

Sci. – 2000. – Vol. 86, № 3. – P. 195 – 267. **4.** *Keddie J.L.* Film formation of latex / *J.L. Keddie* // *Mat. Sci. Eng. Rep.* – 1997. – Vol. 21, № 3. – P. 101 – 169. **5.** *Keddie J.L.* Fundamentals of latex film formation / *J.L. Keddie, A.F. Routh.* – Dordrecht: Springer, 2010. – 308 p. **6.** *Koleske J.V.* Paint and coating testing manual / [*J.V. Koleske, J.J. Brezinski, R.K. Litton et all.*]. – [15-th ed.]. – Philadelphia: American Society for testing and materials, 1995. – 925 p. **7.** *Kramarenko V.Yu.* Temperaturnaja zavisimost' vnutrennih naprjazhenij polimernyh pokrytij (Temperature dependency of internal stresses in polymer coatings) / *V.Yu. Kramarenko, A.Yu. Anackij, I.N. Kas'yanenko* // *Visnyk NTU "KhPI".* – 2013. – № 64 (1037). – P. 76 – 83. (in Russian). **8.** *Gysau D.* Fillers for paints / *D. Gysau.* – Hannover: Vincentz, 2006. – 199 p. **9.** Standard test method for measurements of internal stresses in organic coatings by cantilever (beam) method: ASTM D6991-05. – [Execute date 2006-02-01]. – American Society for testing and materials, 2005. – 5 p. **10.** *Abdelkar A.F.* Comparison of internal stresses in coatings on rigid substrates and on unrestricted thin substrates / *A.F. Abdelkar, J.R. White* // *Prog. Org. Coat.* – 2002. – Vol. 44, № 2. – P. 121 – 129. **11.** *Petersen C.* Internal stresses during film formation of polymer latices / *C. Petersen, C. Heldmann, D. Johannsmann* // *Langmuir.* – 1999. – Vol. 15, № 22. – P. 7745 – 7751. **12.** *Van Krevelen D.W.* Properties of polymers / *D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis.* – Amsterdam: Elsevier, 2009. – 1004 p. **13.** *Reynolds W.W.* Physical chemistry of petroleum solvents / *W.W. Reynolds.* – New York: Reinhold, 1963 – 211 p.

Поступила (Received) 10.11.15

УДК 544.42:543.57

В.Ю. КРАМАРЕНКО, д-р хим. наук, доц., НТУ «ХПИ»

НЕИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА В ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ. 2. ИЗОКОНВЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ.

Большинство процессов образования и деструкции полимеров не могут быть представлены кинетическими уравнениями формально простых реакций. Как следствие, для решения кинетических задач широко используется изоконверсионный подход, предполагающий, что кажущаяся энергия активации сложного процесса может изменяться в зависимости от его степени завершенности. В предлагаемой работе представлен алгоритм обработки экспериментальных данных изотермических измерений и определения кинетических параметров на основании такого подхода. Апробация осуществлена на примере сравнения результатов простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

Ключевые слова: термический анализ, изотермическая кинетика, формальная кинетика, изоконверсионный анализ, сложные реакции, кинетика автокаталитических реакций.

Введение. В предыдущей работе [1] был представлен алгоритм определения кинетических параметров простых реакций на основании обработки экспериментальных данных термического анализа, полученных в изотермическом режиме.

© В.Ю. Крамаренко, 2015

К сожалению, формально простые реакции как при исследовании процессов образования и/или отверждения полимеров, так и при термической или термоокислительной деструкции, встречаются крайне редко. Как правило, механизм химических превращений в таких процессах достаточно сложный, и достичь корректного описания экспериментальных данных в рамках кинетических уравнений формально простых реакций, обычно не удается. Более того, в полимерной химии не всегда возможно представление сложного процесса в форме комбинации простых (последовательных, параллельных, обратимых) реакций [2, 3], поскольку важным фактором, влияющим на скорость формирования полимера, являются реологические изменения, связанные с увеличением молекулярной массы и/или переходом системы в трехмерное состояние. Одновременно, растущее значение температуры стеклования может оказаться выше температуры проведения эксперимента в изотермических условиях, что приводит к дополнительным сложностям описания кинетики.

Следует отметить, что в отличие от данных изотермического эксперимента, в которых установление сложного процесса может быть осуществлено визуальной оценкой зависимости степени завершенности процесса α_i от времени τ_i (для автокаталитических, в отличие от простых реакций, форма такой зависимости становится S -образной), неизотермические данные в интегральной форме $\alpha_i(T_i)$ всегда имеют S -образную форму, независимо от механизма процесса.

Поэтому возникает объективная неопределенность относительно выбора математической модели, которая позволила бы решить основные задачи кинетического эксперимента:

- 1) осуществить адекватное описание полученных данных;
- 2) осуществить правильный прогноз относительно проведения процесса в других (чаще всего изотермических) условиях.

Изоконверсионный анализ, предназначенный для решения этих задач, является предметом данной публикации.

Теоретические положения изоконверсионного анализа. В качестве первой работы, в которой была осуществлена попытка поиска взаимосвязи экспериментальных данных неизотермического анализа с механизмом сложного процесса, чаще всего цитируется работа Сатавы [4], предложившего первый набор интегральных уравнений, связывающих механизм процесса де-

струкции с функцией $p(x)$, зависящей от соотношения $x = E/RT$. Различные формы зависимостей $p(x)$ от обратной температуры для различных механизмов является основанием его установления в соответствии с этим приемом.

Альтернативным методом является т.н. «изоконверсионный анализ» («isokonversional analysis»), часто употребляемый также под названием «подход со свободной моделью» («free model approach»). Авторство этого приема относят к работам Озавы [5] и Флинна-Уолла [6], посвященным обработке результатов термогравиметрических измерений. Применительно к методу дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), использующийся преимущественно для изучения кинетики формирования полимеров, этот прием стал популярным благодаря современным работам Вязовкина [7], который предложил его использование в качестве универсального подхода к обработке данных неизотермических исследований.

Согласно изоконверсионному подходу предполагается, что константа скорости сложного процесса зависит только от температуры, но энергия активации E_i и предэкспоненциальный множитель A_i могут изменяться в зависимости от его степени завершенности α_i . Основное аналитическое уравнение (уравнение (7) в [1]) для различных скоростей нагревания (β_j) может быть представлено в форме:

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = \ln\left(\frac{A_i R}{E_i} \cdot \frac{1}{g(\alpha_i)}\right) - \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная; $g(\alpha_i)$ – интегральная форма кинетического уравнения, зависящая от механизма процесса, и остающаяся в неопределенной форме, что следует из одного из названий подхода; индекс « i » соответствует фиксированным значениям степени завершенности процесса α_i для каждой скорости нагревания β_j .

Поскольку каждому постоянному значению степени завершенности α_i (изоконверсионный подход) соответствует набор соответствующих значений E_i , A_i и $g(\alpha_i)$, уравнение (1) может быть представлено в форме уравнения прямой с угловым коэффициентом равным E_i/R :

$$\ln\left(\frac{\beta_j}{T_i^2}\right) = a_{0i} - a_{1i} \cdot \frac{1}{T_i} \quad (2)$$

Таким образом, осуществив преобразование экспериментальных данных для серии фиксированных значений α_i (обычно используется шаг 0,1 или 0,05 на интервале $\alpha_i = 0 \div 1$), строится зависимость энергии активации от степени завершенности процесса, по форме которой, согласно Вязовкину [7], можно получить представление о механизме процесса (рис. 1).

Следует отметить, что изоконверсионный прием математической обработки интегральных зависимостей $\alpha_i(T_i)$ абсолютно аналогичен методу Киссинджера [8], с отличием, что в последнем используются только значения температур, соответствующие положениям максимума тепловых эффектов для различных скоростей нагревания. С этих позиций, очевидно, что изоконверсионный метод также является приближенным и его адекватность все-таки зависит от соотношения E/RT , поскольку вывод базового уравнения (1) основывается на ограничении членов ряда в представлении основного аналитического уравнения [1].

Типичные формы зависимостей энергии активации от степени завершенности реакции представлены на рис. 3 [7]:

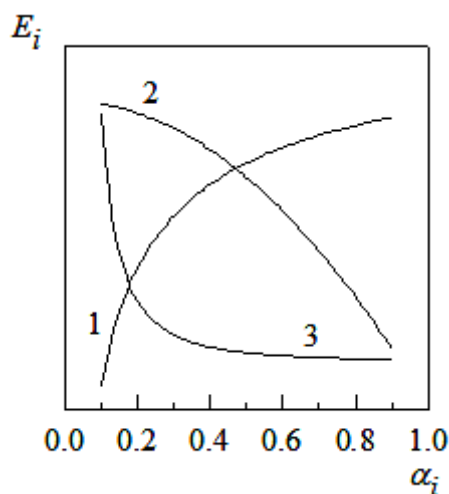


Рис. 1 – Форма зависимости энергии активации от α_i для: 1 – конкурирующих; 2 – осложненных диффузионными процессами; 3 – обратимых реакций.

Тем не менее, этот прием позволяет убедиться в адекватности математического описания непосредственно для экспериментальных данных неизотермического эксперимента. Для этого необходимо при помощи найденных значений a_{oi} и a_{li} определить значения T_i для каждой скорости нагревания, т.е. построить теоретические зависимости и сравнить их с экспериментальными. А также можно осуществить предсказание зависимости α_i от времени

τ_i для любого изотермического эксперимента, что чаще всего представляет практический интерес при решении большинства кинетических задач. Несложно показать, что поскольку при постоянной температуре T_{iso} :

$$g(\alpha_i) = k(T) \cdot \tau_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_{iso}}\right) \cdot \tau_i \quad (3)$$

после логарифмирования:

$$\ln \tau_i = \ln\left(\frac{g(\alpha_i)}{A_i}\right) + \frac{E_i}{R} \cdot \frac{1}{T_{iso}} \quad (4)$$

и, решая относительно переменных параметров уравнения (2):

$$\ln \tau_i = a_{1i} \cdot \frac{1}{T_{iso}} - a_{0i} - \ln a_{1i} \quad (5)$$

Таким образом, определив изоконверсионным приемом набор переменных значений a_{0i} и a_{1i} для каждого значения α_i , можно рассчитать значение τ_i при постоянной температуре, даже не зная точных значений двух недостающих кинетических параметров A_i и $g(\alpha_i)$.

Моделирование. В качестве примера использования изоконверсионного метода воспользуемся подходом работы [1] для простой реакции второго порядка (модель 1), и рассмотрим более сложный случай на основании результатов, представленных в работе Цветкова [9] (модель 2) для реакции отверждения эпоксиаминных систем, уравнения (6а) и (6б), соответственно:

$$\frac{d\alpha}{dT} = k(T)(1-\alpha)^2 \quad (6а)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = (k_1(T) + k_2(T)\alpha^m)(1-\alpha)^n = k(T)(B + \alpha^m)(1-\alpha)^n \quad (6б)$$

Следует отметить, что уравнение Камалы (6б) [10] учитывает возможность автокаталитического характера реакции взаимодействия эпоксидных и аминных групп. На рис. 2 показаны расчетные (а) и экспериментальные (б, [9]) зависимости степени завершенности от температуры:

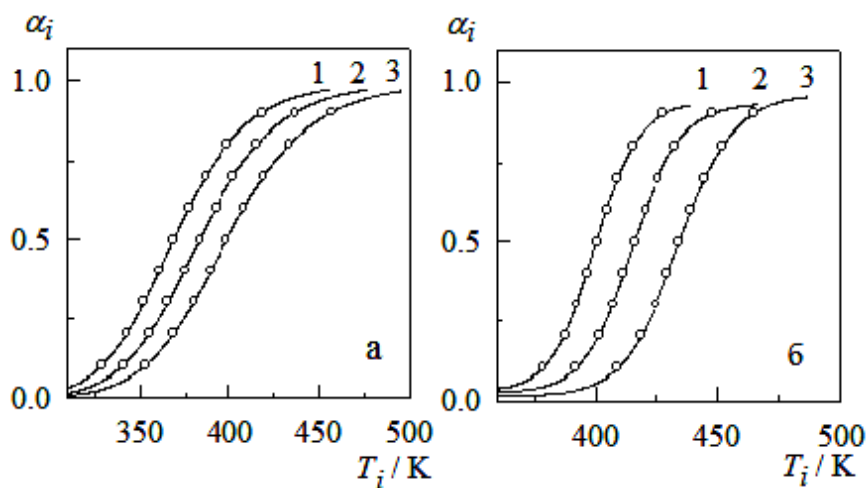


Рис. 2 – Температурная зависимость степени завершенности процесса от температуры модели 1 (а) и 2 (б) для различных скоростей нагревания: 1 – 2,5; 2 – 5; 3 – 10 К/мин. Точками показаны координаты α_i и T_i , которые использовались для дальнейших расчетов.

Для обеих моделей использовали одинаковые аррениусовские параметры, определяющие значение $k(T)$: $A = 1,788 \cdot 10^6 \text{ мин.}^{-1}$; $E = 50,5 \text{ кДж/моль}$. Значения параметров уравнения (6б) B , m , n соответствовали 0,03, 1 и 2 [9]. Расчеты осуществляли для трех скоростей нагревания 2,5, 5,0 и 10,0 К/мин..

Как и отмечалось выше, зависимости неизотермических измерений характеризуются похожей S-образной формой и не содержат признаков, свидетельствующих о формально простом или сложном кинетическом процессе.

Следует отметить, что число скоростей нагревания, выбранное по данным работы [9] в современной практике использования метода ДСК может быть расширено.

Чаще всего используют 4 значения [11], но существуют публикации с большим числом β_j (например, 12 [12]). Также различным может быть число координат зависимостей рис. 2 для последующих преобразований по уравнению (1).

Чаще всего используют 19 пар значений ($\alpha_i = 0,05 \div 0,95$ с шагом 0,05).

Для более наглядного представления на рис. 3 изображены 9 зависимостей ($\alpha_i = 0,1 \div 0,9$ с шагом 0,1).

В соответствии с положениями подхода, представление данных в координатах уравнения (1) характеризуется серией прямолинейных зависимостей с тангенсом угла наклона, соответствующим E_i/R .

Как и ожидалось, качество спрямления для модели 1 является практически идеальным с коэффициентом парной корреляции $\langle r \rangle \rightarrow 1$, тогда как для экспериментальных результатов модели 2 спрямление характеризуется по-

нижением этого параметра до значений $0,96 \div 0,99$, что связано с погрешностями, как на стадии приготовления композиций, так и при проведении измерений.

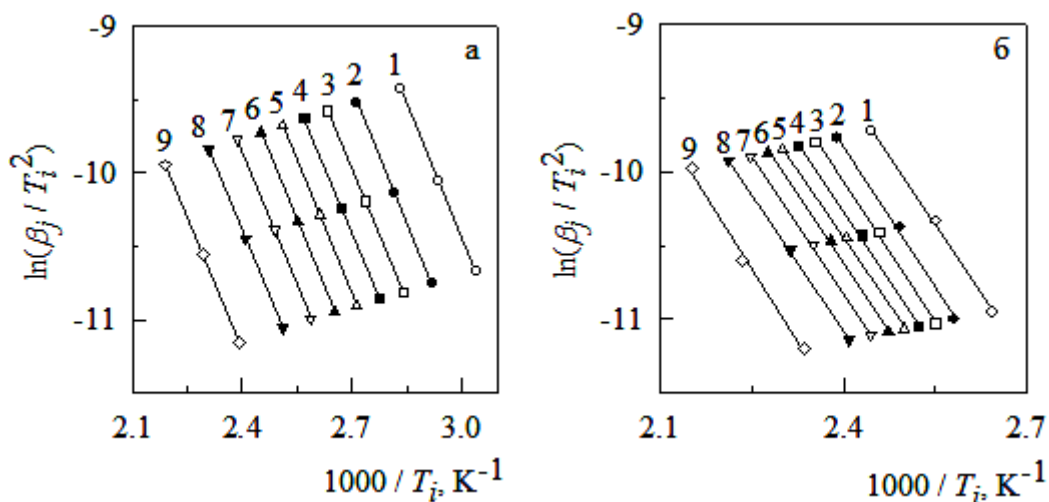


Рис. 3 – Изоконверсионные зависимости в координатах уравнения (1) для модели 1 (а) и 2 (б) для значений α_i : 1 – 0,1, 2 – 0,2, 3 – 0,3, 4 – 0,4, 5 – 0,5, 6 – 0,6, 7 – 0,7, 8 – 0,8, 9 – 0,9.

Определение методом наименьших квадратов параметров a_{0i} и a_{1i} (с последующим расчетом E_i) каждой прямолинейной зависимости (уравнение 2) позволяет рассмотреть их поведение от α_i (рис. 4).

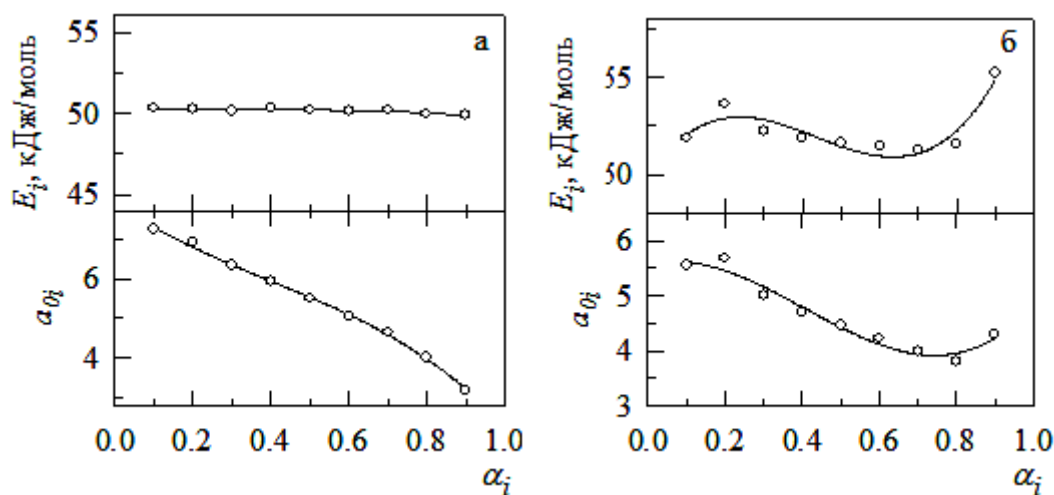


Рис. 4 – Зависимость энергии активации и параметра a_{0i} от степени завершенности для: а – 1 модели, б – 2 модели.

Практически полное отсутствие зависимости энергии активации от α_i для модели 1 (рис. 4а) является признаком соответствия кинетики формально

простому процессу. Более того, определенные абсолютные значения E_i оказываются близкими к значению 50,5 кДж/моль, использованному на стадии моделирования.

Нелинейность зависимости $a_{0i}(\alpha_i)$ является естественным следствием вхождения в этот параметр не только постоянного значения предэкспоненциального множителя, но также функциональной зависимости $g(\alpha_i)$, равной $\alpha_i/(1-\alpha_i)$ в модели 1, и имеющей более сложный вид для модели 2 [9].

Более того, оба расчетных параметра во втором случае демонстрируют явно немонотонный характер.

Тем не менее, воспользовавшись уравнением (5) и задавшись серией значений T_{iso} , параметры изоконверсионного анализа позволяют построить зависимости для изотермических условий (рис. 5). Только рассмотрение этих результатов позволяет обнаружить, что первая модель действительно соответствует простой реакции, поскольку зависимость степени завершенности от времени имеет простую экспоненциальную форму. В тоже время, для модели 2 характерна S-образная форма, типичная для автокаталитических реакций. Следует отметить, что, несмотря на некоторое превышение теоретическими зависимостями расчетных значений изоконверсионного анализа, подобное описание кинетических результатов обычно рассматривается как удовлетворительное и используется для анализа факторов, влияющих на кинетику изучаемого процесса.

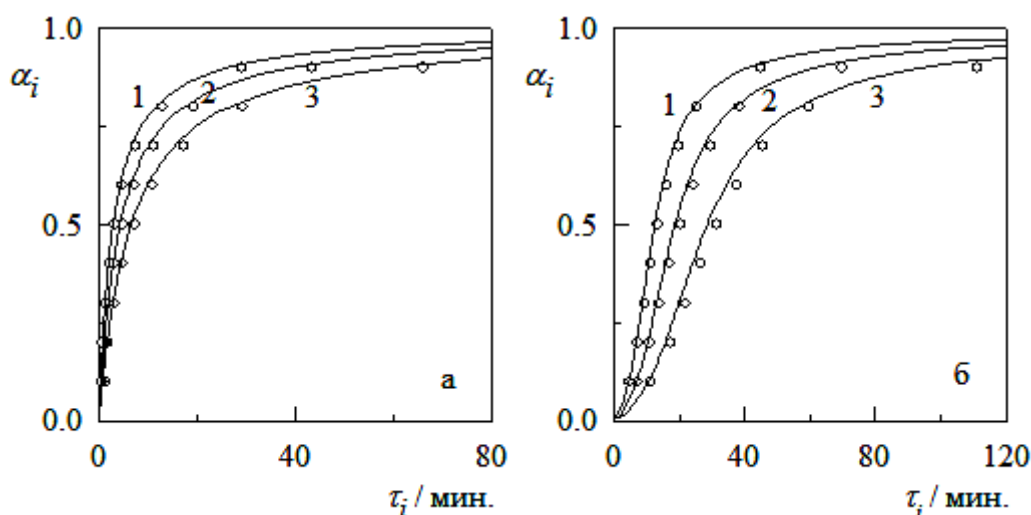


Рис. 5 – Зависимости степени завершенности процесса от времени реакции: а – 1 модели и б – 2 модели для изотермических условий. T_{iso} : 1 – 373; 2 – 383; 3 – 393 К. Точками показаны значения, определенные по уравнению (5) на основании данных изоконверсионного анализа. Сплошные линии – расчетные зависимости.

Выводы.

В работе представлен алгоритм изоконверсионного анализа экспериментальных данных неизотермических измерений.

На основании расчетных параметров показана возможность моделирования интегральных кинетических зависимостей для изотермических условий при отсутствии знания вида кинетического уравнения сложного процесса.

Апробация подхода осуществлена сравнением результатов для формально простой реакции второго порядка и автокаталитической реакции отверждения эпоксиаминных систем.

Список литературы: 1. Крамаренко В.Ю. Неизотермическая кинетика в термическом анализе полимеров. 1. Простые реакции / В.Ю. Крамаренко // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 64 (1037). – С. 64 – 75. 2. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с. 3. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Н.М. Эммануэль, Д.Г. Кнорре. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с. 4. Satava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces / V. Satava // Thermichim. Acta. – 1971. – Vol. 2, № 5. – P. 423 – 428. 5. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881 – 1886. 6. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // J. Res. Natur. Bur. Stand. – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. 7. Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data / S. Vyazovkin // Int. J. Chem. Kin. – 1996. – Vol. 28, № 2. – P. 95 – 101. 8. Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. 9. Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. 10. Kamal M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // Polym. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 13. – P. 59 – 64. 11. Крамаренко В.Ю. Кинетическая модель неизотермической тримеризации гексаметилендиизоцианата в присутствии каталитической системы эпоксид – третичный амин / В.Ю. Крамаренко // Укр. Хим. Журн. – 2007. – Т. 73, № 11. – С. 58 – 63. 12. Ramis X. Curing of thermosetting powder coatings by means of DMTA, TMA and DSC / [X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 7. – P. 2067 – 2079.

References: 1. Kramarenko V.Yu. Neizotermicheseskaja kinetika v termicheskom analize polimerov. 1. Prostye reakcii. (Non-isothermal kinetics in the thermal analysis of polymers. 1. Simple reactions.) / Kramarenko V.Yu // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 64 (1037). – P. 64 – 75 (in Russian). 2. Stromberg A.G. Fizicheskaja himija (Physical chemistry) / A.G. Stromberg, D.P. Semchenko. – Moscow: Vysshaja shkola, 1988. – 496 p. (in Russian). 3. Jemmanujel' N.M. Kurs himicheskoj kinetiki (The course of chemical kinetics) / N.M. Jemmanujel', D.G. Knorre. – Moscow: Vysshaja shkola, 1984. – 463 p. (in Russian). 4. Satava V. Mechanism and kinetics from non-isothermal TG traces / V. Satava // Thermichim. Acta. – 1971. – Vol. 2, № 5. – P. 423 – 428. 5. Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data / T. Ozawa // Bull. Chem. Soc. Jap. – 1965. – Vol. 38, № 11. – P. 1881 – 1886. 6. Flinn J.H. General treatment of the thermogravimetry of polymers / J.H. Flinn, L.A. Wall // J. Res.

Natur. Bur. Stand. – 1966. – Vol. 70A, № 6. – P. 487 – 523. **7.** Vyazovkin S. A unified approach to kinetic processing of nonisothermal data / S. Vyazovkin // Int. J. Chem. Kin. – 1996. – Vol. 28, № 2. – P. 95 – 101. **8.** Kissinger H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis / H.E. Kissinger // Anal. Chem. – 1957. – Vol. 29, № 11. – P. 1703 – 1706. **9.** Zvetkov V.L. Comparative DSC kinetics of the reaction of DGEBA with aromatic diamines. I. Non-isothermal kinetic study of the reaction of DGEBA with m-phenylene diamine / V.L. Zvetkov // Polymer. – 2001. – Vol. 42, № 16. – P. 6687 – 6697. **10.** Kamal M.R. Kinetics and thermal characterization of thermoset cure / M.R. Kamal, S. Sourour // Polym. Eng. Sci. – 1973. – Vol. 13, № 13. – P. 59 – 64. **11.** Kramarenko V.Yu. Kineticheskaia model' neizotermicheskoi trimerizacii geksametilendiizocianata v prisutstvii kataliticheskoi sistemy jepoksid – tretichnyj amin (Kinetic model of non-isothermal trimerization of hexamethylene diisocyanate in the presence of a catalyst system epoxide-tertiary amine) / V.Yu. Kramarenko // Ukrainskij himicheskij zhurnal. – 2007. – Vol. 73, № 11. – P. 58 – 63 (in Russian). **12.** Ramis X. Curing of thermosetting powder coatings by means of DMTA, TMA and DSC / [X. Ramis, A. Cadenato, J.M. Morancho, J.M. Salla] // Polymer. – 2003. – Vol. 44, № 7. – P. 2067 – 2079.

Поступила (Received) 10.11.15

УДК 661.842:666.3

С.П. КРИВИЛЕВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ СИНТЕЗА ГИДРОКСИЛАПАТИТА БИМЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ

В статье рассмотрены различные методы получения синтетического гидроксилапатита биомедицинского назначения. Выполнена оценка возможностей синтеза кристаллического $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ высокой чистоты «мокрым» способом из растворов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и H_3PO_4 , и гидротермальным методом из CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и предварительно синтезированного $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Определены оптимальные концентрации растворов, сроки и параметры смешения, режимы термообработки, pH среды, время выдержки в исходных растворах, а также соотношение исходных компонентов и режимы автоклавирования. Определено, что для получения гидроксилапатита стехиометрического состава наиболее перспективным является растворный метод.

Ключевые слова: гидроксилапатит, трехкальциевый фосфат, гидратация, биокерамические материалы, рентгенофазовый анализ, процессы фазообразования.

Введение.

Различные разновидности синтетического гидроксилапатита стехиометрического или близкого к нему состава (с дефицитом Ca за счет вакансий или

© С.П. Кривилева, 2015