

Применение двухэтапного метода линеаризации для получения инвариантных корреляционных зависимостей кинетики неизотермического разложения ряда виниловых полимеров, сходимость и устойчивость результатов анализа

© Попок Владимир Николаевич

МИРЭА-Российский технологический университет. пр-т Вернадского, 78. г. Москва, 119454. Россия.

Тел.: +7 (499) 600-80-80, доб. 43005. E-mail: vnpopok@mail.ru

Ключевые слова: виниловый полимер, термическое разложение, кинетические кривые, аппроксимация, уравнение регрессии, кинетические константы, инвариантные зависимости, сходимость и устойчивость результатов.

Аннотация

Представлены результаты анализа первичных экспериментальных кинетических данных термического разложения ряда виниловых полимеров в неизотермических условиях термогравиметрического (ТГА) анализа, дифференциальной термогравиметрии (ДТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и данных анализа отходящих газов (АОГ) на предмет получения обобщенных инвариантных зависимостей, кинетических констант, с оценкой сходимости результатов и их устойчивости к варьированию условий испытаний и структуры полимеров. Для анализа выбраны доступные воспроизводимые группы литературных данных термического разложения в указанных условиях поливинилового спирта, поливинилхлорида, поливинилацетата, поливинилпирролидона. Для установления взаимосвязи параметров обобщенных зависимостей с геометрическими свойствами кинетических кривых на плоскости дополнительно рассмотрены кинетические зависимости термического разложения поливинилнитрата и поливинилазида. С использованием предложенного ранее двухэтапного метода линеаризации первичных неизотермических данных ТГА, ДТГ, ДСК, АОГ для всех полимеров определены линейные инвариантные зависимости для каждой из трех областей линейности. Определены температурные границы каждой из областей линейности. Сходимость результатов анализа проводилась и подтверждена с привлечением литературных данных для кинетических констант рассматриваемых полимеров и полученных инвариантных зависимостей. Для поливинилнитрата (с разным содержанием азота) показана хорошая сходимость наших результатов с литературными данными для компенсационной зависимости, устойчивой к варьированию содержания азота и используемых моделей (шесть моделей) распространения реакции разложения. Показана устойчивость и сходимость инвариантных кинетических зависимостей в трех областях линейности к изменению: типа полимера, его структуры, условий испытаний, что позволяет применять полученные инвариантные зависимости в качестве базы для обобщения разнородных кинетических данных. С использованием двухэтапного метода линеаризации с выбором в качестве независимой переменной времени определены значения кинетических констант, что требовалось для анализа сходимости результатов и подтверждения возможности применять для линеаризации первичных данных разные двухпараметрические линеаризуемые функции. Расширен каталог результатов кинетического анализа термического разложения соединений разных классов с использованием двухэтапного метода линеаризации первичных кинетических данных.

Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Попок В.Н. Применение двухэтапного метода линеаризации для получения инвариантных корреляционных зависимостей кинетики неизотермического разложения ряда виниловых полимеров, сходимость и устойчивость результатов анализа. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.87. №9. С.24-42. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24

Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:

Попок В.Н. Применение двухэтапного метода линеаризации для получения инвариантных корреляционных зависимостей кинетики неизотермического разложения ряда виниловых полимеров, сходимость и устойчивость результатов анализа. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.14. №3. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24/ROI-jbc-B/26-14-3-4 (Russian)

The output for citing the English online version of the article:

Vladimir N. Popok. Application of a two-stage linearization method to obtain invariant correlation dependences for the non-isothermal decomposition kinetics of a series of vinyl polymers, convergence and stability of the analysis results. *Butlerov Communications B.* **2026.** Vol.14. No.3. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24/ROI-jbc-B/26-14-3-4

Литература

- [1] D.W. Krevelen, K. Nijenhuis. Properties of Polymers. Their correlation with chemical structure; Their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Fourth edition. *Elsevier*. **2009.** 1004p.
- [2] Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. *Москва: Мир.* **1967.** 328с. [S. Madorsky. Thermal Decomposition of Organic Polymers. *Moscow: Mir.* **1967.** 328p. (Russian)]
- [3] T. Hatakeyama, F.X. Quinn. Thermal Analysis. Fundamentals and Applications to Polymer Science. *WILEY-VCH Verlag GmbH.* **1999.** 180p.
- [4] Лосев И.П., Тростянская Е.Б. Химия синтетических полимеров. *Москва: Химия.* **1971.** 616с. [I.P. Losev, E.B. Trostyanskaya. Chemistry of Synthetic Polymers. *Moscow: Khimiya.* **1971.** 616p. (Russian)]
- [5] A.K. Galwey, M.E. Brown. Thermal decomposition of ionic solids. *Elsevier.* **1999.** 598p.
- [6] Браун М., Доллимор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. *М.: Мир.* **1983.** 360с. [M. Brown, D. Dollimore, A. Galway. Reactions in the Solid State. *Moscow: Mir.* **1983.** 360p. (Russian)]
- [7] H. Gao, J. Li. Thermogravimetric analysis of the co-combustion of coal and polyvinylchloride. *PLoS ONE.* **2019.** 14(10). e0224401. DOI:10.1371/journal.pone.0224401
- [8] Манелис Г.Б., Назин Г.М., Рубцов Ю.И., Струнин В.А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. *Москва: Наука.* **1996.** 400с. [G.B. Manelis, G.M. Nazin, Yu.I. Rubtsov, V.A. Strunin. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellants. *Moscow: Nauka.* **1996.** 400p. (Russian)]
- [9] B. L'vov. Thermal Decomposition of Solids and Melts. *Springer.* **2007.** 250p.
- [10] S.I. Stoliarov, N. Safronava, R. E. Lyon. The effect of variation in polymer properties on the rate of burning. *Fire Mater.* **2009.** Vol.33. P.257-271. DOI: 10.1002/fam.1003
- [11] A. Witkowski, A.A. Stec, T.R. Hull. Thermal decomposition of polymeric materials. M.J. Hurley (ed.). *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering.* **2016.** DOI:10.1007/978-1-4939-2565-0_7
- [12] Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости характеристик термического разложения компонентов и полимерных композиций на их основе. *Бутлеровские сообщения.* **2023.** Т.76. №12. С.29-41. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/23-76-12-29 [V.N. Popok. Invariant correlations thermal decomposition characteristics components and polymer compositions based on them. *Butlerov Communications B.* **2023.** Vol.6. No.4. Id.5. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/23-76-12-29/ROI-jbc-B/23-6-4-5]
- [13] Попок В.Н., Жарков А.С. Характеристики термического разложения и теплового взрыва некоторых компонентов смесевых энергетических материалов. *Бутлеровские сообщения.* **2015.** Т.42. №6. С.11-16. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/15-42-6-11. [V.N. Popok, and A.S. Zharkov. Characteristics of thermal decomposition and thermal explosion of certain components of composite energetic materials. *Butlerov Communications.* **2015.** Vol.42. No.6. P.11-16. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/15-42-6-11 (Russian)]
- [14] Попок В.Н. Корреляция характеристик теплового взрыва и термического разложения компонентов и композиций смесевых энергетических материалов. *Бутлеровские сообщения.* **2018.** Т.56. №12. С.71-78. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/18-56-12-71. [V.N. Popok. Correlation of thermal explosion characteristics and thermal decomposition of components and compositions of mixed energy materials. *Butlerov Communications.* **2018.** Vol.56. No.12. P.71-78. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/18-56-12-71 (Russian)]
- [15] Попок В.Н. Изокинетическая температура термического разложения энергетических соединений, проблемы определения и связь с другими параметрами термической чувствительности. *Бутлеровские сообщения.* **2024.** Т.80. № 12. С.66-75. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-12-66. [V.N. Popok. Isokinetic temperature of thermal decomposition of energetic compounds, features of determination and connection with other parameters of thermal sensitivity. *Butlerov Communications B.* **2024.** Vol.9. No.4. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-12-66/ROI-jbc-B/24-9-4-10]
- [16] Попок В.Н., Вдовина Н.П., Бычин Н.В. Совместимость нанодисперсных порошков металлов и их оксидов с компонентами смесевых энергетических материалов. *Российские нанотехнологии.* **2013.** Т.8. №1-2. С.77-83. [V.N. Popok, N.P. Vdovina, N.V. Bychin. Compatibility of nanodispersed powders of metals and their oxides with components of mixed energy materials. *Nanotechnologies in Russia.* **2013.** Vol.8. №1-2. P.99-107. DOI: 10.1134/S1995078013010126]
- [17] Попок В.Н. Некоторые результаты статистической группировки и классификации энергетических материалов по характеристикам термического разложения и теплового взрыва. *Бутлеровские сообщения.* **2019.** Т.57. №2. С.41-49. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/19-57-2-41 [V.N. Popok. Some results of statistical grouping and classification of energetic materials based on thermal decomposition and thermal

- explosion characteristics. *Butlerov Communications*. **2019**. Vol.57. No.2. P.41-49. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/19-57-2-41 (Russian)]
- [18] Попок В.Н. Применение кластерного анализа для классификации, сравнительного анализа, построения опорных рядов чувствительности и опасности групп пожаровзрывоопасных материалов. *Современные наукоемкие технологии*. **2025**. №12. С.145-150. DOI: 10.17513/snt.40616. [V.N. Popok. Application of cluster analysis for the classification, comparative analysis, and construction of reference series regarding the sensitivity and hazard of groups of fire- and explosion-hazardous materials. *Modern High-Tech Technologies*. **2025**. No.12. P.145-150. DOI: <https://doi.org/10.17513/snt> (Russian)]
- [19] Закс А. Статистическое оценивание. Москва: Статистика. **1976**. 598с. [A. Zaks. Statistical Estimation. Moscow: Statistika. **1976**. 598p. (Russian)]
- [20] Попок В.Н. Применение двухэтапного метода линеаризации для получения инвариантных зависимостей критических характеристик одноосного растяжения образцов эластомеров в различных условиях испытаний. *Бутлеровские сообщения*. **2026**. Т.87. №9. С.43-55. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-43 [Vladimir N. Popok. Application of a two-stage linearization method to obtain invariant dependences for critical characteristics of uniaxial tension of elastomer samples under different test conditions. *Butlerov Communications B*. **2026**. Vol.14. No.3. Id.5. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-43/ROI-jbc-B/26-14-3-5]
- [21] Попок В.Н. Сложные кинетические зависимости термического разложения энергоёмких соединений – линеаризация и определение кинетических констант. *Бутлеровские сообщения*. **2024**. Т.78. №6. С.43-54. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-43 [V.N. Popok. Complex kinetic dependences of thermal decomposition of energy-intensive compounds – linearization and determination of kinetic constants. *Butlerov Communications B*. **2024**. Vol.7. No.2. Id.10. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-78-6-43/ROI-jbc-B/24-7-2-10]
- [22] Попок В.Н. Неизотермическая и изотермическая кинетика разложения энергетических соединений – модификация метода линеаризации данных и определение кинетических констант. *Бутлеровские сообщения*. **2024**. Т.80. №11. С.54-72. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-54 [V.N. Popok. Non-isothermal and isothermal kinetics of decomposition of energetic compounds – modification of the method of data linearization and determination of kinetic constants. *Butlerov Communications B*. **2024**. Vol.9. No.4. Id.2. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/24-80-11-54/ROI-jbc-B/24-9-4-2]
- [23] Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости, кинетические константы и сходимость результатов анализа кинетики неизотермического разложения 2,4,6-тринитротолуола. *Бутлеровские сообщения*. **2025**. Т.84. №12. С.63-82. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-63 [V.N. Popok. Invariant correlation dependencies, kinetic constants and convergence of the results of the analysis of the kinetics of non-isothermal decomposition of 2,4,6-trinitrotoluene. *Butlerov Communications B*. **2025**. Vol.11. No.4. Id.9. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-84-12-63/ROI-jbc-B/25-11-4-9]
- [24] Попок В.Н. Кинетика неизотермического разложения аммониевых солей азотной и динитразовой кислот: корреляционные зависимости, кинетические константы, сходимость результатов анализа. *Бутлеровские сообщения*. **2025**. Т.81. №3. С.32-48. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-3-32 [V.N. Popok. Kinetics of non-isothermal decomposition of ammonium salts of nitric and dinitrazic acids: correlation dependencies, kinetic constants, convergence of analysis results. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.10. No.1. Id.13. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-81-3-32/ROI-jbc-A/25-10-1-13]
- [25] T.B. Brill. Chemistry of the Burning Surface. USA. Defense Technical Information Center. *Report DTIC AD-A272725*. **1993**. 201p.
- [26] V.V. Korshak, S.V. Vinogradova. Dependence of Thermal Stability of Polymers on their Chemical Structure. *Russian Chemical Reviews*. **1968**. Vol.37. №11. P.885-906.
- [27] V.V. Krongauz. Compensation effect: sublimation, diffusion in polymers, polymer degradation. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **2019**. Vol.138. P.3425-3444. DOI: 10.1007/s10973-019-08851-z
- [28] P. Budrugaec. Thermal lifetime evaluation of polymeric materials exhibiting a compensation effect and dependence of activation energy on the degree of conversion. *Polymer Degradation and Stability*. **1995**. Vol.50. №2. P.241-246. DOI:10.1016/0141-3910(95)00184-0
- [29] E. Ay, N. Yenil. Click Reactivity of Azide-Modified Polyvinyl Chloride as an Entry to Glycopolymer Scaffolds. *Croat. Chem. Acta*. **2021**. Vol.94(3). P.167-176. DOI:10.5562/cca3883
- [30] T.G. Ermakova, N.P. Kuznetsova, G.F. Prozorova, A.B. Arbuzov, V.P. Talzi, Y.G. Kryazhev, V.A. Likholobov. Modification of Poly(vinyl chloride) with Sodium Salts of Triazoles. *Doklady Chemistry*. **2017**. Vol.474. Part 1. P.109-112. DOI: 10.1134/S0012500817050020
- [31] T. Kameda, M. Ono, G. Grause, T. Mizoguchi, T. Yoshioka. Chemical modification of poly(vinyl chloride) by nucleophilic substitution. *Polymer Degradation and Stability*. **2009**. Vol.94. P.107-112. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.10.006

- [32] A. Ouerghui, H. Elamari, M. Dardouri, F. Meganem, C. Girard. Chemical modifications of poly(vinyl chloride) to poly(vinyl azide) and «clicked» triazole bearing groups for application in metal cation extraction. *Reactive and Functional Polymers*. **2016**. Vol.100. P.191-197. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2016.01.016
- [33] Шаглаева Н.С., Баяндин В.В., Мултуев П.В. Перспективные направления химической модификации поливинилхлорида. *Известия Высших учебных заведений. Прикладная химия и биотехнология*. **2014**. №3(8). С.7-18. [N.S. Shaglaeva, V.V. Bayandin, P.V. Multuev. Promising directions for the chemical modification of polyvinyl chloride. *Proceedings of Higher Educational Institutions. Applied Chemistry and Biotechnology*. **2014**. No.3(8). P. 7-18. (Russian)]
- [34] H. Awada, C. Daneault. Chemical Modification of Poly(Vinyl Alcohol) in Water. *Appl. Sci*. **2015**. Vol.5. P.840-850. DOI:10.3390/app5040840
- [35] S.C. Mishra, J. Pant, G.C. Pant, P.K. Dutta, U.C. Durgapal. Studies on Thermal Decomposition Kinetics of Polyvinyl Nitrate. *Propellants Explosives, Pyrotechnics*. **1995**. Vol.20. P.91-95. DOI: 10.1002/prep.19950200210
- [36] U.C. Durgapal, P.K. Dutta, S.C. Mishra, J. Pant. Investigations on Polyvinyl Nitrate as a High Energetic Material. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. **1995**. Vol.20. P.64-69. DOI: 10.1002/prep.19950200204
- [37] S.C. Mishra, J. Pant, P.K. Dutta, U.C. Durgapal. Azidation of Polyvinyl Nitrate & Energy Related Studies. *Defence Science Journal*. **1997**. Vol.7. No.2. P.131-137. DOI: 10.14429/dsj.47.3985
- [38] S.H. Salh, D.A. Raswl. Thermal stability of polymer composite films based on polyvinyl alcohol doped with different fillers. *Open Access Journal of Physics*. **2018**. Vol.2. No.2. P.5-10. DOI: 10.22259/2637-5826.0202002
- [39] J.W. Gilman, D.L. Vanderhart, T. Kashiwagi. Thermal Decomposition Chemistry of Poly(vinyl alcohol). Downloaded by UNIV OF IOWA on November 13. **2014**. DOI:10.1021/bk-1995-0599.ch011
- [40] S.A. Liebman, D.H. Ahlstrom, E.J. Quinn, A.G. Geigley, J.T. Meltjsrey. Thermal Decomposition of Poly(vinyl Chloride) and Chlorinated Poly(vinyl Chloride). Organic Analysis. *Journal of Polymer Science: Part A-1*. **1971**. Vol.9. P.1921-1935. DOI:10.1002/pol.1971.150090704
- [41] T. Uyar, A.E. Tonelli, J. Hacaloglu. Thermal degradation of polycarbonate, poly(vinyl acetate) and their blends. *Polymer Degradation and Stability*. **2006**. Vol.91. P.2960-2967. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.028
- [42] B. Rimez, H. Rahier, G. Assche, T. Artoos, B. Mele The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part II: Modelling the degradation kinetics. *Polymer Degradation and Stability*. **2008**. Vol.93. P.1222-1230. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.021
- [43] B. Rimez, H. Rahier, G. Assche, T. Artoos, M. Biesemans, B. Mele. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(ethylene-co-vinyl acetate), Part I: Experimental study of the degradation mechanism. *Polymer Degradation and Stability*. **2008**. Vol.93. P. 800-810. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.010
- [44] R. Mota, E. Silva, L.R. Menezes. Effect of the Addition of Metal Oxide Nanoparticles on the Physical, Chemical and Thermal Properties of PVA Based Nanocomposites Materials. *Sciences and Applications*. **2018**. Vol.9. P. 473-488. DOI:10.4236/msa.2018.95033
- [45] G. Sivalingam, R. Karthik, G. Madras. Effect of metal oxides on thermal degradation of poly(vinyl acetate) and poly(vinyl chloride) and their blends. *Ind. Eng. Chem. Res*. **2003**. Vol.42. P.3647-3653. DOI: 10.1021/ie030009k
- [46] M.I. Bastarrachea, W.H. Kao, J.V. Rodriguez, J.M. Cervantes-Uc, H. Vazquez-Torres, A.A. Ortega. A TG/FTIR study on the thermal degradation of poly(vinyl pyrrolidone). *J. Therm. Anal. Calorim*. **2011**. Vol.104. P.737-742. DOI: 10.1007/s10973-010-1061-9
- [47] C. Peniche. D. Zaldivar, M. Pazos, A. Bulay, J. Romans. Study of the thermal degradation of poly (n-vinyl-2-pyrrolidone) by thermogravimetry-FTIR. *Journal of Applied Polymer Science*. **1993**. Vol.50. P.485-493. DOI:10.1002/app.1993.070500312
- [48] Гинзбург Б.М., Сидорович А.В., Праслова О.Е. и др. Изучение термодеструкции поливинилпирролидона и полиметилфениленоксида методом дифференциальной сканирующей калориметрии. *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. **2003**. Т.45. №6, С.933-938. [B.M. Ginzburg, A.V. Sidorovich, O.E. Praslova, et al. Study of the thermal degradation of polyvinylpyrrolidone and polymethylphenylene oxide by differential scanning calorimetry. *Polymer Science. Series A*. **2003**. Vol.45. No.6. P. 933-938. (Russian)]
- [49] Попок В.Н. Инвариантные корреляционные зависимости, кинетические константы и сходимость результатов анализа кинетики неизотермического разложения аммониевой соли хлорной кислоты. *Бутлеровские сообщения*. **2025**. Т.82. №6. С.46-66. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/25-82-6-12 [V.N. Popok. Invariant correlation dependences, kinetic constants and convergence of results of analysis of kinetics of nonisothermal decomposition of ammonium salt of perchloric acid. *Butlerov Communications A*. **2025**. Vol.10. No.2. Id.12. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/25-82-6-46/ROI-jbc-A/25-10-2-12]
- [50] Попок В.Н., Сербов Д.А. Корреляционный и регрессионный анализ кинетических зависимостей термического разложения некоторых соединений. *Бутлеровские сообщения*. **2024**. Т.78. №5. С.24-35.

- DOI:10.37952/ROI-jbc-01/24-78-5-34 [V.N. Popok, D.A. Serbov. Correlation and regression analysis of kinetic dependences of thermal decomposition of some compounds. *Butlerov Communications B.* **2024**. Vol.7. No.2. Id.6. DOI:10.37952/ROI-jbc-01/24-78-5-34/ROI-jbc-B/24-7-2-6]
- [51] Попок В.Н., Хмелев В.Н. Смесевые конденсированные химические топлива на основе нитрата аммония. Принципы компоновки и свойства. *Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та.* **2014**. 222с. [V.N. Popok, V.N. Khmelev. Ammonium Nitrate-Based Composite Condensed Chemical Propellants: Formulation Principles and Properties. *Biysk: Altai State Technical University Press.* **2014**. 222p.]
- [52] Попок В.Н. Сокристаллизация компонентов смесевых энергетических материалов. *Казань: Издательство ООО «Инновационно-издательский дом «Бутлеровское наследие».* **2023**. 324с. [V.N. Popok. Cocrystallization of Components of Composite Energetic Materials. *Kazan: Butlerov Heritage Innovation and Publishing House LLC.* **2023**. 324p.]
- [53] M. Mohsin, A. Hossin, Y. Haik. Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol. *Journal of Applied Polymer Science.* **2011**. Vol.122. P.3102-3109. DOI:10.1002/app.34229
- [54] Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. *Москва: Химия.* **1977**. 376с. [V.A. Rabinovich, Z.Y. Havin. Concise Chemical Reference. *Moscow: Khimiya.* **1977**. 376p. (Russian)]
- [55] Попок В.Н., Попок Н.И. Перколяция в смесевых энергетических материалах. Характеристики горения, зажигания и чувствительности смесей к механическим воздействиям. *Бутлеровские сообщения.* **2014**. Т.39. №8. С.1-16. ROI: jbc-01/14-39-8-1. [V.N. Popok, N.I. Popok. Percolation in mixed energy materials. Characteristics of burning, ignition and sensitivity of mixtures to mechanical stress. *Butlerov Communications.* 2014. Vol.39. No.8. P.1-16. ROI: jbc-02/14-39-8-1]
- [56] Vladimir N. Popok. Application of a two-stage linearization method to obtain invariant correlation dependences for the non-isothermal decomposition kinetics of a series of vinyl polymers, convergence and stability of the analysis results. *Butlerov Communications B.* **2026**. Vol.14. No.3. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24/ROI-jbc-B/26-14-3-4
- [57] Попок В.Н. Применение двухэтапного метода линеаризации для получения инвариантных корреляционных зависимостей кинетики неизотермического разложения ряда виниловых полимеров, сходимость и устойчивость результатов анализа. *Бутлеровские сообщения В.* **2026**. Т.14. №3. Id.4. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24/ROI-jbc-B/26-14-3-4 (Russian)

The English version of the article has been published in the international edition of the journal

Butlerov Communications B
Advances in Chemistry & Thermophysics

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-14-3-4

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-87-9-24/ROI-jbc-B/26-14-3-4

Application of a two-stage linearization method to obtain invariant correlation dependences for the non-isothermal decomposition kinetics of a series of vinyl polymers, convergence and stability of the analysis results

Vladimir N. Popok

MIREA – Russian Technological University, Vernadsky Ave., 78, Moscow, 119454.

Russia. Phone: +7 (499) 600-80-80, ext. 43005. E-mail: vnpopok@mail.ru

Keywords: vinyl polymer, thermal decomposition, kinetic curves, characteristic temperature, approximation, regression equation, kinetic constants, invariant dependences, convergence and stability of results.

Abstract

The results of analyzing primary experimental kinetic data on the thermal decomposition of a series of vinyl polymers under non-isothermal conditions of thermogravimetric analysis (TGA), differential thermogravimetry (DTG), differential scanning calorimetry (DSC), and evolved gas analysis (EGA) are presented. The aim is to obtain generalized invariant dependences and kinetic constants, with an assessment of the convergence and robustness of the results to variations in test conditions and polymer structure. Reproducible literature data on the thermal decomposition of polyvinyl alcohol, polyvinyl chloride, polyvinyl acetate, and polyvinylpyrrolidone were selected for analysis. To establish the relationship between the parameters of the generalized dependences and the geometric properties of kinetic curves on the coordinate plane, the kinetic dependences of the thermal decomposition of polyvinyl nitrate and polyvinyl azide were additionally considered. Using the previously proposed two-stage linearization method for primary non-isothermal TGA, DTG, DSC, and EGA data, linear invariant dependences were determined for each of the three linearity regions for all polymers, and the temperature boundaries of each region were established. The convergence of the results was verified using literature data for the kinetic constants of the polymers under consideration and the obtained invariant dependences. For polyvinyl nitrate (with varying nitrogen content), good agreement with literature data was demonstrated for a compensation dependence that is robust to variations in nitrogen content and the decomposition reaction models used (six models). The stability and convergence of the invariant kinetic dependences in the three linearity regions were shown to be robust to changes in polymer type, structure, and test conditions, which allows the obtained invariant dependences to be used as a basis for generalizing heterogeneous kinetic data. Using the two-stage linearization method with time as the independent variable, the values of kinetic constants were determined, which was necessary to analyze the convergence of the results and to confirm the applicability of different two-parameter linearized functions for linearizing primary data. The catalog of kinetic analysis results for the thermal decomposition of compounds of various classes, obtained using the two-stage linearization method, has been expanded.