

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ СОПОЛИМЕРОВ п-ПГФФ:АК МЕТОДАМИ КОАТСА–РЕДФЕРНА И МОНТЕ-КАРЛО–СИМУЛЯЦИИ

Сарсенбекова А.Ж., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Жуманазарова Г.М., Карагандинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан

Халитова А.И., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Исина Ж.А., Карагандинский университет имени академика Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

Исследование кинетики термической деструкции полимеров и сополимеров является важным этапом при создании новых материалов с заданными эксплуатационными характеристиками. Наиболее распространёнными инструментами анализа неізотермических ТГ-данных являются методы Ахара–Бриндли–Шарпа (ABS) и Коатса–Редферна (CR), позволяющие оценивать энергию активации (E_a), предэкспоненциальный множитель (A) и порядок реакции (n). В настоящей работе рассмотрены сополимеры полипропиленгликольфумаратфталат с акриловой кислотой (п-ПГФФ:АК, 6.77:93.23 моль.%), для которых проведено сопоставление результатов ABS- и CR-методов с последующей статистической верификацией на основе численных симуляций методом Монте-Карло [1, 2].

Термогравиметрический анализ (TGA) выполнялся при скоростях нагрева 2.5; 5.0 и 7.5 К·мин⁻¹. Для аппроксимации экспериментальных данных применялось полиномиальное разложение (OriginPro 9.0). Для повышения достоверности полученных кинетических параметров реализована процедура Монте-Карло-симуляции (100 итераций), позволившая учесть экспериментальные шумы ($\pm 1\%$) и оценить устойчивость моделей. Анализ проводился для трёх кинетических механизмов: А2 (второй порядок), А3 (Аврами–Ерофеев) и D3 (трёхмерная диффузия). (см. Рисунки 1–4).

1. Сравнение методов ABS и CR.

Метод ABS показал устойчивые результаты при $n=0.5$, энергия активации составила ~ 63 кДж·моль⁻¹. Метод CR давал более высокие значения E_a (≈ 73 кДж·моль⁻¹), однако наблюдалось хорошее совпадение с изоконверсионными методами в области $0.10 \leq \alpha \leq 0.90$. Оба метода подтвердили адекватность описания процесса деструкции при низком порядке реакции. (см. Таблица 1).

2. Аппроксимация экспериментальных ТГ-кривых [3–6].

Использование полиномиальной аппроксимации обеспечило высокую степень совпадения с экспериментальными данными ($R^2 > 0.9999$, Reduced Chi-Square < 0.0005). Это подтверждает корректность выбранного подхода.

3. Монте-Карло-симуляции. (см. Рисунки 1–4).

Добавление случайного «шума» не приводит к значительным отклонениям от исходных кривых. Q–Q-графики и гистограммы распределений E_a и $\ln A$ продемонстрировали близость к нормальному закону. Наиболее воспроизводимые значения получены для модели А2 ($E_a \approx 26.7$ кДж·моль⁻¹; $\ln A \approx 0.79$; SD < 0.3). Модель А3 показала высокую вариативность (SD для $E_a > 2.4$), что отражает чувствительность механизма Аврами–Ерофеева к исходным данным. Модель D3 характеризуется наибольшей энергией активации ($E_a \approx 43.2$ кДж·моль⁻¹) и устойчивыми статистическими параметрами.

4. Статистическая проверка моделей [7–10].

Однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA) подтвердил наличие значимых различий между моделями А2, А3 и D3 ($F = 3336.60$, $p = 3.04 \cdot 10^{-204}$). Это подчёркивает необходимость корректного выбора модели при интерпретации ТГ-данных. (см. Таблица 2, Рисунок 5).

Метод Коатса–Редферна в сочетании с Монте-Карло-симуляцией является эффективным инструментом для описания кинетики термодеструкции сополимеров п-ПГФФ:АК. Модель А2 обеспечивает наименьший разброс параметров и высокую воспроизводимость. Модель А3 характеризуется значительной вариативностью, а модель D3 демонстрирует наибольшие значения E_a и физико-химическую релевантность для диффузионных процессов. Использование статистических методов подтвердило нормальность распределений и устойчивость результатов. Полученные закономерности важны для разработки термостойких функциональных гидрогелей, перспективных для медицины, сельского хозяйства и экологии.

Результаты могут быть использованы для разработки термостойких функциональных гидрогелей на основе сополимеров п-ПГФФ:АК. Применение Монте-Карло-подхода открывает возможность более надёжного прогнозирования поведения полимерных систем в условиях реальных эксплуатационных нагрузок.

Список рисунков и таблиц

Рисунок 1. Сравнение исходных и «зашумлённых» значений α (метод Монте-Карло).

Рисунок 2. Кривые Коатса–Редферна для модели D3, полученные методом Монте-Карло.

Рисунок 3. Q–Q графики для E_a и $\ln A$ (модели А2, А3, D3).

Рисунок 4. Гистограммы распределений E_a и $\ln A$ (модели А2, А3, D3).

Рисунок 5. Vox Plot распределений E_a для моделей А2, А3, D3.

Таблица 1. Результаты деструкции для сополимера п-ПГФФ:АК (различные q).

Таблица 2. Сводная статистика E_a и $\ln A$ (100 итераций Монте-Карло).

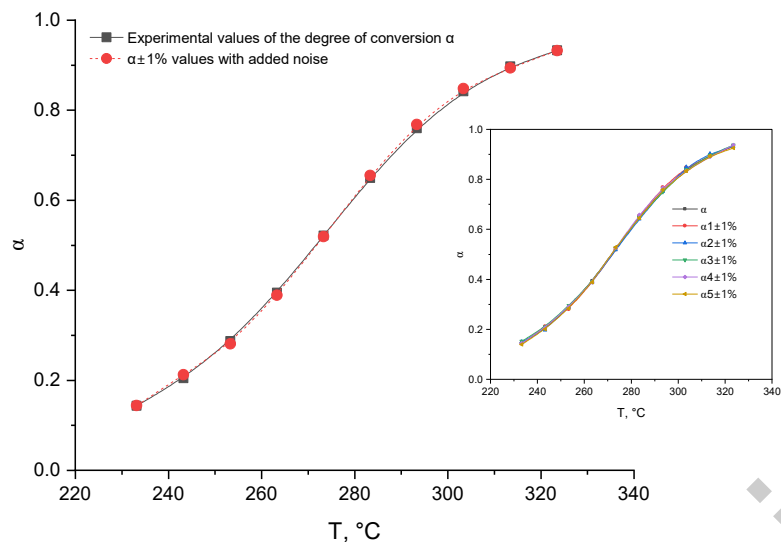


Рисунок 1. Сравнение исходных и «зашумлённых» значений α

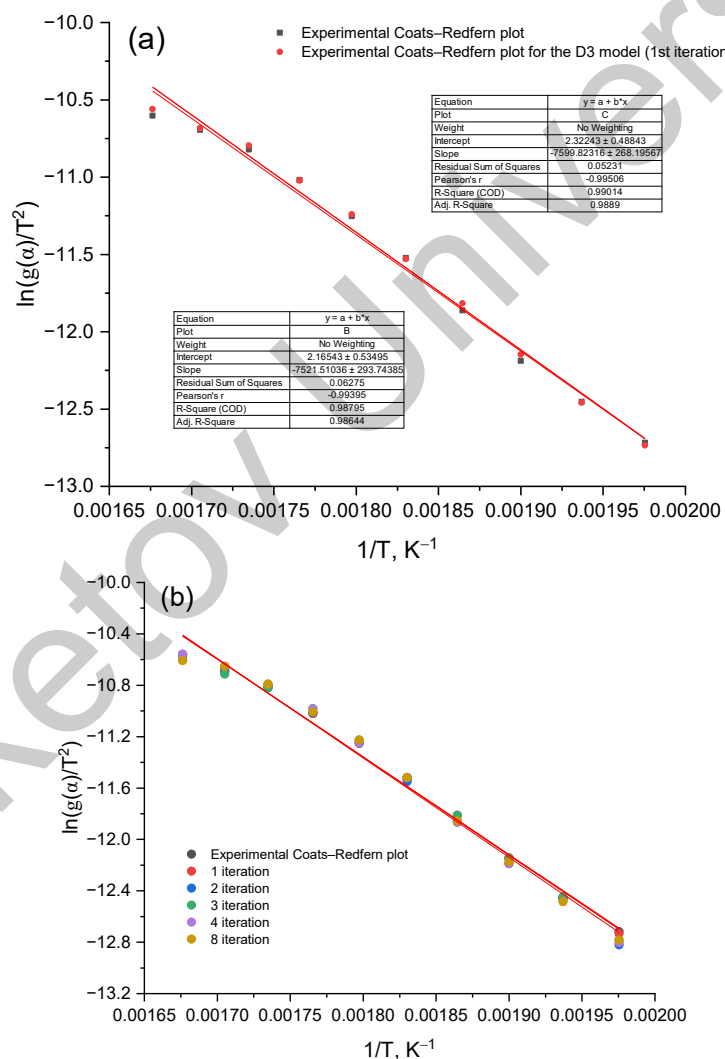


Рисунок 2. Кривые Коатса–Редферна для модели D3

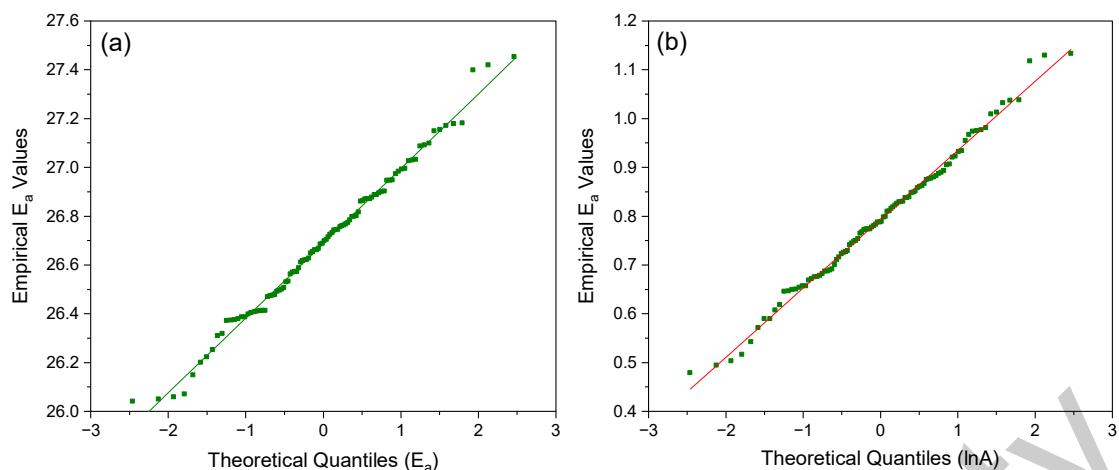


Рисунок 3. Q-Q графики для E_a и $\ln A$

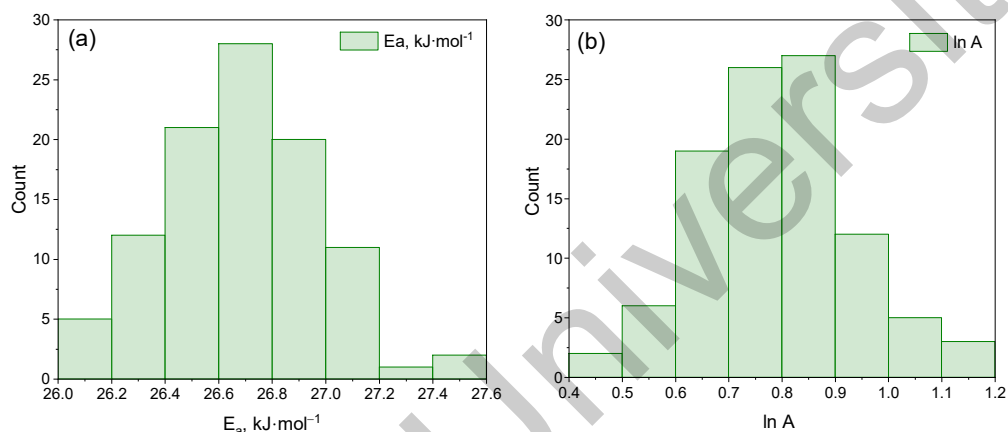


Рисунок 4. Гистограммы распределений E_a и $\ln A$.

Таблица 1 – Результаты деструкции для сополимера п-ПГФФ:АК.

Метод	$q/K \text{ мин}^{-1}$	T_0/K	n	$E_a/kДж \text{ моль}^{-1}$	$Z/\text{мин}^{-1}$
ABS	2.5	506.20	1/2	62.84 ± 0.28	$2.65 \cdot 10^2 \pm 0.51$
	5.0	513.42	1/2	62.88 ± 0.28	$2.85 \cdot 10^2 \pm 0.50$
	7.5	520.85	1/2	62.94 ± 0.28	$3.11 \cdot 10^2 \pm 0.50$
CR	2.5	506.20	1/2	72.77 ± 0.12	1.94 ± 0.22
	5.0	513.42	1/2	72.66 ± 0.12	2.03 ± 0.22
	7.5	520.85	1/2	72.58 ± 0.12	1.79 ± 0.21
Isothermal				60.47 ± 0.15	$3.45 \cdot 10^2 \pm 0.56$

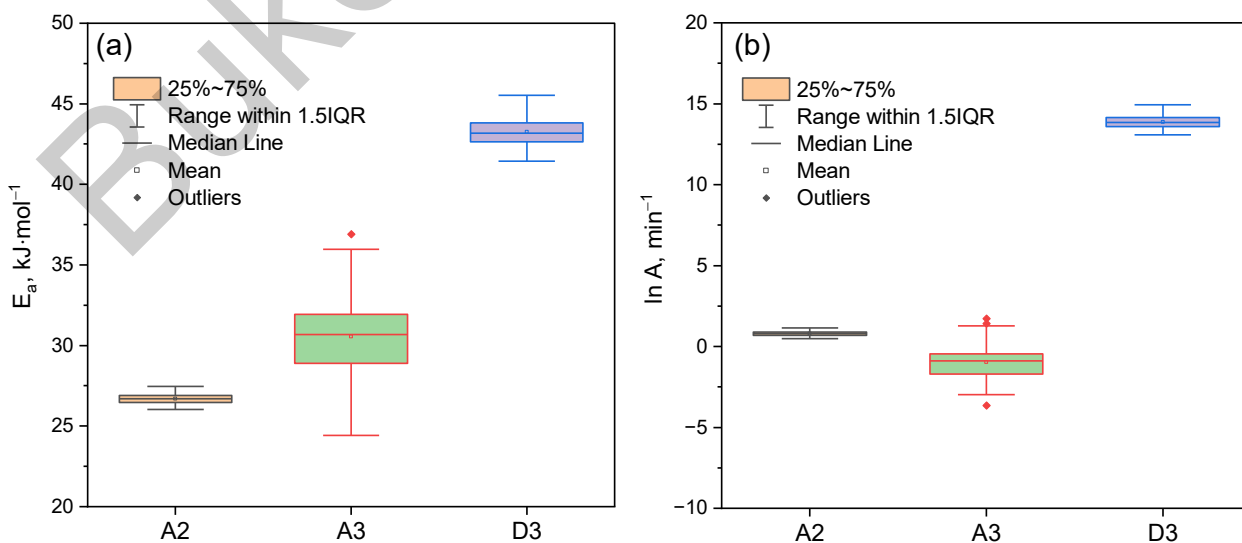


Рисунок 5. Box Plot распределений E_a для моделей A2, A3, D3

Таблица 2 – Сводная статистика E_a и $\ln A$ (100 итераций Монте-Карло)

<i>Var</i>	\bar{x}	σ	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>Med</i>	<i>Sk</i>	<i>Kurt</i>
Модель А2							
E_a , кДж·моль ⁻¹	26.69	0.30	26.04	27.45	26.69	0.10	-0.15
$\ln A$, мин ⁻¹	0.742	0.13	0.48	1.13	0.78	0.10	-0.10
Модель А3							
E_a , кДж·моль ⁻¹	30.56	2.41	24.41	36.92	30.68	0.15	-0.10
$\ln A$, мин ⁻¹	-0.97	1.03	-3.63	1.72	-0.90	0.16	-0.07
Модель D3							
E_a , кДж·моль ⁻¹	43.24	0.91	41.44	45.52	43.18	0.29	-0.18
$\ln A$, мин ⁻¹	13.87	0.42	13.06	14.94	13.84	0.33	-0.11

Список использованной литературы

1. Жуманазарова Г. М., Наукенова Е. Б., Байгонысова С., Арызқұлова А., Жайлау Е., Сарсенбекова А. Ж. Исследование кинетики термического распада сополимеров // Вестник КГИУ. – 2025. – № 2 (49).
2. Макашева С. Д., Советбекова А. Б., Кан А. Ж., Сарсенбекова А. Ж., Керуенбаева Ф. С., Жуманазарова Г. М. Кинетика и моделирование термического разложения: метод ABS и полиномиальная аппроксимация // Вестник КГИУ. – 2025. – № 2 (49).
3. Sarsenbekova A. Zh., Zhumanazarova G. M., Yildirim E., Tazhbayev Y. M., Kudaibergen G. K. RAFT agent effect on graft poly(acrylic acid) to polypropylene glycol fumarate phthalate / A. Zh. Sarsenbekova, G. M. Zhumanazarova, E. Yildirim, Y. M. Tazhbayev, G. K. Kudaibergen // Chemical Papers. – 2024. – Vol. 78. – P. 3831–3843. [На англ. языке].
4. Sarsenbekova A. Zh., Zhumanazarov G. M., Abulyaissov L. K., Figurinene I. V., Zhaslan R. K. et al. Study of mathematical models describing the thermal decomposition of polymers using numerical methods / A. Zh. Sarsenbekova, G. M. Zhumanazarov, L. K. Abulyaissov, I. V. Figurinene, R. K. Zhaslan et al. // Polymers. – 2025. – Vol. 17. – № 9. – P. 1197. [На англ. языке].
5. Sarsenbekova A. Zh., Burkeev M. Zh., Zhumanazarova G. M., Kudaibergen G. K., Nasikhatuly E. et al. The effect of liquid active media on the character of equilibrium swelling of copolymers based on polypropylene fumarate phthalate with acrylic acid / A. Zh. Sarsenbekova, M. Zh. Burkeev, G. M. Zhumanazarova, G. K. Kudaibergen, E. Nasikhatuly et al. // Eurasian Journal of Chemistry. – 2023. – Vol. 109, № 1. – P. 51–58. [На англ. языке].
6. Sarsenbekova A. Zh., Bolatbay A. N., Havlicek D., Issina Zh. A., Kabdenova N. A. et al. Effect of heat treatment on the supramolecular structure of copolymers based on poly(propylene glycol fumarate phthalate) with acrylic acid / A. Zh. Sarsenbekova, A. N. Bolatbay, D. Havlicek, Zh. A. Issina, N. A. Kabdenova et al. // Eurasian Journal of Chemistry. – 2024. – Vol. 29, № 2(114). – P. 61–73. [На англ. языке].
7. Ролингс Дж., Пантула С. Г., Дики Д. А. Прикладной регрессионный анализ: инструмент исследования / Дж. Ролингс, С. Г. Пантула, Д. А. Дики. – New York : Springer, 2001. – 440 с.
8. Seber G. A. F., Wild C. J. Nonlinear Regression / G. A. F. Seber, C. J. Wild. – Hoboken : Wiley, 2003. – 800 p. [На англ. языке].
9. Джеймс Г., Виттен Д., Хасты Т., Тибишрани Р. Введение в статистическое обучение / Г. Джеймс, Д. Виттен, Т. Хасты, Р. Тибишрани. – New York : Springer, 2013. – 426 с.
10. Монтгомери Д. С., Рангер Дж. С. Прикладная статистика и теория вероятностей для инженеров / Д. С. Монтгомери, Дж. С. Рангер. – 7-е изд. – Hoboken : Wiley, 2018. – 816 с. [На англ. языке].

UDC 538.9; 535.215; 539.23; 535.3

MODIFICATION OF ZnO ELECTRON TRANSPORT LAYER WITH TUNGSTEN DISELENIDE NANOPARTICLES FOR ORGANIC SOLAR CELLS

Seisembekova T.E., Karaganda Buketov University, Scientific Center for Nanotechnology and Functional Nanomaterials, Karaganda, Kazakhstan,

Kelgali G.K., Karaganda Buketov University, Scientific Center for Nanotechnology and Functional Nanomaterials, Karaganda, Kazakhstan,

Introduction

Zinc oxide ZnO is a promising material with applications not only in solar cells but also in other fields, such as UV photodetectors [1, 2], UV lasers [3], gas sensors [4], and photocatalytic water splitting [5]. ZnO is a wide-bandgap n-type semiconductor with intrinsic doping attributed to the presence of shallow donor levels [6]. However, achieving stable p-type