды. Термогравиметриялық талдаудың изотермиялық емес деректерін қолдану кинетикалық параметрлерді анықтауда жоғары дәлдікке қол жеткізуге мүмкіндік берді, бұл полимерлердің тұрақтылығын зерттеуге көзқарастың толықтығы мен жан-жақтылығын көрсетеді. Зерттеу нәтижесінде бағдарламалық құрладың коды жазылды (Қосымша А). Сол бағдарламаға авторлык куәлік алынып (Қосымша Б), оқу процесіне енгізу актісі (Қосымша В) және униеврситетке пайдалану құқығын беру келісім-шарты жасалды (Қосымша Г). Кинетикалық параметрлерді есептеуге арналған бағдарламалық жасақтаманы әзірлеу талдау процесін автоматтандыруды қамтамасыз етті, бұл алынған нәтижелердің дәлдігі мен қайталануын арттырды.

Нәтижелерді нақты пайдалану туралы ұсыныстар мен бастапқы деректерді әзірлеу:

- Белгілі бір кинетикалық және термодинамикалық параметрлерді термиялық және химиялық әсерге төзімділігі жоғары жаңа полимерлі композицияларды жасауда қолдануға болады.

- Зерттелген акрил қышқылы бар полиэтиленгликольфумарат сополимерлерінің ыдырау механизмі организм мен қоршаған орта үшін қауіпсіз биодеградацияланатын материалдарды жасау үшін пайдалы деректер береді. Нәтижелер биологиялық ыдырайтын қаптамаларды және белгілі бір ыдырау жылдамдығымен имплантацияланатын медициналық құрылғыларды әзірлеу кезінде нұсқаулық ретінде пайдаланылуы мүмкін.

- Кинетикалық параметрлерді есептеуге арналған бағдарламалық жасақтама материалдардың тұрақтылығын талдаумен айналысатын ғылыми зертханалар мен өндірістік кәсіпорындар үшін стандартты құрал ретінде ұсынылуы мүмкін. Ол талдау процесін автоматтандыруды қамтамасыз етеді, қателіктердің ықтималдығын азайтады және нәтижелердің қайталануын арттырады, бұл әзірлеу және сапаны бақылау кезеңінде материалдардың қасиеттерін сенімді бағалауға ықпал етеді.

Нәтижелерді енгізудің техникалық-экономикалық тиімділігін бағалау.

Өнімді жиі ауыстыру қажеттілігін төмендететін және өндіріс шығындарын азайтатын тұрақты материалдар жасау. Материалдарды кәдеге жарату мен қайта өңдеуге байланысты шығындарды азайту, сондай-ақ дайын өнімнің сапасын жақсарту. Әзірленген бағдарламалық жасақтама кинетикалық параметрлерді есептеуді автоматтандырады, бұл талдауды жылдамдатады, еңбек шығындарын азайтады және қателерді азайтады. Нәтижесінде зертханалар мен зерттеу бөлімдері жұмысының тиімділігі артады, бұл жаңа өнімдерді әзірлеу мен нарыққа шығару уақытын қысқартуға ықпал етеді. Материалдардың тұрақтылығы мен ыдырау параметрлерін дәлірек түсіну өнімнің сапасын бақылауды жақсартуға мүмкіндік береді.

Осы саладағы үздік жетістіктермен салыстырғанда орындалған жұмыстың ғылыми деңгейін бағалау.

Полиэтилен сополимерлерінің ыдырау механизмін зерттеу маңызды жетістік болып табылады, өйткені бұл аспект ғылыми әдебиеттерде жақсы түсінілмеген. Жұмыстың нәтижелері экологиялық таза және биоүйлесімді материалдарды одан әрі зерттеуге және әзірлеуге негіз бола алады, бұл зерттеуді полимерлердің биодеградациясы саласындағы ең жақсы жұмыстармен деңгейге қояды. Алынған мәліметтер мен ұсыныстар қолданудың кең спектріне ие және оларды биомедицинадан бастап өнеркәсіптік өндіріске дейінгі әр түрлі салаларға бейімдеуге болады. Бұл тәсіл ғылыми нәтижелерді практикаға біріктірудің әлемдік тенденцияларына сәйкес келеді, бұл жұмыстың жоғары ғылыми деңгейін және оның материалтану мен қолданбалы химия саласындағы озық жетістіктерге сәйкестігін көрсетеді.

ПАЙДАЛАНАЛАҒАН ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1 Меншуткин Б.Н. История термического анализа // Изв. Сектора физ. – хим. анализа ИОНХ АН СССР, – 1936. – №8. – С. 373.

2 Аникин А.Г., Дугачева Г.М. Определение малых тепловых эффектов методом термографии // Докл. АН СССР. – 1961. - №3. – С. 135.

3 Агеев Н.В., Шойхет Д.С. Термический анализ металлов и сплавов. – Ленинградский индустриальный институт, 1936. – 182 с.

4 Берг Л.Г. Современное состояние термографии и пути ее развития // Труды 1-го совещания по термографии. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 15-18.

5 Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – 396 с.

6 Берг Л.Г., Ягфаров М.Ш. О влиянии некоторых факторов на характер термографической записи // Труды 1-го Совещ. по термографии. М. – Л.: Изд-во АН СССР, 1955. – С. 114-118.

7. Дилакторский Н.Л. Методы термического анализа // Изв. АН ЭстССР, – 1952. – Т. 1. № 3. – С. 35-37.

8 Казаков А.В., Андрианов К.С. Методика термического анализа // Сб. посвящ. Акад. Вернадскому, т.2. М: 1936.

9. Иванова В.П. Термовесовая установка и ее применение для скоростного фазового анализа. Информ. Сб. Всес. Н. – н. геол. ин-та, 1955, №1.

10 Каган Ю. Б., Башкирова А.Н. Применение дифференциальной термопары для кинетических измерений // Изв. АН СССР, отд. Техн. Наук, 1948, № 3, стр. 349.

11 Крамарухин Ю. Е. Приборы для измерения температуры. – М.: Машиностроение, 1990. – 208 с.

12 Капустинский А.Ф. Барский Ю.П. Термографический метод определения тепловых эффектов // Изв. Сектора физ.- хим. Анализа ИОНХ АН СССР, 1950. 20, стр. 317.

13 Кинджери В.Д. Измерения при высоких температурах. – М., 1963.

14 Захаров М.В. Установление оптимальных режимов нагрева и охлаждения при ДТА // Заводская лабор., 1939, 8, № 9.

15 Daniels T.C. Thermal Analysis. – NY.: John Wiley & Sons, 1973.

16 Попов М.М. Термометрия и калориметрия. – М., 1954.

17. Ramachandran V.S, Paroli R. M., Beaudoin J. J., Delgado A. H. Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials. – New York: William Andrew Publishing, 2002. – 680 p.

18 Brown M. Introduction to Thermal Analysis Techniques Applications. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. – 264 p.

19 Speyer R. F. Thermal Analysis of Materials. – New York: Marcel Dekker, 1993.- 285 p.

20 Курнаков Н.С. Новый прибор для записи кривых нагревания. – Ж.Рос. физ.-хим. Об-ва, 1904, 36, стр. 841.

21 Берг Л.Г., Цуринов Г.Г. Пирометр Курнакова. – Изд-во АН СССР, 1942
20 Берг Л. Г.. Введение в термографию. Второе дополненное издание. – М.: Наука, 1969. – 396 с.
21 Шестак Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ: Пер. с. англ. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
22 Госсорг Ж. Инфракрасная термография. Основы, техника, применение. – М.: Мир, 1988. – 383 с.
23 Геращенко О. А., Федоров В. Г. Тепловые и температурные измерения: справочное руководство. – Киев: Наукова дума, 1965. – 304 с.
24 Vyazovkin S., Burnham A.K., Criado J.M., Pérez-Maqueda L.A., Popescu C., Sbirrazzuoli N. // ICTAC Kinetics Committee recommendations for performingkinetic computations on thermal analysis data, Thermochim. Acta. – 2011. – Vol. 520. – P. 1–19.
25 Vyazovkin S. The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: Brown M.E., Gallagher P.K. (Eds.). – Recent Advances Techniques and Applications Elsevier, 2008, P. 503–538.
26 Gallagher P.K., The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: M.E.Brown (Ed.), Principles and Practice, vol. 1: Elsevier, Amsterdam, 1998, P. 225–278.
27 Gallagher P.K., Blaine R., Charsley E.L., Koga N., Ozao R.,. Sato H, Sauerbrunn S., Schultze D., Yoshida H. Magnetic temperature standards for TG // J. Therm. Anal. Calorim. – 2003. – Vol. 72. – P. 1109–1116.
28 McGhie A.R., Chiu J., Fair P.G., Blaine R.L. Thermogravimetric apparatus temperature calibration using melting point standards // Thermochim. Acta. – 1983. – Vol. 67. – P. 241–250.
29 Vyazovkin S., Dranca I. A DSC study of a- and b-relaxations in a PS-claysystem // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 11981–11987.
30 Chen K., Vyazovkin S. Isoconversional kinetics of glass aging // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – P. 4631–4635.
31 Chen K., Vyazovkin S. Temperature dependence of sol–gel conversion kinetics in gelatin-water system, Macromol. Biosci. – 2009. – Vol. 9. – P. 383–392.
32 Vyazovkin S., Yancey B., Walker K. Nucleation driven kinetics of poly(ethyleneterephthalate) melting // Macromol. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 214. – P. 2562–2566.
33 Vyazovkin S., Yancey B., Walker K. Polymer melting kinetics appears to be driven by heterogeneous nucleation // Macromol. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 215. – P. 205–209.
34 Bawn C.E.H., in: W.E. Garner (Ed.), Chemistry of the Solid State, Butterworth, London, 1955, pp. 254–267.
35 Vyazovkin S., Clawson J.S., Wight C.A. Thermal dissociation kinetics of solid and liquid ammonium nitrate // Chem. Mater. – 2001. – Vol. 13. – P. 960–966.
36 Hedvall J.A. Changes in crystal structure and their influence on the reactivity and catalytic effect of solids // Chem. Rev. – 1934. – Vol. 15. – P. 139–168.

37 Gallagher P.K. The handbook of thermal analysis and calorimetry, in: Brown M.E., Gallagher P.K. (Eds.), Applications to Inorganic and Miscellaneous Materials, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 2003. – P. 191–260.

38 Galwey A.K. Structure and order in thermal dehydrations of crystalline solids // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 355. – P. 181–238.

39 Koga N. Tanaka H. A physico-geometric approach to the kinetics of solidstate reactions as exemplified by the thermal dehydration and decomposition of inorganic solids // Thermochim. Acta 388 (2002) 41–61.

40 Khawam A., Flanagan D.R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals // J. Phys. Chem. B – 2006. – Vol. 110. – P. 17315–17328.

41 Koga N., Málek J., Šesták J. H. Tanaka. Data treatment in non-isothermal kinetics and diagonostic limits of phenomenological models // Netsu Sokutei. – 1993. –Vol. 20. – P. 210–223.

42 Koga N., Criado J.M. Kinetic analyses of solid-state reactions with a particlesize distribution // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – Vol.81. – P. 2901–2909.

43 Tanaka H., Koga N. Self-cooling effect on the kinetics of nonisothermal dehydration of lithium sulfate monohydrate // J. Therm. Anal. – 1990. – Vol. 36. – P. 2601–2610.

44 Koga N., Criado J.M. The influence of mass transfer phenomena on the kinetic analysis for the thermal decomposition of calcium carbonate by constant rate thermal analysis (CRTA) under vacuum // Int. J. Chem. Kinet. – 1998. – Vol. 30. – P. 737–744.

45 Koga N. Goshi Y., Yamada S., Pérez-Maqueda L.A. Kinetic approach to partially overlapped thermal decomposition processes // J. Therm. Anal. Calorim. – 2013. – Vol. 111. –P. 1463–1474.

46 Tanaka H., Koga N., Galwey A.K. Thermal dehydration of crystalline hydrates: microscopic studies and introductory experiments to the kinetics of solidstate reactions // J. Chem. Educ. – 1995. – Vol. 72. – P. 251–256.

47 Koga N., Goshi Y., Yoshikawa M., Tatsuoka T. Physico-geometrical kinetics of solid-state reactions in an undergraduate thermal analysis laboratory // J. Chem. Educ. – 2014. – Vol. 91. – P. 239–245.

45 Brown M.E., Maciejewski M., Vyazovkin S., Nomen R., Sempere J., Burnham A., Opfermann J., Strey R., Anderson H.L., Kemmler A., Keuleers R., Janssens J., Desseyn H.O., Li C.-R., Tang T.B., Roduit B., Malek J., Mitsuhashi T. Computational aspects of kinetic analysis. Part A: The ICTAC kinetics project: data, methods, and results // Thermochim. Acta. – 2000. – Vol. 355. –P. 125–143.

46 Sestak J., Thermal Analysis. Part D: Thermophysical Properties of Solids: their Measurements and Theoretical Thermal Analysis. – New York: Elsevier, 1984.

47 Sestak J., Science of Heat and Thermophysical Studies. A Generalized Approach to Thermal Analysis, Elsevier: Amsterdam, 2008. – P. 503.

48 Burnham A.K., Weese R.K., Wemhoff A.P., Maienschein J.L. A historical and current perspective on predicting thermal cookoff behavior // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – Vol. 89. – P. 407–415.

49 Vyazovkin S. Kinetic concepts of thermally stimulated reactions in solids: aview from a historical perspective // Int. Rev. Phys. Chem. – 2000. – Vol. 19. – P. 45–60.

50 Vyazovkin S. On the phenomenon of variable activation energy for condensedphase reactions // New J. Chem. – 2000. – Vol. 24. – P. 913–917.

51 Burnham A.K., Braun R.L. Global kinetic analysis of complex materials // Energy Fuels. – 1999. – Vol. 13. – P. 1–22.

52 Burnham A.K. An nth-order Gaussian energy distribution model for sintering // Chem. Eng. J. – 2005. –Vol. 108. – P. 47–50.

53 Sestak J., Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature // Thermochim. Acta . – 1971. – Vol. 3. – P. 1–12.

54 Burnham A.K., Braun R.L., Gregg H.R., Samoun A.M. Comparison of methods for measuring kerogen pyrolysis rates and fitting kinetic equations // Energy Fuels. – 1987. –Vol. 1. –P. 452.

55 Roduit B., Folly P., Berger B., Mathieu J., Sarbach A., Andres H., Ramin M., Vogelsanger B. Evaluating SADT by advanced kinetics-based simulation approach // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 93. – P. 153-161.

56 Sbirrazzuoli N. Is the Friedman method applicable to transformations with temperature dependent reaction heat? // Macromol. Chem. Phys. -2007. –Vol. 208. -P. 1592–1597.

57 Starink M.J. Activation energy determination for linear heating experiments: deviations due to neglecting the low temperature end of the temperature integral // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 483–489.

58 Vyazovkin S., Sbirrazzuoli N. Isoconversional kinetic analysis of thermally stimulated processes in polymers // Macromol. Rapid Commun. – 2006. – Vol. 27. – P. 1515–1532.

59 Braun R.L., Burnham A.K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models // Energy Fuels. – 1987. – Vol. 1. – P. 153–161.

60 Starink M.J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: a comparison of the accuracy of isoconversion methods // Thermochim. Acta. – 2003. – Vol. 404. – P. 163–176.

61 Doyle C.D. Estimating isothermal life from thermogravimetric data // J. Appl. Polym. Sci. – 1962. –Vol. P. 6639.

62 Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1965. – Vol. 38. – P. 1881.

63 Flynn J.H., Wall L.A. General treatment of the thermogravimetry of polymers, J. Res. Nat. Bur. Standards, Part A. – 1966. – Vol. 70. – P. 487–492.

64 Akahira T., Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials // Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.). – 1971. – Vol. 16. – P. 22–31.

65 Flynn J.H. The isoconversional method for determination of energy of activation at constant heating rates // J. Therm. Anal. – 1983. – Vol. 27. – P. 95–102.

66 Sbirrazzuoli N., Girault Y., Elégant L. Simulations for evaluation of kinetic methods in differential scanning calorimetry. Part 3—Peak maximum evolution methods and isoconversional methods // Thermochim. Acta. – 1997. – Vol. 293. – P. 25–37.

67 Vyazovkin S., Dollimore D. Linear and nonlinear procedures in isoconversional computations of the activation energy of thermally induced reactions in solids // J. Chem. Inf. Comp. Sci. – 1996. – Vol. 36. – P. 42–45.

68 Vyazovkin S. Evaluation of the activation energy of thermally stimulated solidstate reactions under an arbitrary variation of the temperature // J. Comput. Chem. – 1997. – Vol. 18. – P. 393–402.

69 Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy // J. Comput. Chem. – 2001. –Vol. 22. – P. 178–183.

70 Budrugeac P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions // J. Therm. Anal. Calorim. – 2002. – Vol. 68. – P. 131–139.

71 Vyazovkin S. Vincent L., Sbirrazzuoli N. Thermal denaturation of collagen analyzed by isoconversional method // Macromol. Biosci. – 2007. – Vol. 7. – P.1181–1186.

72 Chen K., Vyazovkin S. Temperature dependence of sol–gel conversion kinetics in gelatin–water system // Macromol. Biosci. – 2009. – Vol. 9 –P. 383–392.

73 Dranca I., Vyazovkin S. Thermal stability of gelatin gels: effect of preparation conditions on the activation energy barrier to melting // Polymer. – 2009. – Vol. 50. – P. 4859–4867.

74 Chen K. Vyazovkin S. Isoconversional kinetics of glass aging // J. Phys. Chem. B. – 2009. – Vol. 113. – P. 4631–4635.

75 Vyazovkin S. Dranca I. Isoconversional analysis of combined melt and glass crystallization data // Macromol. Chem. Phys. – 2006. – Vol. 207. – P. 20–25.

76 Alzina C. Sbirrazzuoli N., Mija A. Hybrid nanocomposites: advanced nonlinear method for calculating key kinetic parameters of complex cure kinetics, J. Phys. Chem. B – 2010. – Vol. 114. – P. 12480–12487.

77 Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29. – P. 1702–1706.

78 Chen D., Gao X., Dollimore D. A generalized form of the Kissinger equation // Thermochim. Acta. –1993. – Vol. 215. – P. 109–117.

79 Braun R.L., Burnham A.K. Analysis of chemical reaction kinetics using a distribution of activation energies and simpler models // Energy Fuels. – 1987. – Vol.1. – P. 153–161.

80 Criado J.M., Ortega A. Non-isothermal transformation kinetics: remarks on the Kissinger method // J. Non-Cryst. Solids. – 1986. – Vol.87. – P.302–311

81 Criado J.M., Ortega A. Non-isothermal crystallization kinetics of metal glasses: simultaneous determination of both the activation energy and the exponent n of the JMA kinetic law // Acta Metall. –1987. – Vol. 35.– P. 1715–1721.

82 Budrugeac P., Segal E. Applicability of the Kissinger equation in thermal analysis: revisited // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – Vol. 88. – P. 703–707.

83 Farjas J., Butchosa N., Roura P. A simple kinetic method for the determination of the reaction model from non-isothermal experiments // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – Vol. 102. – P. 615–625.

84 Sanchez-Jimenez P.E., Criado J.M., Perez-Maqueda L.A. Kissinger kinetic analysis of data obtained under different heating schedules // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 94. – P. 427–432.

85 Vyazovkin S. Is the Kissinger equation applicable to the processes that occur on cooling? Macromol. Rapid Commun. -2002. –Vol. 23.–P. 771–775.

86 Burnham A.K. Application of the Sestak–Berggren equation to organic and inorganic materials of practical interest // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. –Vol. 60. P. 895–908.

87 Braun R.L., Burnham A.K. Pyrolysis kinetics for lacustrine and marine source rocks by programmed micropyrolysis // Energy Fuel. –1991. –Vol. 5. – P. 192–204.

88 Takhor R.L., in: L.L. Hench, S.W. Freiman (Eds.), Advances in Nucleation and Crystallization of Glasses // Amer. Ceram. Soc., Columbus, OH, – 1971. – P. 166–172.

89 Mahadevan S., Giridhar A., Singh A.K. Calorimetric measurements on As–Sb–Se glasses // J. Non-Cryst. Solids. –1986. – Vol. 88. – P. 11–34.

90. Starink M.J. Comments on “Precipitation kinetics of Al–1.12Mg2Si–0.35Si and Al–1.07Mg2Si–0.33Cu alloys” // J. Alloys Compd. – 2007. –Vol. 433. – P.4–6.

91 Lesnikovich A.I., Levchik S.V. A method of finding invariant values of kinetic parameters // J. Therm. Anal. – 1983. –Vol. 27. P. 89–93.

92 Friedman H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // Journal of Polymer Science. – 1964. – Vol. 6. – P. 183–185.

93 Flynn J.H., Wall L.A., A Quick, Direct Method for the Determination of Activation Energy from Thermogravimetric Data // Polymer Letters. –1966. –Vol. 4. – P. 323-328.

94 Budrugeac P., Criado J.M., Gotor F.J., Malek J., Perez-Maqueda L.A., Segal E. On the evaluation of the nonisothermal kinetic parameters of (GeS2)(0.3)(Sb2S3)(0.7) crystallization using the IKP method // Int. J. Chem. Kinet. -2004. – Vol. 36. – P. 309–315

95 Budrugeac P. The Kissinger law and the IKP method for evaluating the nonisothermal kinetic parameters // J. Therm. Anal. Calorim. -2007. –Vol. 89. – P. 143–151.

96 Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data // Int. J. Chem. Kinet. -1996. –Vol. 28. –P. 95–101.

97 Malek J. The kinetic-analysis of nonisothermal data // Thermochim. Acta. -1992. –Vol. 200. –P. 257–269.

98 Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. – 1957. –V. 29. –P. 1702–1706.

99 Criado J.M., Malek J., Ortega A. Applicability of the master plots in kineticanalysis of non-isothermal data // Thermochim. Acta. –1989. –Vol. 147. –P. 377–385.

100. Vyazovkin S., Wight C.A. Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // Thermochim. Acta. –1999. – Vol. 340–341. – P. 53–68.

101 Perez-Maqueda L.A., Criado J.M., Gotor F.J., Malek J. Advantages of combined kinetic analysis of experimental data obtained under any heating profile // J. Phys. Chem. A. – 2002. – Vol. 106. – P. 2862–2868.

102 Perez-Maqueda L.A., Criado J.M., Sanchez-Jimenez P.E. Combined kinetic analysis of solid-state reactions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism // J. Phys. Chem. A. – 2006. – Vol. 110. – P. 12456–12462.

104 Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression I. Basic concepts // J. Therm. Anal. Calorim. – 2000. –Vol. 60. – P. 641–658.

105 Chabros A., Gawdzik B., Podkościelna B., Goliszek M., Pączkowski P. Composites of unsaturated polyester resins with microcrystalline cellulose and its derivatives // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P.62–75.

106 Gawdzik B., Matynia T. Synthesis and modification of epoxy-based divinyl ester resi // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – Vol. 81. – P. 2062–2067.

107 Kandelbauer A., Tondi G., Zaske O.C. Goodman S.H. Unsaturated polyesters and vinyl esters. In: Dodiuk H., Goodman S.H., editors. - Handbook of Thermoset Plastics. 3rd ed. William Andrew; San Diego, CA, USA, 2014. – P. 111–172.

108 Józefiak K., Michalczyk R. Prediction of structural performance of vinyl ester polymer concrete using FEM elasto-plastic model // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 4034.

109 Sokoli H.U., Sogaard E.G. Supercritical degradation of unsaturated polyester resin composites using alcohols // Chem. Eng. Trans. – 2015. – Vol. 43. – P.967–972.

110 Marcovich N.E., Reboredo M.M., Aranguren M.I. Mechanical properties of woodflour unsaturated polyester composites // J. Appl. Polym. Sci. – 1998. – Vol. 70. -P. 2121–2131.

111 Ali J.B., Musa A.B., Danladi A., Bukhari M.M., Nyakuma B.B. Physico-mechanical properties of unsaturated polyester resin reinforced maize cob and jute fiber composites // J. Nat. Fibers. – 2020. – P. 1–12.

112 Ikladious N.E., Shukry N., El-Kalyoubi S.F., Asaad J.N., Mansour S.H., Tawfik S.Y., Abou-Zeid R.E. Eco-friendly composites based on peanut shell powder/unsaturated polyester resin// Proc. Inst. Mech. Eng. Part L J. Mater. Des. Appl. – 2017. – Vol. 233. – P. 955–964.

113 Tran D.T., Nguyen D.M., Ha Thuc C.N., Dang T.T. Effect of coupling agents on the properties of bamboo fiber-reinforced unsaturated polyester resin composites // Compos. Interfaces. – 2013. – Vol. 20. – P. 343–353.

114 Wahono S., Irwan A., Syafri E., Asrofi M. Preparation and characterization of ramie cellulose nanofibers/CaCO3 unsaturated polyester resin composites // ARPN J. Eng. Appl. Sci. – 2018. – Vol. 13. P. 746–751.

115 Ismail M., Foisal M.R.A., Kumer A., Nasrin O.T., Islam M.Z. The Investigations on the physico-mechanical properties of jute fiber reinforced unsaturated polyester resin (UPR) composites // Chem. Sci. Int. J. 2018. – Vol.22. – P. 1–14.

116 Nagaprasad N., Stalin B., Vignesh V., Ravichandran M., Rajini N., Ismail S.O. Effect of cellulosic filler loading on mechanical and thermal properties of date palm seed/vinyl ester composites // Int. J. Biol. Macromol. – 2020. – Vol. 147. – P. 53–66.

117 Vohlídal J. Polymer degradation: A short review // Chem. Teach. Int. – 2021. – Vol. 3. –P. 213–220.

118 Brebu M. Environmental degradation of plastic composites with natural fillers—A review // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – P.166. 119 Tokiwa Y., Calabia B.P., Ugwu C.U., Aiba S. Biodegradability of plastics // Int. J. Mol. Sci. – 2009. – Vol. 10. – P. 3722–3742.

120 Breister A.M., Imam M.A., Zhou Z., Ahsan M.A., Noveron J.C., Anantharaman K. Soil microbiomes mediate degradation of vinyl ester-based polymer composites // Commun. Mater. – 2020. – Vol.1. – P. 101.

121 Pączkowski P., Puszka A., Miazga-Karska M., Ginalska G., Gawdzik B. Synthesis, characterization and testing of antimicrobial activity of composites of unsaturated polyester resins with wood flour and silver nanoparticles // Materials. – 2021. – Vol. 14. – P. 1122.

122 EN ISO . 868:2003 Plastics—Plastics and Ebonite—Determination of Indentation Hardness by Means of a Durometer (Shore Hardness) International Organization of Standardization; Geneva, Switzerland: 2003.

123 Silva M.P., Santos P., Parente J.M., Valvez S., Reis P.N.B., Piedade A.P. Effect of post-cure on the static and viscoelastic properties of a polyester resin // Polymers. -2020. –Vol. 12. –P. 1927. doi: 10.3390/polym12091927.

124 Pączkowski P., Puszka A., Gawdzik B. Green composites based on unsaturated polyester resin from recycled poly (ethylene terephthalate) with wood flour as filler—Synthesis, characterization and aging effect // Polymers. – 2020. – Vol.12. – P. 2966.

125 Bélan F., Bellenger V., Mortaigne B. Hydrolytic stability of unsaturated polyester networks with controlled chain ends // Polym. Degrad. Stab. –1997. –Vol. 56. – P. 93–102.

126 Visco A.M., Brancato V., Campo N. Degradation effects in polyester and vinyl ester resins induced by accelerated aging in seawater // J. Compos. Mater. – 2011. –Vol. 46. – P. 2025–2040.

127 Sampers J., Hutten E., Gijman P. Accelerated weathering of unsaturated polyester resins. Aspects of appearance change // Polym. Test. – 2015. – Vol. 44. – P. 208–233.

128 Ariawan D., Salim M.S., Taib R.M., Thirmizir M.Z.A., Ishak Z.A.M. Durability of alkali and heat-treated kenaf fiber/unsaturated polyester composite fabricated by resin transfer molding under natural weathering exposure // Adv. Polym. Technol. – 2018. – Vol. 37. – P. 1420–1434.

129 Azwa Z.N., Yousif B.F., Manalo A.C., Karunasena W. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres // Mater. Des. – 2013. – Vol. 47. –P. 424–442.

130 Alia C., Jofre-Reche J., Suárez J.C., Arenas J.M., Martín-Martínez J.M. Characterization of the chemical structure of vinyl ester resin in a climate chamber under different conditions of degradation // Polym. Degrad. Stab. – 2018. –Vol. 153. – P. 88–99.

131 Michaille S., Arlaud P., Lemaire J. Photolyse et photo-oxydation de polyesters insatures—1. Comportement du polymaleate de propylene glycol reticule ou non // Eur. Polym. J. -1992. –Vol. 28. – P. 321–331.

132 Cicala G., Saccullo G., Blanco I., Samal S., Battiato S., Dattilo S., Saake B. Polylactide/lignin blends // J. Therm. Anal. Calorim. – 2017. –Vol. 130. – P.515–524.

133 Jacob J., Chia L.H.L., Boey F.Y.C. Thermal and non-thermal interaction of microwave radiation with materials // J. Mater. Sci. -1995. –Vol. 30. – P. 5321–5327.

134 Bai X., Mu Z. Research and development of microware irradiation technology in polymer synthesis // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. – 2019. – P.562:012120.

135 Boinard E., Pethrick R.A., Dalzel-Job J., MacFarlane C.J. Influence of resin chemistry on water uptake and environmental ageing in glass fibre reinforced composites-polyester and vinyl ester laminates // J. Mater. Sci. – 2000. –Vol. 35. – P. 1931–1937.

136 Marais S., Metayer M., Nguyen T.Q., Labbe M., Saiter J.M. Diffusion and permeation of water through unsaturated polyester resins-influence of resin curing // Eur. Polym. J. – 2000. –Vol. 36. – P. 453–462.

137 Lawson DF. Methods for reduction of smoke from burning polymers. In: Lewin M, Atlas SM, Pearce M, editors. Flameretardant polymeric materials, vol. 3. New York: Plenum Press; 1978. – P. 39-46.

138 Albano C, Gonza´lez J, Ichazo M, Kaiser D. Termal stability of blends of polyolefins and sisal fiber. Polym Degrad Stab, 1999. –P.66-71.

139 Marcovich NE, Reboredo MM, Aranguren MI. Modified woodflour as thermoset fillers II. Thermal degradation of woodflours and composites // Thermochim Acta. -2001. –P. 372-375.

140 Ganan P, Garbizu S, Llano-Ponte R, Mondrago´n I. Surface modification of sisal fibers: effects on the mechanical and thermal properties of their epoxy composites // Polym Compos. – 2005. –Vol. 26(2). – P. 121-126.

141 Dash BN, Rana AK, Mishra HK, Nayak AK, Tripathy SS. Novel low-cost juteepolyester composites. III. Weathering and thermal behavior // J Appl Polym Sci. – 2000. - P.78 - 85.

142 Wielage B, Lampke Th, Marx G, Nestler K, Starke D. Thermogravimetric and differential scanning calorimetric analysis of natural fibres and polypropylene // Thermochim Acta. -1999. –Vol. 337. –Vol. 169-177.

143 Kandachar P. Agricultural fibers for product design and development. In: Proceeding of workshop ‘‘Development by design’’. Cambridge: MIT; July 22, 2001.

144 Ferdous D, Dalai AK, Bej SK, Thring RW. Pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies. Energy pyrolysis of lignins: experimental and kinetics studies // Energy Fuels. – 2002. – Vol. 16. –P.1405-1412.

145 Kumar SP, Singh RP, Sarwade DB. Degradability of composites, prepared from ethylene-propylene copolymer and jute fiber under accelerated aging and biotic environments //Mater Chem. Phys. – 2005. – Vol. 92. -P. 458-469.

146. Sarkar S, Adhikari B. Jute felt composite from lignin modified phenolic resin // Polym Compos. – 2001. – Vol. 22(4). –P.518-527.

147 Troitzsch J, editor. International plastics flammability handbook. New York: Hanser Publishers; 1990.

148 Lu S-Y, Hamerton I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers // Prog Polym. Sci. – 2002. –Vol. 27. –P. 1661-1712.

149 Schartel B, Braun U, Schwarz U, Reinemann S. Fire retardancy of polypropylene/flax blends // Polymer. – 2003. –Vol.44. –P.6241-6250.

150 Roy S, Maiti S. Design of multiple flame-retardant polymers // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. –Vol. 81. – P. 785-792.

151 Hakkarainen M, Gallet G, Karlsson S. Prediction by multivariate data analysis of long-term properties of glassfiber reinforced polyester composite. Polym. Degrad. Stab. -1999. –Vol.64. –P. 91-99.

152 Kicko-Walczak E. New ecological polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity // Polym. Degrad. Stab. -1999. – Vol. 64. –P. 439-442.

153 Whiteley RH. Short communication: some comments concerning the measurements of smoke. Fire Mater. – 1994. –Vol. 18. -P.7-9.

154 Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Burkeeva G.K. et al. The number average and mass average molar masses of polyethylene (propylene)glycol fumarates // Bulletin of University of Karaganda. Series «Chemistry». – 2018. – № 2 (90). – С. 17-22.

155 Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М. Ненасыщенные полиэфирные смолы в реакциях радикальной сополимеризации: монография. – Караганда: НОИЦ «Parasat - M», 2016. – 96 с.

156 Danley R.L. New heat flux DSC measurement technique // Thermochim Acta. –2002. –Vol. 395. –P. 201–208.

157 Weber P.C., Salemme R. Applications of calorimetric methods to drug discovery and the study of protein interactions // Curr Opin Struc Biol. – 2003. – Vol. 13. –P. 115–121

158 Wu Y., Li K. Acrylated epoxidized soybean oil as a styrene replacement in a dicyclopentadiene-modified unsaturated polyester resin // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135, №19. – P. 1-8.

159 Kraut K. Unsaturated polyester structure and properties // Ann. Chem. – 1869. – Vol. 42, № 1. –150 p

160 Park J.G., Kim D.H. & Suh K.D. Blends of Polyethyleneterephthalate with EPDM through Reactive Mixing // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 78, №12. – P. 2227–2233.

161 Boenig H.V. Unsaturated Polyesters. – New York: Elsevier, 1964. – 222 p.

162 Sarsenbekova, A.Zh., Bolatbay, A.N., Havlicek, D., Issina, Zh.A., Sarsenbek, A.Zh., Kabdenova, N.A., & Kilybay, M.A. (2024) Effect of Heat Treatment on the Supramolecular Structure of Copolymers Based on Poly(propylene glycol fumarate phthalate) with Acrylic Acid. Eurasian Journal of Chemistry, 29, 2(114), 61-73.

163 S. Vyazovkin K., Chrissafis M. L., Di Lorenzo et al. ICTAC kinetics committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Thermochimica Acta. – 2014. –Vol. – 590. – P. 1–23.

164 Freeman E.S. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: The thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate / E.S. Freeman, B. Carroll // J. Phys. Chem. 1958. – Vol. 62 (4). – P. 394–397.

165 Roduit B., Hartmann M., Folly P., Sarbach A., Baltensperger R. Prediction of thermal stability of materials by modified kinetic and model selection approaches based on limited amount of experimental points // Thermochim. Acta. – 2014. – Vol. 579. – P. 31–39.

166 Achar B.N. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, III, applications and limitations of dynamic methods / B.N. Achar, G.W. Brindley, J.H. Sharp // Proc. Int. Clay. Conf. – 1966. – P. 67–73.

167 Sharp J.H. Kinetic analysis of thermogravimetric data // J.H. Sharp, S.A. Wentworth // Anal. Chem. – 1969. – Vol. 41 (14). – P. 2054-2060.

168 Burkeev, M.Zh., Bolatbay, A.N., Sarsenbekova, A.Zh., Davrenbekov, S.Zh., & Nasikhatuly, E. (2021). Integral Ways of Calculating the Destruction of Copolymers of Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid. Russian Journal of Physical Chemistry A, 95, 2009–2013.

169 Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data // Nature. – 1964. – Vol. 201. – P. 68-69.

170 Várhegyi G. The effects of imperfect temperature programming on the kinetic evaluation of thermoanalytical curves. Part 3. Error bounds for the activation energy and the formal reaction order // Thermochim. Acta. – 1983. – Vol. 65. – P. 333–350.

171 Biader Ceipidor U., Bucci R., Magri A.D. Using thermoanalytical data. Part 2. The dependence of kinetic data available from thermogravimetry on sample and instrument parameters: a method for calculating “true” kinetic parameters // Thermochim. Acta. – 1990. – Vol.161. – Vol. 37–49.

172 Lyon R.E., Safronova N., Senese J., Stoliarov S. Thermokinetic model of sample response in nonisothermal analysis // Thermochim. Acta. – 2012. – Vol.545. – P. 82–89.

173 Armand J.Y., Vergnaud J.M., Effects of the value of heating rate in DSC on the kinetic parameters, when there is high enthalpy of reaction // Thermochim. Acta – 1988. – Vol.131. – P. 15–27.

174 Gao X., Chen D., Dollimore D., The effect of the reaction heat on kinetic analysis by TG under a rising temperature program, part 3 // Thermochim. Acta. – 1993. – Vol. 221. – P. 1–12.

175 Ninan K.N. Thermal decomposition kinetics. XIII. Effect of sample mass on the thermal decomposition kinetics of CaC2O4 H2O from isothermal mass loss data // Thermochim. Acta. – 1984. – Vol. 74. – P. 143–150.

176 Koga N., Tanaka H. Effect of sample mass on the kinetics of thermal decomposition of a solid. Part 3. Non-isothermal mass-loss process of molten NH4NO3 // Thermochim. Acta. – 1994. – Vol. 240. – P. 141–151.

177 A.K. Burnham, R.K. Weese, Thermal Decomposition Kinetics of HMX // LLNL Report UCRL-TR-204262-Rev-1. – 2004.

178 Ticmanis U., G. Pantel, S. Wilker, G. Holl, New setup for microcalorimetry of dangereous reactions- estimation of critical data of propellants // Proceedings of 37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, – 2006. – P. 31.

179 T. Yoshida, Y. Wada, N. Foster, Safety of reactive chemicals and pyrotechnics, industrial safety series // Experimental Evaluation of Fire and Explosion Hazard of Reactive Substances. – 1995. – Vol. 5. – P. 73–86.

180 B. Roduit, P. Folly, B. Berger, J. Mathieu, A. Sarbach, H. Andres, M. Ramin, B. Vogelsanger, Evaluating SADT by advanced kinetics-based simulation approach // J. Therm. Anal. Calorim. – 2008. – Vol. 93. – P. 153–161.

181 Буркеева Г.К. Радикальная тер - (со)полимеризация полиэтиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами: дис. … док. филос. (PhD). – Караганда: КарГУ им. Е.А.Букетова, 2015. – 143 с.

182 Сарсенбекова А.Ж. Синтез и исследование сополимеров полипропиленгликольмалеината с некоторыми виниловыми мономерами: дис. … доктора философии (PhD). – Караганда: КарГУ им. Е.А.Букетова, 2015. – 142 с.

183 Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Молдагазыева Ж.Ы., Мухитдинова Б.А. и др. Радикальная сополимеризация аллильных и винильных мономеров на основе 1,4-бензохинона с акриловой кислотой // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 12. – С. 2041-2044.

184 Elham S., Seyed J.A., Seyed M.R., Nader P. Thermal and corrosion resistance properties of unsaturated polyester/clay nanocomposites and the effect of electron beam irradiation // Polym. Bull. – 2017. – Vol. 74, №5. – P. 1629-1647.

185 Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Tazhbayev Ye.M. et al. Synthesis and investigation of copolymer properties on the basis of poly(ethylene glycol fumarate) and methacrylic acid // Bulletin of University of Karaganda. Series «Chemistry». – 2019. – № 1 (93). – С. 25-31.

186 Sideridou-Karayannidou I., Seretoudi G. Synthesis and characterization of copolymers of N-vinylcarbazole and N,N-dimethylaminoethyl acrylate // Polymer. – 1999. – Vol. 40, №17. – P. 4915-4922.

187 Lorenzo A.V. Unsaturated polyester resinous compositions // Ann. Chem. Phys. – 1863. – Vol. 67, № 3. – 293 p.

188 Muta H., Kawauchi S., Satoh M. Ion-specific swelling behavior of uncharged poly(acrylic acid) gel // Colloid & Polymer Science. – 2003. – Vol. 282(2). – P. 149–155.

189 Chu M., Zhu S., Li H., Huang Z., Li S. Synthesis of poly(acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use // J Appl Polym Sci Vol. – 2006. – Vol. 102. – P. 5137–5143.

191 Vyazovkin S. The Handbook of Thermal Analysis & Calorimetry, in: M.E. Brown, P.K. Gallagher (Eds.), Recent Advances // Techniques and Applications. – 2008. – Vol. 5. P. 503.

192 Burnham A.K., Weese R.K., Wemhoff A.P., Maienschein J.L. A historical and current perspective on predicting thermal cookoff behavior // J. Therm. Anal. Calorim. – 2007. – Vol. 89. – P. 407–415.

193 Sestak J., Berggren G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increased temperature // Thermochim. Acta – 1971. – Vol. 3. – P. 1–12.

194 Burkeev M.Zh., Kudaibergen G.K., Tazhbayev Ye.M. et al. Synthesis and investigation of copolymer properties on the basis of poly(ethylene glycol fumarate) and methacrylic acid // Bulletin of University of Karaganda. Series «Chemistry». – 2019. – № 1 (93). – C. 25-31.

195 Tazhbaev E.M., Burkeeva G.K., Kovaleva A.K. Nanocatalytic Systems Based on Poly(ethylene glycol maleate) – Acrylamide Copolymers // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2015. – №2 (88). – P. 314-319.

196 Tazhbaev Ye. M., Kudaibergen G.K. et. al. Synthesis of copolymers based on (poly(ethyleneglycol)fumarate) with acrylic acid // Theoretical and experimental chemistry: Abstracts of the VIth International scientific conf. – Karaganda: Publ. House of KSU, 2017. – 85 p.

197 Lesnikovich A. I., Levchik S. V. A method of finding invariant values of kinetic parameters // Journal of Thermal Analysis. – 1983. – Vol. 27. – P. 89–93.

198 Sbirrazzuolli N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions f(α) or G (α) that describe the reaction mechanism in a model-free way // Thermochimica Acta. – 2013. – Vol. 564. – P. 59–69.

199 Burkeyev M. Zh., Tazhbayev Ye.M., Bolatbay A.N., Minayeva Y.V., Davrenbekov S. Zh., et al. Study of Thermal Decomposition of the Copolymer Based on Polyethylene Glycol Fumarate with Acrylic Acid // Journal of Chemistry. – 2022. – P. 1–8.

200 Achar B. B., Brindley G. W., Sharp J. H. Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes, III. Applications and limitations of dynamic methods // in Proceedings of the International Clay Conference, Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem: Israel, 1966. – P. 45-48.

201 Schott H. Swelling kinetics of polymers // J. Macromol. Sci. Phys. – 1992. – Vol. 31, №1. – P. 1-9.

202 Gikarakis T., Pappas I., Arvanitaki P. et al., Thermal stability and kinetics of thermal decompositions of statistical copolymers of N-vinylpyrrolidone and alkyl

methacrylates synthesized via RAFT polymerizations // Journal of Chemistry. – 2021. – Vol. 2021. – P. 1–12.

203 Beebe N.H., Linderberg J. Simplifications in the generation and transformation of two-electron integrals in molecular calculations // Int J Quantum Chem. – 1977. – Vol. 12. – P. 683–705.

204 Jafri J.A., Whitten J.L. Electron repulsion integral approximations and error bounds: molecular applications // J. Chem. Phys. – 1974. – Vol. 61. – P. 2116–2121.

205 Bischof C.H. A block QR factorization algorithm using restricted pivoting // Supercomputing – 1989. – Vol. 89. – P. 248-256.

206 Abdelmalek N.N. Roundoff error analysis for Gram-Schmidt method and solution of linear least squares problems // BIT. – 1971. – Vol. 11. – P. 345-368.

207 Aquilante F., Lindh R., Pedersen T.B. Analytic derivatives for the Cholesky representation of the two-electron integrals // J Chem Phys. – 2008. – Vol. 129:034106.

208 Pedersen T.B., Aquilante F., Lindh R. Density fitting with auxiliary basis sets from Cholesky decompositions // Theor Chem Acc. – 2009. – Vol. 124. – P. 1–10.

209 Aquilante F., Boman L., Boström J., Koch H., Lindh R. Sánchez de Merás A, et al. Cholesky decomposition techniques in electronic structure theory. In: J Leszczynski, editor. Challenges and advances in computational chemistry and physics // Netherlands: Springer. – 2011. – Vol. 93. – P. 301–343.

201 Harbrecht H., Peters M., Schneider R. On the low-rank approximation by the pivoted Cholesky decomposition // Appl Numer Math. – 2012. – Vol. 62. – P. 428–440.

211 Koch H, Sánchez de Merás A, Pedersen TB. Reduced scaling in electronic structure calculations using Cholesky decompositions // J. Chem. Phys. – 2003. – Vol. 118. – P. 9481–9484.

212 Aidas K., Angeli C., Bak K.L., Bakken V., Bast R., Boman L., et al. The Dalton quantum chemistry program system // Wiley Interdiscip Rev: Comput Mol Sci. – 2014. – Vol. 4. – P. 269–284.

213 Lesiuk M. Implementation of the coupled-cluster method with single, double, and triple excitations using tensor decompositions // J Chem Theory Comput. – 2019. – Vol. 16. – P. 453–467.

ҚОСЫМША А

“ThermoGrav Activation Energy” бағдарламасының бағдарламалық коды

```
unit AbyMain;

interface

uses
Winapi.Windows, Winapi.Messages, System.SysUtils, System.Variants,
System.Classes, Vcl.Graphics, Vcl.Controls, Vcl.Forms, Vcl.Dialogs,
VclTee.TeeGDIPlus, Vcl.Menus, Vcl.StdCtrls, Vcl.ExtCtrls,
VCLTee.TeEngine,
VCLTee.TeeProcs, VCLTee.Chart, VclTee.Series, Vcl.Grids, Excel1, xalglib,
MyWord, Vcl.FileCtrl, Winapi.ShellAPI;

type
TForm3 = class(TForm)
strngrd1: TStringGrid;
cht1: TChart;
rg1: TRadioGroup;
mm1: TMainMenu;
File1: TMenuItem;
OpenExcel1: TMenuItem;
OpenCSV1: TMenuItem;
Save1: TMenuItem;
Help1: TMenuItem;
Help2: TMenuItem;
About1: TMenuItem;
dlgOpen1: TOpenDialog;
dlgSave1: TSaveDialog;
SaveExcel1: TMenuItem;
btn1: TButton;
mmo1: TMemo;
btn2: TButton;
SaveWord1: TMenuItem;
SaveFilesKit1: TMenuItem;
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure OpenExcel1Click(Sender: TObject);
procedure btn1Click(Sender: TObject);
procedure btn2Click(Sender: TObject);
procedure Help2Click(Sender: TObject);
```

```
//procedure jarqueberatest(const  x: TVector; const  n: TALGLIBInteger; out  p:
Double; const _xparams: UInt64 = 0); нормальность
private
{ Private declarations }
public
{ Public declarations }
end;

var
//TIVector - 1-dimensional integer array
//TVector - 1-dimensional real (double precision) array
//TIMatrix - 2-dimensional integer array
//TMatrix - 2-dimensional real (double precision) array

Form3: TForm3;
Path: string;
Median: Double;
SelectedFolder: string;

implementation

{$R *.dfm}

procedure TForm3.btn1Click(Sender: TObject);
var
i: Integer;
X: TMatrix;
Y, Ytemp, Ytemp1, Ytemp2: TVector;
Data: TMatrix;
s: string;
c: TVector;
resids: TVector;
rep: Tlsfitreport;
Pts: TPointSeries;
Lin: TLineSeries;
h, Min, Max, p: Double;
begin
SetLength(Data, 3);
for i := 0 to 2 do
SetLength(Data[i], strngrd1.RowCount - 1);
SetLength(X, Length(Data[0]) - 2);
for i := 0 to Length(Data[0]) - 3 do
SetLength(X[i], 2);
for i := 0 to Length(Data[0]) - 3 do
```

```
begin
X[i, 0] := StrToFloat(strngrd1.Cells[4, i + 2]);
X[i, 1] := 1;
end;
for i := 0 to strngrd1.RowCount - 2 do
begin
Data[0, i] := StrToFloat(strngrd1.Cells[0, i + 1]);
Data[1, i] := StrToFloat(strngrd1.Cells[2, i + 1]);
Data[2, i] := StrToFloat(strngrd1.Cells[3, i + 1]);
end;
mmo1.Clear;
if rg1.ItemIndex = 0 then
begin
mmo1.Lines.Append('Akhara method');
if strngrd1.ColCount = 4 then
strngrd1.ColCount := strngrd1.ColCount + 1;
strngrd1.Cells[4, 0] := 'ln(da/dt/fa)';
SetLength(Y, Length(Data[0]) - 2);
SetLength(resids, Length(Data[0]) - 2);

SetLength(Ytemp, Length(Data[0]));
SetLength(Ytemp1, Length(Data[0]));
SetLength(Ytemp2, Length(Data[0]));
Ytemp[0] := 0;
Ytemp[Length(Ytemp) - 1] := 1;
for i := 1 to Length(Ytemp) - 1 do
Ytemp[i] := (Data[1, 0] - Data[1, i]) / (Data[1, 0] - Data[1, Length(Data[0]) - 1]);
// это a
for i := 1 to Length(Ytemp) - 1 do
Ytemp1[i] := (Ytemp[i] - Ytemp[i - 1]) / (Data[0, i] - Data[0, i - 1]);  // это da/dt
for i := 0 to Length(Ytemp) - 1 do // это fa
Ytemp2[i] := 1 - Ytemp[i];
for i := 0 to Length(Y) - 1 do
Y[i] := Ln(Ytemp1[i + 1] / Ytemp2[i + 1]);
cht1.SeriesList.Clear;
cht1.BottomAxis.Automatic := True;
cht1.LeftAxis.Automatic := True;
Pts := TPointSeries.Create(cht1);
Pts.SeriesColor := clRed;
for i := 0 to Length(Y) - 1 do
begin
Pts.AddXY(X[i, 0], Y[i]);
strngrd1.Cells[5, i + 2] := FloatToStr(X[i, 0]);
end;
```

```
cht1.AddSeries(Pts);
lsfitlinear(Y, X, c, rep, 0);
Lin := TLineSeries.Create(cht1);
Lin.SeriesColor := clGreen;
Min := X[Length(Y) - 1, 0];
Min := Min - Min * 0.01;
Max := X[0, 0];
Max := Max + Max * 0.01;
h := (Max - Min) / 10000;
Lin.AddXY(Min, Min * c[0] + c[1]);
for i := 1 to 10000 do
begin
Min := Min + h;
Lin.AddXY(Min, Min * c[0] + c[1]);
end;
cht1.AddSeries(Lin);
mmo1.Lines.Append('Ea=' + FloatToStr(8.314 * c[0]) + 'kJ');
mmo1.Lines.Append('R2=' + FloatToStr(rep.r2));
for i := 0 to Length(Y) - 1 do
resids[i] := Y[i] - c[0] * X[i, 0] + c[1];
mmo1.Lines.Append('Jarque-Bera test:');
jarqueberatest(resids, Length(Y), p);
mmo1.Lines.Append('p-value=' + FloatToStr(p));
if p > 0.05 then
mmo1.Lines.Append('Regression residuals are normally distributed')
else

mmo1.Lines.Append('The distribution of regression residuals is significantly different from normal');
end;
if rg1.ItemIndex = 1 then
begin
mmo1.Lines.Append('Couts-Redfern method');
if strngrd1.ColCount = 4 then
strngrd1.ColCount := strngrd1.ColCount + 1;
strngrd1.Cells[4, 0] := 'ln(ga/T2)';
SetLength(Y, Length(Data[0]) - 2);
SetLength(resids, Length(Data[0]) - 2);
SetLength(Ytemp, Length(Data[0]));
SetLength(Ytemp1, Length(Data[0]) - 1);
SetLength(Ytemp2, Length(Data[0]));
Ytemp[0] := 0;
Ytemp[Length(Ytemp) - 1] := 1;
for i := 1 to Length(Ytemp) - 1 do
```

```
    Ytemp[i] := (Data[1, 0] - Data[1, i]) / (Data[1, 0] - Data[1, Length(Data[0]) - 1]);
// это a
    for i := 1 to Length(Ytemp) - 2 do
    Ytemp1[i] := -Ln(1 - Ytemp[i]);  // это ga
    for i := 0 to Length(Ytemp) - 1 do // это T2
    Ytemp2[i] := Sqr(Data[2, i]);
    for i := 0 to Length(Y) - 1 do
    Y[i] := Ln(Ytemp1[i + 1] / Ytemp2[i + 1]);
    cht1.SeriesList.Clear;
    cht1.BottomAxis.Automatic := True;
    cht1.LeftAxis.Automatic := True;
    Pts := TPointSeries.Create(cht1);
    Pts.SeriesColor := clRed;
    for i := 0 to Length(Y) - 1 do
    begin
    Pts.AddXY(X[i, 0], Y[i]);
    strngrd1.Cells[5, i + 2] := FloatToStr(X[i, 0]);
    end;
    cht1.AddSeries(Pts);
    lsfitlinear(Y, X, c, rep, 0);
    Lin := TLineSeries.Create(cht1);
    Lin.SeriesColor := clGreen;
    Min := X[Length(Y) - 1, 0];
    Min := Min - Min * 0.01;
    Max := X[0, 0];
    Max := Max + Max * 0.01;
    h := (Max - Min) / 10000;
    Lin.AddXY(Min, Min * c[0] + c[1]);
    for i := 1 to 10000 do
    begin
    Min := Min + h;
    Lin.AddXY(Min, Min * c[0] + c[1]);
    end;

    cht1.AddSeries(Lin);
    mmo1.Lines.Append('Ea=' + FloatToStr(8.314 * c[0]) + 'kJ');
    mmo1.Lines.Append('R2=' + FloatToStr(rep.r2));
    for i := 0 to Length(Y) - 1 do
    resids[i] := Y[i] - c[0] * X[i, 0] + c[1];
    mmo1.Lines.Append('Jarque-Bera test:');
    jarqueberatest(resids, Length(Y), p);
    mmo1.Lines.Append('p-value=' + FloatToStr(p));
    if p > 0.05 then
    mmo1.Lines.Append('Regression residuals are normally distributed')
```

```
else
mmo1.Lines.Append('The distribution of regression residuals is significantly different from normal');
end;
if rg1.ItemIndex = 2 then
begin
mmo1.Lines.Append('Freeman-Carol method');

end;
end;

procedure TForm3.btn2Click(Sender: TObject);
var
Options: TSelectDirOpts;
begin
SelectedFolder:=Path;
SelectDirectory('Select files folder:', '', SelectedFolder, [sdNewUI, sdNewFolder], nil);
dlgSave1.InitialDir:=SelectedFolder;

end;

procedure TForm3.FormCreate(Sender: TObject);
begin
Path := ExtractFilePath(Application.ExeName);
FormatSettings.DecimalSeparator := '.';
if CheckExcelInstall then
begin
OpenExcel1.Enabled := True;
SaveExcel1.Enabled := True;
end
else
begin
OpenExcel1.Enabled := False;
SaveExcel1.Enabled := False;
end;
if WordInstalled then
SaveWord1.Enabled := True
else
SaveWord1.Enabled := False;

end;

procedure TForm3.Help2Click(Sender: TObject);
```

```
begin
ShellExecute(0, PChar('Open'), PChar('Bolatbai.chm'), nil, nil, SW_SHOW);
end;
procedure TForm3.OpenExcel1Click(Sender: TObject);
var
i: Integer;
begin
dlgOpen1.Filter := 'New Excel|*.xlsx|Old Excel|*.xls|All Files|*.*';
if dlgOpen1.Execute then
begin
Xls_To_StringGrid(strngrd1, dlgOpen1.FileName);
for i := strngrd1.RowCount - 1 downto 0 do
if strngrd1.Cells[1, i] = '' then
strngrd1.RowCount := strngrd1.RowCount - 1
else
Break;
with strngrd1 do
begin
ColCount := strngrd1.ColCount + 1;
Cells[strngrd1.ColCount - 1, 0] := 'T, K';
for i := 1 to strngrd1.RowCount - 1 do
Cells[3, i] := FloatToStr(StrToFloat(Cells[1, i]) + 273.15);
ColCount := strngrd1.ColCount + 1;
Cells[strngrd1.ColCount - 1, 0] := '1000/T';
for i := 1 to strngrd1.RowCount - 1 do
Cells[4, i] := FloatToStr(1000 / StrToFloat(Cells[3, i]));
end;
end;
end;

end.
```

ҚОСЫМША Б

"ThermoGrav Activation Energy" бағдарламасына авторлық куәлік

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ

РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН

АВТОРЛЫҚ ҚҰҚЫҚПЕН ҚОРҒАЛАТЫН ОБЪЕКТІЛЕРГЕ ҚҰҚЫҚТАРДЫҢ МЕМЛЕКЕТТІК ТІЗІЛІМГЕ МӘЛІМЕТТЕРДІ ЕНГІЗУ ТУРАЛЫ

КУӘЛІК

2023 жылғы «1» желтоқсан № 40925

Автордың (лардың) жөні, аты, әкесінің аты (егер ол жеке басын куәландыратын құжатта көрсетілсе): **БОЛАТБАЙ АБЫЛАЙХАН НУРЛАНУЛЫ, Фомин Виталий Николаевич, Сарсенбекова Акмарал Жакановна**

Авторлық құқық объектісі: **ЭЕМ-ге арналған бағдарлама**

Объектінің атауы: **ThermoGrav Activation Energy**

Объектіні жасаған күні: **29.11.2023**

Подлинность документа возможно проверить на сайте kazpatent.kz в разделе «Авторское право» https://copyright.kazpatent.kz

ЭЦҚ қол қойылды

Е. Осланов

ҚОСЫМША В

“ThermoGrav Activation Energy” бағдарламасын оқу процесіне енгізу актісі

«Утверждаю»
Член Правления – Проректор
по научной работе Карагандинского
университета им. Е.А. Букетова
д.х.н., профессор Тажбаев Е.М.
«___» _____________ 2024 г.

АКТ
внедрения результатов научно-исследовательской работы в учебный процесс

Материалы научно-исследовательской работы (программа для ЭВМ «ThermoGrav Activation Energy») докторанта PhD кафедры физической и аналитической химии Болатбай А.Н., в соавторстве с директором ЛИП «Физико-химические методы исследования», к.х.н. Фоминым В.Н. и ассоц. профессором кафедры физической и аналитической химии, PhD Сарсенбековой А.Ж. используется в учебном процессе Карагандинского университета им. Е.А. Букетова, при изучении дисциплины «Физическая химия» (2 курс по образовательной программе «6В05301 – Химия»).

Область применения: Программа для расчёта энергии активации процесса термической деструкции полимеров по данным термогравиметрического анализа.

Назначение: В программе реализованы методы Фримена-Кэррола, Ахара и Коутса-Редферна. С использованием указанных уравнений, ПО позволяет получить эффективные значения энергии активации термической деструкции.

Функциональные возможности:

1) Вся работа с программой осуществляется через элементы интерфейса расположенные в главном окне.
2) – Через меню файл осущетсвляется загрузка данных из файлы excel и CVC, осуществляется экспорт графических и расчетных данных.
   – Через меню help осуществляется вызов справочной системы.
3) В трех визуальных элементах программы отображается таблица исходных данных, иллюстрирующий график и результаты расчетов.
4) Радиокнопками осуществляется переключения между применяемыми расчетными формулами.

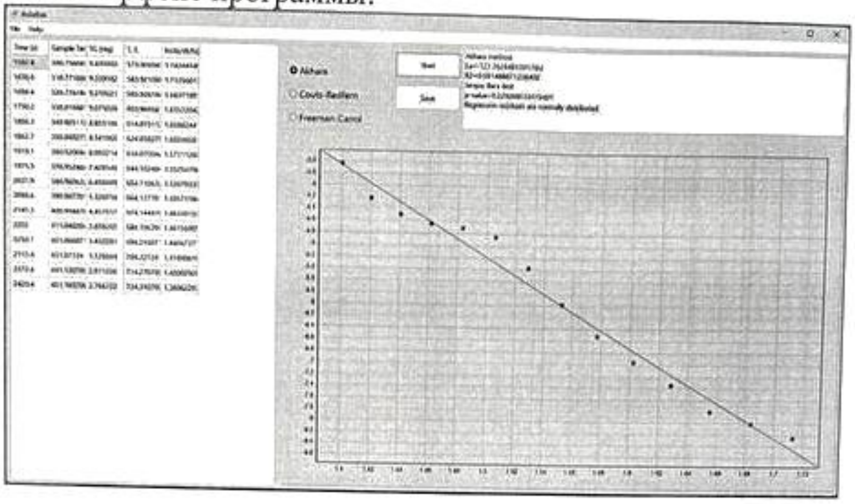
Основные технические характеристики:

Программа состоит из 3-х файлов: 1) исполняемого файла Bolatbai.exe, 2) файла справки Bolatbai.chm и 3) alglib400_32free.dll, которая для академического использования распространятся бесплатно.

Программа не требует установки и регистрации.

Структура рабочей директорий программы:

Рабочий интерфейс программы:



<u>Язык программирования:</u> Программа разработана в среде Embarcadero Delphi 11 Community Edition, которая является бесплатной для некоммерческого и, частично, для коммерческого использования. Для совместимости с актуальными версиями Windows использован 32-х битный компилятор.

<u>Тип реализующей ЭВМ:</u>

Персональный компьютер под управлением ОС семейства Windows	
Процессор	1 ГГц для x86 и x64
ОЗУ	1 ГБ (x86), 2 ГБ (x64)
Видеоадаптер	Поддержка DirectX 9, не менее 2 ГБ* видеопамяти
Жесткий диск	Не менее 10 МБ свободного места.
ОС	Windows 8 или более поздняя

* - или выше по требованиям ОС.

Заведующий кафедрой
физической и аналитической химии
д.х.н., профессор — Никольский С.Н.

Декан химического факультета
д.х.н., профессор — Ибраев М.К.

ҚОСЫМША Г

Университетке “ThermoGrav Activation Energy” бағдарламасын пайдалану құқығын беру келісім-шарты

ПК-ДН.НП.06.02	Ревизия № 2 от 01.03.2022 г. взамен ревизии №1 19.03.2021 г.	Страница 1 из 2

Договор на использование служебного произведения

г. Караганда № 837 от 22.12 2023г.

Некоммерческое акционерное общество «Карагандинский университет им. академика Е.А.Букетова» в лице члена Правления - проректора по научной работе Тажбаева Еркеблана Муратовича, действующего на основании Приказа №806 от 14.06.2023, именуемое в дальнейшем «Университет», и Болатбай Абылайхан Нұрланұлы, Фомин Виталий Николаевич, Сарсенбекова Акмарал Жакановна именуемые в дальнейшем «Авторы», совместно именуемые «Стороны», заключили договор о нижеследующем:

1. Предмет договора

1.1. Предметом настоящего договора является передача авторами исключительного права Университету на программу для ЭВМ – «ThermoGrav Activation Energy».

2. Права и обязанности сторон.

2.1. Стороны признают, что указанная в п. 1.1. настоящего Договора программа для ЭВМ выполнена в рамках служебного задания и на ее распространяются положения действующего законодательства, регламентирующего вопросы использования служебных произведений.

2.2. Автору в отношении их произведения принадлежат следующие личные неимущественные права:

1) право признаваться авторами произведения и требовать такого признания, в том числе путем указания имени авторов надлежащим образом на экземплярах произведения и при любом его публичном использовании, если это практически возможно (право авторства);

2) право указывать и требовать указания на экземплярах произведения и при любом его публичном использовании вместо подлинного имени авторов их вымышленных имен (псевдонимов) или отказаться от указания имен, то есть анонимно (право на имя);

3) право на неприкосновенность произведения, включая его название, противодействие любому извращению, искажению или иному изменению произведения, а также любому другому посягательству, способному нанести ущерб чести или репутации авторов (право на защиту репутации автора).

2.3. Имущественные (исключительные) права на программу для ЭВМ, указанные в п.1.1. настоящего Договора принадлежат Университету и означают права на использование этой программой для ЭВМ в любой форме и любым способом.

2.4. Исключительные права Университета на использование программы ЭВМ означают право осуществлять, разрешать или запрещать осуществление следующих действий:

1)воспроизводить электронное учебное пособие (право на воспроизведение);

2)распространять оригинал или экземпляры программы для ЭВМ любым способом: продавать, сдавать внаем, публичный прокат и прочее (право на распространение);

3)предоставлять пользователям библиотеки университета (по их запросу) копии отдельных частей электронного материала программы для ЭВМ, с обязательным указанием Ф.И.О. авторов материала;

4)размещать отдельные части электронного материала программы для ЭВМ в информационно-образовательных ресурсах Республиканской межвузовской электронной библиотеки (РМЭБ), с обязательным указанием Ф.И.О. авторов материала;

5)импортировать экземпляры программы для ЭВМ в целях распространения (право на импорт);

6)публично показывать программы для ЭВМ (право на публичный показ);

7)переделывать или другим образом перерабатывать программы для ЭВМ (право на переработку).

2.5. Университет вправе при любом использовании программы для ЭВМ указывать свое наименование либо требовать такого указания.

2.6. Передача исключительного права наступает в случае наличия реком[illegible]дации Ученого совета к опубликованию к открытой печати учебного издания.

2.7. По истечении десяти лет с момента заключения настоящего договора права Авторов на использование пр[illegible] для ЭВМ и получение авторского вознаграждения принадлежат им в полном объеме. Данное положение не ограничивает права Университета на свободное и безвозмездное использование в дальнейшем программы для ЭВМ и ее копий для собственных нужд.

3.Ответственность сторон

3.1. Автор несет полную ответственность за содержание разработанного электронного учебного издания, за разработку и функционирование программной оболочки электронного учебного издания.

3.2. Сторона, не исполнившая или ненадлежащим образом исполнившая обязательства по настоящему договору, несет ответственность в соответствии с действующим законодательством.

4. Прочие условия

4.1. Все изменения и дополнения к настоящему договору действительны лишь при условии, если они выполнены в письменной форме и подписаны уполномоченными на то лицами с обеих сторон и представлены в оригинале.

4.2. Все споры и разногласия решаются в соответствии с действующим законодательством.

4.3. Настоящий договор составлен в двух экземплярах, имеющих одинаковую юридическую силу, вступает в силу с момента его подписания сторонами.

5.Подписи сторон

Университет
НАО «Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова»
Республика Казахстан,
100024, г.Караганда,
ул. Университетская, 28
Тел/факс: 8 (7212) 35-63-98.
РНН 302000033720
ИИК KZ796010191000077867
БИК HSBKKZKX
БИН 990540002444
АО «Народный Банк Казахстана»
Кбе 16

Проректор
по научной работе _____________ Е.М. Тажбаев

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ «АКАДЕМИК Е.А. БӨКЕТОВ АТЫНДАҒЫ ҚАРАҒАНДЫ УНИВЕРСИТЕТІ» КОММЕРЦИЯЛЫҚ ЕМЕС АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ
BUKETOV
UNIVERSITY
БСН 990540002444

Автор:
Болатбай Абылайхан Нұрланұлы
____
Уд. личности №052757812,
выдано МВД РК от 11.05.2022
ИИН 960429350929
100022, г. Караганда, ул.Керамическая, дом 148

Фомин Виталий Николаевич
____
Уд. личности №051049208,
выдано МВД РК от 13.08.2021
ИИН 740613350345
100020, г. Караганда, 23-й микрорайон дом 13, кв 2

Сарсенбекова Акмарал Жакановна
____
Уд. личности №049536348,
выдано МВД РК от 30.12.2020
ИИН 850617450261
100024, г. Караганда, мкр.Степной 3, дом 1, кв 47