

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

МРНТИ 31.31.35
УДК: 66.092-977

DOI [10.53002/058](https://doi.org/10.53002/058)

Г.М.Жуманазарова¹, Е.Б.Наукенова², С.Байғонысова², А.Арызқұлова², Е.Жайлау²,
А.Ж.Сарсенбекова²

¹Карагиндинский индустриальный университет, Темиртау, Казахстан

²Карагиндинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

(E-mail: chem_akmaral@mail.ru)

Исследование кинетики термического распада сополимеров

В данной статье представлен кинетический анализ термического разложения полимерного материала на основе численного моделирования и применения метода Коатса-Редферна. Основное внимание уделено модели трёхмерной диффузии (D3), которая предполагает ограничение скорости реакции диффузией продуктов из объёмной сетчатой структуры. Для повышения достоверности полученных результатов использован метод Монте-Карло с проведением 100 итераций, включающих случайные вариации степени превращения α . Результаты аппроксимации экспериментальных данных, демонстрируют высокую степень соответствия модели D3, подтверждая её применимость к описанию термодеструкции исследуемого сополимера. Проведённый численный анализ позволил подтвердить устойчивость кинетических параметров и надёжность модели при варьировании условий разложения.

Ключевые слова: термическое разложение, кинетический анализ, метод Коатса–Редферна, диффузионная модель D3, метод Монте-Карло, степень превращения, численное моделирование, сополимер, гидрогель, термодеструкция.

Введение

Кинетический анализ процессов термического разложения полимерных и композитных материалов представляет собой важное направление современной физико-химической науки, поскольку позволяет глубже понять механизмы деструкции и прогнозировать термическую стабильность материалов. Особенно актуальным данный подход становится при исследовании новых функциональных материалов, таких как гидрогели и сополимеры, применяемые в биомедицине, сорбционных системах и в качестве интеллектуальных носителей.

Описание термической деструкции таких структур требует применения не только экспериментальных, но и численных методов, позволяющих повысить точность и воспроизводимость определения кинетических параметров.

В рамках настоящей работы основное внимание уделено моделированию процесса термодеструкции с применением метода Коатса-Редферна и последующей верификацией модели с помощью численного метода Монте-Карло.

Особый акцент сделан на модели трёхмерной диффузии (D3), предполагающей, что скорость реакции лимитируется диффузией продуктов разложения из объёмной структуры. Такая модель особенно релевантна для описания деградации полимерных сетчатых материалов.

Для оценки устойчивости и статистической достоверности полученных кинетических параметров выполнено 100 итераций моделирования с зашумлёнными значениями степени превращения α . Полученные результаты демонстрируют высокую воспроизводимость и надёжность выбранного подхода, что делает модель D3 предпочтительной для описания исследуемого процесса.

Настоящее исследование направлено на комплексное подтверждение применимости данной кинетической модели для рассматриваемого полимерного материала.

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Основная часть

В рамках исследования была проведена численная симуляция методом Монте-Карло, в ходе которой было выполнено 100 итераций для оценки статистической устойчивости полученных кинетических параметров. На рисунке 1 представлены кривые Коатса-Редферна, построенные для модели трёхмерной диффузии (D3). На графике (а) показана аппроксимация экспериментальных данных: сплошная линия – исходные значения, пунктирная линия – результат аппроксимации методом моделирования методом Монте-Карло (1 итерация). На графике (б) представлены результаты моделирования методом Монте-Карло (5 итераций из 100), демонстрирующие устойчивость модели D3 при варьировании степени превращения α . Совокупность кривых показывает воспроизводимость и надёжность полученных кинетических параметров.

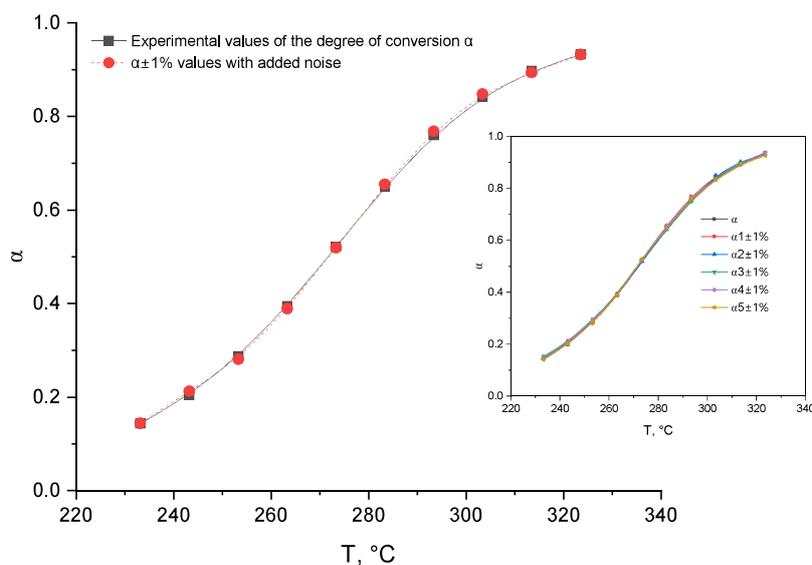


Рисунок 1. Сравнение исходных и «зашумлённых» значений степени превращения α .

Черные точки и линия – исходные экспериментальные значения;

красные точки и пунктирная линия – значения α с добавленным «шумом» ($\pm 1\%$).

На представленном рисунке 5 отображены результаты моделирования кинетической зависимости по методу Коатса-Редферна, основанные на модели D3, соответствующей механизму трёхмерной диффузии.

Данный график (рисунок 5) служит наглядной демонстрацией корректности выбора кинетической модели:

- Хорошее совпадение аппроксимированной кривой с экспериментальными точками указывает на высокую адекватность модели и соответствие реальному термодеструктивному процессу.

- Модель D3 предполагает, что скорость реакции ограничивается диффузией вещества из трёхмерной матрицы, что характерно для полимерных и сшитых структур, таких как исследуемые гидрогели.

- Проведённые 100 итераций по методу Монте-Карло с «зашумлёнными» значениями α подтверждают устойчивость и воспроизводимость модели, демонстрируя минимальный разброс между итерациями.

Таким образом, данный график (рисунок 2) позволяет не только визуализировать качество аппроксимации, но и служит основанием для выбора диффузионной модели D3 как предпочтительной в описании процесса термодеструкции исследуемого сополимера.

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

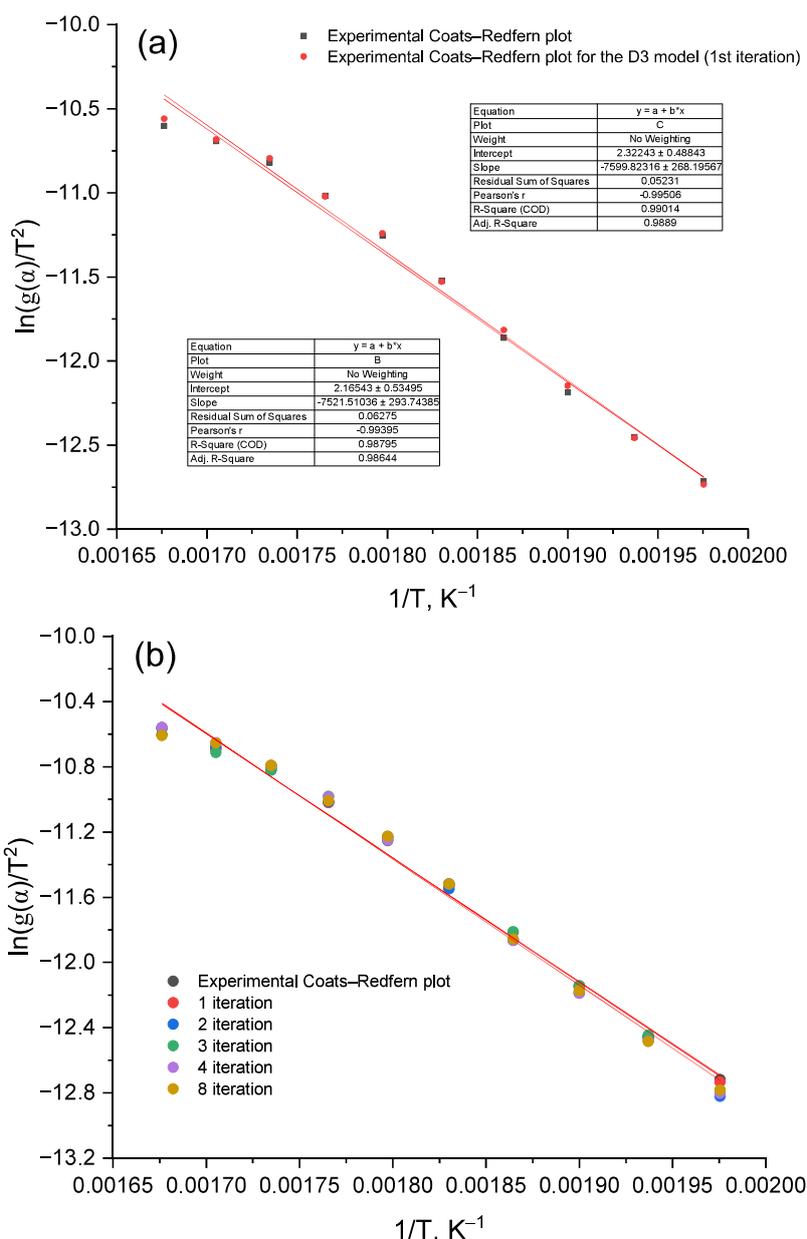


Рисунок 2. Кривые Коатса–Редферна для модели диффузии D3, полученные методом Монте-Карло: (а) – экспериментальная кривая; (б) – результаты пяти независимых итераций моделирования

На рисунке 3 представлены Q–Q графики для параметров энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), рассчитанных методом Монте-Карло (100 итераций) по уравнению Коатса–Редферна для модели A2 (кинетическая модель второго порядка реакции), A3 (модель третьего порядка реакции) и D3 (трёхмерная диффузия). Данные графики позволяют визуально оценить, насколько распределения вычисленных значений соответствуют нормальному распределению. Плотное расположение точек вдоль диагонали свидетельствует о высокой степени нормальности выборки, что важно для корректности статистической интерпретации результатов. Q–Q график (рисунок 6, а, с, е) для энергии активации (E_a) (слева) показывает незначительные отклонения только на концах распределения, что может быть связано с граничными значениями α . Q–Q график (рисунок 6, b, d, f) для $\ln A$ (справа) демонстрирует практически идеальное соответствие теоретическим квантилям, что подтверждает устойчивость и воспроизводимость модели.

Таким образом, данные графики подтверждают корректность применения метода Монте-Карло и адекватность статистических допущений при моделировании кинетических параметров.

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

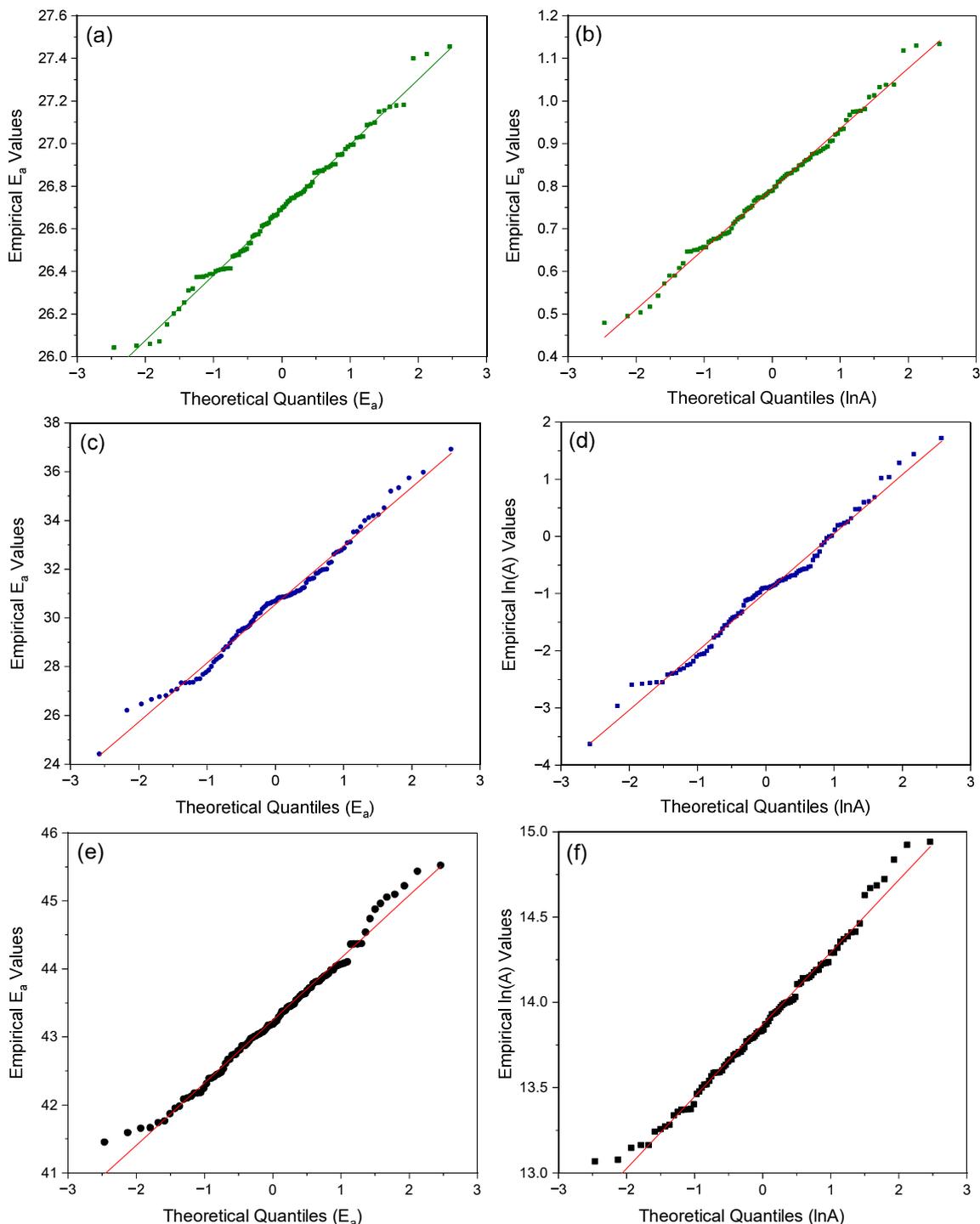


Рисунок 3. Нормальные Q–Q графики для энергии активации (E_a) и предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученные на основе 100 итераций метода Монте-Карло с использованием уравнения Коатса–Редферна для следующих моделей: A2 (a, b); A3 (c, d); D3 (e, f)

Для оценки стабильности и достоверности расчетных кинетических параметров, таких как энергия активации (E_a) и логарифм предэкспоненциального множителя ($\ln A$), были построены гистограммы их распределения на основе 100 итераций метода Монте-Карло (Рисунок 4).

Как видно из левой панели, значения энергии активации демонстрируют распределение, близкое к нормальному, с выраженным максимумом и незначительной асимметрией, что указывает на высокую

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

устойчивость расчетов и низкий уровень статистической неопределенности. Правая панель отражает аналогичный характер распределения для параметра $\ln A$, также характеризующегося небольшой дисперсией и симметрией.

Таким образом, полученные распределения подтверждают воспроизводимость результатов и корректность применённого подхода, что позволяет использовать средние значения E_a и $\ln A$ в качестве надёжных кинетических характеристик исследуемой термодеструкции сополимера.

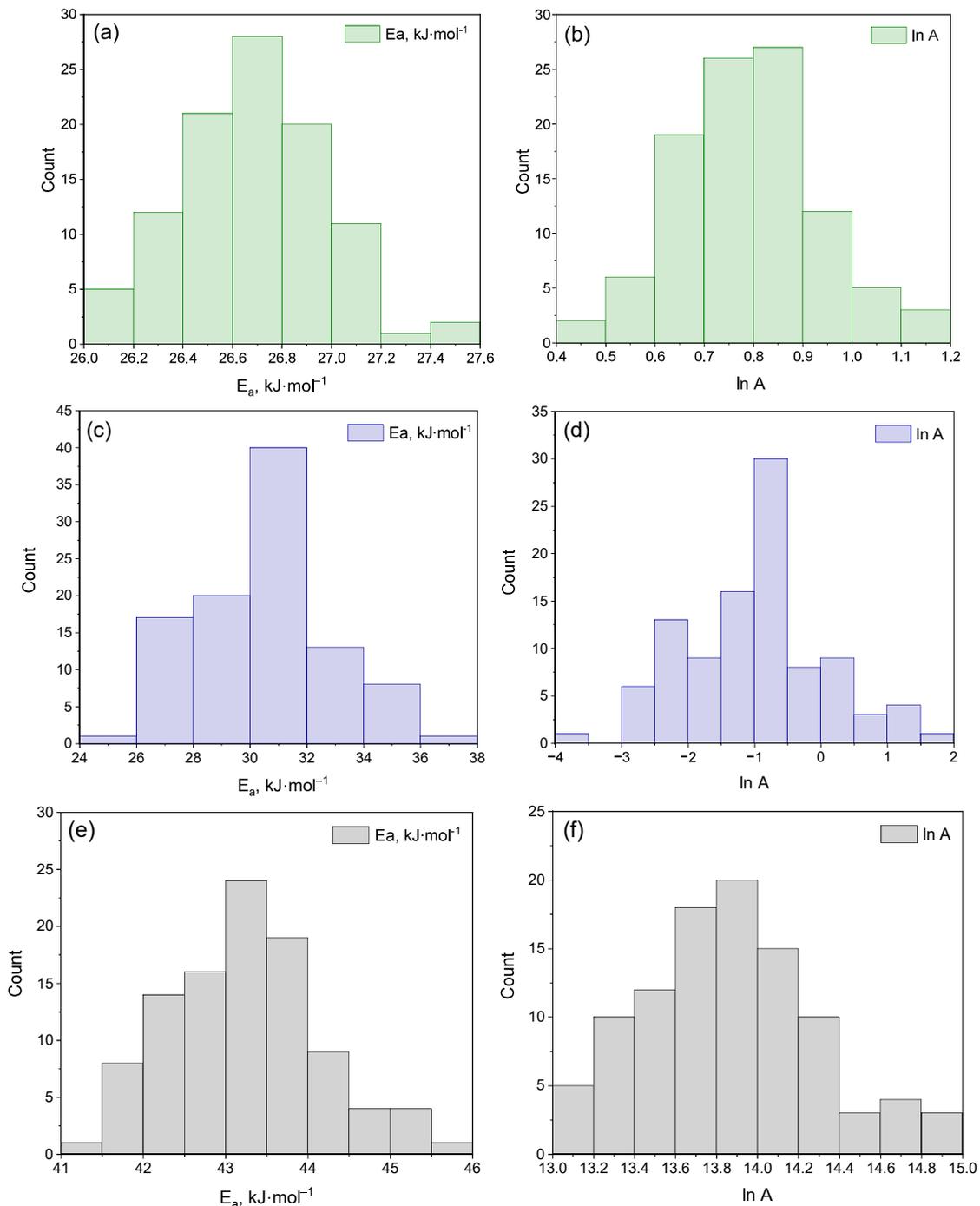


Рисунок 4. Гистограммы распределений энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученные методом Монте-Карло (100 итераций) для моделей: A2 (a, b); A3 (c, d); D3 (e, f).

Ось X: – для левых диаграмм: E_a , кДж·моль⁻¹, – для правых диаграмм: $\ln A$.

Ось Y: Частота (Count)

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Как следует из данных таблицы 1, на основе 100 итераций Монте-Карло, проведённых по методу Коатса–Редферна, были получены статистически обоснованные значения энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$) для трёх моделей: A2, A3 и D3.

Модель A2 характеризуется наименьшим средним значением энергии активации (26.69 кДж·моль⁻¹) и предэкспоненциального множителя ($\ln A = 0.79$), а также минимальной дисперсией ($SD = 0.30$ и 0.14 соответственно), что свидетельствует о высокой воспроизводимости результатов и устойчивости аппроксимации.

Модель A3, напротив, демонстрирует значительно более широкий диапазон значений, с SD для E_a равным 2.41 и для $\ln A - 1.03$, что отражает чувствительность модели к входным данным и повышенную вариативность. Тем не менее, средние значения ($E_a = 30.56$ кДж·моль⁻¹, $\ln A = -0.98$) могут указывать на другие особенности механизма разложения.

Модель D3 показывает наиболее высокие значения энергии активации ($E_a = 43.25$ кДж·моль⁻¹) и $\ln A$ (13.87), при этом стандартные отклонения остаются умеренными ($SD = 0.91$ и 0.42 соответственно), что позволяет говорить о надёжности результатов при интерпретации трёхмерной диффузионной модели.

Анализ коэффициентов асимметрии и эксцесса подтверждает близость распределений параметров к нормальному закону во всех трёх моделях. Таким образом, полученные статистические оценки не только подтверждают стабильность численного метода, но и позволяют сопоставить эффективность и применимость различных кинетических моделей при анализе термодеструкции исследуемых сополимеров.

Таблица 1

Сводная статистика значений энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученных по методу Коатса–Редферна на основе 100 итераций Монте-Карло для модели: A2; A3; D3

Параметр	Среднее значение	Стандартное отклонение	Минимум	Максимум	Медиана	Коэффициент асимметрии	Эксцесс
Модель A2							
E_a , кДж·моль ⁻¹	26.6899	0.3031	26.0418	27.4542	26.6933	0.1038	-0.1591
$\ln A$, мин ⁻¹	0.7942	0.1397	0.4789	1.1334	0.7888	0.1072	-0.1071
Модель A3							
E_a , кДж·моль ⁻¹	30.5603	2.4133	24.4084	36.9186	30.6870	0.1544	-0.1088
$\ln A$, мин ⁻¹	-0.9758	1.0316	-3.6315	1.7180	-0.9024	0.1664	-0.0718
Модель D3							
E_a , кДж·моль ⁻¹	43.2458	0.9095	41.4498	45.5230	43.1843	0.2956	-0.1832
$\ln A$, мин ⁻¹	13.8732	0.4192	13.0674	14.9400	13.8357	0.3361	-0.1180

На рисунке 5 представлены диаграммы размаха (Box Plot), демонстрирующие распределения значений энергии активации (E_a) и логарифма предэкспоненциального множителя ($\ln A$), полученных в результате 100 итераций моделирования по методу Монте-Карло с использованием уравнения Коатса–Редферна для моделей A2, A3 и D3.

Графики позволяют визуально оценить медианные значения, межквартильный размах, симметрию распределений и наличие выбросов. Модель A2 демонстрирует наиболее компактное распределение как по E_a , так и по $\ln A$, что подтверждает устойчивость полученных значений и высокую воспроизводимость. Модель D3 также характеризуется стабильными результатами, однако имеет более высокие средние значения параметров.

Наибольший разброс наблюдается в данных модели A3, что подтверждает выводы из сводной статистики (см. Таблица 1) и может указывать на чувствительность данной модели к небольшим

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

флуктуациям входных данных. Выбросы, зафиксированные для A3, особенно по $\ln A$, свидетельствуют о возможной неоднородности поведения этой модели на определённых участках температурной зависимости.

Таким образом, представленные диаграммы наглядно демонстрируют различия в надёжности и устойчивости кинетических параметров в зависимости от выбранной модели, что может быть учтено при выборе оптимального механизма для описания термодеструкции полимеров.

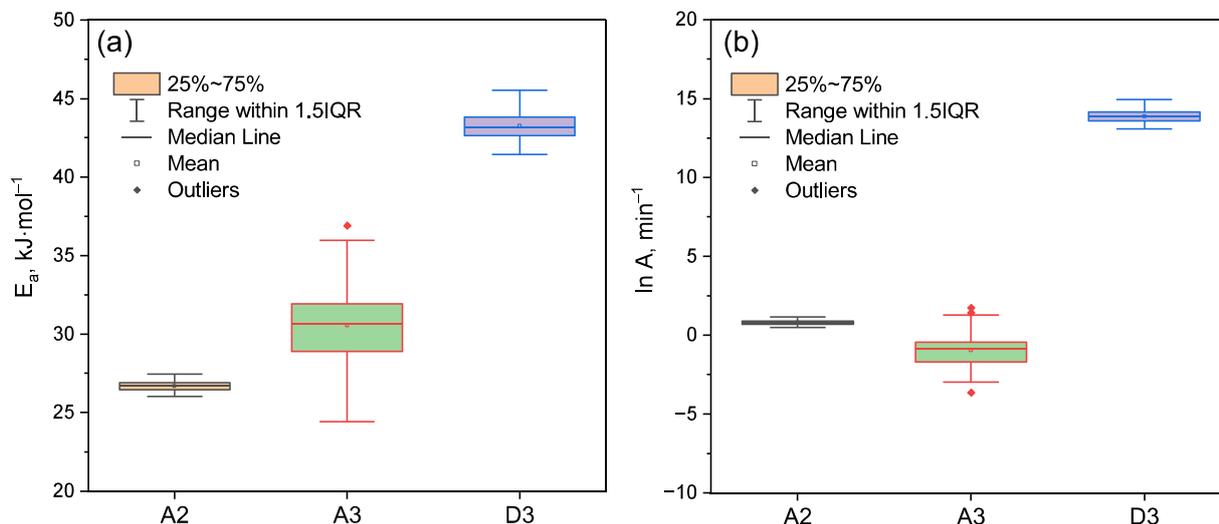


Рисунок 5. Сравнение распределений энергии активации (E_a) для различных кинетических моделей: A2; A3; D3

Заключение

Анализ различий между моделями A2, A3 и D3 показал, что для оценки различий между значениями энергии активации (E_a), полученными при применении различных кинетических моделей (A2, A3 и D3), был проведён однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA). Результаты анализа показали:

- F-статистика = 3336.60
- p-значение = 3.04×10^{-204}

Полученное p-значение значительно ниже порогового уровня значимости ($p < 0.05$), что свидетельствует о статистически значимых различиях между группами. Таким образом, выбор кинетической модели оказывает существенное влияние на вычисленные значения энергии активации, что подчёркивает необходимость корректного выбора модели при интерпретации термогравиметрических данных.

Список литературы

1. Аткинс П., Де Паула Дж. Физическая химия. – 10-е изд. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2020. – 1100 с.
2. Кузнецов В.А., Жолтовский Б.Д. Курс химической кинетики. – М.: Химия, 2018. – 456 с.
3. Wiley-Interscience. – 1998. – 706 с.
4. Ролингс Дж., Пантула С.Г., Дики Д.А. Прикладной регрессионный анализ: инструмент исследования. – Springer, 2001. – 440 с.
5. Seber G.A.F., Wild C.J. Нелинейная регрессия. – Wiley, 2003. – 800 с.
6. Джеймс Г., Виттен Д., Хасты Т., Тибширани Р. Введение в статистическое обучение. – Springer, 2013. – 426 с.
7. Монтомгери Д.С., Рангер Дж.С. Прикладная статистика и теория вероятностей для инженеров. – 7-е изд. – Wiley, 2018. – 816 с.

Раздел 5. «Химические и фармацевтические технологии. Безопасность жизнедеятельности»

Г.М.Жуманазарова, С. Д.Макашева, А. Б. Советбекова, А. Ж. Кан., А.Ж.Сарсенбекова

Термиялық ыдыраудың кинетикасы мен модельдеуі: ABS әдісі және полиномиалдық аппроксимация

Бұл жұмыста полимерлі материалдың термиялық ыдырау процесінің кинетикалық талдауы сандық модельдеу және Коатс–Редферн әдісін қолдану арқылы жүргізілді. Зерттеудің негізгі мақсаты – үшөлшемді диффузиялық модель (D3) негізінде термодеструкция механизмін сипаттау. Кинетикалық параметрлердің статистикалық орнықтылығын бағалау үшін Монте-Карло әдісімен 100 итерация орындалды, мұнда түрлену дәрежесіне (α) кездейсоқ өзгерістер енгізілді. Аппроксимация нәтижелері эксперименттік деректермен жақсы сәйкестікті көрсетті және модельдің сенімділігін растады. Алынған мәліметтер D3 моделінің зерттеліп отырған сополимердің термиялық тұрақтылығын сипаттау үшін жарамды екенін дәлелдейді.

Түйіндемe сөздер: термиялық ыдырау, кинетикалық талдау, Коатс–Редферн әдісі, D3 диффузиялық моделі, Монте-Карло әдісі, түрлену дәрежесі, сандық модельдеу, сополимер, гидрогель, термодеструкция.

G.M.Zhumanazarova, S.D.Makasheva, A.B.Sovetbekova, A.Zh.Kan, A.Zh. Sarsenbekova

Kinetics and Modeling of Thermal Decomposition: ABS Method and Polynomial Approximation

This study presents a kinetic analysis of the thermal decomposition of a polymeric material using numerical simulation and the Coats-Redfern method. The focus is on the three-dimensional diffusion model (D3), which reflects the diffusion-limited reaction mechanism within a volumetric structure. To evaluate the statistical stability of the kinetic parameters, the Monte Carlo method was applied with 100 iterations involving random variation of the conversion degree α . The approximation results demonstrated good agreement with experimental data, confirming the reliability of the model. The findings support the applicability of the D3 model for describing the thermal stability of the studied copolymer.

Keywords: thermal decomposition, kinetic analysis, Coats–Redfern method, D3 diffusion model, Monte Carlo method, conversion degree, numerical simulation, copolymer, hydrogel, thermodestruction.

References

1. Atkins P., De Paula Dzh. *Fizicheskaya khimiya*. – 10-e izd. – М.: BINOM. Laboratoriya znaniy, 2020. – 1100 s.
2. Kuznetsov V.A., Zholtofskiy B.D. *Kurs khimicheskoy kinetiki*. – М.: Khimiya, 2018. – 456 s.
3. *Wiley-Interscience*. – 1998. – 706 s.
4. Rolings Dzh., Pantula S.G., Diki D.A. *Prikladnoy regressyonnyy analiz: instrument issledovaniya*. – Springer, 2001. – 440 s.
5. Seber G.A.F., Wild C.J. *Nelineynaya regressiya*. – Wiley, 2003. – 800 s.
6. Dzheymys G., Vitten D., Khasti T., Tibshirani R. *Vvedenie v statisticheskoye obuchenie*. – Springer, 2013. – 426 s.
7. Montgomery D.S., Ranger Dzh.S. *Prikladnaya statistika i teoriya veroyatnostey dlya inzhenerov*. – 7-e izd. – Wiley, 2018. – 816 s.