

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ
ФАКУЛТЕТ ЗА ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ

Бранислав С. Станковић

ПРИМЕНА МЕТОДА ДИСПЕРЗНЕ
КИНЕТИКЕ У ПРОУЧАВАЊУ КИНЕТИКЕ
ОДАБРАНИХ ФИЗИЧКОХЕМИЈСКИХ
ПРОЦЕСА И ХЕМИЈСКИХ РЕАКЦИЈА У
ЧВРСТОМ СТАЊУ

Докторска дисертација

Београд, 2017

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Branislav S. Stanković

APPLICATION OF DISPERSE KINETICS
METHODS IN STUDING OF SELECTED
PHYSICOCHEMICAL PROCESSES AND
CHEMICAL REACTIONS IN SOLID
STATE

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017

Ментор:

др Боривој Аднађевић, редовни професор
Универзитет у Београду - Факултета за физичку хемију

Чланови комисије:

др Боривој Аднађевић, редовни професор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

др Драгомир Станисављевић, редовни професор
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

др Јелена Јовановић, научни саветник
Универзитет у Београду - Факултет за физичку хемију

др Александар Поповић, редовни професор
Универзитет у Београду - Хемијски факултет

Датум одбране: _____

Професору др Боровоју Аднађевићу се захваљујем што ми је омогућио услове за истраживачки рад и израду ове докторске дисертације. Такође, захваљујем се и на великој посвећености у сваком кораку нашег истраживања, корисним саветима и помоћи приликом превазилажења проблема који су се јављали.

Велику захвалност дугујем др Јелени Јовановић за пружање подршке у свим кризним тренуцима при изради ове тезе и без чијих савета многе проблеме не бих успео да решим. Захвалан сам као и проф. Аднађевићу на увек пријатној радној атмосфери.

Захваљујем се проф. др Драгомиру Станисављевићу и проф. др Александру Поповићу на брзом и коректном читању тезе и примедбама које су допринеле побољшању њеног квалитета.

Хвала мојим драгим колегама из лабораторија 373, 375 и 377. Било је задовољство радити и дружити се са вама.

Мом пријатељу Александру Радичевићу се захваљујем што је дао уметничку црту овој тези и свим радовима у оквиру ње, као и што је одувек веровао у мене.

Родитељима се захваљујем на даноноћној бризи, подршци и љубави.

На крају, највећу захвалност дугујем мојој девојци Кристини за сву љубав, подршку и разумевање које је имала за мене од првог дана.

Бранислав Станковић

Примена метода дисперзне кинетике у проучавању кинетике одабраних физичкохемијских процеса и хемијских реакција у чврстом стању

Резиме

Када се енергија активације неког процеса или реакције у чврстом стању мења током времена, онда се да за тај процес/реакцију мора применити тзв. дисперзна кинетика. Тренутно постоји мали број модела који се користи за описивање дисперзне кинетике, а већина њих се базира на класичној кинетици, те се често не могу употребити за анализу компликованијих процеса/реакција. С друге стране, модели који не полазе од класичне кинетике су најчешће дизајнирани тако да имају велику флексибилност у описивању кинетичких кривих, пре него да дају било какав физички смисао. Стога је циљ ове тезе је да развије нове и упореди тренутне приступе у описивању дисперзне кинетике. Као системи чији ће се механизам и кинетика испитивати изабрани су: 1) изотермно испаравање воде; 2) изотермна дехидратација равнотежно набубрелог композитног хидрогела полиакрилне киселине и желатина (РАГ хидрогел) у условима конвенционалног загревања; 3) изотермна дехидратација равнотежно набубрелог РАГ хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем; 4) неизотермна дехидратација равнотежно набубрелог РАГ хидрогел у условима конвенционалног загревања; 5) неизотермна дехидроксијација фулерола $C_{60}(OH)_{27}$ у условима конвенционалног загревања. Поред овога циљ тезе је и да се добију информације о структури воде у РАГ хидрогела и распореду хидроксилних група унутар молекула фулерола.

На сваки од испитиваних процеса, као и на реакцију дехидроксијације, примењени су изоконверзиони методи, како би се одредило да ли се енергија активације мења са степеном конверзије. Показано је да се само процес изотермне дехидратације РАГ хидрогела у условима микроталасног загревања може описати класичном кинетиком. Како је код неизотермне дехидратације РАГ хидрогела пронађена уска расподеле енергије активације, успостављена је веза између модела расподеле енергије активације и реакционог модела који има сличан облик

као један од модела из класичне кинетике. Ово представља потенцијално нов приступ у изучавању кинетике и механизма процеса/реакција у чврстом стању. Изотермна дехидратација PAG хидрогела је описана линеарном комбинацијом двеју логистичких функција и Скрдлиним моделом дисперзне кинетике. На основу анализе дехидратације PAG хидрогела и испаравања воде јасно је да вода напушта систем у форми нуклеуса (а не молекула по молекула). Вода у хидрогелу се по својој структури знатно разликује од обичне воде. За реакцију дехидроксијације фулерола је утврђено да је кинетички комплексна реакција, те да се састоји од две компоненте које се могу описати Вејбуловом функцијом.

Кључне речи: дисперзна кинетика, кинетички модел, PAG хидрогел, фулерол, дехидратација, дехидроксијација, нуклеација

Научна област: Физичка хемија агрегатних стања

Ужа научна област: Физичка хемија чврстог стања

УДК:

Application of disperse kinetics methods in studying of selected physicochemical processes and chemical reactions in solid state

Abstract

When activation energy of a process or reaction in the solid state changes during the time, than for this process/reaction, one must apply so-called disperse kinetics. Currently, there are several models that are used to describe the disperse kinetics. Whereas most of them are based on classical kinetics, and often can not be utilized for analysis of complicated processes/reactions. On the other hand, models which are not founded on classical kinetics are usually designed so as to has great flexibility in describing of kinetics curves, rather than to provide any physical meaning. Therefore, the aim of this thesis is to develop new and compare the current approaches in disperse kinetics description. Selected systems for which mechanism and kinetics will be examined were: 1) isothermal evaporation of water; 2) isothermal dehydration of equilibrium swollen composite hydrogel of poly(acrylic acid) and gelatin (PAG hydrogel) under the conventional heating conditions; 3) isothermal dehydration of equilibrium swollen PAG hydrogel under the microwave heating conditions; 4) non-isothermal dehydration of equilibrium swollen PAG hydrogel under the conventional heating conditions; 5) non-isothermal dehydroxylation of fullerol $C_{60}(OH)_{27}$ under the conventional heating conditions. Beside that, the aim of this thesis is to obtain information on the structure of water in the PAG hydrogel and on the arrangement of the hydroxyl groups within the fullerol molecule.

On the each of the processes, as well as on the dehydroxylation reaction, isoconversional methods were applied in order to determine does activation energy change with conversion degree. It was shown that only isothermal dehydration process of PAG hydrogel under the microwave heating could be described by classical kinetics. Since in the case of PAG hydrogel non-isothermal dehydration a narrow distribution of activation energies has been found, link between the distributed activation energy model and the reaction model with the form similar to one of the classical kinetics models have been established. This represents a new approach in studying of kinetics and mechanisms of processes/reactions in the solid state. Isothermal dehydration of PAG

hydrogel is described by linear combination of two logistic functions and by the Skrdla's disperse kinetics model. Based on analysis of PAG hydrogel dehydration and water evaporation, it became clear that water leaves the system in the form of a nucleus (rather than molecule by molecule). Water in hydrogel is, by its structure, different from the ordinary water. For fullerol dehydroxylation reaction, it was found to be kinetically complex reaction and that consists from the two components which can be described by Weibull function.

Keywords: disperse kinetics, kinetics model, PAG hydrogel, fullerol, dehydration, dehydroxylation, nucleation

Scientific field: Physical chemistry of aggregate states

Scientific subfield: Physical chemistry of solid state

UDC:

САДРЖАЈ

1. УВОД	1
1.1. Основни приступ анализе кинетике процеса и реакција у чврстом	1
1.2. Појам дисперзне кинетике	4
1.3. Модели дисперзне кинетике	5
1.3.3. <i>Скрдлин модел дисперзне кинетике</i>	14
2. ИСПИТИВАНИ ПРОЦЕСИ И РЕАКЦИЈЕ	20
2.1. Кинетика испаравања воде	20
2.2. Кинетика дехидратације хидрогелова	21
2.3. Кинетика дехидроксилације фулерола	23
3. ЦИЉ РАДА	26
4. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ	27
4.1. Материјали	27
4.1.1. <i>Материјали потребни за синтезу PAG хидрогела</i>	27
4.1.2. <i>Материјали потребни за синтезу фулерола</i>	27
4.2. Експерименталне методе	27
4.2.1. <i>Синтеза композитног хидрогела полиакрилне киселине и желатина</i>	27
4.2.2. <i>Синтеза фулерола</i>	28
4.2.3. <i>Снимање ИЦ спектра</i>	29
4.2.4. <i>СЕМ микроскопија</i>	31
4.2.5. <i>Термогравиметријска анализа-конвенционално загревање</i>	33
4.2.6. <i>Термогравиметријска анализа-изотермно микроталасно загревање са константним хлађењем</i>	33
4.2.7. <i>Рачунање степена конверзије</i>	34
4.2.8. <i>Одређивање броја хидроксилних група молекула фулерола</i>	35
4.2.9. <i>Елементна анализа састава фулерола</i>	35

4.3. Теоријске методе	35
4.3.1. <i>Одређивање енергије активације изоконверзионим методом</i>	35
4.3.2. <i>Миура-Макијев метод</i>	40
4.3.3. <i>Описивање кинетичких кривих различитим функцијама</i>	40
4.3.4. <i>Описивање криви Скрдлиним моделом дисперзне кинетике</i>	46
4.3.5. <i>Цртање компензационе релације</i>	47
5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА	48
5.1. Анализа кинетике неизотермне дехидратације PAG хидрогела при	48
5.1.1. <i>Испитивање кинетичке комплексности неизотермне дехидратације PAG хидрогела</i>	48
5.1.2. <i>Примена модела термодинамички инхибиране кинетике на испитивање неизотермне дехидратације PAG хидрогела</i>	50
5.1.3. <i>Примена модела расподеле активационе енергије на процес неизотермне дехидратације PAG хидрогела</i>	52
5.2. Анализа кинетике неизотермне дехидроксијације фулерола	58
5.2.1. <i>Испитивање кинетичке комплексности неизотермне дехидроксијације фулерола</i>	58
5.2.2. <i>Примена Вејбулове функције на испитивање неизотермне дехидроксијације фулерола</i>	62
5.3. Анализа изотермне дехидратације PAG хидрогела конвенционалним	66
5.3.1. <i>Испитивање кинетичке комплексности изотермне дехидратације PAG</i>	66
5.3.2. <i>Примена логистичке функције на процес изотермне дехидратације PAG хидрогела</i>	72
5.3.3. <i>Примена Скрдлиног модела дисперзне кинетике на процес изотермне</i>	81
5.3.4. <i>Анализа резултата добијених испитивањем процеса изотермне</i>	86
5.4. Анализа изотермне дехидратације PAG хидрогела у условима	87

6. ЗАКЉУЧАК	93
7. ЛИТЕРАТУРА	96
8. ПРИЛОГ	104
8.1. Објављени радови и саопштења који си проистекли из теме	104
8.2. Биографија аутора	106

1. УВОД

1.1. Основни приступ анализе кинетике процеса и реакција у чврстом стању

Реакције и процеси у чврстом стању (као и генерално у кондензованој фази) се уобичајено прате преко удела заостале масе узорка (x) или удела масе која је изреаговала (степен конверзије, α). За ову сврху често се користе термогравиметријске методе, а сами механизми су у великој мери непознати или, у најбољем случају, исувише комплексни да би се описали иоле простим кинетичким моделом.

Уколико се занемари утицај притиска, брзина процеса у чврстом стању, $\frac{d\alpha}{dt}$, је функција температуре и степена конверзије, тј. може се описати једначином облика:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, \alpha) \quad (1)$$

Такође, уобичајено је да се функција с десне стране једнакости 1 посматра као производ две функције: константе брзине, k , која је функција само T , и функције реакционог модела у диференцијалној форми, $f(\alpha)$, који зависи само од α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \Phi(T, \alpha) = k(T) f(\alpha) \quad (2)$$

Функција $f(\alpha)$ је карактеристична за сваки модел механизма по коме се реакција/процес у чврстом стању може одвијати (Табела 1). С друге стране, услед кинетичке комплексности реакција/процеса у чврстом стању, тј. немогућности да се сам механизам рашчлани на елементарне ступњеве, једнакост 2 се често користи и за описивање сложених процеса.

Табела 1. Модели класичне кинетика за описивање реакција и процеса у чврстом стању.

Симбол	Кинетички модел	$f(\alpha)$	$g(\alpha)$
P1	Степени закон	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
P2	Степени закон	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
P3	Степени закон	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
P4	Степени закон	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
R1	Реакција нултог реда (Полани-Вингеров модел)	1	α
R2	Реакција контролисана померањем границе фаза (промена површине)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$[1-(1-\alpha)^{1/2}]$
R3	Реакција контролисана померањем границе фаза (промена запремине)	$3(1-\alpha)^{2/3}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]$
F1	Реакција првог реда (Мампелов модел)	$(1-\alpha)$	$-\ln(1-\alpha)$
F2	Реакција другог реда	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
F3	Реакција трећег реда	$(1-\alpha)^3$	$0.5[(1-\alpha)^{-2}-1]$
A2	Модел Аврами-Ерофеева	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
A3	Модел Аврами-Ерофеева	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
A4	Модел Аврами-Ерофеева	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
D1	Једнодимензионална дифузија	$1/2\alpha$	α^2
D2	Двoдимензионална дифузија	$1/[- \ln(1-\alpha)]$	$(1-\alpha)\ln(1-\alpha) + \alpha$
D3	Тродимензионална дифузија (Јандеров модел)	$3(1-\alpha)^{2/3}/2[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
D4	Тродимензионална дифузија (Гистлинг-Броунштајнов модел)	$3/2[(1-\alpha)^{-1/3}-1]$	$(1-2\alpha/3)-(1-\alpha)^{2/3}$

Раздвајањем променљивих у последњем изразу и интеграцијом добијамо:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \int_0^t k(T) dt \quad (3)$$

тј.

$$g(\alpha) = k(T)t \quad (4)$$

где је $g(\alpha)$ интегрални облик реакционог модела. Мана оваквог приступа је што захтева да k буде непроменљива у времену.

За моделовање реакције/процеса у неизотермним условима у обзир треба узети и промену температуре у систему. Када је брзина загревања (v_z) константна, брзина реакције се може написати као:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = v_z \frac{d\alpha}{dT} \quad (5)$$

а из једнакости 2 и 5 произилази:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{v_z} k(T) f(\alpha) \quad (6)$$

Уколико се константа брзине изрази преко Аренијусове једначине и изврши раздвајање променљивих из последњег израза следи:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{v_z} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (7)$$

при чему је A Аренијусов фактора, а E_a (привидна) енергија активације процеса. Интеграл са десне стране једнакости 7 се назива температурски интеграл и нема аналитичко решење, те се стога подинтегрална функција често мора апроксимирати.

Кажемо да је кинетика неке реакције или процесе позната уколико су знају вредности A , E_a и $f(\alpha)$, тј. уколико је познат тзв. кинетички триплет. У ову сврху се, зависно од режима загревања система, најчешће примењују једнакости 2 и 7.

1.2. Појам дисперзне кинетике

Појава да криве $x=f(t)$ тј. $\alpha=f(t)$ имају асиметричан сигмоидалан облик се често повезује са појавом дисперзне кинетике, тј. са постојањем расподеле активационе енергије. Другим речима, кажемо да неки процес описује дисперзном кинетиком уколико се енергија активације мења током тог процеса.

У систему који се налази у чврстом стању сама локација реактаната унутар реагујућег узорка може утицати на брзину његове конверзије. Тако ће, уколико реакција почиње на површини, молекули (атоми) унутар узорка касније реаговати него они на површини, а обрнуто важи уколико реакција почиње на неком дефекту унутар кристалне решетке. Различита реакциона времена су повезана са различитим константама брзина реакције, које су даље (преко Аренијусове једначине) повезане са различитим енергијама активације. Такође, другачије окружење услед разлика у интеракцији са околином може утицати на енергију активације. Као типичан пример система са дисперзном кинетиком издвајају се процеси чија је брзина ограничена нуклеационим или денуклеационим кораком. У овом случају у систему се, у различитим временским тренуцима, стварају клице различитих критичних радијуса, што опет даље доводи до појаве расподеле енергија активације [1].

Мада се Аренијусова једначина већ дуго користи у хемијској кинетици, она третира енергију активације као константну. Вјазовкин [2,3] је истакао да, иако се овакав приступ може применити за реакције у гасном стању, код оних у течном и чврстом стању може доћи до одступања која могу бити изазвана: а) променама у реакционом механизму; б) постојањем процеса који је ограничени неким видим транспорта (нпр. дифузијом); в) променама у некој од особинама средине у којој се сам процес одвија (нпр. диелектричне особине и вискозност).

Тренутно постоји мали број модела који се користи за описивање дисперзне кинетике, те се многи процеси и даље посматрају кроз моделе класичне кинетике. Коришћењем ових модела (Табела 1), било индивидуално или у облику њихових комбинација, могу се описати само једноставне и уско специјализоване реакције и

фазне трансформације. Стога се, већ дуже време, развијају нови приступи за описивање система са дисперзним кинетиком.

1.3. Модели дисперзне кинетике

1.3.1. Плонкин модел дисперзне кинетике

Са гледишта које је предочио Плонка [4–6], за појаву дисперзне кинетике карактеристично је постојање процеса чија је брзина спорија или је реда величине брзине конверзије, тј. постојање процеса и реакција у систему дуж више временских скала. Другим речима, када у систему не постоји лимитирајући ступањ, такав да је брзина којом се он одвија знатно спорија од свих осталих реакција/процеса у систему, онда се константа брзина “укупне” реакције/процеса (тј. са њом повезана привидна енергија активације) мења током времена. Као “класичне примере” појаве дисперзне кинетике он је издвојио реакције у којима долази до електронског трансфера у вискозном растварачу, реакције са великим биомолекулима, реакције у стакластом стању и фемтосекундне реакције.

У оквиру ове теорије системи са дисперзном кинетиком се могу посматрати као они у којима постоји одређени вид обновљивости (релаксације) система. Под појмом релаксације се најчешће подразумева мешање. Међутим, у ширем смислу, он се може односити и на било какву структуру реорганизацију којом се параметри систем враћају на иницијалне вредности [4–6]. Сви овакви процеси су унутар модела описани фракталним скупом момената релаксације, тј. у форми Колраушове функције:

$$\Phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (8)$$

при чему је τ_0 ефективно време релаксације, а β параметар дисперзности релаксације који изима вредности у интервалу [0,1]. Закони класичне кинетике се могу применити уколико се релаксација дешава на краћој временској скали од осталих процеса у систему. Међутим, ако ово није случај, сам систем

(и интеракције у њему) се мењају током процеса/реакције, те се и висина потенцијалне баријере (енергија активације) мења. Колраушева функција се показала поузданом при описивању процеса у којима постоји суперпозиција више релаксационих феномена [7].

Увођењем концепта фракталног времена, различитим молекулима се омогућава да реагују на различитим временским скалама, док су сви динамички ефекти урачунати кроз модел случајне шетње. Процес/реакција се дешава у оном делу запремине коју шетач обиђе до разматраног тренутка, што свакако има смисла ако се има у виду да су сви дефекти у структури у случајно распоређени. Другим речима, пошто су све геометријске и енергијске неправилности у систему јављају “без правила” и било каква временска променљивост у систему се може посматрати као таква. Имајући ово у виду сама запремина која се обиђе током случајне шетње се је сразмерна са $\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta$, те се константа може представити у облику:

$$k = B \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta-1} \quad (9)$$

где је B временски независтан део k . Сходно промени k у времену, овај параметар би требало дефинисати као специфичну брзина, ипак у већини радова (као и овде) користи се изворни термин, тј. константа брзине. Као што се може видети константа брзине опада током времена, за шта постоје два потенцијална разлога. Први је што на почетку процеса/реакције реагују најреактивније врсте, а други што се реагујућа средина током процеса/реакције може мењати како да интеракције у њој буду интензивније (што повећава висину потенцијалне баријере).

Плонка је извео израз и за промену концентрације реактанта у мономолекулској реакцији:



где као што је познато важи:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A \quad (11)$$

при чему је c_A концентрација реактанта А. Након уврштавања једначине 9 и раздвајања променљивих добија се:

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{dc_A}{c_A} = -B \int_0^t \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta-1} dt \quad (12)$$

На крају интеграљењем и сређивањем коначан израз се може написати као:

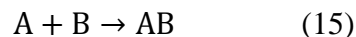
$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = B\tau_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (13)$$

Како константе B и τ_0 нису експериментално мерљиве, ова релација се може (без губљења општости) написати и у једноставнијем облику:

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (14)$$

при чему је τ ефективно време релаксације које се добија из експеримента.

Поред мономолекулске реакције, Плонка је разматрао начин на који се концентрација реактаната мења у систему у коме се одиграва бимолекулска реакција:



за коју важи да се константа брзине мења у времену по једначини 9. Као што је познато, на основу елементарних закона кинетике може се написати:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A c_B \quad (16)$$

при чему су c_A и c_B и концентрације А и В редом. Ако се са c обележи разлика у почетним концентрацијама В и А, онда ће се ова разлика одравати током времена, тј. важиће $c_A + c = c_B$. Имајући ово у виду, након раздвајања променљивих следи:

$$\frac{1}{c} \int_{c_{A,0}}^{c_A} \left(\frac{1}{c_A} + \frac{1}{c_A+c} \right) dc_A = -B \int_0^t \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\beta-1} dt \quad (17)$$

док се интеграцијом и сређивањем добија:

$$\frac{c_A c_{B,0}}{c_{A,0} c_B} = c_B \tau_0 e^{-\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^\beta} \quad (18)$$

Поново, како константе B и τ_0 нису експериментално мерљиве, може се написати:

$$\frac{c_A c_{B,0}}{c_{A,0} c_B} = e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad (19)$$

Једначине 16-19 важе у случају да се концентрације c_A и c_B разликују. С друге стране, уколико ово није случај, онда следи:

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A^2 \quad (20)$$

$$\int_{c_{A,0}}^{c_A} \frac{1}{c_A^2} dc_A = -B \int_0^t \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\beta-1} dt \quad (21)$$

$$\frac{1}{c_{A,0}} - \frac{1}{c_A} = B\tau_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta \quad (22)$$

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = \frac{1}{1 + c_{A,0} B \tau_0 \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^\beta} \quad (23)$$

$$\frac{c_A}{c_{A,0}} = \frac{1}{1 + \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta} \quad (24)$$

Уколико урачунамо и зависност константе брзине од температуре, једначина 9 се може написати као:

$$k = A \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{\beta-1} e^{-\frac{E_a^0}{RT}} \quad (25)$$

при чему је A Аренијусов фактора, а E_a^0 енергија активације у случају да не постоје дисперзни ефекти. Последња једнакост се може написати и као:

$$k = A e^{-\frac{E_a^0 + (1-\beta)RT \ln \frac{t}{\tau_0}}{RT}} \quad (26)$$

одакле можемо закључити да се енергија активације мења током времена по следећој зависности:

$$E_a = E_a^0 + (1 - \beta)RT \ln \frac{t}{\tau_0} \quad (27)$$

Степен конверзије, α , се даље може изразити као функција енергије активације и температуре преко релације:

$$\alpha = 1 - e^{-e^{-\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}}} \quad (28)$$

одакле се на крају може добити функција расподеле енергије активације:

$$g(E_a) = \left| \frac{d\alpha}{dE_a} \right| = \frac{\beta}{(1-\beta)RT} e^{-\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}} e^{-e^{-\frac{\beta(E_a - E_a^0)}{(1-\beta)RT}}} \quad (29)$$

Плонкин модел је успео да успешно опише јонску измену у системима у стакластом стању [8], процесе у вискозним системима [9], кинетику промене конформације миоглобина [10], као и системе у којима се јавља диелектричка релаксација [11]. Такође показано је да је у овим системима Аренијусов фактор, гледано у широким температурским интервалима, степена функција температуре [12].

1.3.2. Модел расподеле енергија активације

Бурнхам и Браун [13] су истакли да, код процеса и реакција у чврстом стању, до одступања од кинетике првог реда, осим због постојање нуклеационог ступња, долази и услед различите реактивности (тј. расподеле реактивности) честица које чине систем. Другим речима, велики број процеса и реакција у чврстом стању се може посматрати тако да поседује кинетику првог реда, а да се константа брзине узима како променљива, те се у овом случају може се написати:

$$x = e^{-\int k(T,t)dt} \quad (30)$$

где је k константа брзине реакције која зависи од T и t , а интеграција се врши од неком нултог времена до времена t .

У основи модела расподеле енергија активације (енгл. distributed activation energy model, DAEM) лежи чињеница да, уколико се у систему енергија активације мења током процеса, онда постоји расподела енергијске дистрибуције активних центара, а тај систем се може описати преко низа (независних) паралелних реакција које се разликују само у вредностима енергије активације [13–20]. Другим речима, пошто су молекулска кретања у чврстом стању ограничена, молекули се могу наћи у много различитих стања, којима се може приписати исто толико енергија активације, а једначина 30 се може написати у нешто измењеном облику [13]:

$$x = \int_0^{\infty} e^{-\int k(T)dt} g(E_a) dE_a \quad (31)$$

где $g(E_a)$ представља расподелу енергија активације и важи $\int_0^{\infty} g(E_a) dE_a = 1$.

Згодно је напоменути да је једначина 31 проистекла из приступа дисперзној кинетици преко Плонкиног модела [4–6,21]. Ипак, велика мана је та што, да би се добила функција густине расподеле константа брзине или енергија активације, мора се применити Лапласова трансформација. Сам проблем лежи у томе што је ово често тешко изводљиво [21] или је пак тешко интерпретирати добијене резултате [4–6].

Ентони и Хауард [22] су за описивање пиролизе угља користили DAEM у коме је као функција расподеле коришћена Гаусова функција. Они су показали да са повећањем стандардне девијације, при истој брзини загревања, реакциони профили постају шири и симетричнији. Ова расподела је даље коришћена и за описивање пиролизе уљних шкриљаца [23] и биомасе [24].

У случају када у систему постоји пребројив број паралелних реакција, интеграл у изразу 31 може прећи у суму. Овакав модел, који користи реакције псеудо- n -тог реда, је у литератури коришћен за описивање процеса пиролизе угља у раду Брауна и сарадника [25]. Као и у случају Гаусове расподеле, показано је да овакав модел добро описује изотермне криве код којих процес постаје знатно спорији током времена. Такође, показано је да, при неизотермним условима, повећање реда реакције проширује реакциони профил, али да, за разлику од модела који користи Гаусову расподелу, он постаје асиметричнији. Као још један од закључака до којег су Браун и његови сарадници дошли је да поменути два модела дају сличне средње вредности енергије активације, те да између њих постоји извесна корелација.

Арис је први употребио Гама функцију за описивање расподеле енергија активација [26]:

$$g(E_a) = a^v k^{v-1} e^{-ak} / \Gamma(v, E_a) \quad (32)$$

где је v параметар облика Гама функције, $\Gamma(v, E_a)$, а a параметар који заједно са v дефинишу средњу брзину реакције. Уврштавањем функције дате последњим изразом у једначину 31 и интеграцијом по E_a се добија [13]:

$$x = a^v (a + t)^v \quad (33)$$

а диференцирањем по t :

$$\frac{dx}{dt} = v a^v (a + t)^{v-1} = \frac{v}{a} x^{1+1/v} \quad (34)$$

Одавде се може видети да v/a може сматрати ефективном константом брзине, а $1 + 1/v$ редом реакције. На примеру анализе дијагенезе органских

седимената [27,28] показано је да је расподела у форми Гама функције даје сличне резултате као и претходно поменуте расподеле.

Последња у низу учестало коришћених расподела у DAEM је Вејбулова расподела:

$$g(E_a) = \frac{\beta}{\eta} [E_a - \gamma]^{\beta-1} e^{-\left(\frac{E_a - \gamma}{\eta}\right)^\beta} \quad (35)$$

при чему је γ параметар положаја, η параметар ширине, а β параметар облика расподеле. Ова расподела, као и претходно поменуте, такође је нашла примену у описивању кинетике пиролизе угља [29] и процеса при обради нафте [15].

Уколико се процес/реакција одвија при неизотермним условима једначина 31 се може написати у облику:

$$\alpha = 1 - \int_0^\infty e^{-\frac{A}{v_z} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT} g(E_a) dE_a \quad (36)$$

У циљу одређивања $g(E_a)$ функције, Миура и Маки [16,30] су апроксимирали члан:

$$\Phi(E_a, T) = e^{-\frac{A}{v_z} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{RT}} dT} \quad (37)$$

помоћу модификоване Коатс-Редфернове апроксимације:

$$\Phi(E_a, T) \approx e^{-\frac{ART^2}{v_z E_a} e^{-\frac{E_a}{RT}}} \quad (38)$$

а затим додатно апроксимирали члан на десној страни преко степене функције у околини тачке $E_a = E_{a,s}$. Они су даље показали да уколико се $E_{a,s}$ изабере тако да важи $\Phi(E_a, T) = 0,58$, онда, при одговарајућим T и v_z , у укупној реакцији практично учествује само она за коју важи да је енергија активације $E_{a,s}$. Имајући то у виду, једнакост 36 се може написати у следећем облику:

$$\alpha = 1 - \int_{E_{a,s}}^\infty g(E_a) dE_a = \int_0^{E_{a,s}} g(E_a) dE_a \quad (39)$$

Сама функција расподеле се може израчунати диференцијацијом α по E_a . С обзиром да је овако дефинисана функција $\Phi(E_a, T)$ апроксимација, при којој се у систему уместо N реакција ефективно одвија само једна, Миура и Маки [16,30] су

извели израз који дефинише степен конверзије i -те реакције при одређеним вредностима T и v_z :

$$\alpha_i = 1 - e^{-\frac{A_\alpha RT^2}{v_z E_a} e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT\alpha}}} \quad (40)$$

што се другачије може записати и као:

$$\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_{a,\alpha}}\right) - \ln(-\ln(1 - \alpha_i)) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \quad (41)$$

Другим речима зависности $\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right)$ од T_α^{-1} при константном α представља праву линију из чијег се нагиба и одсечка могу одредити вредности $E_{a,\alpha}$ и A_α , редом.

Бурнхам и сарадници су истакли да енергија активације неког процеса може бити знатно већа или мања од оне коју даје модел и да је један од учесталих разлога изостављање повратне реакције (тј. темодинамичке инхибиције) у кинетичком моделу [19]. Они су пошли од тога да се сваки нуклеус мора третирати засебно и да се нуклеација одвија на дефектима у структури реактанта (тј. полазне фазе). Када је ово случај, за дефекте је карактеристична расподела енергија коју су Бурнхам и сарадници описали Вејбуловом функцијом сходно великој флексибилношћу ове функције да опише најразличитије расподеле [31–33]. Сама константа брзине нуклеације у директној реакцији се стога може представити као:

$$k_{dn} = A_{dn} e^{-\frac{(E_{dn} - E_{def})}{RT}} \quad (42)$$

где је E_{dn} енергија потребна да се формира стабилан нуклеус продукта у идеалном кристалу, E_{def} енергија дефекта, а A_{dn} Аренијусов предекспоненцијални фактор за нуклеациони ступањ директне реакције. Константа брзине нуклеационог ступања реверзибилне реакције је овом моделу дата једнакошћу:

$$k_{dn} = A_{dn} e^{-\frac{E_{dn}}{RT}} \quad (43)$$

при чему су E_{dn} и A_{dn} енергија активације и Аренијусов предекспоненцијални фактор ове реакције. Другим речима, може се видети је продукт реакције

посматран као идеалан кристал (тј. без дефеката). На крају, према моделу термодинамичке инхибиције, ефективна константа брзине нуклеације се може изразити као:

$$k'_{dn} = k_{dn}(1 - 1/K) \quad (44)$$

при чему је K константа равнотеже између директног и реверзибилног нуклеационог ступња. Уколико се не разматра појединачан нуклеус, већ целокупна супстанца израз за ефективну константу брзине нуклеације постаје:

$$k'_{dn} = \int_0^{\infty} g(E_{def}) A_{dn} e^{-\frac{(E_{dn}-E_{def})}{RT}} \left[1 - \frac{A_{rn}}{A_{dn}} e^{-\frac{(E_{dn}-E_{def}-E_{rn})}{RT}} \right] dE_d \quad (45)$$

где је $g(E_{def})$ функција расподеле енергија дефеката, тј. у њиховом случају Вејбулова функција.

С друге стране, Бурнхам и сарадници су претпоставили да се кинетика дела процеса који се одвија након нуклеације (тј. сам раст клице) може описати Аренијусовом једначином, како за директан, тако и за повратан процес. Сам модел је успео да одговарајући опис фазне трансформације експлозива НМХ [19]. Међутим, како је потребно да се, за сваки нуклеус користе девет параметара, аутори су и сами истакли да је његова употреба непрактична. Сам значај модела се стога огледа, у како сагледавању новог приступа у (теоријском) описивању кинетике процеса у чврстом стању.

1.3.3. Скрдлин модел дисперзне кинетике

Током 30-тих и 40-тих година прошлог века многи истраживачи, међу којима су Џонсон и Мел [34], као и Аврами [35–37] и Ерофев [38], су покушавали да различитим приступима опишу кинетику процеса у чврстом стању. Као најзначајнији резултат ових истраживања истиче се тзв. “Аврамијева једначина”:

$$-\frac{dx}{dt} = kp(1-x)[\ln(1-x)]^{1-1/p} \quad (46)$$

при чему је p фактор који описује дуж колико димензија кристал расте. Сама Аврамијева једначина описује убрзавајући раст (гранање) насумично дистрибуираних нуклеуса, које прати статистички условљено успоравање процеса услед “сударана” две површи које расту. Ова једначина налази и дан-данас велику примену код процеса је нуклеација или раста клице одлучујући ступањ. Показано је да се једначина 46 може написати и у нешто једноставнијој форми:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n(1-x)^m \quad (47)$$

где су n и m емпиријски параметри.

Један од проблема код примене Аврамијеве једначине је тај што је, из техничких разлога, неопходно увести параметар q (који је близак јединици), те се у коначном облику она може записати као:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n(1-qx)^m \quad (48)$$

Такође, проблем у употреби Аврамијеве једначине је и што n и m у општем случају узимају вредности којима се не може дати јасан физички смисао, те и њихова промена не даје информацију на који начин се механизам процесе мења. Имајући ово у виду, као и потешкоће у употреби Аврамијеве једначине и фракталног приступа дисперзне кинетике, Скрдла и Робертсон [39] су, за изотермне процесе, конструисали двопараметарски семиемпиријски модел. У овом моделу за функцију густине енергије *a priori* је узета Максвел-Болцманова расподела:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dE} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{E} e^{-E/k_B T} \quad (49)$$

где је N број молекула, а E кинетичка енергија. Као један од разлога за узимање ове расподеле они су истакли да уколико процес/реакција почне на одређеним местима у систему, времена у којима ће молекули на различитим локацијама да

реагују су различита и генерално ће бити у форми неке од асиметричних расподели реакционих времена.

За разлику од Ајрингове теорије, где квант енергије представља енергију вибрационог кретања, код дисперзне кинетике, како на њу гледа Скрдла, молекули имају различите вредности кинетичке енергије, што доводи до различитих вредности енергија активације [40]. С друге стране, како се многи процеси одвијају на температурама близу собне јасно је да не долази значајне до екситације у виша вибрациона стања. Стога је Скрдла као једну од могућности узео и да расподела у енергијама може потицати од термалних фонона [41]. У прилог овоме иде и да фонони подлежу Бозе-Ајнштајновој расподели која је по облику сличан Максвел-Болцмановој расподели (и у граничном случају може прећи у њу). Ипак, генерално гледано, услед смањене могућности кретања, молекули у чврстом стању се могу наћи у стањима која поседују различите енергије, те се стога процеси могу одвијати са различитим енергијама активације (зависно од локације у систему). Такође јасно је и да молекулска кретања кроз различите видове транспорта (тј. релаксације) доводе до појаве дисперзне кинетике. Све ово иде у прилог коришћењу Максвел-Болцманове расподеле.

Код хомогених процеса (као што су нпр. декомпозиције супстанци), дисперзност активационе енергије потиче од разлика кинетичких енергија реактаната (тј. почетне фазе). Када је ово случај ради се о успоравајућој кинетици (код које енергија активације расте током времена), јер молекули са најмањом енергијом активације (највећом кинетичком енергијом) први реагују. С друге стране, код хетерогених процеса (као што су нпр. кристализација и полиморфне трансформације које се дешавају посредством растварача), дисперзност активационе енергије лежи у разликама енергија активационог комплекса. У овом случају, нуклеусу новонастале фазе прво се придружују молекули са мањим кинетичким енергијама, а онда они са вишим, те енергија активације опада током процеса/реакције (убрзавајућа кинетика).

Скрдла и Робертсон су претпоставили да се у једначини 49 уместо кинетичке енергије може ставити енергија активације, која је даље повезана са константом брзине реакције преко релације:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-E_a/k_B T} \quad (50)$$

Комбинацијом израза 49 и 50 уз коришћење релације $\frac{dN}{dE} = \frac{dN}{dk} * \frac{dk}{dE}$ може се даље написати:

$$\frac{1}{N} \frac{dN}{dk} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{h}{k_B T} \sqrt{-\ln\left(\frac{hk}{k_B T}\right)} \quad (51)$$

и

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-(\pi k_B^2 T^2 / 4h^2 N^2)(dN/dk)} \quad (52)$$

Следећа претпоставка овог модела је да је $\frac{dN}{dk} = \gamma t$, из чега произилази:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\pi k_B^2 T^2 \gamma^2 t^2 / 4h^2 N^2} \quad (53)$$

док се средња активациона енергија целокупног процеса може изразити као:

$$E_a = -\pi k_B^3 T^3 \gamma^2 t^2 / 4h^2 N^2 \quad (54)$$

На крају се комбиновањем једначина 30 и 53 и интеграцијом од $t=0$ до $t=\infty$ добија:

$$x = e^{\frac{2hN^2}{\pi k_B T \gamma^2 t} (e^{-\pi k_B^2 T^3 \gamma^2 t^2 / 4h^2 N^2} - 1)} \quad (55)$$

тј.

$$x = e^{-\frac{a}{t}(e^{bt^2} - 1)} \quad (56)$$

где су $-a$ и $-b$ константе уз t^{-1} и t^2 , респективно.

Добра страна Скрдиног модела дисперзне кинетике је та што, иако многи параметри који утичу на брзину одвијања процеса (величина честица, геометрија система, растворљивост) нису урачунати директно у модел, они сами по себи

могу мењати изглед Максвел-Болцманове расподела, а тиме и параметре модела. Стога је допринос ових параметара индиректно урачунат. Такође, како су реакционе криве система са дисперзном кинетиком асиметричне, то оправдава примену асиметричне расподеле E_a . Ипак, као главну предност свог модела Скрдла и Робертсон су истакли да се за оба параметара може придружити физички смисао. Тако a представља меру реципрочне вредности константе брзине реакције, а b меру константе ”убрзања” реакције. Имајући то у виду, дуги индукциони периоди се могу лако моделирати уз погодан избор параметара, што је нарочито важно јер је њихова појава до тада била слабо разумевана [42–44]. С друге стране, ово је и један од разлога што се при коришћењу старијих модела тешко дефинише сам почетак реакције, али и немогућности да се експериментални подаци фитују моделном функцијом у целом интервалу.

Скрдла и Робертсон су у истом раду извели и модел дисперзне кинетике који описује реакције чија константа брзине опада током времена:

$$x = e^{at(e^{-bt^2} - 1)} \quad (57)$$

где a представља меру константе брзине реакције, а b меру ”успорења” реакције. Поступак извођења једнакости 57 је аналоган оном за извођење једнакости 56, с тим што се полази од претпоставке да је:

$$x = e^{-t^2 \int k(T,t) dt} \quad (58)$$

пошто се сматра да је хетероген (тј. двофазни). Такође потребно је да се у изразу 24 у експоненту промени знак како би се добила инверзна Максвел-Болцманова расподела (тј. функција која је симетрична у односу на вредност средње енергије).

Константа брзине реакције се са временом мења по једнакости:

$$k = 2abe^{\pm bt^2} \quad (59)$$

при чему је знак у експоненту $+$ у случају ”убрзавајуће”, а $-$ у случају ”успоревајуће” кинетике. Код убрзавајуће моделне једначине превојна тачка је

померена ка крају процеса, док се код успоравајуће превојна тачка јавља раније. Као последица овога расподела енергије активације је у случају убрзавајуће кинетике десно-асиметрична функција, док је ова расподела код успоравајуће кинетике (као и код Плонкиног модела) лево-асиметрична функција. Треба нагласити да је убрзавајућа моделна једначина највероватније прва моделна једначина код које је расподела енергије активације десно-асиметрична функција.

Скрдла [45] је повезао параметре модела са величинама из класичне кинетике:

$$a = A^{n-1} e^{-\Delta H^*/RT} \quad (60)$$

$$b = \frac{|\Delta S^*|}{Rt^2} \quad (61)$$

где је A предекспоненцијални фактор из кога је уклоњен ентропијски члан, n константа повезана са димензионалношћу система ($n=0$ за "убзавајућу" и $n=2$ за "успоравајућу" дисперзну кинетику), а ΔH^* и ΔS^* су промена енталпије и ентропије активације, редом. Како енталпија остаје непромењена, по овом моделу, до промена у енергији активације долази услед промена у ентропији система. Другим речима, када ентропија расте енергија активације опада и обрнуто. С друге стране имајући у виду једначину 59, Скрдла је у истом раду поставио израз за израчунавање енергије активације као збир два сабирка. Први представља глобалну енергију активације (E_a^0), која се добија из линеаризације зависности производа параметра модела од $1/T$. Другим речима, овај члан потиче од потенцијалне баријере, није функција времена и еквивалентан је енталпији активације. Други сабирак представља удео кинетичке енергије у активационој енергији и еквивалентан је промени ентропије активације.

Једначине 57 и 58 су изведене првенствено за описивање фазних трансформација [1,39,46]. Међутим, поред овога, оне су пронашле примену и у осталим аспектима дисперзне кинетике, као што су: изотермно разлагање [47] и растварање [48,49] фармацеутика, изотермна оксидација синтетичког пепела [50], синтеза [51] и самоорганизација [52,53] наночестица, реакције у растворима [54], ултра брзе (фемто- и пико- секундне) реакције [55], агрегација протеина [51],...

2. ИСПИТИВАНИ ПРОЦЕСИ И РЕАКЦИЈЕ

2.1. Кинетика испаравања воде

Процеси испаравања су од велике важности у областима физичко-хемијских технологија, методолошких и примена у животној средини. Испаравање воде на слободним површинама је, због својих широких техничких примена, био предмет истраживања многих истраживача током протеклих деценија [56]. Класична теорија испаравања воде, заснована на кинетичкој теорији гасова, је развијена од стране Херца, Кнудсена и Лангмира [57]. На основу ове теорије брзина испаравања воде, као укупна маса воде која је испарила по јединици времена и јединици површине, за изотермалне услове, дата је следећом једначином:

$$\frac{dm}{Adt} = e(P_T - P_P) \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (62)$$

где је e коефицијент испаравања, M моларна маса, P_T притисак у течности, а P_P притисак у пари. С кинетичке тачке гледишта процес испаравања воде се по овој теорији може окарактерисати кинетиком нултог реда.

Засновано на експериментално пронађеној разлици у температури течне и парне фазе, Фанг и Вард [58,59] су искористили теорију статистичке брзине и извели нелинеарну зависност за брзину испаравања као функцију промене ентропије:

$$\frac{dm}{Adt} = 2K_e \sinh\left(\frac{M}{R} - \Delta S_{TP}\right) \quad (63)$$

где је K_e равнотежна брзина молекуларне измене између течности и паре, ΔS_{TP} промена ентропије повезана са преносом молекула између течне и парне континуалне фазе. Како брзина испаравања и овде није функција масе воде која није испарила, процес испаравања је и у овом случају описан кинетиком нултог реда.

Помоћу метода неравнотежне термодинамике, Бедеаукс и Кјелstrup [60] су извели израз за брзину испаравања:

$$\frac{dm}{Adt} = -l_{ww}^S \frac{RT_T}{M} \ln\left(\frac{P_P}{P_{sat}(T_T)}\right) - l_{wq}^S \frac{T_P - T_T}{T_P} \quad (64)$$

где су l_{ww}^S и l_{wq}^S компоненте матрице Онзагеровог коефицијента преноса, T_T температура течности и T_P температура паре. Као и у случају претходна два модела, испаравање воде је и овде описано кинетиком нултог реда.

2.2. Кинетика дехидратације хидрогелова

Хидрогелови чине тродимензионалну мрежу хидрофилног полимера, која може реверзибилно апсорбовати (бубрење) и отпуштати (дехидратација) велике количине воденог раствора, а да се при томе не раствори у њему, нити изгуби свој структурни интегритет [61,62]. Услед овога, али и због своје биокомпатибилност и нетоксичности, хидрогелови чине важну класу “паметиних” материјала и имају примену у: системима за пренос лекова у организму [63], биомедицини [64], пољопривреди [65], итд. Међу најбитнијим карактеристикама хидрогелова могу се издвојити: степен бубрења, механичке особине и њихово понашање при дехидратацији, јер од ових особина зависи и могућност њихове примене. С друге стране зависно од конституената, хидрогелови могу показивати велике промене у запремини зависно од различитих хемијских и физичких параметара, као што су: температура [66,67], рН [68,69], јонска јачина [70], електрично или магнетно поље [71]. За оптимизацију хидрогелова неопходно је познавати механизам и кинетику, како бубрења, тако и дехидратације хидрогелова. Мада је бубрење хидрогелова нашироко испитивано [72–74], о механизму и кинетици дехидратације хидрогелова се могу наћи релативно мало радова.

Хавладер и сарадници [75] су користили једнодимензионални дифузиони модел за опис трансфера топлоте и масе између влажне и суве област хидрогела током његовог сушења. Дифузија воде у полиакриламидном хидрогелу је током овог процеса испитивана од стране Рокса и сарадника [76], док је Кемп заједно са

колегама [77] истраживао примену различитих модела за фитовање кинетике. Механизам сушења полиакриламидног хидрогела базиран на променама у флуоресцентном спектру током сушења приказан је у истраживању Пекана и Јилмаза [78–80].

Утицај низа параметара, као што су: брзина загревања, концентрација калцијума и алгината и додатак биокополимера на испаравање воде из куглица алгинатног гела испитивано је од стране Белик и сарадника [81]. Совици је са својим тимом извео студију кинетике неизотермне дехидратације наноконтролног хидрогела сребра, полиакрилне киселине и салепе [82]. Они су показали да ово овај процес није кинетички елементаран. Ли је са сарадницима испитивао композитни хидрогел влакана китозана и гелан гуме и утврдио се кинетика састоји од два одвојена ступња, једног који је одграничен дифузијом и другог који је ограничен процесом нуклеације [83,84]. Ма и његове колеге су испитивали физичке и хемијске особине композитног хидрогела поливинилалкохола, поливинилпиродона и хидроксиапатита и пронашли да се механизам дехидратације састоји од дифузије воде кроз мрежу полимера и испаравања [85].

Јанковић и сарадници [86] су, са циљем да процене кинетичке параметре неизотермне дехидратације равнотежног набубрелог хидрогела полиакрилне киселине, користили различите методе као што су: Кисинцорова, Коатс-Редфернова, ван-Кревеленова и Хоровиц-Метцгерова. Утврђено је добро слагање између вредности кинетичких параметара израчунатих помоћу различитих метода и њихове зависности од степена дехидратације. За кинетику изотермне дехидратације полиакрилног хидрогела је утврђено да се може описати Аврамијевом једначином [87]. С друге стране у истом раду метода уклапања у модел је показала да је овај процес ограничен дифузијом (при чему се модел мења са температуром). Проучавањем кинетике изотермне дехидратације овог хидрогела показано је да се просечна енергија активације, зависно од коришћене методе и брзине загревања, креће у интервалу 38,6-59,7 kJ mol⁻¹, док је применом изоконверзионог метода утврђено је да се овај параметар мења у интервалу од 98,2-111,2 kJ mol⁻¹ [88].

За изотермну дехидратацију композитног хидрогела акрилне и метаакрилне киселине је показано да се, готово током целог процеса, одвија са константном енергијом активације (57 kJ mol^{-1}), као и да је процес контролисан процесима на граничној површини (R2 модел) [89]. Сходно вредности енергије активације, утврђено је да доминантни ефекат на кинетику дехидратације чини λ -релаксација.

У раду Аднађевића и сарадника [90] за моделирање кинетике неизотермне дехидратације равнотежног набубрелог хидрогела полиакрилне киселине коришћена је нормализована Вејбулова функција расподеле дехидратационих времена. Одређен је облик функције расподеле активационих енергија и приказан поступак за опис кинетике дехидратације помоћу модела дисперзне кинетике. Такође показано је да је за овај систем функција расподеле енергија активације не зависи од брзине загревања и да има максимум на $23,9 \text{ kJ mol}^{-1}$. У даљим радовима [91,92], овим моделом описана је и изотермна дехидратација равнотежно набубрелог хидрогела полиакрилне киселине, при чему је добијено да највероватнија енергија активације износи $48,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Како се облици функција расподеле активационе енергије разликују код неизотермне и изотермне дехидратације полиакрилног хидрогела, аутори су извели закључак да механизам процеса зависи од начина активације.

Логистичка функција је искоришћена за математичко описивање неизотермне дехидратације равнотежног набубрелог композитног хидрогела полиакрилне и метаакрилне киселине [93]. Вредности параметара логистичке функције су израчунате и дато је њихово физичко значење. Базирано на предложеном кинетичком моделу утврђено је да одлучујући кинетички ступањ дехидратације има брзину структуралног преуређивања хидрогела.

2.3. Кинетика дехидроксилације фулерола

Молекул фулерена C_{60} је веома испитиван сходно потенцијално корисним биолошким особинама, као што су: могућност инхибирања ХИВ-протеазе, антивирусна активност и могућност селективног раздвајања ланца ДНК, [94]. Такође, применом ЕПР спектроскопије показано је да се молекул фулерола може

користити и као хватач кисеоничних радикала [95]. Велики проблем који ограничава употребу фулерена у поменуте сврхе је његова слаба растворљивост у води ($1.3 \cdot 10^{-11} \text{ mg mL}^{-1}$) [96]. За молекула фулерена је такође карактеристично и да може да прими велики број електрона [97], али је примена у катализи реакција са преносом електрона ограничена непостојањем активног места. Оба проблема се могу решити увођењем поларних група молекулу фулерена.

Полихидроксилни фулерени, тзв. фулереноли или фулероли, су деривати фулерена са хидроксилним групама које се формирају хемијском модификацијом ковалентне С-О везе на њиховој површини [98]. Фулероли $C_{60}(OH)_n$ се могу користити као: хватачи радикала [99], антиоксиданси [100], антимикробијалне [101] и антиканцерогене [102] супстанце. Такође, фулероли могу умањити токсичност неких лекова [103] и инхибирати вирус ХИВ-протеазе [104] и хепатитиса Ц [105], као и абнормални раст ћелија [106]. Због високог афинитета према електрону [107], показали су се као добри катализатори многих органских реакција [108,109] и реакција разградње загађивача животне средине [110], а нашли су примену и у соларним ћелијама [111].

Познато је да физичке, електронске и функционалне особине фулерола, као и њихова реактивност знатно зависе од броја хидроксилних група које су везане за површину фулерена [112–114]. Тако је на пример висок утицај броја ОН група на растворљивост и антиоксидативну активност у воденом окружењу [115].

Термалним третманом неког фулерола са већим бројем хидроксилних група могу се на изузетно јефтин и једноставан начин добити фулероли са одређеним бројем ОН група. Чианг је са сарадницима [116] применио методу термогравиметријске анализе спрегнуте са масеном спектроскопијом и открио да се дехидроксилација фулерола одвија у температурском интервалу $473 \text{ K} \leq T \leq 703$. С друге стране, фотоелектронска спектроскопија Х-зрака (XPS) и термогравиметријска анализа су коришћене као технике за одређивање броја хидроксилних група које су везане за фулерен [117,118].

Прегледом литературе нису пронађене поуздане и једноставне методе којима би се одредио тачан распоред ОН група на површини фулерола. С друге стране, постоји велики број теоријских радова који испитују релативну стабилност

различитих фулерола са истом молекулском формулом. Филети је са сарадницима [112] на бази прорачуна при B3LYP/DZP нивоу теорије извршио испитивање стабилности и реактивности једанаест фулерола код којих се број ОН група креће у интервалу 1-36. Они су утврдили да различити изомери неког фулерола показују разлике у стабилности реда величине 100 kJ mol^{-1} , што сугерише да се при синтези могу фаворизовати тачно одређени изомери.

Родригез-Завала и Гуирадо-Лопез [119,120] су користећи B3LYP/6-31G//MNDO ниво теорије показали су фулероли са мање од 8 ОН група најстабилнији када се све оне налазе груписане на једном месту, док су код фулерола са до 14 ОН група најстабилнији они код којих се формирају два целине (“острва”) ОН група на дијаметрално супротним местима (тј. “половима” молекула фулерена). Они су касније проширили своје испитивање и на изомере фулерола до 32 ОН групе [119–121]. У овим радовима РМЗ методом је такође показано да се код најстабилнијег изомера формирају више “острва” које нису међусобно повезана. У раду Хеа и сарадника [122] анализирана је стабилност различитих изомера фулерола $C_{60}(OH)_{24}$ B3LYP/6-31G(d,p)//B3LYP/6-31G(d) нивоом теорије. Они су утврдили да су код најстабилнијег изомера хидроксилне групе распоређене у облику диска (тј. око “екватора”). Гао и сарадници су пронашли семиемпиријски метод за одређивање најстабилнијег изомера фулерола са одређеним бројем ОН група [123]. Такође у овом раду је показано да је фулерол са 12 хидроксилних група најмање стабилан фулерол.

3. ЦИЉ РАДА

Процеси и реакције у чврстом стању се уобичајено описују моделима класичне кинетике. Међутим, у случају када се реакционо окружење у систему мења, тј. када релаксациони процеси нису довољно брзи, класична кинетика се не може применити.

У раду ће бити развијени поступци за утврђивање степена кинетичке комплексности физичкохемијских процеса и хемијских реакција. Изабрани процеси и реакције ће бити математички описивани моделним једначинама које су проистекле из модела дисперзне кинетике. Такође, биће успостављене функционалне и корелационе везе између степена кинетичке комплексности и параметра модела дисперзне кинетике

Имајући у виду да се током дехидратације хидрогела и дехидроксилације фулерола, услед кидања и настајања нових водоничних веза, евидентно мења реакционо окружење, као и да прегледом литературе нису пронађени никакви подаци о кинетици дехидроксилације, а да кинетика и механизам дехидратације нису довољно добро познати, за испитивање су одабрани управо реакција дехидроксилације фулерола и процес дехидратације композитног хидрогела полиакрилне киселине и желатина (РАГ хидрогел). С друге стране, како РАГ хидрогел у себи садржи велику количину воде, овде ће се испитивати и процес испаравања воде, како би се развио заједнички модел који може да опише процес дехидратације и испаравања. Још један од циљева тезе је и да се успостави потенцијална корелација између дисперзне и класичне кинетике.

Реакција дехидроксилације фулерола ће се испитивати у условима неизотермног конвенционалног загревања [124], а испаравање воде у условима изотермног конвенционалног загревања [125]. С друге стране, како је познато да начин активације процеса може знатно да промени механизам и кинетику дехидратације, дехидратација РАГ хидрогела ће бити испитивана у условима изотермног [125] и неизотермног [126] конвенционалног загревања, као и у условима изотермног микроталасног загревања са константним хлађењем [127].

4. МАТЕРИЈАЛИ И МЕТОДЕ

4.1. Материјали

4.1.1. Материјали потребни за синтезу PAG хидрогела

За синтезу PAG хидрогела коришћене су следеће супстанце: акрилна киселина (99.5%, Merck, Немачка), желатин 70-100 Blooma (Kemika, Хрватска), N,N'-метиленбисакриламид (р.а., Sigma Aldrich-a, САД), 2,2'-азобис-[2-(2-имидазол-2-ил)пропан]дихидрохлорид VA-044 (99.8%, Wako, Јапан), калијум хидроксид (р.а. 85.8%, Центрохем, Србија). У свим експериментима је коришћена дестилована вода.

4.1.2. Материјали потребни за синтезу фулерола

За синтезу фулерола коришћене су следеће супстанце: фулерен (99,95%, Merck, САД), толуен (р.а. чистоће, GR Lach-Ner, Чешка), натријум хидроксид (р.а. чистоће, Merck, Немачка), етанол (р.а. чистоће, Merck, Немачка) и цетиламонијум бромид (р.а. чистоће, Sigma Aldrich, САД). У свим експериментима је коришћена дестилована вода.

4.2. Експерименталне методе

4.2.1. Синтеза композитног хидрогела полиакрилне киселине и желатина

Композитни хидрогел полиакрилне киселине и желатина је синтетисан по поступку слободнорадикалске калемљујуће умрежавајуће пролимеризације [128]. Најпре је 0,5 g желатина растворено у одговарајућој количини дестиловане воде (35 mL) при температури од око 45°C и уз константно мешање како би се добио хомоген раствор. Затим је водени раствор иницијатора VA-044 (5,0 %) додат у

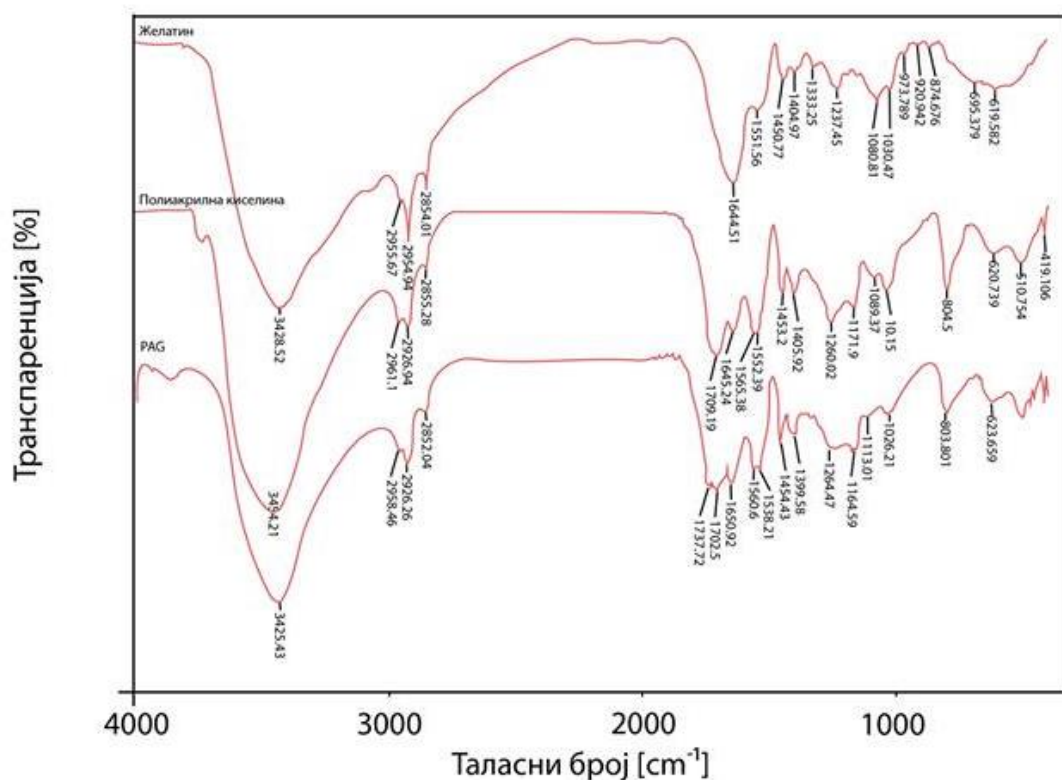
раствор желатина (тако да га буде 1 % у односу на акрилну киселину) и мешан 15 min. У међувремену је 10 g акрилне киселине неутрализовано уклапавањем потребне количине КОН до степена неутрализације 50%, при чему је раствор хлађен до температуре од 5°C уз константно мешање. Након тога је раствор умреживача, N,N'-метиленбисакриламида (1,0 %), додат у раствор са желатином и иницијатором (тако да га буде 0,27 % у односу на акрилну киселину), да би на крају у овај раствор била додата и смеша неутрализоване акрилне киселине и умреживача. Реакциона смеша је још једном брзо промешана, насута у тефлонски калуп и остављена 3 сата у пећници на 80°C. Добијени продукт је извађен из калупа, исечен у облику дискова и испран дестилованом водом како би се уклонила сол фракција. Вода је мењана на свака 2-3 сата (осим преко ноћи) у току 7 дана. Након тока, испран хидрогел је сушен до константне масе у лабораторијској пећи на 60°C. Овако добијени ксерогел је затим чуван у ексикатору за наредну употребу.

4.2.2. Синтеза фулерола

Фулерол је синтетисан по методи описаној у [129]. Тамнољубичасти раствор фулерена у толуену (50 mg C₆₀ у 50 mL толуена) је додаван у капима воденом раствору NaOH (2 g NaOH у 20 mL воде) који садржи још и 10 mg цетиламонијум бромида и 5 капи H₂O₂ (30% раствор). Смеша је енергично мешана помоћу магнетне мешалице (500 обрта у минути) док органски слој није постао безбојан. Након тога, органски слој је одвојен од црвено-браон фазе (тј. воденог раствора), а преципитација је додатно вршена додавањем етанола воденом раствору. Овај корак је понављан неколико (тј. три или више) пута како би се осигурало комплетно одстрањивање нечистоћа натријум хидроксида цетимонијум бромида. Преципитат је сушен на 60 °C током 5 сати. Финални продукт је тамно браон боје.

4.2.3. Снимање ИЦ спектра

Инфрацрвени спектри испитиваног фулерола, PAG ксерогела, као и ксерогела полиакрилне киселине и желатина су снимљени на Bomem MB 100 Fourier transform Spectrometer, Hartmann & Braun, Канада. По 10 mg узорка ксерогела (тј. 1 mg узорка фулерола) је фино помешано са 100 mg KBr. Смеша је затим пресована 3 минута пнеуматском пресом. Добијени дискови су стављени у ћелију FTIR спекрометра и снимани са по 10 скенирања из резолуцију од 4 cm^{-1} .

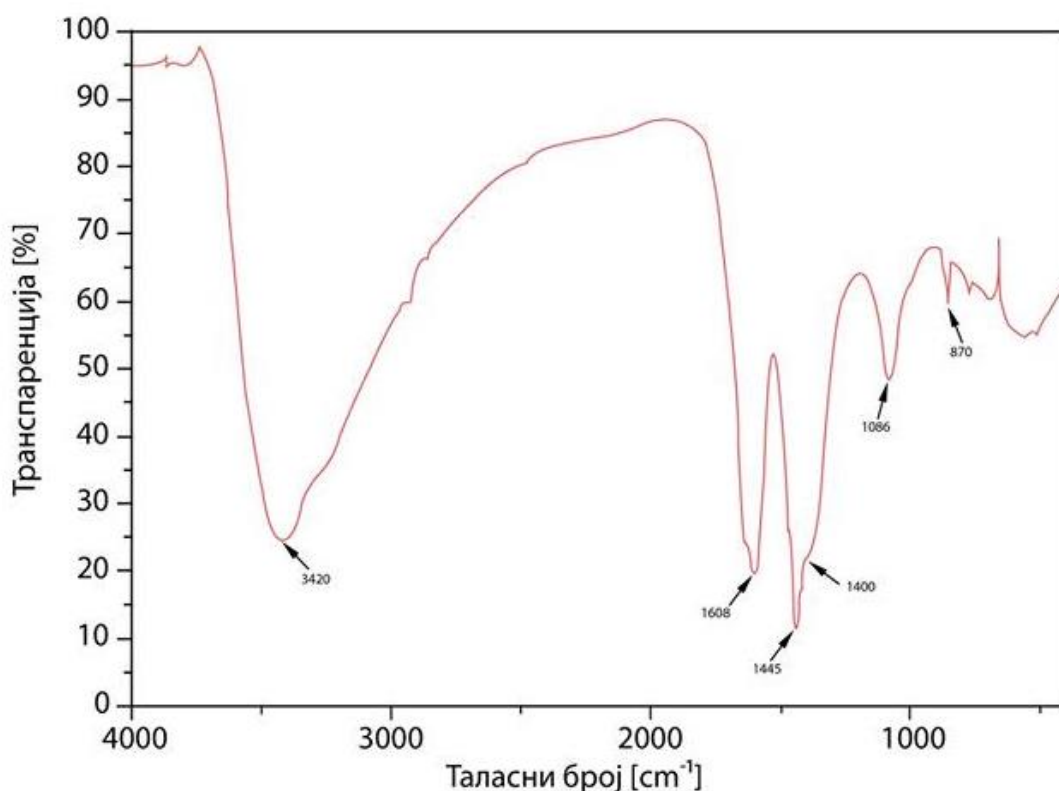


Слика 1. FTIR спектри желатина, ксерогела полиакрилне киселине и PAG ксерогела.

На слици 1 су приказани инфрацрвени спектри желатина, ксерогела полиакрилне киселине и продукта њиховог умрежавања. У FTIR спектру желатина се јављају карактеристични апсорпционе траке овог молекула на: 3428 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$), 1644 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$ – амид I), 1551 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$ – амид II), 1237 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H} + \nu_{\text{S-H}}}$ – амид III) [130]. У случају полиакрилне киселине, пикови су пронађени

таласним бројевима: 1709 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ – карбоксилна група), 1552 cm^{-1} ($\delta_{\text{C=O}}$ – карбоксилне групе), 1260 cm^{-1} и 1171 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}+\delta_{\text{O-H}}$), 804 cm^{-1} ($\gamma_{\text{CH}_2}+\nu_{\text{C-COOH}}$) и 621 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-OH}}$ – карбоксилна група), што је у складу са вибрацијама које су пронађене у литератури [131]. Код PAg ксерогела јављају се траке које потичу од желатина (3425 cm^{-1} и 1651 cm^{-1}), полиакрилне киселине (1702 cm^{-1} и 803 cm^{-1}), али и нове траке на 1738 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$ – карбоксилна група) и 1113 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O-C}}$) као последица везивања полиакрилне киселину за основни ланац желатина.

На слици 2 приказан је инфрацрвени спектар продукта синтезе фулерола. На спектру се види широка трака на 3420 cm^{-1} ($\nu_{\text{O-H}}$) и пет уских трака: 1608 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=C}}$), 1445 cm^{-1} ($\delta_{\text{CO-H}}$), 1400 cm^{-1} ($\delta_{\text{C-OH}}$), 1086 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-O}}$) и 870 cm^{-1} ($\nu_{\text{C-C}}$). Добијени спектар је сличан спектрима фулерола који се могу наћи у литератури [13,14,16,20].

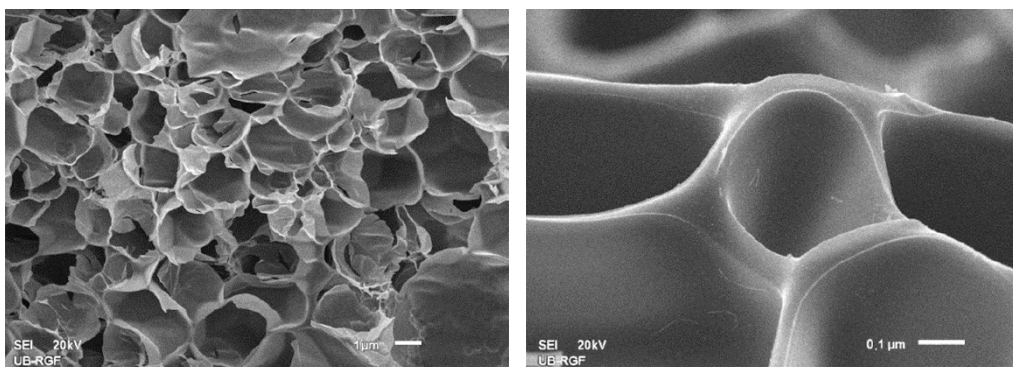


Слика 2. Инфрацрвени спектар синтетисаног фулерола.

4.2.4. СЕМ микроскопија

Морфологија PAG хидрогела је проучавана помоћу JEOL JMS – 840А сканирајућег електронског микроскопа (СЕМ) у моду ниског вакума уз коришћење напона од 20 kV. Набубрели хидрогел је замрзнут у течном азоту и лиофилизиран преко ноћи. Након тога, узорци су превучени слојем злата од 40 nm, преломљени и поново превучени 20 nm-ским слојем злата.

Микрографије PAG хидрогела су приказане на слици 3. Одавде се може видети да је PAG хидрогел структурно сачињен углавном од пора са кружним попречним пресеком. Како се дијаметар ових пора протеже у интервалу од 100-500 nm, може се рећи да је PAG хидрогел макропорозан. Из СЕМ микрографије је израчунато да просечни дијаметар пора износи око 300 nm.



Слика 3. СЕМ микрографије PAG хидрогела на два различита увећања.

Одређивање структурних параметара PAG хидрогела [132]

Степен бубрења PAG хидрогела је израчунат по једначини:

$$SD_{eq} = \frac{m_{eq} - m_0}{m_0} \quad (65)$$

где је m_{eq} маса равнотежно набубреолог хидрогела, а m_0 маса ксерогела.

Густина PAG ксерогела је одређена пикнометром, а уз коришћење једначине:

$$\rho_x = \frac{m_x \rho_T}{m_1 + m_x - m_2} \quad (66)$$

при чему је m_x маса узорка ксерогела, m_1 маса пикнометра напуњеног толуеном, m_2 маса пикнометра напуњеног толуеном и ксерогелом, а ρ_T густина толуена.

Средња моларна маса полимерних ланаца између две тачке умрежења РАГ ксерогела (M_c) је рачуната према следећем изразу:

$$M_c = \frac{-\rho_x V_{H_2O} v_{2,s}^{1/3}}{\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi v_{2,s}^2} \quad (67)$$

где је V_{H_2O} моларна запремина воде, $v_{2,s}$ запремински удео полимерне мреже у равнотежно набубрелом хидрогелу, а χ Флори-Хигинсов параметар који се може израчунати преко релације:

$$\chi = \frac{\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s}}{v_{2,s}^2} \quad (68)$$

Густина умрежења РАГ ксерогела је добијена по формули:

$$\rho_c = \frac{\rho_x}{M_c} \quad (69)$$

Средње растојање између полимерних ланаца РАГ ксерогела је рачунато као:

$$d = l v_{2,s}^{-1/3} \left(2C_n \frac{M_c}{M_0} \right)^{1/2} \quad (70)$$

при чему је C_n Флоријев карактеристични радијус (у овом случају 6,7), l дужина С-С везе (0,154 nm), а M_0 маса мономера акрилне киселине.

Структурне карактеристике (SD_{eq} , ρ_x , M_c , ρ_c и d) РАГ ксерогела се могу видети у табели 2. На бази приказаних експерименталних резултата РАГ хидрогел се може окарактерисати високим степеном бубрења, средњим степеном умрежености и макропозном структуром.

Табела 2. Карактеристике синтетисаног РАГ ксерогела

SD_{eq} (g g ⁻¹)	ρ_x (kg m ⁻³)	M_c (gmol ⁻¹)	ρ_c (mol dm ⁻³)	d (nm)
340	1465	8,23*10 ⁵	1,78*10 ⁻³	310

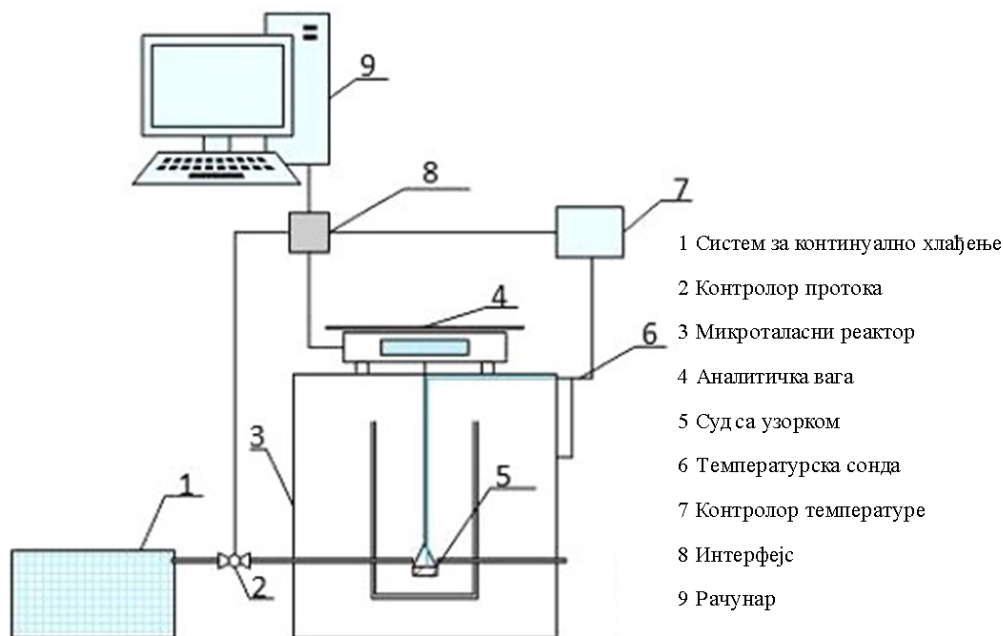
4.2.5. Термогравиметријска анализа-конвенционално загревање

Све ТГ криве су снимљене коришћењем TG Analyser, TA Instruments, модел Q500, САД. Код неизотермне дехидратације PAG хидрогела узорци (20 ± 1 mg) су загревани у платинским чанчићима у температурском интервалу од 300 K до 460 K, при брзинама загревања од: 5, 10, 15 и 20 K min⁻¹ и при протоку азота од 20 mL min⁻¹. Термогравиметријске криве изотермне дехидратације PAG хидрогела су снимљене на температурама од: 313, 323, 343 и 353 K и при протоку азота од 10 mL min⁻¹. Загревање од собне до задате температуре дехидратације је вршено брзином од 100 K min⁻¹. Термогравиметријске криве изотермног испаравања воде су снимљене на температурама од: 313, 323, 333 и 343 K и при протоку азота од 10 mL min⁻¹. Загревање од собне до задате температуре дехидратације је вршено брзином од 100 K min⁻¹. Термогравиметријске криве неизотермне дехидроксијације фулерола су снимљене у температурском интервалу од 423K до 853 K, при брзинама загревања од: 5, 10, 15 и 25 K min⁻¹ и при протоку азота од 20 mL min⁻¹.

4.2.6. Термогравиметријска анализа-изотермно микроталасно загревање са константним хлађењем

Изотермна дехидратација равнотежно набубрелог PAG хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем је испитивана коришћењем специјално конструисаног микроталасно-термогравиметријског анализатора (слика 4). Узорак хидрогела (500 ± 10 mg) је стављен у тефлонски суд који је смештен у централном делу комерцијално доступног микроталасног реактора (Discover, SEM Co, САД). Суд са узорком је тефлонским влакном повезан за аналитичку вагу, а она даље са процесором рачунара. На овај начин се који врши континуално мерење масе узорка са тачношћу од $\pm 0,1$ mg. Снага зрачења се може подешавати у интервалу од 0 W до 300 W. Коришћена је фреквенца микроталасног поља од 2,45 GHz.

Реактор је модификован посебним уређајем како би се температура држала константном за време мерења. Како би се то извело снага уређаја и проток азота су били мењани у току кратког интервала. Другим речима, када би сензор детектовао снижење температуре реакционог система у односу на жељену температуру, снага микроталасног извора би се подизала, а проток N₂ би се смањивао. Насупрот тога, када би се детектовало повећање температуре, снага извора би се аутоматски смањивала, а проток N₂ би био појачан. Температура у хидрогелу је праћена калибрисаном сондом са оптичким влакном са тачношћу од ±1 К. Изотермна дехидратација PAG хидрогела је разматрана на три температуре: 333 К, 343 К и 353 К.



Слика 4. Схема микроталасно-термогравиметријског анализатора.

4.2.7. Рачунање степена конверзије

Степен конверзије је рачунат преко релације:

$$\alpha = \frac{m_0 - m_t}{m_0 - m_f} \quad (71)$$

где се m_0 , m_t и m_f односе на почетну, тренутну и финалну масу узорка.

4.2.8. Одређивање броја хидроксилних група молекула фулерола

Број ОН група које су везане фулерен ($N_{ОН}$) је одређен према једначини:

$$N_{ОН} = \frac{720}{C} \frac{\Delta m}{17} \quad (72)$$

при чему је: C садржај угљеника у узорку ($y\%$), а Δm губитак масе ($y\%$) унутар температурског интервала од 453 К до 703 К, а 720 и 17 су релативне молекулске масе фулерена и хидроксилне групе, редом [118].

4.2.9. Елементна анализа састава фулерола

Одређивање удела угљеника, кисеоника и водоника у саставу финалног реакционог продукта синтезе фулерола је изведено уз помоћ Carlo Erba Elemental Analyzer, тип ЕА 1108, Италија. Резултати елементарне анализе указују да у синтетисаном продукту садржај угљеника износи 61,0%, кисеоника 36,7%, а водоника 2,3%. Дељењем масених процената атомским моларним масама и множењем коефицијентом таквим да односи између односа мол-атома С, О и Н буду мали цели бројеви, добија се да овај однос 20 : 9 : 9. Знајући да синтетисани продукт има 60 С атома и да је по структури неки од молекула фулерола, може се утврдити да је његова хемијска формула $C_{60}(OH)_{27}$.

4.3. Теоријске методе

4.3.1. Одређивање енергије активације изоконверзионим методом

Процеси и реакције у чврстом стању се често изучавају методама које су ослобођене од модела. Другим речима, претпоставља се да се, независно од модела, на одређеном степену конверзије брзина процеса може посматрати само као функција температуре. Сходно посматрању процеса при истим степенима конверзије (а за различите температуре и брзине загревања), овакав приступ се назива још и изоконверзионим методом. Предност ових метода је што пружају

могућност да се кинетика процеса испитује симултано, тј. да се енергија активације посматра као променљива [2,3]. Тако се коришћењем изоконверзионих модела добијају глатке асиметричне криве у функцији од степена конверзије (или пак времена) [2,3,133,134]. Као што је већ речено, донекле лоша стана оваквих модела је та да се испитивани процес/реакција мора посматрати на више температура (у изотермном режиму) или уз коришћење више температурских градијената (у неизотермном режиму). Ово посебно представља проблем ако се не зна са сигурношћу да ли се реакциони модел мења са ова два параметра. Такође, овом методом се не може сазнати ништа о самом механизму процеса. Међутим, један од највећих проблема који се често занемарује је да уколико у систему постоје две или више реакција, привидна енергија активације која се добија употребом изоконверзионог метода може зависити од услова при којима се систем испитује [135]. Стога се стално тежи усавршавању самог изоконверзионог метода, као и бољем дизајну експеримента. И поред свих несавршености изоконверзиони метод и даље налази употебу у дефинисању кинетичке комплексности, јер се, према Вјазовкиновом критеријуму [136], може сматрати да су процеси/реакције у чврстом стању кинетички комплексни уколико се енергија активације мења током њих.

Диференцијални изоконверзиони методи, тј. они код којих се за рачунање привидне енергије активације користе криве брзине реакција у функцији од температуре или времена, су доста осетљиви на шум експерименталне апаратуре и стога могу бити нумерички нестабилни (нарочито када диференцијацију криве не ради уређај директно). Због овога је учесталије коришћење интегралних метода, тј. оних код којих се користе криве степена конверзије (а не брзина). Сходно немогућности да се температурски интеграл израчуна аналитички, али и непознавању модела (ако се поред E_a жели добити и информација о вредности A на неком степену конверзије), у литератури се може наћи мноштво изоконверзионих метода међу којима су: Вјазовкинов метод [2], Фридманов метод [137], Дојлов метод [138], Озавин [139], тј. метод Флина и Вала [140], Кисинцер-Акахира-Сунозев метод [141], као и методи Лиа и Танга [142], Цаиа и Чена [143], Родуита [144] и Фарјаса и Роуре [145], код којих се температурски интеграл решава посебним (брзим) нумеричким методима. Овде су коришћени

Фридманов изоконверзиони метод, Кисинџер-Акахира-Сунозеов метод и Вјазовкинов метод.

4.3.1.1. Фридманов изоконверзиони метод

Уколико се константа брзине напише у облику Аренијусове једначине, по Фридмановом диференцијалном изоконверзионом методу [137], привидна енергија активације испитиваног процеса за различите степене конверзије α се може добити из израза насталог логаритмовањем једначине 2:

$$\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha} = \ln(A_{\alpha} * f(\alpha)) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT} \quad (73)$$

где $\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}$, A_{α} и $E_{a,\alpha}$ представљају брзину реакције/процеса, привидну вредност Аренијусовог фактора и привидну вредност енергије активације за одређен α . С друге стране, полазећи од једначине 4, на сличан начин се може добити израз који је основа интегралног Фридмановог изоконверзионог метода:

$$\ln t_{\alpha} = \ln \frac{g(\alpha)}{A_{\alpha}} - \frac{E_{a,\alpha}}{RT} \quad (74)$$

где је t_{α} време за које се у систему оствари одговарајући α . Другим речима, вредности $E_{a,\alpha}$ се могу добити из нагиба зависности $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}$, тј. $\ln t_{\alpha}$ у функцији T^{-1} , док се вредности A_{α} може добити из одсечка уколико је познат модел по коме се реакција/процес врши.

Фитовање линеарних криви $\ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}$ у функцији T^{-1} и $\ln t_{\alpha}$ у функцији T^{-1} за α из интервала од 0,05 до 0,95 са кораком 0,05 је урађено помоћу програмског пакета *OriginPro*. У ову сврху коришћена је стандардна процедура *Linear Fit*. Вредност привидне енергије активације је добијена множењем нагиба са $R/1000$ (овако израчуната вредност је дата у kJ mol^{-1}), док је одсечак коришћен како такав сходно не познавању реакционог модела. Грешка одређивања $E_{a,\alpha}$ је процењена из грешке нагиба, коју је помножена са $R/1000$.

4.3.1.2. Кисинџер-Акариха-Сунозеов изоконверзиони метод

Кисинџер, Акахира и Сунозе [141] су развили интегрални изоконверзиони метод за одређивање E_a и A на различитим степенима конверзије полазећи од следеће релације:

$$\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_{a,\alpha} g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a,\alpha}}{RT_\alpha} \quad (75)$$

где је T_α температура на којој се остварује одређен α . За константно α зависност $\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right)$ од T_α^{-1} представља праву линију, чији се нагиб и одсечак могу искористити за израчунавање $E_{a,\alpha}$ и A_α , редом.

Фитовање линеарних криви $\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right)$ у функцији T^{-1} за α из интервала од 0,05 до 0,95 са кораком 0,05 је урађено помоћу програмског пакета *OriginPro*. У ову сврху коришћена је стандардна процедура *Linear Fit*. Вредност привидне енергије активације у kJ mol^{-1} је добијена множењем нагиба са $R/1000$, док је одсечак коришћен како такав сходно не познавању реакционог модела. Грешка одређивања $E_{a,\alpha}$ је процењена из грешке нагиба, коју је помножена са $R/1000$.

4.3.1.3. Вјазовкинов изоконверзиони метод

Вјазовкин [2,146,147] је поставио један од флексибилних интегралних изоконверзионих метода у коме се температурски интеграл, $I(E_{a,\alpha}, T)$, рачуна у оквиру процене $E_{a,\alpha}$. Тачније, овде се за вредност $E_{a,\alpha}$ узима она за коју функција дефинисана једначином 76 има минимум:

$$\Phi(E_{a,\alpha}) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,j}) v_{z,j}}{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,i}) v_{z,i}} \quad (76)$$

при чему су $v_{z,i}$ и $v_{z,j}$ две различите брзине загревања, а $T_{\alpha,i}$ и $T_{\alpha,j}$ температуре при којима је одређени степен конверзије α достигнут за $v_{z,i}$ и $v_{z,j}$, редом. Другим речима, у основи метода лежи чињеница да ће, ако изоконверзиони принцип важи, именилац и бројилац у разломку израза 76 имати исте вредности.

С друге стране збир чланова $\frac{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,j}) v_{h,j}}{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,i}) v_{h,i}}$ и $\frac{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,i}) v_{h,i}}{I(E_{a,\alpha}, T_{\alpha,j}) v_{h,j}}$ је увек већи од 2 (јер је

аритметичка средина увек већа од геометријске) Стога је вредност температурског интеграла најбоље израчуната ако поменута функција има минимум, а у идеалном случају вредност $\Phi(E_{a,\alpha})$ треба да буде једнак $n(n-1)$.

Процедура минимизације се понавља за сваку вредност α и тиме се добија зависност $E_{a,\alpha}$ од α . Овде је коришћена модификација овог метода [147] при којој се интеграција врши дуж малог интервала температура (једначина 77), чиме се елиминише грешка услед варирања E_a :

$$I(E_{a,\alpha}, T_\alpha) = \int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}} dT \quad (77)$$

Попеску [148] је за апроксимацију $I(E_{a,\alpha}, T_\alpha)$ искористио теорему о средњој вредности:

$$\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha} e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}} dT = (T_\alpha - T_{\alpha-\Delta\alpha}) e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT_\xi}} \quad (78)$$

где је T_ξ температура из интервала $[T_\alpha, T_{\alpha-\Delta\alpha}]$. При рачунању температурских интеграла овде је узето да је $T_\xi = (T_\alpha + T_{\alpha-\Delta\alpha}) / 2$ и $\Delta\alpha = 0.05$.

У случају изотермног загревања функција чији се минимум тражи се своди на:

$$\Phi(E_a) = \sum_{i=1}^n \sum_{j \neq i}^n \frac{I(E_{a,\alpha}, T_j(t_\alpha))}{I(E_{a,\alpha}, T_i(t_\alpha))} \quad (79)$$

при чему је:

$$I(E_{a,\alpha}, T(t_\alpha)) = \int_{t_{\alpha-\Delta\alpha}}^{t_\alpha} e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}} dt = e^{-\frac{E_{a,\alpha}}{RT}} \Delta t \quad (80)$$

Другим речима сам интеграл се може решити аналитички, те додатне апроксимације нису потребне.

Минимизација $\Phi(E_{a,\alpha})$ је извршена помоћу функције *FindMinimum* у програмском пакету *Mathematica*. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене коришћењем Попескуове апроксимације се разликују од вредности $E_{a,\alpha}$ добијених без примене ове апроксимације за мање од 0.1%.

4.3.2. Миура-Макијев метод

Одређивање предекспоненцијалног фактора и функције расподеле енергија активације су за кинетику неизотермне дехидратације РАГ хидрогела је вршено Миура-Макијевим методом (једначина 41). Из нагиба линеарне зависности $\ln\left(\frac{v_z}{T_\alpha^2}\right)$ од T_α^{-1} при константном α добија се вредности $E_{a,\alpha}$. Познавајући вредности $E_{a,\alpha}$ из одсечка се може добити вредности A_α . С друге стране функција $g(E_a)$ се добија диференцирањем α по E_a .

4.3.3. Описивање кинетичких кривих различитим функцијама

Фитовање ТГ кривих различитим функцијама, као један од начина којим се изучавају процеси/реакције у чврстом стању, је постало популарно последњих година. Анализа само једне ТГ криве не доводи до поузданих резултата [3,149]. Другим речима, како би се механизам процеса/реакције поуздано испитао неопходно је фитовати више ТГ криви (добијених при различитих температура или брзина загревања). Разлог овоме лежи у чињеници да различити процеси/реакције показују различите зависности од температуре (брзине загревања), те промена услова може да отклони њихово преклапање. Као типичан пример може се навести систем у коме се јавља хемијска реакција и процес дифузије, који се јасно могу раздвојити сходно неважењу Аренијусове једначине за дифузију. Као други случај може се издвојити систем у коме се одвијају више реакција чије се енергије активације знатно разликују. Ипак, у великом броју система раздвајање процеса/реакција је немогуће, те треба пазити при извођењу закључака.

Добра страна овог приступа је што се знатно умањује утицај шума, као и што се кроз описивање линеарном комбинацијом функција, свакој компоненти линеарне комбинације може придружити тачно одређени елементарни ступањ. Како самим функцијама није даван физички смисао, у највећем броју радова који ће бити на даље поменути кинетика процеса није била предмет разматрања.

4.3.3.1. Описивање кинетичких кривих логистичком функцијом

Верхулст [150] је средином 19. века анализирајући криве раста популације увео логистичку функцију. Како би описао поменуте криве Верхулст је претпоставио да је раст популације неке врсте пропорционално њеној тренутној величини и количини доступних ресурса (хране), тј. да се се брзина раста популације може изразити као:

$$\frac{dP}{dt} = bP\left(1 - \frac{P}{K}\right) \quad (81)$$

где је P величина популације, b брзина размножавања, а K максимална величина популације при доступној количини ресурса. Раздвајањем променљивих и интеграцијом добија се израз по коме се величина популације мења током времена:

$$P = \frac{K P_0 e^{bt}}{K + P_0(e^{bt} - 1)} \quad (82)$$

где је P_0 величина популације при $t = 0$.

Гопмертц је даље усавршио модел Верхулста [151]. У оквиру овог модела величина популације мења током времена по једначини:

$$P = K e^{-a} e^{-bt} \quad (83)$$

где је a позитиван број чијом се променом крива транслира по временској оси. Важно је напоменути да је Гопмертцова функција (једначина 83) један од граничних случајева тзв. уопштене логистичке функције:

$$L(t) = P_0 + \frac{K - P_0}{(C - b e^{-at})^{1/v}} \quad (84)$$

где је C параметар који најчешће узима вредност 1, а v дефинише вредност око које се дешава највећи раст популације

Уколико се процес који се може описати Гопмертцовом функцијом посматра као реакција првог реда, онда се његова константа брзине мења у времену као [40]:

$$k = abe^{bt} \quad (85)$$

Имајући у виду да је израз за константу брзине Скрдлине моделне једначине за убрзавајућу кинетику сличан изразу 85, јасно је да се многи процеси који се могу описати Гомперцовом функцијом, могу описати и Скрдлиним моделом дисперзне кинетике [40].

Логистичка функција је нашла бројне примене у: биологији, екологији, биоматематици, хемији, демографији, економији, геонаукама, математичкој физиологији, вероватноћи, социологији, политичким наукама, лингвистици, статистици,...[152].

Модели који произилазе из приступа класичне кинетике најчешће имају облик полинома, и као такви нису погодни за описиване криви који имају велики индукциони период или се пак асимптотски приближавају некој коначној вредности која се добија при високим временима (тј. температурама). Стога се, као један од приступа у описивању оваквих криви наметнула логистичка функција. Ова функција је по први пут коришћена за описивање кинетике реакција у чврстом стању од стране Наје и сарадника [153] и то у облику:

$$L(x) = B + \frac{(K-B)e^{P_k(x)}}{1+e^{P_k(x)}} \quad (86)$$

где је, у случају ТГ криве: B вредност масе која заостаје након процеса, K вредност почетне масе, а $P_k(x)$ полином k -тог реда по времену или температури. Овај модел је у поменутом раду искоришћен за описивање кинетике деградације комерцијалног поливинил хлорида (при чему је коришћен полином петог реда). С друге стране, аутори нису успели да модел примене на кинетику деградације епоксидне смоле (тј. процеса чија се кинетика не одвија у једном ступњу) [153]. Од осталих система овај модел је употребљен и за описивање пиролизе целулозе, при чему је коришћен полином шестог реда [154].

Линеарна комбинација логистичких функција је по први пут коришћена за описивање кинетике процеса у чврстом стању у раду Цаоа и сарадника [155]. Овакав облик линеарне комбинације је најчешће коришћен у литератури и може написати као:

$$L(x) = B + \sum_{i=1}^k w_i \frac{e^{a_i+k_{p,i}x}}{1+e^{a_i+k_{p,i}x}} \quad (87)$$

при чему параметар w_i дефинише укупну масу која се преведе у гасно стање у i -том процесу, параметар $k_{p,i}$ представља, у извесној апроксимацији, константу брзине, а параметар a_i (у комбинацији са $k_{p,i}$) дефинише дужину индукционог периода. У поменутом раду Цаои и сарадници су описали у кинетику сагоревања влажног чемпреса и композитне епоксидне смоле. Они су показали да се због сложености ових система мора користити и до пет логистичких функција у линеарној комбинацији. Ипак најзначајније постигнуће овог рада је то што је показано да овакав приступ може описати реакцију деградације смеше два полимера чије су ТГ криве сличне, тако да реконструисане криве у смешама одговарају ТГ кривама компоненти које их чине. Артига је са сарадницима користио линеарну комбинацију логистичких функција за описивање кинетике деградације полимера [155–158]. Такође, у низу радова линеарном комбинација двеју логистичких функција описана је деградација различитих видова биомасе [159–161].

У литератури се могу наћи и примери где се једноставан процес унутар сложенијег процеса описује линеарном комбинацијом двеју логистичких функција, као нпр. у раду Барбадила и сарадника [158] који су испитивали кинетику разградње полиуретана. Они су установили да је једну од три компоненти процеса боље описати сумом две логистичке функције, него само једном. С друге стране, у прилог тврдњи да је у питању заиста једна компонента реакционог процеса, они су истакли блискост превојних тачака двеју логистичких функција.

Донг и Цаи је су увели модификовану логистичку функцију [162]:

$$L_m(x) = B + \left(\frac{e^{a+bx}}{1+e^{a+bx}} \right)^c \quad (88)$$

и описали пиролизу шећерне трске линеарном комбинацијом двеју оваквих функција, као и линеарном комбинацијом двеју логистичких функција у стандардном облику. Мада линеарна комбинација модификованих логистичких функција, боље описује експерименталне криве, остаје питање коликој је нужно уводити параметар c , јер он нема никаквог физичког смисла, а такође и варира у опсегу од 4 реда величина (у разматраном примеру).

Фитовање експерименталних података је урађено помоћу програмског пакета *OriginPro* писањем новог програмског кода који користи Левенберг–Маркуардов метод најмањих квадрата. Коришћена је форма функције која је дата као члан суме у изразу 87. Како је логистичка функција овде коришћена за описивање изотермне дехидратације PAG хидрогела и како се из табеле 2 може видети да је степен бубрења овог хидрогела висок, узето је да параметар K има вредност 0. Као почетна вредност k_p од које програм креће са тражењем оптимизоване вредности узета је реципрочна вредност времена за које се маса хидрогела смањи око 2,5 пута. Као почетна вредност параметра a узета је $a = -5$, сходно не постојању бољег начина да се ова вредност процени, као и постојањем релативно добре процене параметра k_p . Као вредности почетних параметара линеарне комбинације двеју логистичких функција су узете оптимизоване вредности логистичке функције, при чему је један пар вредности умањен, а други увећан за 20%, док су за почетне вредности w_i узете $w_i = 0,5$. Како би били сигурни да је нађен глобални минимум, почетне вредности за најнижу температуру су насумично мењане у широком интервалу вредности. Свако фитовање конверзионих криве је додатно проверено у програмском пакету *Mathematica* уз коришћење различитих метода најмањих квадрата које су уграђене у програмски пакет (метода коњугованих градијената, Левенберг–Маркуардова, Њутнова и квази-Њутнова метода).

4.3.3.2. Описивање процеса и реакција у чврстом стању Вејбуловом функцијом

Вејбулова расподела је нашла велику примену у карактеризацији пре свега механичких, али и других особина материјала [163–168], али и за проучавање расподеле адхезионих сила [169]. У пољу кинетике, Вејбулова расподела се користи за описивање расподеле енергија активације, те су на основу ове расподеле описани реакције и процеси у којима учествују многи комплексни материјали, као што су: полимери, минерали и фосилна горива [13]. С друге стране, Цаи и Луи [170] су први описали кинетику једне реакције у чврстом стању линеарном комбинацијом двеју Вејбулових функција у интегралном облику:

$$W(x) = \sum_{i=1}^2 w_i e^{-\left(\frac{x-\gamma}{\eta_i}\right)^{\beta_i}} \quad (89)$$

Као и у случају логистичке функције, фитовање експерименталних података је урађено помоћу програмског пакета *OriginPro*, при чему је написан нови програмски код која користи Левенберг–Маркуардов метод најмањих квадрата. За описивање дехидроксилације фулерола коришћена је линеарна комбинације двеју Вејбулових функција, због чега је једначина 89 модификована да описује неизотермне услове (тј. $x - \gamma$ је замењено са $\frac{T-T_0}{v_z}$, при чему је T_0 температура почетка реакције). Као почетна вредност η_1 узета је реципрочна вредност времена за које се маса узорка смањи око 2,5 пута, умањена за 20%, а као почетна вредност η_2 вредност која је увећана за 20%. Као почетне вредности параметра β_1 , β_2 , w_1 и w_2 узете су вредности 2, 3, 0,5 и 0,5 редом, сходно непостојању бољег начина да се ова вредност процени. Као и код линеарне комбинације двеју логистичких функција, проверено је да ли је нађен глобални минимум тако што су почетне вредности (овог пута за најнижу v_z) насумично мењане у широком интервалу вредности. Свако фитовање конверзионих криве је и овде додатно проверено у програмском пакету *Mathematica* уз коришћење истих метода.

4.3.3.3. Описивање процеса и реакција у чврстом стању моделом термодинамички инхибиране кинетике

Бурхам и сарадници [19] су модификовали израз 48 уводећи термодинамичку инхибицију:

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n(1-x)^m(1-1/K) \quad (90)$$

при чему се K може се изразити као $K = K_0 e^{\frac{-\Delta H}{RT}}$ (где је ΔH енталпија процеса), а k као $k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$. Овај модел се, са становишта добре процене енергије активације и описивања тока процеса, показао као поуздан у описивању кинетике фазне трансформације поменутог експлозива НМХ.

Овде је овај модел примењен на брзину неизотермне дехидратације PAG хидрогела при чему је коришћен *Origin C* програмски језици унутар *OriginPro* пакета. За првобитне почетне вредности параметара су узете: $n=1$, $m=1$, $A = 10^{10} \text{ (min}^{-1}\text{)}$, $E_a = 20 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$, $K = 0,001$ и $\Delta H = 5 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$. Након проналажења оптимизованих вредности програм је поново покретан (за сваки брзину загревања) више пута са драстичним променама свих почетних параметара осим A и E_a како би се са сигурношћу нашао локални минимум.

4.3.4. Описивање криви Скрдлиним моделом дисперзне кинетике

Скрдлин модел дисперзне кинетике (једначине 56 и 57) је примењен за испитивање кинетике изотермне дехидратације PAG хидрогела. Како је испитивањем овог процеса постало јасно да се привидна енергија активације током њега не мења “значајно” за почетну вредност параметра b је, код обе моделне једначине, узета вредност од $0,01 \text{ (min}^{-1}\text{)}$, док је за параметар a узета вредност времена за које са маса хидрогела смањи за око 2,5 пута (у случају једначине 56), тј. реципрочна вредност овог времена (у случају једначине 57). Фитовање је урађено помоћу програмског пакета *OriginPro* уз коришћење Левенберг–Маркуардовога метода најмањих квадрата и проверено у програмском

пакету *Mathematica*. Процедура провере је била иста као и код логистичке и Вејбулове функције.

4.3.5. Цртање компензационе релације

Компензациона или изокинетичка релација представља линеарну зависност логаритма Аренијусовог фактора и енергије активације. Ова релација се често може успоставити у системима са дисперзном кинетиком услед повезаност кинетичких параметара, а последица је везе између ентропије (тј. енталпије) активације и E_a (тј. $\ln A$):

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (91)$$

$$\Delta S^* = R \ln \frac{h A}{k_B T} \quad (92)$$

где су k_B и h Болцманова и Планкова константа, редом. Компензациона релација је пронађена код различитих реакција и процеса, као што су: процеси термалне деградације, реверзибилне топохемијске реакције, процеси дехидратације кристалохидрата,...[171–177].

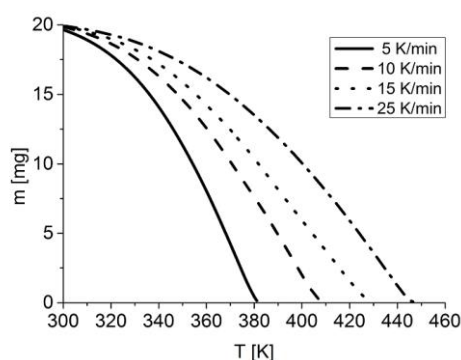
За све процесе који су овде и испитивани, као и за реакцију дехидроксилације фулерола, након одређивања вредности $E_{a,\alpha}$ и вредности величина у којима је укључен предекспоненцијални фактор тражена је компензациона релације. У ову сврху је коришћена стандардна процедура *Linear Fit* програмског пакета *OriginPro*.

5. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

5.1. Анализа кинетике неизотермне дехидратације PAg хидрогела при конвенционалном загревању

5.1.1. Испитивање кинетичке комплексности неизотермне дехидратације PAg хидрогела

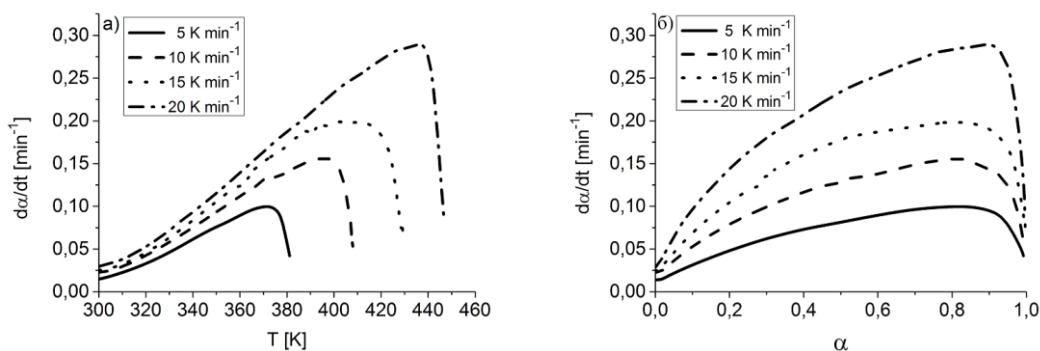
Термогравиметријске криве неизотермне дехидратације равнотежно набубрелог PAg хидрогела на различитим брзинама загревања су приказане на слици 5. Све ТГ криве су некарактеристичног конкавног облика. При повећању брзине загревања ТГ криве се померају ка већим температурама и постају конкавније.



Слика 5. ТГ криве неизотермне дехидратације PAg хидрогела на различитим брзинама загревања.

У сврху прелиминарног испитивања кинетичког модела, експериментални подаци су прво, коришћењем једначине 71, трансформисане у конверзионе криве. Зависности брзине дехидратације (da/dt) од T и α приказане су на слици 6. Обе зависности су у облику широког лево асиметричног пика са високим степеном асиметрије. Утврђени облик зависности брзине процеса од температуре (степен конверзије) значајно одступа од облика зависности за најчешће коришћене моделе којима се описује кинетика процеса у чврстом стању [178]. Вредности T и α на којима брзина дехидратације достиже максимум (T_{max} и α_{max})

су приказане у табели 3 за различите брзине загревања. Са повећањем v_z са 5 K min^{-1} на 20 K min^{-1} вредности T_{max} и α_{max} расту са 371 K на 436 K, тј. са 0,81 на 0,89, што указује на кинетички комплексан механизам дехидратације, као и на проширење области одвијања процеса ка вишим температурама. Први Пирсонов коефицијент (разлика средње и вредности на којој се јавља максимум расподеле подељена са ширином на полувисини расподеле) зависности da/dt од T и da/dt од α се не мења значајно са повећањем v_z и износи -1,45 и -1,02, редом. Другим речима са променом v_z криве не мењају степен симетрије.



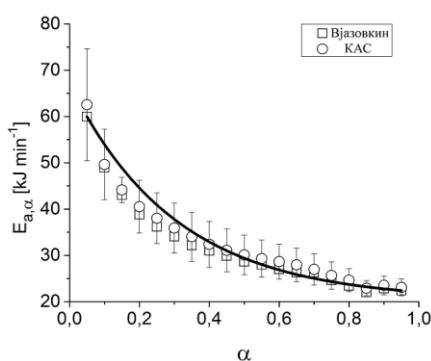
Слика 6. Зависност da/dt од T (а) и α (б) за процес неизотермне дехидратације PAG хидрогела.

Табела 3. Вредности T_{max} и α_{max} неизотермне дехидратације PAG хидрогела на различитим v_z .

v_z (K min^{-1})	5	10	15	20
T (K)	371	395	412	436
A	0,81	0,82	0,84	0,89

У циљу утврђивања степена кинетичке комплексности испитиваног процеса и дефинисања кинетичке схеме процеса, коришћењем KAS и Вјазовкиновог изоконверзионог метода, израчунате су зависности привидне енергије активације од α (слика 7). Одавде се може видети да се применом ових двеју метода добијају зависности E_a од α које су готово истог облика, као и да је за свако α разлика између две вредности $E_{a,\alpha}$ мања него грешка одређивања KAS методом. Из свега овога можемо закључити да се изоконверзиони метод (највероватније) може

применити у случају неизотермне дехидратације РАГ хидрогела. Обе криве приказане на слици 7 имају комплексан конвексан облик, са благим одступањем у интервалу α од 0,6 до 0,8. На кривама се могу јасно уочити три карактеристична интервала у којима вредности $E_{a,\alpha}$ опадају са повећањем α . Тако се за $\alpha \leq 0,2$, вредности $E_{a,\alpha}$ мењају скоро линеарно од 62.5 kJ mol^{-1} до 40.5 kJ mol^{-1} , након тога промена вредности $E_{a,\alpha}$ има знатно конвекснији облик, да би се на крају достигао плато при вредности од $23,2 \text{ kJ mol}^{-1}$. Сходно начину промене привидне енергије активације код неизотермне дехидратације овог хидрогела покушано је са описивањем зависности енергије активације од α функцијом облика $E_a(\alpha) = E_{a,min} + A \exp(-\alpha/B)$. Као што се може видети са слике 7 оваква функција релативно добро описује начин промене привидне енергије активације.

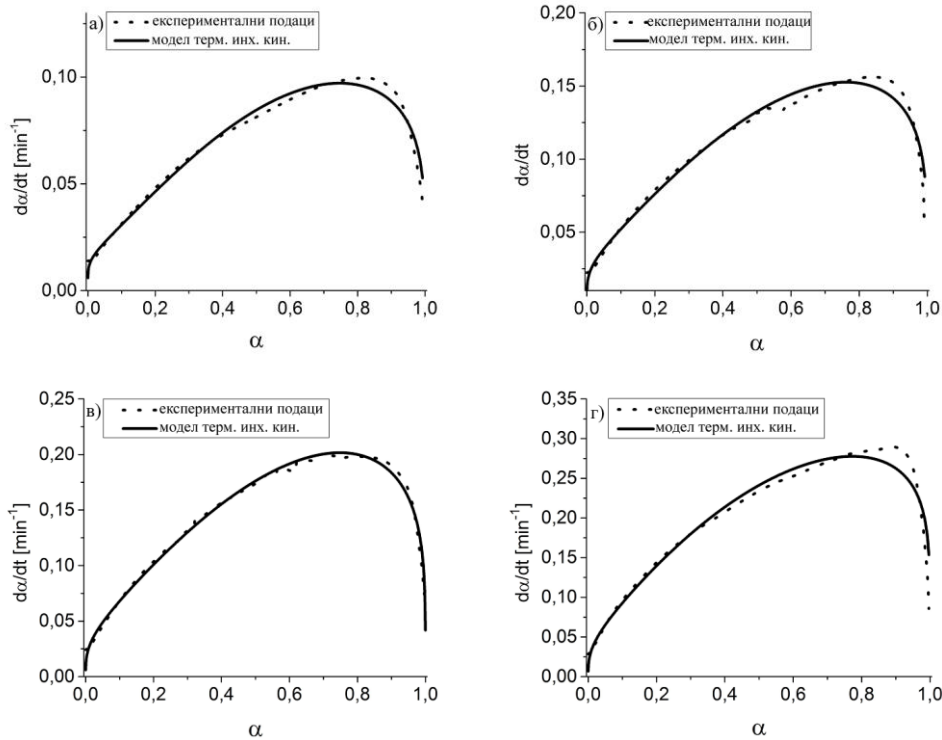


Слика 7. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене Вјазовкиновим и КАС изоконверзионим методом за процес неизотермне дехидратације РАГ хидрогела.

5.1.2. Примена модела термодинамички инхибиране кинетике на испитивање неизотермне дехидратације РАГ хидрогела

Са циљем да се провери да ли је смањење $E_{a,\alpha}$ током процеса дехидратације изазвано постојањем термодинамичке инхибиције, покушано је са описивањем неизотермне кинетике дехидратације РАГ хидрогела моделом који су увели Бурхам и сарадници [19]. У ту сврху, експериментално добијене зависности $d\alpha/dt$ од α су фитоване коришћењем једначине 90 (слика 8):

$$-\frac{dx}{dt} = kx^n(1-x)^m(1-1/K) \quad (90)$$



Слика 8. Резултати описивања неизотермене дехидратације PAG хидрогела моделом термодинамички инхибиране кинетике за различите v_z : а) 5 K min^{-1} , б) 10 K min^{-1} , в) 15 K min^{-1} и г) 20 K min^{-1}

Добијене вредности параметара модела су приказане у табели 4, одакле се може видети да како се v_z повећава са 5 K min^{-1} на 20 K min^{-1} , вредност параметра n , повезаног са редом реакције, расте од 0,18 до 0,34. С друге стране, вредност E_a опада са $19,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ на 5 kJ mol^{-1} , док параметри m и K_0 имају максимум, а параметар A минимум на $v_z = 15 \text{ K min}^{-1}$. Већ одавде се види да, пошто се параметри n , m , E_a и K_0 мењају са брзином загревања, овај модел није применљив на дехидратацију хидрогела. Ово додатно потврђује и чињеница да енталпија дехидратације, ΔH , има веома ниске (физички нереалне) вредности за све брзине загревања (тј. $\Delta H = 10^{-7} - 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1}$). Имајући ово у виду може се закључити да се неизотермна кинетика дехидратације PAG хидрогела може описати

реакционим моделом $f(\alpha) = k\alpha^n(1 - q\alpha)^m$, тј. да разматрани процес није термодинамички инхибиран. Ипак чињеница да се параметри овог модела мењају са брзином загревања указује да, иако модел добро описује криву зависности da/dt од α , он нема физичког смисла. Другим речима, јасно је да се разматрани процес мора описати неким од модела дисперзне кинетике.

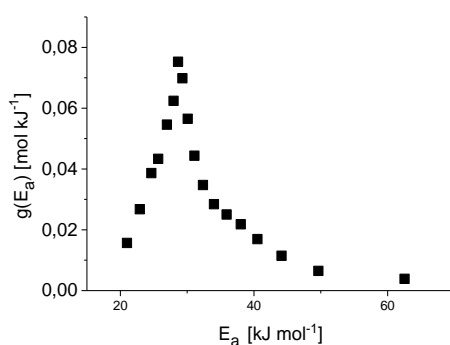
Табела 4. Параметри модела термодинамички инхибиране кинетике који најтачније описује неизотермну дехидратацију PAG хидрогела на различитим v_z .

v_z (K min ⁻¹)	5	10	15	20
n	0,177±0,002	0,231±0,001	0,303±0,002	0,338±0,001
m	0,222±0,003	0,206±0,002	0,237±0,001	0,175±0,002
A (min ⁻¹)	82±2	55±1	132±2	59±2
E_a (kJ mol ⁻¹)	19,6±0,7	13,5±0,5	13,5±0,4	8,5±0,1
K	0±0,01	0,74±0,03	0,99±0,05	0,92±0,07
ΔH (kJ mol ⁻¹)	0±1	-0,003±0,001	-0,5±0,3	-0,003±0,001
R	0,92	0,91	0,95	0,91

5.1.3. Примена модела расподеле активационе енергије на процес неизотермне дехидратације PAG хидрогела

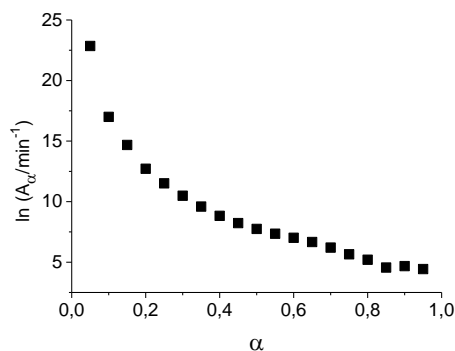
До сада је показано да се неизотермна дехидратација PAG хидрогела се не може описати механизмом по коме се у систему дешава само један реверзибилан процес. Ипак, према Вјазовкину и Вигту [136], опадајући и конвексан облик зависности E_a од α је карактеристичан за механизам процеса који поседује реверзибилан и иреверзибилан ступањ. Овде су вредности $E_{a,\alpha}$ на ниским вредностима α одређене сумом вредности енталпије реверзибилне реакције и енергије активације иреверзибилног процеса ($E_{a,2}$). С друге стране, на високим вредностима α , вредности $E_{a,\alpha}$ су детерминисане само вредношћу $E_{a,2}$. Међу системима које показују овакву кинетику издваја се дехидратација калцијум оксалата монохидрата [136] и декомпозиција тетразола [179].

У случају да се на неизотермну дехидратацију PAG хидрогела може применити модел Вјазовкина и Вигта, функција расподеле енергија активације би имала два добро дефинисана максимума (а компензациона релација би постојала унутар два одвојена интервала α). Имајући ово у виду, а са циљем да се потврди да се процес одвија по механизму који се не састоји од две реакције, функција $g(E_a)$ је израчуната на бази модела Миуре и Макија (слика 9). Као што се може видети ова функција има само један десно асиметричан пик на $E_a = 29 \text{ kJ mol}^{-1}$ са ширином на полувисини максимума, $\text{HWHM} \sim 4 \text{ kJ mol}^{-1}$.



Слика 9. Функција расподеле енергија активације за процес изотермне дехидратације PAG хидрогела

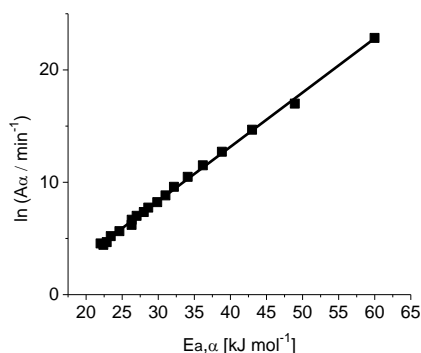
Узевши у обзир изглед функције $g(E_a)$ намеће се претпоставка да се, пошто HWHM има релативно малу вредност, DEAM (као модел дисперзне кинетике) може повезати са неким од модела класичне кинетике. Како би се ово проверило неопходно је прво израчунати вредности A_α .



Слика 10. Вредности $\ln(A_\alpha / \text{min}^{-1})$ добијеног Миура-Макијевом методом за процес неизотермне дехидратације PAG хидрогела.

За разлику од изоконверзионих метода, код којих се вредност предекспоненцијалног фактора не може засебно израчунати, метод Миуре и Макија то дозвољава. Зависност $\ln(A_\alpha/\text{min}^{-1})$ од α је приказана на слици 10, одакле се може уочити да, када је $\alpha \leq 0,2$, $\ln(A_\alpha/\text{min}^{-1})$ нагло опада са 22,8 на 11,5, док када је $\alpha \geq 0,2$, $\ln(A_\alpha/\text{min}^{-1})$ опада спорије и достиже вредност 4,4 при крају процеса. Другим речима, зависности приказане на сликама 7 и 10 имају сличан облик, те се E_a и $\ln A$ могу повезати преко компензационе релације (једначина 93, слика 11) дуж целог интервала α , при чему корелациони коефицијент износи 0,999.

$$\ln A_\alpha = -6,43 + 0,468E_a \quad (93)$$



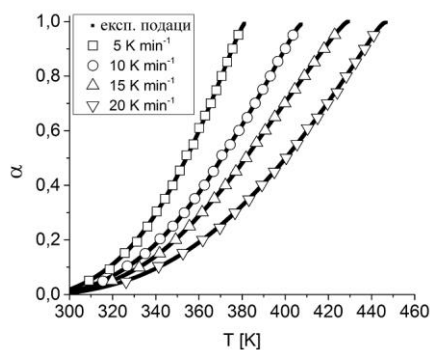
Слика 11. Компензациона релација између привидних кинетичких параметара изотермне дехидратације PAG хидрогела добијених Миура-Макијевом методом.

Постојање компензационог ефекта при свим вредностима α указује на то да процес тече по јединственом реакционом механизму [180], и потврђује да се реакционом систему може придружити једна високовероватна вредност E_a (и њој одговарајућа вредност $\ln A$). С друге стране, познавање $g(E_a)$ и A_α као функције α омогућава да се, у складу са основном једначином DEAM, теоријски израчунају конверзионе криве неизотермне дехидратације PAG хидрогела:

$$\alpha_{v_z} = 1 - \int_0^\infty - \exp \left[- \frac{\exp(-6,43+0,469E_a)}{v_z} * \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_a}{RT} \right) dT \right] g(E_a) dE_a \quad (94)$$

где је α_{v_z} степен дехидратације при одређеној v_z . Упоредни приказ експерименталних и теоријских кривих добијених помоћу једначине 94 је дат на слици 12. Из доброг поклапања криви (на свим v_z) произилази да се на кинетичку

комплексност овог процеса може гледати из угла енергијске хетерогености десорпционих центара хидрогела, при чему саме разлике у енергијама активација проистичу из различите реактивности ових центара, која је опет последица различитих времена у којима се дешава процес на њима.



Слика 12. Упоредни приказ експерименталних и података добијених применом једначине 77.

Константа брзине процеса и функција $f(\alpha)$ се могу израчунати при различитим вредностима v_z и α по формулама:

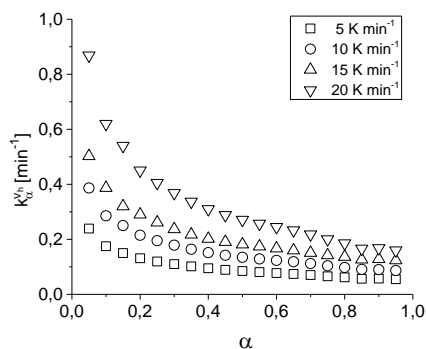
$$k_{\alpha}^{v_z} = A_{\alpha} * e^{-\frac{E_{\alpha, \alpha}}{RT_{\alpha}^{v_z}}} \quad (95)$$

$$f^{v_z}(\alpha) = \frac{v_z \frac{d\alpha}{dT}}{k_{\alpha}^{v_z}} \quad (96)$$

где је $k_{\alpha}^{v_z}$ вредност константе брзине при одређеним вредностима v_z и α , а $f^{v_z}(\alpha)$ функција реакционог модела при некој вредности v_z .

На слици 13 приказана је зависност константе брзине дехидратације PAg хидрогела од α на различитим v_z . На свим разматраним v_z , вредности $k_{\alpha}^{v_z}$ конвексно опадају са порастом α . Ово је у сагласношћу са претпоставком да се константа брзине, сходно променама у E_a и $\ln A$, мења током процеса [5], одакле још једном произилази да кинетичка комплексност испитиваног процеса није нужно повезана са постојањем реверзибилног и иреверзибилног ступња у свеобухватном процесу, већ да може потицати од промене k са α (тј. T). Смањење k се може објаснити променом броја активних центара на којим долази до дехидратације (n_{ac}). У овом случају, при ниским вредностима α (тј. T) вредност n_{ac}

је велика, док је вредност унутрашње енергије активних центара (ε_{ac}) ниска, што би на основу енергетског дијаграма процеса значило да су вредности E_a и A високе. Са повећањем T вредност n_{ac} опада, а вредност ε_{ac} расте. Као последица овога вредности E_a и A опадају. Треба нагласити да је овакав модел у сагласности са компензационом релацијом, што га и делимично потврђује.

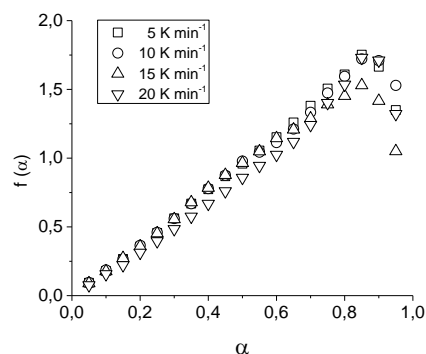


Слика 13. Вредности k_{α}^{vz} за процес неизотермне дехидратације РАГ хидрогела.

Функција $f(\alpha)$ је приказана на слици 14 за све испитиване v_z . Облик ове функције се разликује од оних које имају учестало коришћени кинетички модели за описивање процеса у чврстом стању [178]. Када је $\alpha \leq 0,85$, $f(\alpha)$ расте са повећањем α и по својој форми је најсличнија функцији степеног модела, тј. у овом интервалу α , функција $f(\alpha)$ се може описати једначином:

$$f(\alpha) = m * \alpha^n \quad (97)$$

при чему су m и n параметри модела. С друге стране, након што α достигне вредност $\alpha = 0,85$, $f(\alpha)$ опада до завршетка процеса.



Слика 14. Функција $f(\alpha)$ на различитим брзинама загревања.

Утицај брзине загревања на вредности m и n је приказан у табели 5. Као што се може видети, промене вредности m и n су у граници грешке одређивања, одакле произилази да се дехидратациони процес одвија по јединственом механизму на свим испитиваним v_z . Установљени облик $f(\alpha)$ указује да је, за $\alpha \leq 0,85$, нуклеација одлучујући ступањ у кинетици неизотермне дехидратације РАГ хидрогела.

Табела 5. Зависност параметара n и m функције $f(\alpha)$ од v_z .

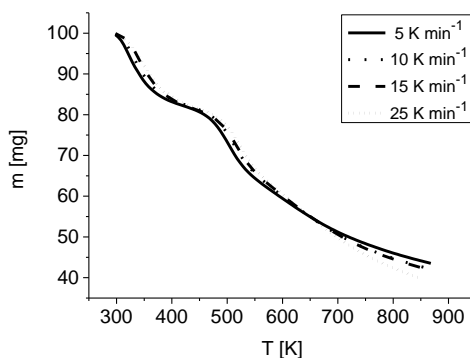
v_z (K min ⁻¹)	5	10	15	20
n	1,97±0,02	1,93±0,02	1,94±0,02	1,84±0,02
m	1,04±0,02	1,02±0,02	1,02±0,02	1,09±0,02

Како се $f(\alpha)$ незнатно мења са v_z , повећање брзине дехидратације са повећањем α се може објаснити чак и у случају када константа брзине опада са повећањем α . Тако када је релативно повећање $f(\alpha)$ веће (по апсолутној вредности) од релативног смањења константе брзине, брзина дехидратације расте. Када је релативно повећање $f(\alpha)$ мање (по апсолутној вредности) од релативног смањења константе брзине или када и $f(\alpha)$ и константа брзине опадају, брзина дехидратације опада. Међутим, као много битнији резултат проучавања неизотермне дехидратације РАГ хидрогела истиче се тај да, иако постоје значајне разлике између концепта DAEM и уобичајено коришћених модела за описивање кинетике процеса у чврстом стању, постојање функције расподеле у форми уског пика, тј. постојање једне (највероватније) вредности E_a , омогућава да се успостави веза између њих.

5.2. Анализа кинетике неизотермне дехидроксилације фулерола

5.2.1. Испитивање кинетичке комплексности неизотермне дехидроксилације фулерола

На слици 15 приказане су неизотермне ТГ криве узорка фулерола на четири различите брзине загревања. Може се видети да разматране ТГ криве имају комплексан облик и да се на свакој од њих јасно могу раздвојити три интервала губитка масе са температуром. Унутар температурског интервала $300 \text{ K} \leq T \leq 400 \text{ K}$, ТГ криве имају сигмоидалан облик са малим степеном асиметрије, док се са повећањем температуре, тј. када је $423 \text{ K} \leq T \leq 670 \text{ K}$, степен асиметрије повећава. С друге стране, при $T \geq 700 \text{ K}$ губитак масе је скоро линеаран са температуром. Са повећањем брзине загревања, температуре почетака и завршетка реакција се благо померају ка вишим температурама за све карактеристичне форме промене масе.



Слика 15. ТГ криве фулерола при различитим брзинама загревања.

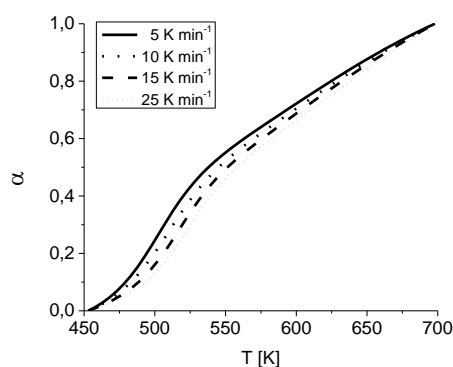
Чианг је са сарадницима [116] показао да се на температурама: 1) $293 \text{ K} \leq T \leq 473 \text{ K}$ десорбује вода која је физисорбована на молекулима фулерола; 2) $473 \text{ K} \leq T \leq 703 \text{ K}$ дешава дехидроксилација $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$; 3) $T \geq 700 \text{ K}$ издваја CO и CO_2 који настају оксидовањем угљеника фулерена. У табели 6 приказан је утицај брзине загревања на губитак масе у температурском интервалу

од 453 К до 703 К, што, као што је већ речено, представља масу ОН група које напуштају систем ($\Delta m_{\text{ОН}}$). Из резултата приказаних у табели 6 се може видети да повећање брзине загревања не утиче на $\Delta m_{\text{ОН}}$, што потврђује да се у овом интервалу заиста одвија јединствена реакција. Коришћењем једначине 72 израчунато је да је, при свим брзинама загревања, $N_{\text{ОН}} = 27$.

Табела 6. Утицај брзине загревања на $\Delta m_{\text{ОН}}$ и $N_{\text{ОН}}$.

v_z (K min ⁻¹)	5	10	15	25
$\Delta m_{\text{ОН}}$ (%)	28,49±0,01	28,48±0,01	28,49±0,01	28,51±0,01
$N_{\text{ОН}}$	27	27	27	27

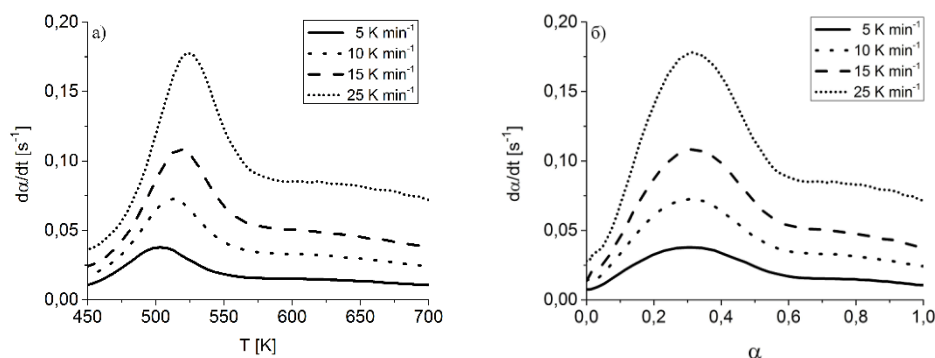
На слици 16 су приказане конверзионе криве дехидроксилације фулерола при различитим брзинама загревања. Све конверзионе криве имају комплексан асиметричан сигмоидалан облик и на њима се могу јасно издвојити три карактеристична интервала унутар којих се степен дехидроксилације мења са температуром. На почетку реакције α конвексно расте, затим након превојне тачке функција има конкаван облик, да би ка крају реакције са повишењем температуре раст био линеаран.



Слика 16. Зависност α од T за реакцију дехидроксилације фулерола на различитим v_z .

Зависности da/dt од T и da/dt од α су приказане на слици 17. Обе криве имају максимум при ниским вредностима T (тј. α) и симетричне су у његовој околини. Такође, код обе криве брзина реакције је знатно већа при крају него на почетку

реакције. Из облика ових зависности може се претпоставити да се реакција састоји од (барем) две независне реакције дехидроксилације. Једна од њих је доминантна на нижим T (тј. α) и тада има драстично већу брзину, док друга има значајнијег утицаја при вишим температурама (тј. при $\alpha > 0,6$). Вредности T и α на којима брзина дехидратације достиже максимум (T_{max} и α_{max}) су приказане у табели 7 за различите брзине загревања. Са повећањем v_z са 5 K min^{-1} на 25 K min^{-1} вредност T_{max} расте са 503 K на 523 K , док се вредности α_{max} практично не мења. Ово потврђује да се ради о комплексном кинетичком механизму. Са слике 17 се може видети да се са повећањем v_z повећава област температура у којем се одвија реакција која има доминантан утицај на почетку реакције. С друге стране, како област α у којој је ова реакција доминантна остаје иста, може се закључити да се током ње из система удаљава тачно одређен број ОН група.



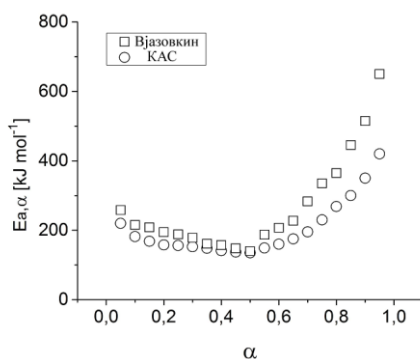
Слика 17. Зависност da/dt од T (а) и α (б) за реакцију неізотермне дехидроксилације фулерола.

Табела 7. Вредности T_{max} и α_{max} неізотермне дехидроксилације фулерола на различитим v_z .

v_z (K min^{-1})	5	10	15	20
T (К)	503	513	518	523
A	0,31	0,31	0,32	0,32

У циљу утврђивања степена кинетичке комплексности испитиване реакције и дефинисања њене кинетичке схеме, коришћењем КАС и Вјазовкиновог изоконверзионог метода, израчунате су зависности привидне енергије активације од α (слика 18). Као што се може очекивати, зависност E_a од α знатно одступа од

константне вредности. Стога се, и на основу Вјазовкиновог критеријума [136], може рећи да је дехидроксилација фулерола комплексна реакција, тј. да реакциони механизам садржи неколико реакционих ступњева. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене Вјазовкиновим и КАС методом се знатно разликују, што је и очекивано јер, с обзиром да се механизам састоји од одвојених реакције, изоконверзиони принцип представља превише грубу апроксимацију. Ипак, независно од методе, два карактеристична облика промене вредности $E_{a,\alpha}$ са α се јасно уочавају на криви која показује ову зависност. Тако, када је $0,05 \leq \alpha \leq 0,5$, вредности привидне енергије активације опадају од вредности од 220 kJ mol^{-1} до вредности од 135 kJ mol^{-1} код КАС методе тј. од 258 kJ mol^{-1} до 140 kJ mol^{-1} код Вјазовкинове методе. С друге стране, након достизања степена дехидратације $\alpha=0,5$, вредност $E_{a,\alpha}$ нагло расте до вредности 420 kJ mol^{-1} , тј. 650 kJ mol^{-1} колико износи при крају реакције дехидратације. И поред знатних апроксимација које узимају у обзир и великих разлика у вредностима $E_{a,\alpha}$ које дају, обе методе су у сагласности са теоријским резултатима Гаоа и сарадника који указују да су фулерени са 12 хидроксилих група најмање стабилни [123]. Тачније, обе методе указују да се минимум јавља при 13 ОН група. Међутим, како што је речено, у поменутом раду нису разматрани фулерени са непарним бројем ОН група, док је с друге стране познато да су ови фулерени мање стабилни од фулерена који имају једну групу мање или више.



Слика 18. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене Вјазовкиновим и КАС изоконверзионим методом за реакцију дехидроксилације фулерола.

Кешри и Тембе [181] су на бази прорачуна заснованих на молекулској динамици (GROMOS53а6 поље сила, NPT ансамбл са Паринело-Рамановим баростатом и условима од $T=298\text{ K}$ и $p=1\text{ atm}$) анализирали број водоничних веза који граде фулероли са “n” ОН група, при чему је n паран број. Они су показали да, када је број ОН група већи од 20, са смањењем две ОН групе број Н-веза по молекулу фулерола се смањи у просеку за 3. Са даљим смањењем ОН група број Н-веза се смањује три пута спорије (тј. са дехидратацијом 2 ОН групе број Н-веза се у просеку смањи за 1). Стога се може претпоставити да је смањење стабилизације система услед мањег броја Н-веза у извесној мери повезано са смањењем (привидне) енергије активације на почетку процеса. С друге стране, како је молекул фулерена електрофилан, као један од фактора за повећање вредност енергије активације у другом делу процеса, намеће се чињеница да се током процеса дехидроксилације електронска густина прерасподељује тако да преостале ОН групе буду јаче везане.

5.2.2. Примена Вејбулове функције на испитивање неизотермне дехидроксилације фулерола

Како не постоје било какве информација о томе који ступањ у механизму дехидроксилације фулерола би могао да буде одлучујући, описивање Вејбуловом функцијом се намеће сходно њеној високој флексибилности. С друге стране, на основу до сада приказаних резултата, јасно је да се реакција дехидроксилације састоји од две или више независних реакција. Стога је разумно покушати за почетак са линеарном комбинацијом две Вејбулове функције. Имајући све ово у виду, кинетички модел дехидроксилације фулерола се базира на следећим претпоставкама: 1) ОН групе су међусобно повезане водоничним везама и чине кластер; 2) свакој компоненти у линеарној комбинацији одговара један кластер. Имајући ово у виду, константа брзине (тј. специфична брзина) дехидратације i -те компоненте, k_i , је временски променљива и може се изразити као:

$$k_i = \frac{\beta_i}{\eta_i} \left(\frac{t}{\eta_i} \right)^{\beta_i - 1} \quad (98)$$

при чему су β_i и η_i параметри Вејбулове функције. Даље, уколико се са $N_{0,i}$ обележи број ОН група у i -том кластеру на почетку дехидроксилационог процеса, а са N_i број ОН група у тренутку t и уколико се претпостави да је брзина дехидроксилације (dN_i/dt) директно пропорционална k_i и броју преосталих ОН група, онда се може написати:

$$\frac{dN_i}{dt} = -\frac{\beta_i}{\eta_i} \left(\frac{t}{\eta_i}\right)^{\beta_i-1} (N_{0,i} - N_i) \quad (99)$$

Раздвајањем променљивих и интеграцијом се добија:

$$N_{0,i} - N_i = e^{-\left(\frac{t}{\eta_i}\right)^{\beta_i-1}} \quad (100)$$

Како се степен дехидроксилације i -те компоненте дефинише као $\alpha_i = N_i/N_{0,i}$, једначина 100 се може трансформисати у облик:

$$\alpha_i = 1 - e^{-\left(\frac{t}{\eta_i}\right)^{\beta_i-1}} \quad (101)$$

тј. за неизотермне услове као:

$$\alpha_i = 1 - e^{-\left(\frac{T-T_0}{v_z \eta_i}\right)^{\beta_i}} \quad (102)$$

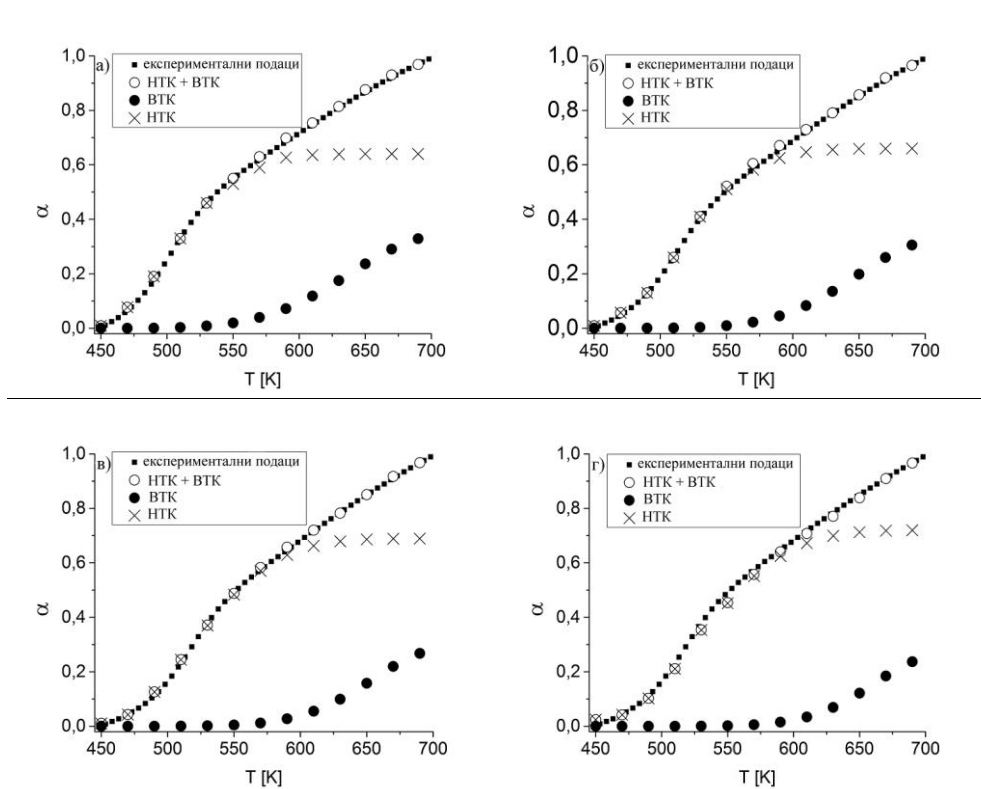
На крају како се реакција састоји од две компоненте, зависност укупног степена дехидроксилације од температуре се може написати у облику:

$$\alpha = \sum_{i=1}^2 w_i \alpha_i = 1 - \sum_{i=1}^2 w_i e^{-\left(\frac{T-T_0}{v_z \eta_i}\right)^{\beta_i}} \quad (103)$$

где је са w_i означен удео i -те компоненте (тј. удео ОН група који садржи).

Резултати фитовања експерименталних кривих коришћењем једначине 103 су приказани на слици 19. Одавде се може видети да линеарна комбинација двеју Вејбулових функција може, на свим брзинама загревања, описати кинетику дехидроксилације фулерола у комплетном интервалу α (тј. T). Стога је јасно да се механизам реакције састоји од две реакције

дехидроксилације чије се константе брзина разликују (и мењају у времену). Као што се може видети, на свим v_z , при температурама нижим од 550 К дешава се само једна реакција. Сходно томе ова компонента је названа нискотемпературском компонентом (НТК). С друге стране, на температурама вишим од 550 К се јавља и друга, високотемпературска, компонента (ВТК). Са слике 19 се може видети и да је интервал температура у којима се одвијају обе реакције веома узак и износи око 50 К.



Слика 19. Резултати описивања неизотермене дехидроксилације фулерола линеарном комбинацијом двеју Вејбулових функција и компоненте линеарне комбинације за различите v_z : а) 5 K min^{-1} , б) 10 K min^{-1} , в) 15 K min^{-1} и г) 25 K min^{-1} . (НТК-нискотемпературска компонента, ВТК-високотемпературска компонента)

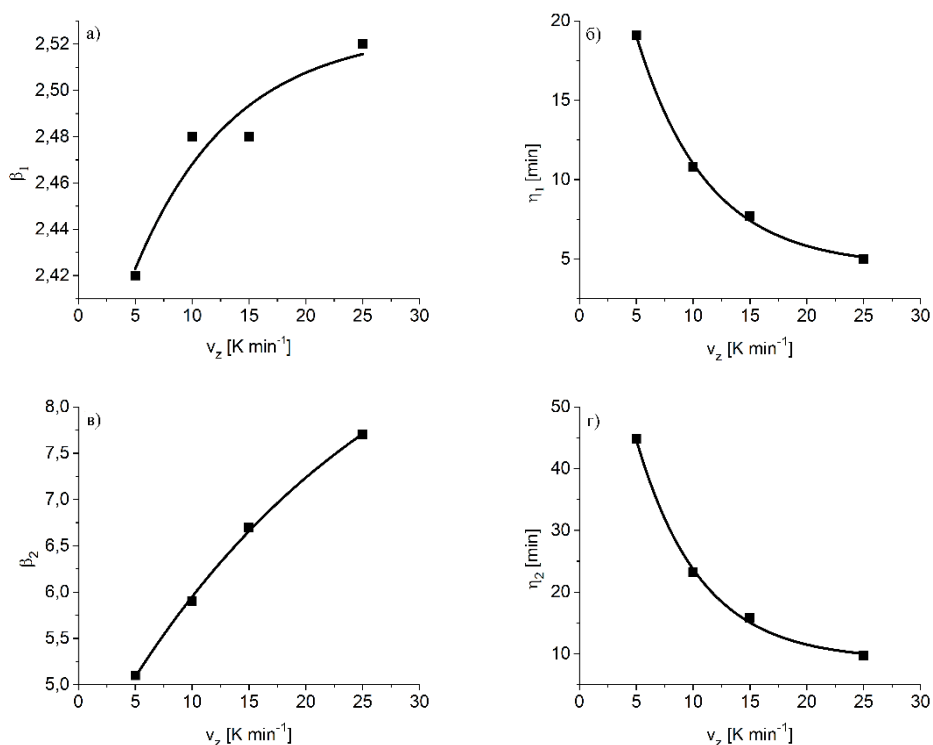
Табела 8. Утицај брзине загревања на вредности параметара w_i , β_i и η_i .

$v_z, (\text{K min}^{-1})$	w_1	w_2	β_1	β_2	$\eta_1 (\text{min})$	$\eta_2 (\text{min})$	R
5	$0,65 \pm 0,04$	$0,35 \pm 0,02$	$2,42 \pm 0,06$	$5,1 \pm 0,4$	$19,1 \pm 0,4$	$44,8 \pm 0,6$	0,9995
10	$0,66 \pm 0,04$	$0,34 \pm 0,03$	$2,48 \pm 0,07$	$5,9 \pm 0,6$	$10,8 \pm 0,3$	$23,2 \pm 0,4$	0,9993
15	$0,70 \pm 0,05$	$0,30 \pm 0,03$	$2,48 \pm 0,03$	$6,7 \pm 0,8$	$7,7 \pm 0,2$	$15,8 \pm 0,3$	0,9991
25	$0,72 \pm 0,05$	$0,28 \pm 0,03$	$2,52 \pm 0,08$	$7,7 \pm 0,9$	$5,0 \pm 0,2$	$9,7 \pm 0,1$	0,9983

Утицај повећања брзине загревања на вредности параметара w_i , β_i и η_i је приказан у табели 8, при чему НТК-и одговарају вредности за $i=1$, а ВТК-и за $i=2$. Може се видети да се са повећањем v_z вредности параметара w_1 , β_1 и β_2 повећавају, док се вредности параметара w_2 , η_1 и η_2 смањују. Такође, на свим v_z вредности w_1 , β_2 и η_2 су више од вредности параметара w_2 , β_1 и η_1 , редом. Промена параметара w_i није толико драстична, колико можда на први поглед изгледа. Гледано са становишта броја ОН група које кластери садрже, према овим резултатима, кластер који одговара НТК-и чини 18-19 од 27 хидроксилних група. До неслагања свакако долази пре свега због чињенице да се температурски интервал реакције дехидроксилације благо мења са променом брзине загревања, али и због експерименталног шума који се не може избећи. С друге стране, смањење параметара η_i указује на то да брзина реакције (како укупна, тако и њених компоненти) расте са v_z , док повећање параметара β_i указује на то да са повећањем v_z долази до већих одступања од класичне кинетике. Такође, пошто је $\beta_2 > \beta_1$ може се рећи да се код ВТК-е дешавају веће промене у енергији активације, а пошто је $\eta_2 > \eta_1$ да НТК има већу брзину (што се и може видети са слике 18). Промена параметара w_i , β_i и η_i се повећањем брзине загревања се може описати следећим релацијама $\beta_i(T) = \beta_{i,0} - \beta_{i,1} \exp(-\beta_{i,2} * v_z)$ и $\eta_i(T) = \eta_{i,0} + \eta_{i,1} \exp(-\eta_{i,2} * v_z)$. Ове зависности се могу видети на слици 20, док су вредности параметара, као и вредности коефицијената корелација дати у табели 9.

Табела 9. Параметри експоненцијалних зависности параметара Вејбулових функција од брзине загревања.

$\beta_1(T) = \beta_{1,0} - \beta_{1,1} \exp(-\beta_{1,2} * v_z)$				$\eta_1(T) = \eta_{1,0} + \eta_{1,1} \exp(-\eta_{1,2} * v_z)$			
$\beta_{1,0}$	$\beta_{1,1}$	$\beta_{1,2} (\text{min K}^{-1})$	R	$\eta_{1,0} (\text{min})$	$\eta_{1,1} (\text{min})$	$\eta_{1,2} (\text{min K}^{-1})$	R
2,52±0,01	0,18±0,01	0,12±0,01	0,796	4,54±0,01	32,58±0,01	0,16±0,01	0,996
$\beta_2(T) = \beta_{2,0} - \beta_{2,1} \exp(-\beta_{2,2} * v_z)$				$\eta_2(T) = \eta_{2,0} + \eta_{2,1} \exp(-\eta_{2,2} * v_z)$			
$\beta_{2,0}$	$\beta_{2,1}$	$\beta_{2,2} (\text{min K}^{-1})$	R	$\eta_{2,0} (\text{min})$	$\eta_{2,1} (\text{min})$	$\eta_{2,2} (\text{min K}^{-1})$	R
9,82±0,01	6,80±0,01	0,04±0,01	0,996	8,98±0,01	86,57±0,01	0,18±0,01	0,996



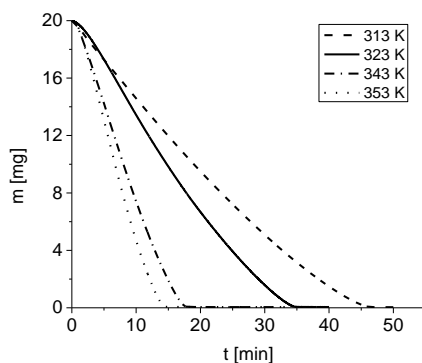
Слика 20. Зависност параметара линеарне комбинације Вејбулових функција (β_1 (а), η_1 (б), β_2 (в) и η_2 (г)) од v_z .

5.3. Анализа изотермне дехидратације PAG хидрогела конвенционалним загревањем

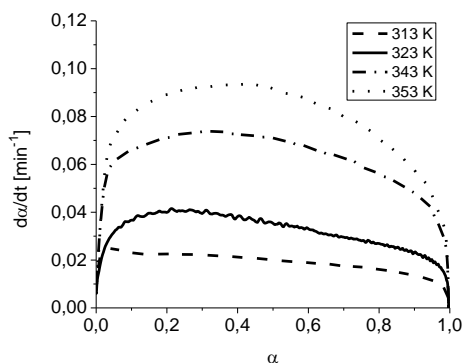
5.3.1. Испитивање кинетичке комплексности изотермне дехидратације PAG хидрогела

Термогравиметријске криве изотермне дехидратације равнотежно набубрелог PAG хидрогела су снимљене на четири различите температуре (слика 21). Као што се може видети, ТГ криве испитиваног процеса су асиметричног сигмоидалног облика, при чему се са повећањем температуре асиметричност смањује. У сврху прелиминарног испитивања кинетичког модела, брзине дехидратације (da/dt) су затим изражене у функцији α (слика 22). Криве зависности da/dt од α су у облику широког десно асиметричног пика. Са повећањем температуре максимум криве се помера ка већим вредностима α ,

а први Пирсонов коефицијент асиметричности опада са 0,97 на 0,22 (тј. криве постају симетричније). Приказане зависности da/dt од α се разликују од оних које су карактеристичне за уобичајено коришћене моделе процеса у чврстом стању [178].



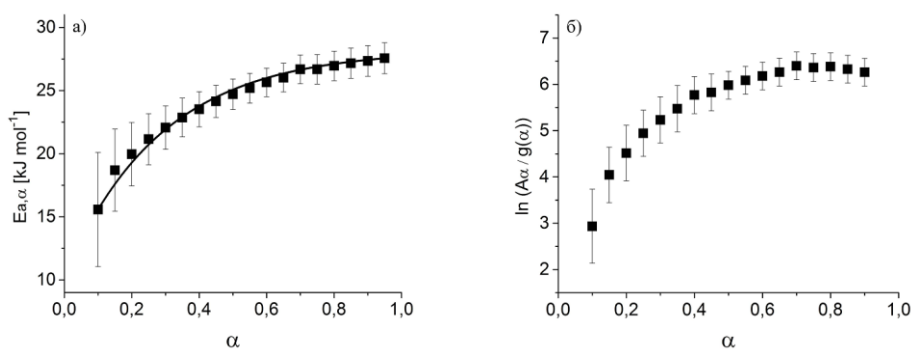
Слика 21. Изотермне ТГ криве дехидратације PAG хидрогела на различитим температурама.



Слика 22. Зависност da/dt од α за процес изотермне дехидратације PAG хидрогела.

Узимајући у обзир изгледе ТГ кривих и кривих зависности da/dt од α може се наслутити да је испитивани процес кинетички комплексан. Како би се ово потврдило, диференцијалним Фридмановом изоконверзионим методом је нађена зависност привине енергије активације од α (слика 23а). Одавде се може видети да на почетку процеса вредност E_a скоро линеарно расте у интервалу од $25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ до $29,0 \text{ kJ mol}^{-1}$. Након $\alpha=0,4$ раст E_a постаје знатно конкавнији, да би се на крају био достигнут плато при вредности енергије активације од $E_a = 30,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Као

што је претходно утврђено, применом изоконверзионих метода на кинетику неизотермне дехидратације PAG хидрогела, добијено је: 1) да се E_a смањује током реакције; 2) да постоје три карактеристична интервала промене E_a : линеаран, конвексан и интервал где се $E_{a,\alpha}$ скоро не мења; 3) да се промена E_a са α може релативно добро описати функцијом $E_a(\alpha) = E_{a,min} + A \exp(\alpha/B)$. Имајући ово у виду, покушано са фитовањем криве зависности $E_{a,\alpha}$ изотермне дехидратације PAG хидрогела од α функцијом облика $E_a(\alpha) = E_{a,max} - A \exp(-\alpha/B)$. Добијене су вредности параметара $E_{a,max} = 31,1$ $A = 9,3$ и $B = 0,26$. Са слике 23а се може видети да поменута функција добро описује експериментално добијену криву. Знајући да се E_a мења током процеса дехидратације, на основу Вјазовкиновог критеријума [136], се коначно може рећи да је кинетика изотермне дехидратације PAG хидрогела комплексна. Такође, на основу разлика у изгледу зависности $E_{a,\alpha}$ од α за изотермну и неизотермну дехидратацију PAG хидрогела, може се закључити да као и у случају хидрогела полиактилне киселине [90,91,182], услови под којим се систем активира (изотермни или неизотермни) утичу на кинетику процеса.

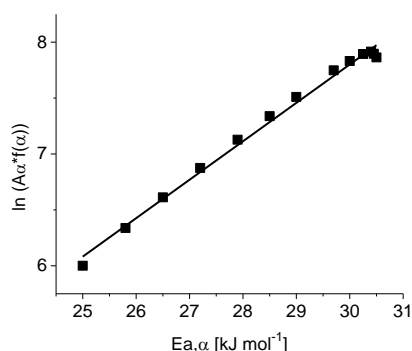


Слика 23. Вредности $E_{a,\alpha}$ (а) и $\ln(A_{\alpha}f(\alpha))$ (б) добијене применом диференцијалног Фридмановог изоконверзионог метода на процес изотермне дехидратације PAG хидрогела.

Зависност $\ln(A_{\alpha}f(\alpha))$ од α је приказана на слици 23б. Може се видети да се ова сложена функција има максимум при $\alpha=0,5$. Пре ове вредности, функција показује готово линеарну зависност од α , док је након ове вредности њено смањење благо конвексно. Између вредности предекспоненцијалног фактора и енергије активације, ван области платоа, постоји компензациони ефекат (слика 24):

$$\ln(A_{\alpha} * f(\alpha)) = -2,89 + 0,356E_{a,\alpha} \quad (104)$$

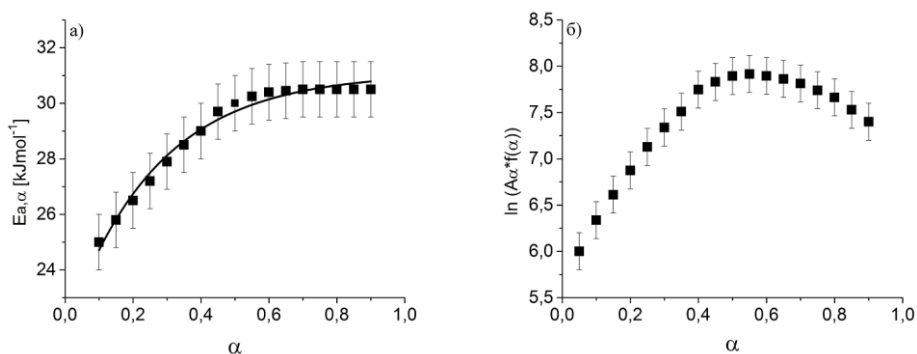
што потврђује да се ради о кинетички сложену процесу. Корелациони коефицијент између парова вредности $E_{a,\alpha}$ и $\ln(A_{\alpha} * f(\alpha))$ добијених помоћу Фридмановог изоконверзионог метода и оних добијених употребом једначине 104 је $R=0,992$.



Слика 24. Компензациона релација између привидних кинетичких параметара изотермне дехидратације PAg хидрогела добијених диференцијалним Фридмановим изоконверзионим методом.

Сходно релативно високим грешкама одређивања вредности $E_{a,\alpha}$ Фридмановим изоконверзионим методом (што се донекле може оправдати тиме што је коришћен диференцијални, а не интегрални метод), зависности E_a од α је одређена и КАС методом (слика 25а). Може се видети да на почетку процеса вредност привидне енергије активације нагло расте са α . Како се процес наставља, повећање E_a постаје све спорије, да би се на крају процеса скоро достигао плато. Другим речима, облик ове криве се може посматрати као конвексан током целог интервала α , а зависност $E_{a,\alpha}$ од a се може фитовати као и код Фридмановог изоконверзионог метода функцијом облика $E_a(\alpha) = E_{a,max} - A \exp(-\alpha/B)$, при чему је: $E_{a,max} = 28,6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $A = 15,5$ и $B = 0,36$. Промена привидне енергије активације током процеса дехидратације још једном потврђује да је кинетика дехидратације комплексна. Ипак, иако је облик добијених зависности донекле сличан, КАС метод не даје ништа бољу тачност одређивања вредности $E_{a,\alpha}$. Такође, како се код КАС метода енергија активације мења у интервалу од $15,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ до

27,6 kJ mol⁻¹, јасно је да су разлике у вредностима $E_{a,\alpha}$ у просеку око 6 kJ mol⁻¹, што је тек релативно добро слагање.

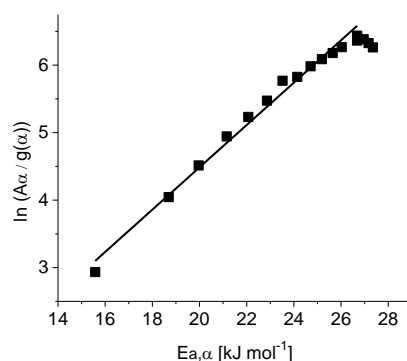


Слика 25. Вредности $E_{a,\alpha}$ (а) и $\ln(A_{\alpha}/f(\alpha))$ (б) добијене применом КАС изоконверзионог метода на процес изотермне дехидратације РАГ хидрогела.

Употребом КАС метода, поред вредности $E_{a,\alpha}$, добијене су и вредности $\ln(A_{\alpha}/f(\alpha))$ (слика 25б). Може се видети да вредности ових двеју функција током процеса расту на сличан начин. Стога не чуди што је још једном може успоставити компензациона релација:

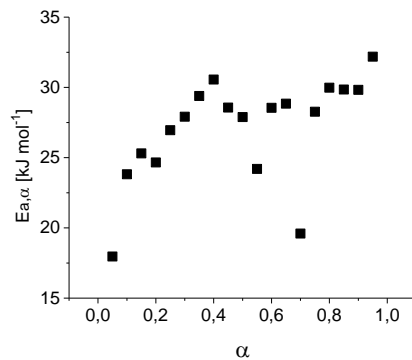
$$\ln(A_{\alpha}/g(\alpha)) = -1,23 + 0,287E_{a,\alpha} \quad (105)$$

Корелациони коефицијент између парова вредности $E_{a,\alpha}$ и $\ln(A_{\alpha}/f(\alpha))$ добијених КАС изоконверзионим методом и оних добијених употребом једначине 105 је 0,994 (слика 26). Вредности привидних кинетичких параметара за $\alpha > 0,75$ одступају од једначине праве и нису узете у разматрање. Ово би се најлакше могло објаснити тиме да процес након неког степена дехидратације губи дисперзност привидне енергије активације или тиме да у систему теку два потпроцеса и да за сваки постоји компензациона релација. У другом случају би један од та два процеса био доминантан до $\alpha=0,75$, а други након тога. Ипак, постојање компензационе релације је емпиријски феномен и мада се често јавља у сложеним системима, дубљи разлози за његово постојање су у мањој мери дискутабилни. Разлози одступања су стога феноменолошки далеко мање познати, те је тиме и дискусија овде приказаног примера додатно отежана.



Слика 26. Компензациона релација између привидних кинетичких параметара изотермне дехидратације ПАГ хидрогела добијених КАС изоконверзионим методом.

Сходно великим разликама у вредностима $E_{a,\alpha}$ које се добијају Фридмановим и КАС изоконверзионим методом, ове вредности су одређене и Вјазовкиновим методом (слика 27), као најпоузданијим изоконверзионим методом. Може се видети да су добијене вредности сличније онима које се добијају КАС методом. Ипак, такође је уочљиво и да се код Вјазовкиновог метода добијене вредности привидне енергије активације не мењају континуално као код других двеју метода. Разлог овоме може лежати у томе што Вјазовкинов метод врши најмање усредњавање вредности $E_{a,\alpha}$, јер се односи на интервал $[\alpha-\Delta\alpha, \alpha]$, а не на $[0, \alpha]$. Како је процес изотермне дехидратације ПАГ хидрогела испитиван на четири температуре вредности интеграла у једначини 79 треба да буде што ближа 12, а одступање од ове вредности је једини параметар који нам може нешто рећи о поузданости одређивања $E_{a,\alpha}$ овом методом. Вредност поменутог интеграла је најмања (најмање одступа) за $\alpha=0,20$ и износи 12,0063. Мада у литератури нема радова који дају јасну границу до које мере релативно одступање сме да буде велико, ова вредност делује прихватљиво. Ипак у великом броју тачака вредност интеграла је већа од 12,1, а за $\alpha=0,55$ износи чак 12,9867, што доводи у питање употребу изоконверзионог метода (барем у извесним интервалима α). Другим речима, као закључак резултата добијених из примене сва три типа изоконверзионих метода на процес дехидратације ПАГ хидрогела се може закључити да изоконверзиони метод (као апроксимација) није применљив за поуздану процену вредности $E_{a,\alpha}$ овог процеса.



Слика 27. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене применом Вјазовкиновог изоконверзионог метода на процес изотермне дехидратације PAG хидрогела.

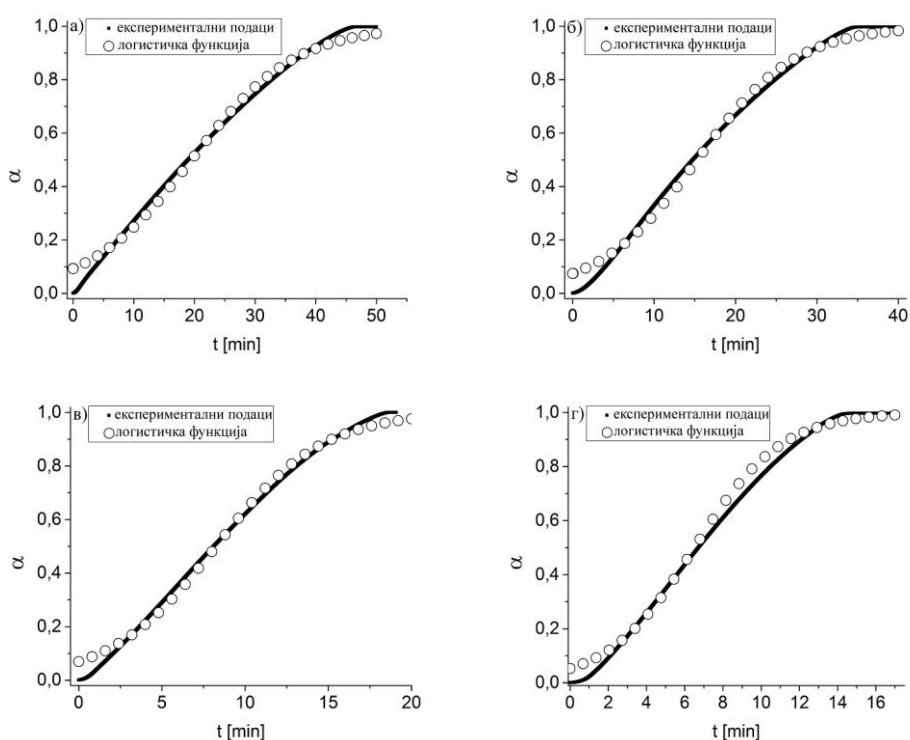
5.3.2. Примена логистичке функције на процес изотермне дехидратације PAG хидрогела

Сходно сигмоидалном облику ТГ кривих изотермне дехидратације равнотежно набубрелог PAG хидрогела, покушано је се описивањем кинетике овог процеса логистичком функцијом (слика 28, табела 10). Са слике 28 се може видети да слагање између експерименталних и теоријских криви није задовољавајуће ни на једној од температура на којима је процес испитиван. Другим речима, логистичка функција не може добро да опише кинетику дехидратације PAG хидрогела на почетку тог процеса (тј. када је $\alpha < 0,2$), као ни на његовом крају (тј. када је $\alpha > 0,9$). Стога је, као први следећи корак, покушано описивање збиром двеју логистичких функција:

$$\alpha = 1 - \frac{w_1}{1 + e^{a_1 + k_{p1}t}} - \frac{w_2}{1 + e^{a_2 + k_{p2}t}} \quad (106)$$

Табела 10. Параметри логистичке функције која најтачније описује изотермну дехидратацију PAg хидрогела на различитим температурама и коефицијенти корелације (R) са експерименталним подацима.

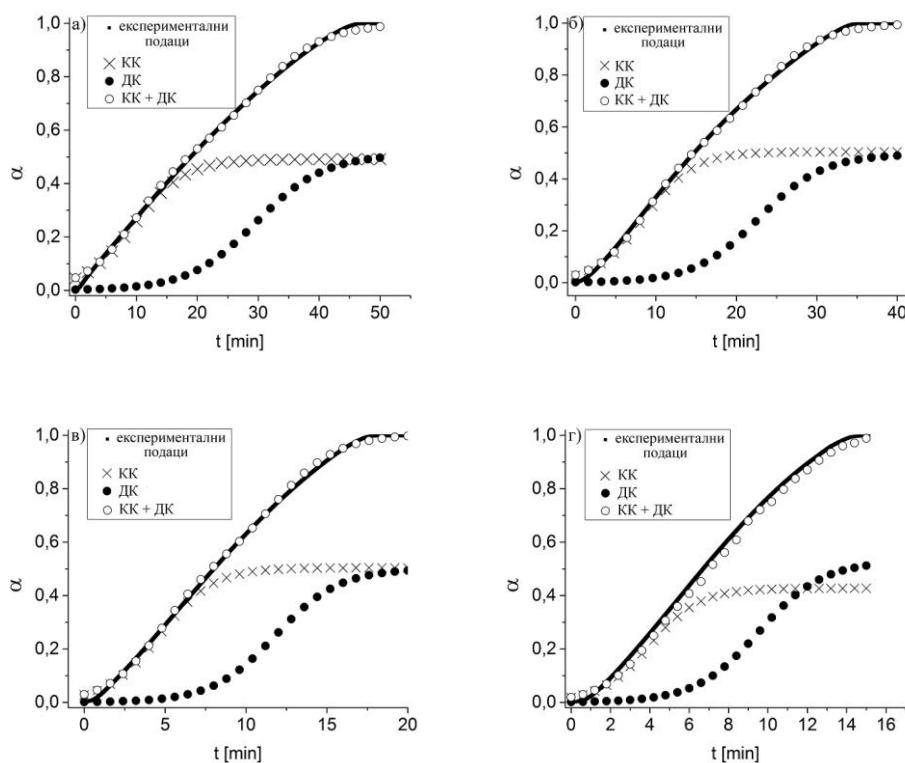
T (K)	313	323	343	353
a	$-2,28 \pm 0,01$	$-2,53 \pm 0,01$	$-2,60 \pm 0,01$	$-2,88 \pm 0,01$
k_p (min^{-1})	$0,11 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,32 \pm 0,01$	$0,43 \pm 0,01$
R	0,997	0,997	0,997	0,997



Слика 28. Резултати описивања изотермне дехидратације PAg хидрогела логистичком функцијом на различитим температурама: а) 313К, б) 323К, в) 343К и г) 353К.

На слици 29 приказане су експерименталне криве које описују дехидратацију PAg хидрогела на испитиваним температурама, линеарне комбинације двеју логистичких функција које их најбоље фитују и компоненте ових линеарних комбинација (тј. засебне логистичке функције). Добијени коефицијенти корелација између експерименталних и теоријских крива су, за све температуре на којима је процес испитиван, већи од 0,999. Две компоненте назване су дугом

компонентом (ДК) и кратком компонентом (КК) дехидратационог процеса. На почетку дехидратационог процеса, тј. у првих 5 до 15 минута (зависно од температуре), КК има знатно већи удео у процесу. С друге стране удео ДК-е се повећава како процес тече, а након 8 до 25 минута она представља једини процес који се реално одвија.



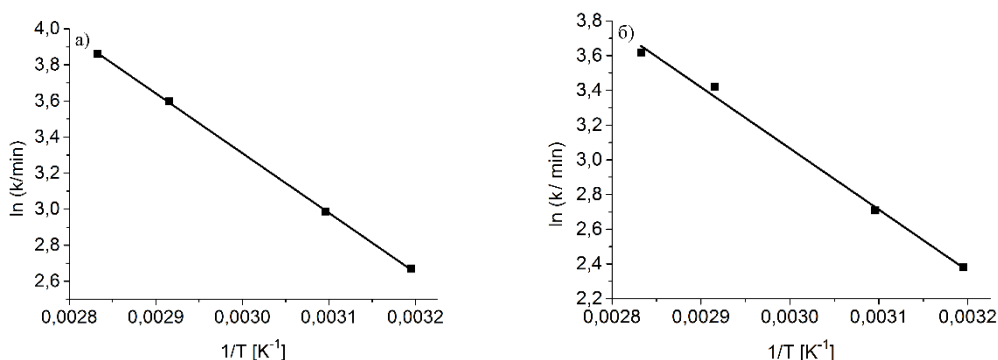
Слика 29. Резултати описивања изотермне дехидратације PAA хидрогела линеарном комбинацијом двеју логистичких функција и компоненте линеарне комбинације на различитим температурама: а) 313К, б) 323К, в) 343К и г) 353К.

Параметри двеју логистичких функција су, за све испитиване температуре, приказани у табели 11, при чему КК-и одговарају параметри a_1 , k_{p1} и w_1 , а ДК-и параметри a_2 , k_{p2} и w_2 . Може се видети да са повећањем температуре расте вредност параметра k_p обеју компоненти. С друге стране, вредност a_1 се смањује са температуром, док вредности a_2 , w_1 и w_2 поседују доста сложенију зависност, тј. a_2 има минималну вредност на 343 К, док w_1 показује максимум, а w_2 минимум на 323 К. Такође, на свим температурама важи: $a_1 > a_2$, $k_{p1} > k_{p2}$ и $w_1 \approx w_2$.

Табела 11. Параметри линеарне комбинације двеју логистичких функција која најтачније описује изотермну дехидратацију РАГ хидрогела на различитим температурама и коефицијенти корелације (R) са експерименталним подацима.

T (K)	313	323	343	353
w_1 (%)	49,1±0,1	50,4±0,1	49,9±0,1	47,4±0,1
a_1	-2,30±0,01	-2,83±0,01	-2,85±0,01	-3,15±0,01
k_{p1} (min ⁻¹)	0,24±0,01	0,33±0,01	0,61±0,01	0,79±0,01
w_2 (%)	50,9±0,1	49,6±0,1	50,1±0,1	52,6±0,1
a_2	-5,34±0,01	-5,70±0,01	-6,03±0,01	-5,92±0,01
k_{p2} (min ⁻¹)	0,18±0,01	0,25±0,01	0,51±0,01	0,62±0,01
R	0,9995	0,9995	0,9995	0,9995

Како параметри k_p представљају константе брзина компонената процеса дехидратације, њихово повећање с температуром се може приказати у складу са Аренијусовом једначином. Вредности привидних кинетичких параметара израчунати за обе компоненте (слика 30, табела 12). Може се видети да се енергија активације КК-е релативно добро слаже са енергијама активације добијеним изоконверзионим методима за мале вредности α , а енергија активације ДК-е са вредностима добијеним за велике α .

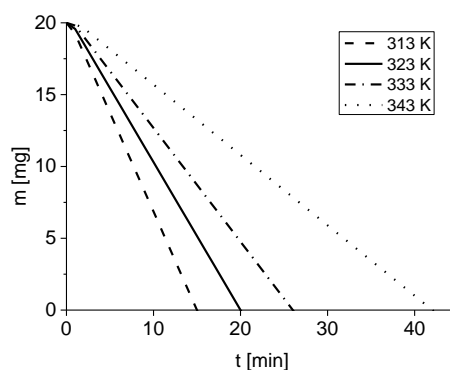


Слика 30. График зависности $\ln(k_p / \text{min}^{-1})$ од $1/T$ за: КК-у (а) и ДК-у (б) дехидратационог процеса.

Табела 12. Вредности E_a и $\ln[A/\text{min}]$ за КК-у и ДК-у дехидратационог процеса.

Компонента	E_a (kJ mol ⁻¹)	$\ln(A / \text{min}^{-1})$
КК	22±2	7±1
ДК	35±2	12.0±1

С обзиром да хидрогел у равнотежном набубрелом стању садржи велику количину воде, кинетика дехидратације је упоређена са кинетиком испаравања воде. Термогравиметријске криве изотермног испаравања воде на различитим температурама су приказане на слици 31. Одавде се може видети да маса воде скоро линеарно опада са временом, као и да се време које је потребно да сва вода испари скраћује са повећањем температуре.



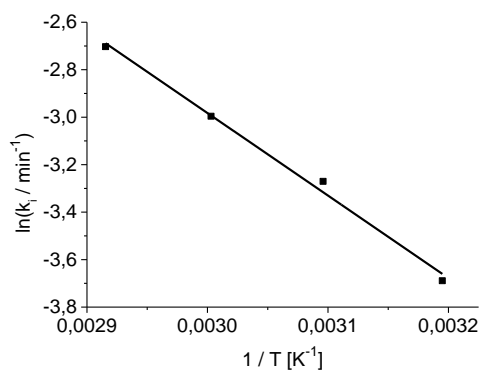
Слика 31. Изотермне ТГ криве испаравања воде на различитим температурама.

Како се α линеарно мења са t , може се закључити да се кинетика испаравање воде покорава Полани-Вингеровој једначини, $\alpha=k_i t$ [183], одакле се за сваку температуру може проценити константа брзине испаравања, k_i (табела 13). Другим речима, кинетика процеса испаравања се може описати кинетиком нултог реда, што је у складу са досадашњим резултатима који се могу наћи у литератури [57-60]. Вредности привидних кинетичких параметара испаравања воде су израчунати из Аренијусове једначине (слика 32, табела 13). Добијене вредности привидне енергија активације знатно одступају од енталпије

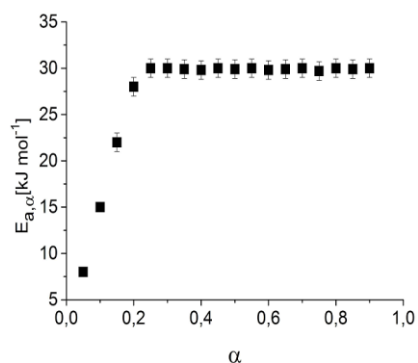
испаравања ($41,8 \text{ kJ mol}^{-1}$), што сугерише да молекули воде напуштају окружење градећи активациони комплекс.

Табела 13. Зависност k_i од T , привидни кинетички параметри добијени из ове зависности и одговарајући коефицијент корелације (R).

T (К)	313	323	333	343
$k_i \cdot 10^2$ (min^{-1})	$2,5 \pm 0,1$	$3,8 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$	$6,7 \pm 0,1$
E_a (kJ mol^{-1})	12 ± 1		R	
	29 ± 1		0.999	



Слика 32. График зависности $\ln(k_i / \text{min}^{-1})$ од $1/T$ за процес изотермног испаравања воде.



Слика 33. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене применом диференцијалног Фридмановог изоконверзионог метода на процес изотермног испаравања воде.

Применом Фридмановог диференцијалног изоконверзиони метода одређена је зависност E_a од a (слика 33). Може се видети да се привидна енергија активације мења да степеном испарења, као и да се ова зависности састоји од два карактеристична интервала. У првом, када је $\alpha \leq 0,25$, расте скоро линеарно од вредности 8 kJ mol^{-1} до вредности од 30 kJ mol^{-1} , након чега се (у другом интервалу α) готово не мења. Одавде се може закључити да је процес испаравања воде комплексан и да се састоји од више ступњева.

Ако сада упоредимо резултате добијене за процес испаравања воде и дехидратације хидрогела, можемо закључити да, пошто је привидна енергија активације краће компоненте $22,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, то значи да је део воде који се описује овом компонентом слабије везан него у течној води. С друге стране, остатак воде је сходно већој вредности енергије активације, $35,0 \text{ kJ mol}^{-1}$, јаче везан него у течној води. Другим речима, може се закључити да се вода у хидрогелу налази у два стања која се разликују од стања обичне (течне) воде.

У циљу описивања кинетике испаравања воде и дехидратације хидрогела, постављен је нов нуклеациони модел испаравања воде, односно дехидратације хидрогела. Уведемо за почетак следеће ознаке:

N - број центара са којих се врши нуклеација,

N_0 - почетан број центара нуклеације,

k_N - константна брзина нуклеације

k - ефективна брзина којом се врши мултипликација центара нуклеације, при чему важи:

$$k = \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{pr}}\right)k_p \quad (107)$$

где је α_{pr} тачка у којој функција α од t има превојну тачку, а k_p средња брзина нуклеације.

Имајући ове ознаке у виду, промена броја центара на којима се врши нуклеација се може приказати као:

$$\frac{dN}{dt} = k_N N_0 + \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{pr}}\right)k_p N \quad (108)$$

У случају да је први сабирак са десне стране овог израза знатно већи од другог, модел којим се може описати нуклеација се своди на реакцију нултог реда:

$$N = k_N N_0 t \quad (109)$$

С друге стране, уколико је други члан већи од првог и уколико уведемо да је:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' N \quad (110)$$

следи:

$$\frac{dN}{d\alpha} = \frac{dN}{dt} * \frac{dt}{d\alpha} = \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{pr}}\right) k_p N * \frac{1}{k' N} \quad (111)$$

Ако се све константе сведу у једну може се написати:

$$\frac{dN}{d\alpha} = k'' \left(1 - \frac{\alpha}{\alpha_{pr}}\right) \quad (112)$$

Интеграцијом последњег израза добија се:

$$N = k'' \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2\alpha_{pr}}\right) \quad (113)$$

па се брзина процеса може написати као:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k' N = k_p \alpha \left(1 - \frac{\alpha}{2\alpha_{pr}}\right) \quad (114)$$

или у интегралном облику:

$$\ln \left[\frac{\alpha}{\alpha - 2\alpha_{pr}} \right] = k_p t + C \quad (121)$$

Стога, како логистичка функција задовољава једначину 114, јасно је да се њоме могу описивати процеси и реакције код којих је нуклеација одлучујући ступањ.

Гледано са становишта нуклеационог модела јасно је да се и кинетика испаравања воде и кинетика дехидратације PAG хидрогела могу окарактерисати нуклеационим моделом (тј. његовим граничним случајевима). Код испаравања кинетика процеса се своди на кинетику нултог реда, док се код дехидратације, услед постојања две фазе воде које су различито везане за кополимер, кинетика може описати линеарном комбинацијом двеју логистичких функција. Дакле по овом моделу до одлажења воде из неког система долази по релативно сложеном механизму. Тако се прво у систему формирају дехидратациони нуклеуси, затим ови нуклеуси расту, да би на крају вода напустила систем у форми неког критичног нуклеуса (пре него као слободан молекул). Кључна разлика у механизму испаравања воде и дехидратације PAG хидрогела представља процес мултипликације десорпционих центара, јер до њега не долази у првом случају.

С друге стране, логистичка функција у облику:

$$L = \frac{e^{-kt}}{1+e^{-kt}} \quad (122)$$

се директно може повезати са Гопмертцовой функцијом:

$$P = e^{-a} e^{-bt} \quad (83)$$

Како су и праметар k и параметар b заправо константе брзина процеса, може се увести смена $e^{-kt} = s = e^{-bt}$. Логаритмовањем израза 122 и 83 се добија да уколико логистичка и Гомперцова функција описују исту криву мора важити:

$$\ln \frac{s}{1+s} = -a s \quad (123)$$

Одакле следи да је:

$$a = -\frac{1}{s} \ln \frac{s}{1+s} \quad (124)$$

тј. да логистичка функција представља специјалан случај Гомперцове функције (а тиме директно моделне једначине Скрдиног модела).

5.3.3. Примена Скрдлиног модела дисперзне кинетике на процес изотермне дехидратације PAg хидрогела

Као што је до сада показано (на основу тога што се привидна енергија активације мења током процеса и што се он не може описати само једном логистичком функцијом), кинетика изотермне дехидратације равнотежно набубрелог PAg хидрогела је комплексна. Такође, јасно је и да се у хидрогеловима јављају структурне промене током дехидратације. Стога је, у сврху коректног описивања изотермне кинетике дехидратације PAg хидрогела, потребно применити неки од модела дисперзне кинетике. Пошто до сада приказани резултати сугеришу да се дехидратација овог хидрогела дешава нулеационим механизмом, као једна од јасних опција намеће се Скрдлин модел дисперзне кинетике (једначине 56 и 57), сходно широкој примени овог модела у описивању различитих процеса и реакција код којих је нуклеација/денуклеација одлучујући ступањ.

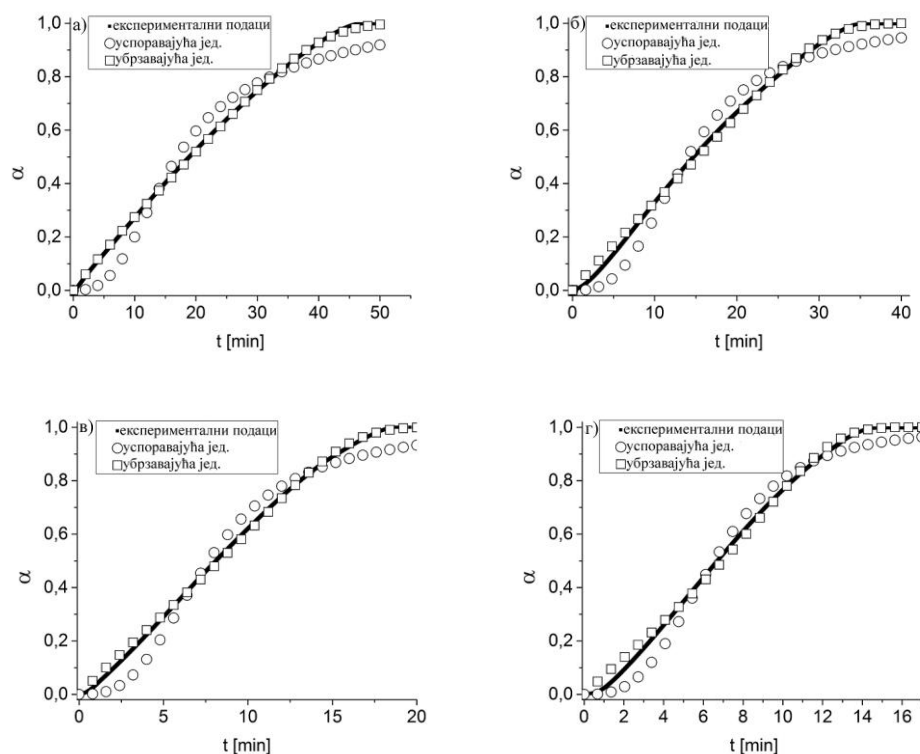
$$x = e^{-\frac{a}{t}(e^{bt^2}-1)} \quad (56)$$

$$x = e^{at(e^{-bt^2}-1)} \quad (57)$$

Како резултати свих приказаних типова изоконверзионих метода показују да се E_a смањује са повећањем α , намеће се да би се моделна једначина успоравајуће кинетике (једначина 57) требало употребити при описивању процеса дехидратације. На слици 34 су упоредно приказане експерименталне криве дехидратације хидрогела PAg и криве обе моделне једначине које их (потенцијално) најбоље описују. Одавде се јасно може видети да једначина 57 није погодна за описивање кинетике изотермне дехидратације PAg хидрогела. Стога је, као логичан наставак потраге за исправним моделом, покушано фитовање експерименталних података једначином 56 (тј. убрзавајућом моделном једначином).

Као што се са слике 34 може видети ова моделна једначина, за све разматране температуре, готово идеално оцртава експерименталне податке дуж целокупног

временског интервала. Вредности параметара ове моделне једначине су приказани у табели 14. На основу високих вредности коефицијента корелације (табела 14), јасно је да теоријски модел може добро описати све експерименталне криве. Имајући све ово у виду, може се закључити да се изотермна дехидратација равнотежно набубрелог PAG хидрогела може описати убрзајућом моделном једначином Скрдлиног модела дисперзне кинетике.

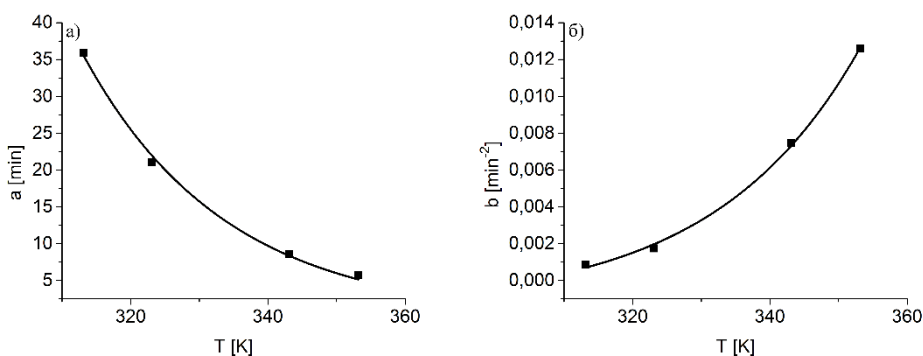


Слика 34. Резултати описивања изотермне дехидратације PAG хидрогела успоравајућом и убрзавајућом моделном једначином Скрдлиног модела дисперзне кинетике на различитим температурама: а) 313К, б) 323К, в) 343К и г) 353К.

Табела 14. Температурска зависност параметара убрзавајуће моделне једначине Скрдлиног модела дисперзне кинетике која најтачније описује изотермну дехидратацију PAG хидрогела на различитим температурама и коефицијенти корелације (R) са експерименталним подацима.

T (К)	313	323	343	353
a (min)	$35,9 \pm 0,2$	$21,1 \pm 0,2$	$8,6 \pm 0,1$	$5,7 \pm 0,1$
b (min^{-2})	$(8,55 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$	$(1,74 \pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	$(7,46 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	$(1,26 \pm 0,01) \cdot 10^{-2}$
R	0,996	0,994	0,994	0,999

Као што је већ речено, Скрдла и Робертсон су дефинисали параметар a као реципрочну вредност константе брзине првог реда, тј. као величину која има највећи утицај на почетку процеса [39]. Другим речима, процес са већим параметром a има већи индукциони период и мању брзину након њега. У истом раду, они су повезали параметар b са константом брзине другог реда, тј. са мером убрзања неке реакције. Сходно томе, овај параметар има већи утицај како реакција (тј. у нашем случају процес дехидратације) одмиче. Са повећањем температуре вредност a опада, док вредност параметара b расте (табела 14), те се може рећи да је на вишим температурама брзина дехидратација већа при свакој вредности α (што је и у складу са експерименталним резултатима приказаним на слици 33). Штавише, пронађено је да се параметри модела мењају експоненцијално са температуром, $a(T) = a_0 \cdot \exp(-a_1 \cdot T)$ и $b(T) = b_0 + b_1 \cdot \exp(b_2 \cdot T)$. Ове зависности се могу видети на слици 35, док су вредности a_0 , a_1 , b_0 , b_1 и b_2 , као и вредности коефицијената корелације за ове две експоненцијалне зависности, дати у табели 15.



Слика 35. Зависност параметара a (а) и b (б) убрзавајуће моделне једначине Скрдлиног модела дисперзне кинетике од температуре.

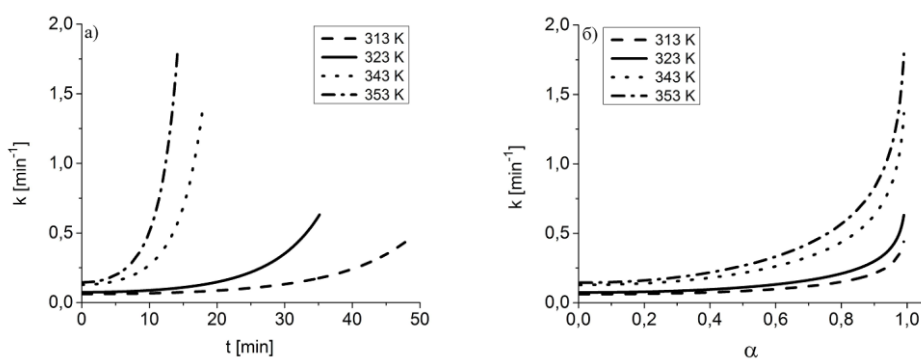
Табела 15. Параметри експоненцијалних зависности параметара убрзавајуће моделне једначине Скрдлиног модела дисперзне кинетике од температуре и коефицијенти корелације (R).

$a(T) = a_0 \cdot \exp(-a_1 \cdot T)$			$b(T) = b_0 + b_1 \cdot \exp(b_2 \cdot T)$			
a_0 (min)	a_1 (K^{-1})	R	b_0 (min^{-2})	b_1 (min^{-2})	b_2 (K^{-1})	R
$(1,3 \pm 0,9) \cdot 10^8$	$(4,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,997	$-(1,4 \pm 0,9) \cdot 10^{-3}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-10}$	$(4,7 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	0,997

Додатне информације о кинетици процеса дехидратације, а пре свега како повећање температуре утиче на процес, се могу добити анализом вредности константи брзина. У сврху израчунавања вредности k у различитим временима и на различитим температурама коришћена је једначина 59:

$$k = 2abe^{bt^2} \quad (59)$$

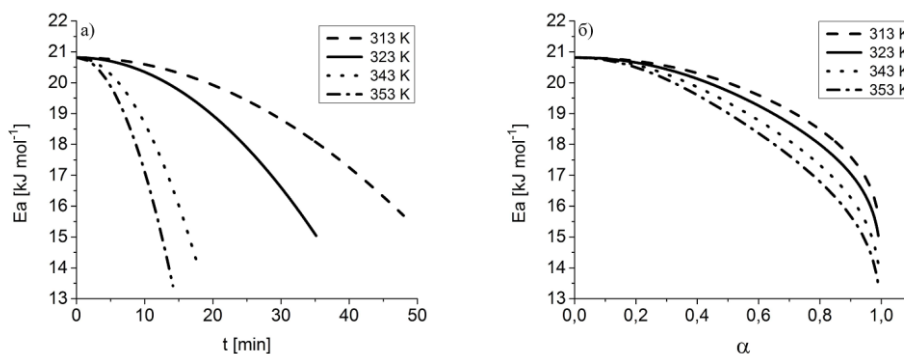
Као што се и може очекивати из експерименталних података, криве које показују зависност константе брзине од времена (слика 36а) одступају од константне вредности. Штавише, како температура расте ово одступање постаје све драстичније. Зависности k од α , на свим температурама које су овде од интереса, су приказане на слици 36б. Одавде се може видети да све криве по облику личе једне на друге и да је њихова промена са температуром континуална (што је у складу са континуалном променом параметара a и b са температуром).



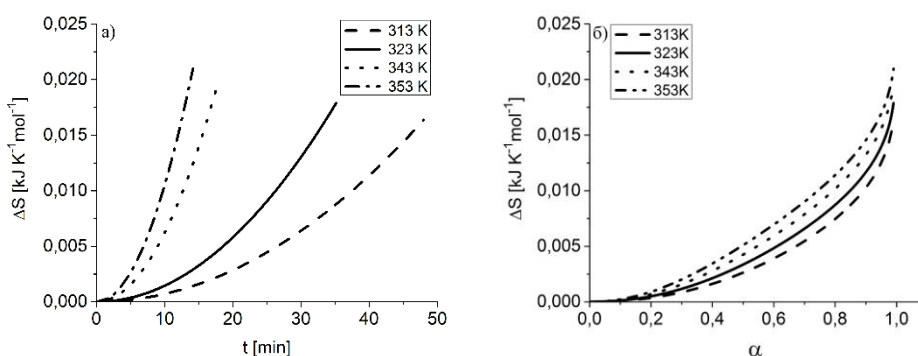
Слика 36. Зависност k изотермне дехидратације PAG хидрогела рачунате по Скрдлином моделу дисперзне кинетике од t (а) и α (б).

Вредност енергије активације коју би процес имао да у њему не постоји дисперзних ефеката, $20,814 \pm 0,004 \text{ kJ mol}^{-1}$, је процењена као производ гасне константе и нагиба линеарне зависности $\ln(a*b)$ у функцији од $1/T$ [40]. Како ово представља енергију активације када у систему не постоје дисперзни ефекти (што је испуњено на почетку процеса), може се видети да је ова вредност у сагласности са вредношћу која је добијена за краћу компоненту логистичке функције (табела 12). Зависност енергије активације добијене из Скрдлиног

модела кинетике од времена је приказана на слици 37а. Смањење енергије активације јасно указује да кинетика процеса одступа од класичне кинетике. Може се приметити да као и у случају k , вредности E_a знатно расту са температуром. Тако на пример, на 313 К и 323 К E_a мења вредност за мање од 1 kJ mol^{-1} у првих 14 min, док су на 343 К и 353 К, у овом временском интервалу, промене активационе енергије знатно веће. Криве које показују зависност E_a од α су дате на слици 37б. Може се видети да су облици ових крива слични и да се за било коју вредност α активациона енергија не разликује за више од 2 kJ mol^{-1} . Ипак ове разлике су довољне да се изоконверзни приступ не може применити.



Слика 37. Зависност E_a изотермне дехидратације PAG хидрогела рачунате по Скрдлином моделу дисперзне кинетике од t (а) и α (б).



Слика 38. Зависност ΔS^* изотермне дехидратације PAG хидрогела рачунате по Скрдлином моделу дисперзне кинетике од t (а) и α (б).

Вредности ΔS^* су израчунате и приказане у функцији времена и степена дехидратације (слика 38). Као што се може очекивати, ове зависности изгледају

као лик у огледалу зависности које су дате на слици 37. Повећање ентропије смањује разлику између основног стања и активног комплекса. Стога, према Скрдлином моделу дисперзне кинетике, ово представља разлог повећања брзине реакције дехидратације.

5.3.4. *Анализа резултата добијених испитивањем процеса изотермне дехидратације PAG хидрогела различитим методама*

На крају, згодно је продискутовати разлике у добијеним резултатима и информацијама које се могу добити из свих приказаних приступа испитивања кинетике дехидратације PAG хидрогела. Све методе јасно показују да се енергија активације мења током процеса, међутим облици ових зависности се веома разликују.

Диференцијалним Фридмановим изоконверзионом методом је добијено да на почетку процеса вредност E_a скоро линеарно расте, након чега има знатно конкавнији део, да би на крају био достигнут плато. Вредност енергије активације расте са $25,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,05$) на $29,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,95$). С друге стране, иако је употребом КАС метода добијена крива зависности E_a од α која је сличног облика као она добијена Фридмановим методом, појединачне вредности $E_{a,\alpha}$ се разликују међу собом у просеку за око 6 kJ mol^{-1} . У прилог томе говори и чињеница да се енергија активације мења у интервалу од $15,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,05$) до $27,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,95$). Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене Вјазовкиновом методом се такође разликују од оних које се добијају Фридмановом и КАС методом, а вредност енергије активације се креће у интервалу од $17,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,05$) до $33,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\alpha=0,95$). Такође, битна разлика је и да се код овог метода не добија глатка крива зависности E_a од α . Разлике у вредностима $E_{a,\alpha}$ које се добијају применом различитих типова изоконверзионог метода потичу од различитих апроксимација које се налазе у основи сваког од приступа.

Применом линеарне комбинације двеју логистичких функција добијено је да енергије активације кратке и дуге компоненте износе 22 kJ mol^{-1} и 35 kJ mol^{-1} , редом. С друге стране, како се удео кратке компоненте у укупном процесу

дехидратације смањује са временом, јасно је да привидна енергија активације дехидратације PAg хидрогела, на основу овог модела, расте током процеса.

На крају применом Скрдлиног модела дисперзне кинетике се добија да енергија активације опада. На почетку процеса вредност енергије активације износи $20,814 \text{ kJ mol}^{-1}$, док на крају процеса ова вредност износи око 13 kJ mol^{-1} (тачну вредности је тешко одредити сходно наглом опадању криве зависности о овом делу процеса).

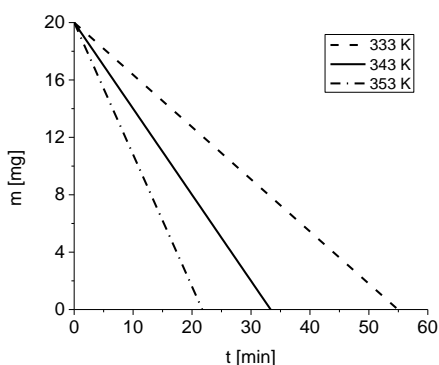
Повећање енергије активације које се добија применом изоконверзионих метода и линеарне комбинације логистичких функција је последица претпоставке да константа брзине зависи од температуре, али не и од времена. Другим речима, у овим приступима, грешке настају усред тежње ка усредњавању енергије активације. Ово је нарочито важно сходно учесталом коришћењу изоконверзионог метода, а да се при томе не води рачуна о заснованости његове употребе. С друге стране, иако је у Скрдлином моделу дисперзне кинетике узето у обзир да константа брзине зависи од оба параметара, овај приступ не даје никакву слику о разликама у типовима везане воде у хидрогелу, што с друге стране даје приступ при коме се врши разлагање ТГ крива помоћу логистичких функција. Стога се може закључити, да је при анализи једног овако сложеног процеса, неопходно приступити проблему са више различитих страна.

5.4. Анализа изотермне дехидратације PAg хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем

Познато је да микроталасно зрачење може променити механизам и кинетику неког процеса у односу на оне које тај процес има у условима конвенционалног загревања. Стога је, како би се добиле додатне информације о дехидратацији PAg хидрогела, овај процес испитан и у условима изотермног микроталасног загревања са константним хлађењем.

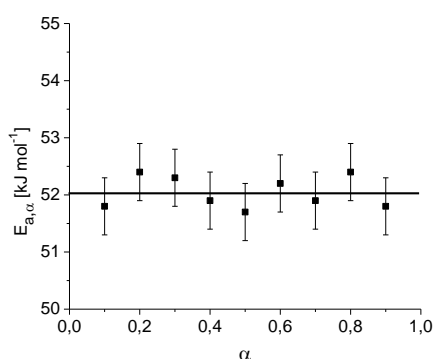
Термогравиметријске криве изотермне дехидратације равнотежно набубрелог PAg хидрогела на три различите температуре су приказане на слици 39. Као што се одавде може видети, ТГ криве дехидратације PAg хидрогела су линеарне, тј. са

повећањем времена маса хидрогела монотono опада. Другим речима, може се закључити да се брзина дехидратације не мења (значајно) са степеном дехидратације. Повећање температуре доводи до смањења времена потребног за потпуну дехидратацију (t_f). Као последица тога, са повећањем температуре нагиби ТГ крива расту, што даље указује на раст брзине дехидратације.



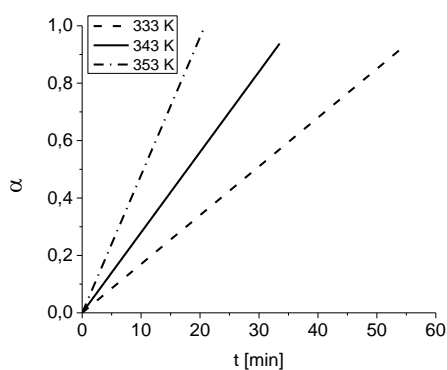
Слика 39. Изотермне ТГ криве дехидратације ПАГ хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем снимљене на различитим температурама.

У циљу утврђивања степена кинетичке комплексности процеса дехидратације ПАГ хидрогела у условима микроталасног загревањем са константним хлађењем и дефинисања кинетичке схеме овог процеса, коришћењем интегралног Фридмановог изоконверзионог метода, израчунате су зависности привидне енергије активације од α (слика 40). Као што се са слике 40 може видети, вредност $E_{a,\alpha}$ не зависи од степена дехидратације (тј. разлике у вредностима $E_{a,\alpha}$ су у границама грешке одређивања). Стога се, према Вјазовкиновом критеријуму [136], може рећи да је, у условима изотермног микроталасног загревања са константним хлађењем, дехидратација ПАГ хидрогела процес који се може описати неким од модела класичне кинетике. С друге стране, вредност добијене привидне енергије активације, 52 kJ mol^{-1} , се знатно разликује од вредности $E_{a,\alpha}$ добијених за услове конвенционалног загревања (при свим методама). Другим речима, ова вредност је отприлике 2-3 пута већа. Све ово додатно потврђује да услед промене услова загревања настају знатне разлике у механизму и кинетици.



Слика 40. Вредности $E_{a,\alpha}$ добијене интегралном Фридмановом изоконверзионом методом за процес изотермне дехидратације РАГ хидрогела у условима микроталасног загревањем са константним хлађењем.

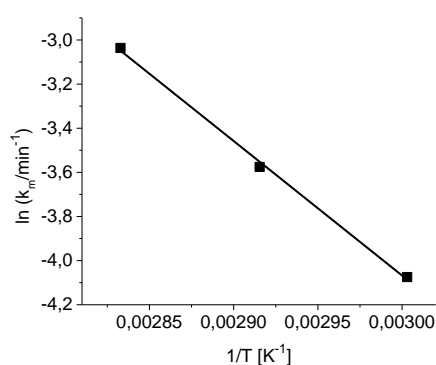
На слици 41 је приказана зависност α од t за све температуре при којима је дехидратација микроталасним загревањем изучавана. Како је α линеарно мења са t , може се закључити да дехидратација РАГ хидрогела поковава Полани-Вингеровој једначини, $\alpha = k_m t$ [183]. Из нагиба ових линеарних зависности добијене су константе брзина процеса рачунате по моделу (k_m). Утицај температуре на вредност k_m је приказан у табели 16, одакле се може видети ова величина расте са температуром (што је у складу са Аренијусовом једначином). Вредности привидних кинетичких параметара добијених из модела ($E_{a,m}$ и $\ln[A_m/\text{min}^{-1}]$) су израчунати из зависност логаритма k_m од реципрочне вредности температуре (слика 42) и могу се видети у табели 16 такође.



Слика 41. Зависност α од t за процес изотермне дехидратације РАГ хидрогела у условима микроталасног загревањем са константним хлађењем.

Табела 16. Зависност k_m изотермне дехидратације PAG хидрогела у условима микроталасног загревањем са константним хлађењем од T , привидни кинетички параметри добијени из ове зависности и одговарајући коефицијенти корелације (R).

T (K)	333	343	353
k_m (min^{-1})	$0,017 \pm 0,001$	$0,028 \pm 0,001$	$0,048 \pm 0,001$
$E_{a,m}$ (kJ mol^{-1})	$\ln[A_m/\text{min}^{-1}]$		R
52 ± 2	12 ± 2		$0,999$



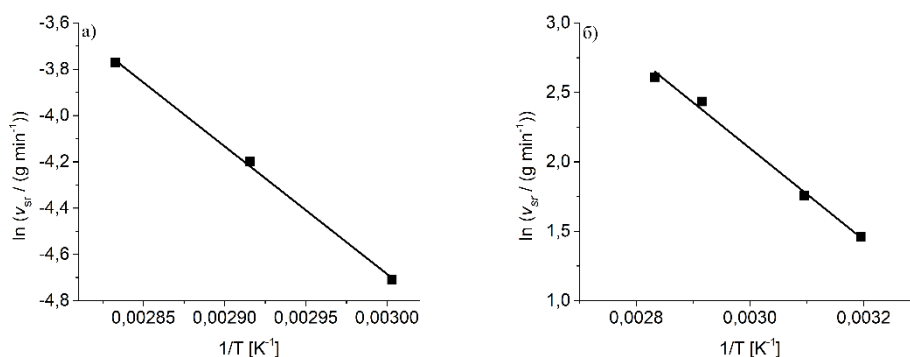
Слика 42. График зависности $\ln(k_m / \text{min}^{-1})$ од $1/T$ за процес изотермне дехидратације PAG хидрогела у условима микроталасног загревањем са константним хлађењем.

Као што је већ речено, упоредном анализом досадашњих резултата изотермне кинетике дехидратације PAG хидрогела у условима конвенционалног и микроталасног загревања се може закључити да промена начина загревања доводи до промене кинетике дехидратационог процеса (тј. њеног модела и кинетичких параметара). Имајући све ово у виду, са циљем да се утврди критеријум помоћу кога би се могло описати утицај микроталасног загревања на кинетику овог процеса, дефинисана је средња брзина дехидратације (v_{sr}):

$$v_{sr} = \frac{dm_f}{t_f} \quad (125)$$

где је dm_f укупан губитак масе током дехидратације (тј. за време t_f). У табели 17 је приказан утицај температуре на вредности v_{sr} изотермне дехидратације PAG

хидрогела у условима конвенционалног и микроталасног загревања. Како v_{sr} расте са температуром у складу са Аренијусовим законом, вредности привидних кинетичких параметара ($E_{a,sr}$ и $\ln A_{sr}$) су добијени цртањем зависности $\ln v_{sr}$ од $1/T$ (слика 43, табела 17). Може се видети да је вредност v_{sr} при микроталасном загревању већа за око 13-17 пута него код конвенционалног загревања. С друге стране, вредност $E_{a,sr}$ је већа за 66%, док је вредност A_{sr} већа око 77000 пута. Ако се упореде вредности привидних кинетичких параметара добијених за микроталасно загревање, може се видети да је $E_{a,sr}$ нижа од $E_{a,m}$, док су вредности предекспоненцијалних фактора у граници грешке одређивања.



Слика 43. График зависности $\ln(v_{sr} / \text{g min}^{-1})$ од $1/T$ за процес изотермне дехидратације РАГ хидрогела конвенционалним (а) и микроталасним загревањем са константним хлађењем (б).

Гледано са теоријског становишта, повећање вредности енергије активације доводи до смањења брзине процеса. Међутим, с друге стране, повећање вредности предекспоненцијалног фактора има за последицу повишење брзине процеса. Стога се може закључити да је већа брзина процеса изотермне дехидратације РАГ хидрогела у условима микроталасног загревања последица знатно веће вредности (привидног) предекспоненцијалног фактора.

Табела 17. Зависност v_{sr} изотермне дехидратације PAg хидрогела од T за услове микроталасног и конвенционалног загревања, привидни кинетички параметри добијени из ових зависности и одговарајући коефицијенти корелација (R).

микроталасно загревање					
T (K)	313	323	333	343	353
$v_{sr} \cdot 10^3$ (g min ⁻¹)	/	/	9,0±0,4	15±1	23±1
$E_{a,sr}$ (kJ mol ⁻¹)	$\ln(A_{sr} / \text{min}^{-1})$			R	
45±2	11±2			0.999	
конвенционално загревање					
T (K)	313	323	333	343	353
$v_{sr} \cdot 10^4$ (g min ⁻¹)	4,3±0,2	5,8±0,3	/	11,4±0,4	13,6±0,5
$E_{a,sr}$ (kJ mol ⁻¹)	$\ln(A_{sr} / \text{min}^{-1})$			R	
27±1	3±1			0.999	

Као последица нетермалне апсорпције енергије микроталасног зрачења од стране молекула воде фреквенција осцилација молекула воде у нуклеационом кластеру расте. Ово доводи до повећања предекспоненцијалног фактора (а тиме и брзине процеса). Овим се такође повећава се и број потенцијалних центара за дехидратацију, што у складу са нуклеационим моделом, мења кинетички модел из кинетички комплексног у елементарни, тј. Полани-Вингеро [173].

6. ЗАКЉУЧАК

Синтетисани су композитни хидрогел полиакрилне киселине и желатина (РАГ хидрогел) и фулерол $C_{60}(OH)_{27}$. Снимљен је ИР спектар оба узорка, као и СЕМ микрограф РАГ хидрогела. Одређене су основне физичкохемијске карактеристике РАГ хидрогела, тј. степен бубрења, густина, средња моларна маса између две тачке умрежења, густина умрежености и средње растојање између полимерних ланаца. Хидрогел је окарактерисан високим степеном бубрења, средњим степеном умрежености и макропозном структуром. Елементном и термогравиметријском анализом је потврђено да синтетисани фулерол има 27 хидроксилних група на површини фулерена.

Испитана је кинетика: 1) изотермне дехидратације равнотежно набубрелог РАГ хидрогела у условима конвенционалног загревања; 2) изотермне дехидратације равнотежно набубрелог РАГ хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем; 3) неизотермне дехидратације равнотежно набубрелог РАГ хидрогела у условима конвенционалног загревања; 4) изотермног испаравања воде у условима конвенционалног загревања; 5) неизотермне дехидроксијације фулерола $C_{60}(OH)_{27}$ у условима конвенционалног загревања. Применом различитих изоконверзионих метода је утврђено да сви процеси (осим дехидратације РАГ хидрогела у условима микроталасног загревања) и реакција дехидратације фулерола кинетички комплексни и да се не могу описати моделима кинетике који се уобичајено користе за реакције и процесе у чврстом стању.

Кинетика неизотермне дехидратације РАГ хидрогела у потпуности описана моделом расподеле енергија активације. Добијена функција расподеле енергије активације је у облику уског пика. Овиме је омогућено успостављање везе између модела (тј. функције) расподеле енергије активације и функције која описује промену брзине процеса са степеном конверзије. Закључено је да је нуклеација одлучујући ступањ.

Изотермна дехидратације РАГ хидрогела у условима конвенционалног загревања је у потпуности описана убрзавајућим Скрдлиним моделом дисперзне

кинетики, као и линеарном комбинацијом двеју логистичких функција. Параметар a Скрдлиног модела, који је мера реципрочне вредности константе брзине процеса, експоненцијално опада са температуром, док параметар b који је мера убрзања процеса експоненцијално расте са температуром. С друге стране, параметри k_p логистичких функција се, као константе брзине процеса, са температуром мењају у складу са Аренијусовом једначином. Успостављена је веза између моделне једначине Скрдлиног модела и логистичке функције. Док код изотермног загревања константа брзине расте током процеса, код неизотермног загревања она опада. Како се вредности кинетичких параметара изотермне дехидратације видно разликују од кинетичких параметара неизотермне дехидратације (не везано за метод њиховог израчунавања), закључено је да услови под којим се систем активира битно утичу на кинетику процеса.

Кинетика изотермног испаравања воде одступа од кинетике нултог реда. Енергија активације за овај процес се разликује од енергије активације процеса изотермне дехидратације PAG хидрогела. Постављен је нуклеациони механизам испаравања воде и дехидратације хидрогела по коме вода не прелази у парну фазу молекула по молекула, већ у форми нуклеуса. Утврђене разлике у кинетикама процеса испаравања и дехидратације повезане су са различитим фазним стањем воде адсорбоване у хидрогелу у односу на обичну воду.

У случају изотермне дехидратације PAG хидрогела у условима микроталасног загревања са константним хлађењем услед нетермалне апсорпције микроталасног зрачења повећања се број потенцијалних центара за дехидратацију, што доводи до тога да кинетички модел процеса прелази из комплексног у елементаран, тј. Полани-Вингеров. Процес се у овим условима одвија 15-17 пута брже него у условима конвенционалног загревања (при истој температури).

Користећи се основним принципима дисперзне кинетике, изведена је једначина нове конверзионе функције. Показано је да је ова функција по облику одговара Вејбуловој функцији. Неизотермна дехидроксијација фулерола је описана линеарном комбинацијом двеју оваквих функција. Параметри линеарне комбинације се експоненцијално мењају са температуром. Применом различитих изоконверзионих метода је добијен облик зависности привидне енергије

активације од степена дехидроксијације који је у складу са теоријским квантно-хемијским резултатима који се могу наћи у литератури.

7. ЛІТЕРАТУРА

1. P. J. Skrdla, J. Phys. Chem. A **115**, 6413 (2011).
2. S. Vyazovkin, J. Comput. Chem. **18**, 393 (1997).
3. S. Vyazovkin and C. A. Wight, Thermochim. Acta **340**, 53 (1999).
4. A. Plonka, Kinet. Catal. **37**, 661 (1996).
5. A. Plonka, Annu. Rep. Sect. C Phys. Chem. **97**, 91 (2001).
6. J. Bednarek, A. Plonka, B. Pacewska, J. Pysiak, Thermochim. Acta **282**, 51 (1996).
7. C. A. Angell, J. Non-Cryst. Solids **102**, 205 (1988).
8. I. M. Sokolov, A. Blumen, J. Mol. Liq. **86**, 13 (2000).
9. T. Asano, H. Sumi, Chem. Phys. Lett. **294**, 493 (1988).
10. A. Ansari, J. Chem. Phys. **110**, 1774 (1999).
11. J. G. McAnanama, D. A. Wasylyshyn, G. P. Johari, Chem. Phys. **252**, 237 (2000).
12. A. A. Zavitsas, J. Am. Chem. Soc. **120**, 6578 (1998).
13. A. K. Burnham, R. L. Braun, Energy Fuels **13**, 1 (1999).
14. C. C. Lakshmanan, M. L. Bennett, N. White, Energy Fuels **5**, 110 (1991).
15. C. C. Lakshmanan, N. White, Energy Fuels **8**, 1158 (1994).
16. K. Miura, T. Maki, Energy Fuels **12**, 864 (1998).
17. M. J. McGuinness, E. Donskoi, D. L. S. McElwain, Appl. Math. Lett. **12**, 27 (1999).
18. C. Ulloa, A. L. Gordon, X. García, J. Anal. Appl. Pyrolysis **71**, 465 (2004).
19. A. K. Burnham, R. K. Weese, B. L. Weeks, J. Phys. Chem. B **108**, 19432 (2004).
20. A. K. Burnham, Chem. Eng. J. **108**, 47 (2005).
21. L. S. Liebovitch, T. I. Tóth, Bull. Math. Biol. **53**, 443 (1991).
22. D. B. Anthony, J. B. Howard, AIChE J. **22**, 625 (1976).
23. J. H. Campbell, G. Gallegos, M. Gregg, Fuel **59**, 727 (1980).
24. P. C. Lewellen, W. A. Peters, J. B. Howard, Symp. Int. Combust. **16**, 1471 (1977).
25. R. L. Braun, A. K. Burnham, J. G. Reynolds, J. E. Clarkson, Energy Fuels **5**, 192 (1991).
26. R. Aris, Arch. Ration. Mech. Anal. **27**, 356 (1968).
27. B. P. Boudreau, B. R. Ruddick, Am. J. Sci. **291**, 507 (1991).
28. W. J. Tarutis, Geochim. Cosmochim. Acta **57**, 1349 (1993).

29. A. K. Burnham, M. S. Oh, R. W. Crawford, A. M. Samoun, *Energy Fuels* **3**, 42 (1989).
30. K. Miura, *Energy Fuels* **9**, 302 (1995).
31. L. Kolar-Anić, S. Veljković, S. Kapor, B. Dubljević, *J. Chem. Phys.* **63**, 663 (1975).
32. L. Kolar-Anić, S. Veljković, *J. Chem. Phys.* **63**, 669 (1975).
33. L. Kolar-Anić, V. Dondur, *Z. Für Phys. Chem.* **270**, 737 (1989).
34. W. A. Johnson, R. F. Mehl, **135**, 416 (1939).
35. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **7**, 1103 (1939).
36. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **8**, 212 (1940).
37. M. Avrami, *J. Chem. Phys.* **9**, 177 (1941).
38. B. V. Erofe`ev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **52**, 511 (1946).
39. P. J. Skrdla, R. T. Robertson, *J. Phys. Chem. B* **109**, 10611 (2005).
40. P. J. Skrdla, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11494 (2006).
41. P. J. Skrdla, *J. Phys. Chem. A* **111**, 4248 (2007).
42. M. E. Brown, B. D. Glass, *Int. J. Pharm.* **190**, 129 (1999).
43. M. E. Brown, *Thermochim. Acta* **300**, 93 (1997).
44. P. W. M. Jacobs, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10086 (1997).
45. P. J. Skrdla, *Thermochim. Acta* **578**, 68 (2014).
46. P. J. Skrdla, *Cryst. Growth Des.* **8**, 4185 (2008).
47. P. J. Skrdla, R. T. Robertson, *Thermochim. Acta* **453**, 14 (2007).
48. P. J. Skrdla, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **45**, 251 (2007).
49. P. J. Skrdla, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3788 (2010).
50. C. Wang-Hansen, S. Soltani, B. Andersson, *J. Phys. Chem. C* **117**, 522 (2013).
51. P. J. Skrdla, *Langmuir* **28**, 4842 (2012).
52. P. J. Skrdla, R. T. Robertson, *Chem. Mater.* **20**, 3 (2008).
53. M. Petri, A. Menzel, O. Bunk, G. Busse, S. Techert, *J. Phys. Chem. A* **115**, 2176 (2011).
54. H. Fu, G. Jiang, H. Wang, Z. Wu, B. Guan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 17134 (2013).
55. P. J. Skrdla, *Chem. Phys. Lett.* **419**, 130 (2006).
56. A. W. Adamson, *Physical Chemistry of Surfaces* (Wiley, 1990).
57. H. Hertz, *Ann Rev Leipz.* **17**, 177 (1913).
58. G. Fang and C. A. Ward, *Phys. Rev. E* **59**, 417 (1999).

59. C. A. Ward, G. Fang, *Phys. Rev. E* **59**, 429 (1999).
60. D. Bedeaux, S. Kjelstrup, *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **270**, 413 (1999).
61. E. M. Ahmed, *J. Adv. Res.* **6**, 105 (2015).
62. E. Caló, V. V. Khutoryanskiy, *Eur. Polym. J.* **65**, 252 (2015).
63. A. Vashist, A. Vashist, Y. K. Gupta, S. Ahmad, *J. Mater. Chem. B* **2**, 147 (2013).
64. J. A. Hunt, R. Chen, T. van Veen, N. Bryan, *J. Mater. Chem. B* **2**, 5319 (2014).
65. M. R. Guilherme, A. V. Reis, A. T. Paulino, T. A. Moia, L. H. C. Mattoso, E. B. Tambourgi, *J. Appl. Polym. Sci.* **117**, 3146 (2010).
66. A. S. Hoffman, *J. Controlled Release* **6**, 297 (1987).
67. W.-F. Lee, C.-H. Shieh, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 221 (1999).
68. E. O. Akala, P. Kopečková, J. Kopeček, *Biomaterials* **19**, 1037 (1998).
69. Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **81**, 6379 (1984).
70. R. A. Siegel, B. A. Firestone, *Macromolecules* **21**, 3254 (1988).
71. S. R. Eisenberg, A. J. Grodzinsky, *J. Membr. Sci.* **19**, 173 (1984).
72. F. Ganji, S. Vasheghani-Farahani, E. Vasheghani-Farahani, *Iran Polym J* **19**, 375 (2010).
73. J. Jovanovic, B. Adnadjevic, *J. Appl. Polym. Sci.* **127**, 3550 (2013).
74. A. S. Carvalhal, C. C. Santana, G. M. N. Costa, M. Embiruçu, *Fluid Phase Equilibria* **435**, 1 (2017).
75. M. N. A. Hawlader, J. C. Ho, Z. Qing, *Dry. Technol.* **17**, 27 (1999).
76. M. A. Roques, F. Zagrouba, P. D. A. Sorbal, *Dry. Technol.* **12**, 1245 (1994).
77. I. C. Kemp, B. C. Fyhr, S. Laurent, M. A. Roques, C. E. Groenewold, E. Tsotsas, A. A. Sereno, C. B. Bonazzi, J.-J. Bimbenet, M. Kind, *Dry. Technol.* **19**, 15 (2001).
78. Ö. Pekcan, Y. Yilmaz, in *Gels* (Steinkopff, 1996), pp. 89–97.
79. Ö. Tari, Ö. Pekcan, *Dry. Technol.* **26**, 101 (2007).
80. G. A. Evingür, D. K. Aktas, Ö. Pekcan, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **48**, 600 (2009).
81. B. Bellich, M. Borgogna, M. Cok, A. Cesàro, *Food Biophys.* **6**, 259 (2011).
82. M. R. Sovizi, G. Fakhrpour, S. Bagheri, G. R. Bardajee, *J. Therm. Anal. Calorim.* **121**, 1383 (2015).
83. L. Liu, B. Wang, Y. Gao, T. Bai, *Carbohydr. Polym.* **97**, 152 (2013).
84. L. Liu, B. Wang, T. Bai, B. Dong, *Thermochim. Acta* **583**, 8 (2014).

85. Y. Ma, T. Bai, F. Wang, *Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl.* **59**, 948 (2016).
86. B. Janković, B. Adnađević, J. Jovanović, *J. Therm. Anal. Calorim.* **82**, 7 (2005).
87. B. Janković, B. Adnađević, J. Jovanović, *J. Therm. Anal. Calorim.* **92**, 821 (2008).
88. J. Jovanović, B. Adnađević, S. Ostojić, M. Kićanović, in *Mater. Sci. Forum* (Trans Tech Publications, 2004), pp. 543–548.
89. B. Adnađević, J. Jovanović, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 11708 (2010).
90. B. Adnađević, B. Janković, L. Kolar-Anić, D. Minić, *Chem. Eng. J.* **130**, 11 (2007).
91. B. Adnađević, B. Janković, L. Kolar-Anić, J. Jovanović, *React. Funct. Polym.* **69**, 151 (2009).
92. B. Janković, B. Adnađević, J. Jovanović, *Chem. Eng. Res. Des.* **89**, 373 (2011).
93. B. Adnađević, G. Tasic, J. Jovanovic, *Thermochim. Acta* **512**, 157 (2011).
94. A. W. Jensen, S. R. Wilson, D. I. Schuster, *Bioorg. Med. Chem.* **4**, 767 (1996).
95. L. Y. Chiang, F.-J. Lu, J.-T. Lin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1283 (1995).
96. K. N. Semenov, N. A. Charykov, V. A. Keskinov, A. K. Piartman, A. A. Blokhin, A. A. Kopyrin, *J. Chem. Eng. Data* **55**, 13 (2010).
97. N. Gharbi, M. Pressac, M. Hadchouel, H. Szwarc, S. R. Wilson, F. Moussa, *Nano Lett.* **5**, 2578 (2005).
98. K. Kokubo, in *Nanotechnol. Nanomater. Deliv. Nanoparticles* (2012), pp. 317–332.
99. P. Chaudhuri, A. Paraskar, S. Soni, R. A. Mashelkar, S. Sengupta, *ACS Nano* **3**, 2505 (2009).
100. Z. Wang, Z. Lu, Y. Zhao, X. Gao, *Nanoscale* **7**, 2914 (2015).
101. H. Aoshima, K. Kokubo, S. Shirakawa, M. Ito, S. Yamana, T. Oshima, *Biocontrol Sci.* **14**, 69 (2009).
102. V. Krishna, A. Singh, P. Sharma, N. Iwakuma, Q. Wang, Q. Zhang, J. Knapik, H. Jiang, S. R. Grobmyer, B. Koopman, B. Moudgil, *Small* **6**, 2236 (2010).
103. V. M. Torres, B. Srdjenovic, V. Jacevic, V. D. Simic, A. Djordjevic, A. L. Simplicio, *Pharmacol. Rep. PR* **62**, 707 (2010).
104. G. L. Marcorin, T. Da Ros, S. Castellano, G. Stefancich, I. Bonin, S. Miertus, M. Prato, *Org. Lett.* **2**, 3955 (2000).
105. T. Mashino, K. Shimotohno, N. Ikegami, D. Nishikawa, K. Okuda, K. Takahashi, S. Nakamura, M. Mochizuki, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **15**, 1107 (2005).

106. L. H. Lu, Y. T. Lee, H. W. Chen, L. Y. Chiang, H. C. Huang, *Br. J. Pharmacol.* **123**, 1097 (1998).
107. H. Mohan, D. K. Palit, J. P. Mittal, L. Y. Chiang, K.-D. Asmus, D. M. Guldi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 359 (1998).
108. Y.-B. Sun, C.-Y. Cao, S.-L. Yang, P.-P. Huang, C.-R. Wang, W.-G. Song, *Chem. Commun.* **50**, 10307 (2014).
109. F. Niu, J. Wu, L. Zhang, P. Li, J. Zhu, Z. Wu, C. Wang, W. Song, *ACS Catal.* **1**, 1158 (2011).
110. Y. Park, N. J. Singh, K. S. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, *Chem. – Eur. J.* **15**, 10843 (2009).
111. C. Liu, L. Xu, D. Chi, Y. Li, H. Liu, J. Wang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 1061 (2013).
112. E. E. Fileti, R. Rivelino, F. de Brito Mota, T. Malaspina, *Nanotechnology* **19**, 365703 (2008).
113. A. T. Georgieva, V. Pappu, V. Krishna, P. G. Georgiev, I. Ghiviriga, P. Indeglia, X. Xu, Z. H. Fan, B. Koopman, P. M. Pardalos, B. Moudgil, *J. Nanoparticle Res.* **15**, 1690 (2013).
114. G. Xing, J. Zhang, Y. Zhao, J. Tang, B. Zhang, X. Gao, H. Yuan, L. Qu, W. Cao, Z. Chai, K. Ibrahim, R. Su, *J. Phys. Chem. B* **108**, 11473 (2004).
115. K. D. Pickering, M. R. Wiesner, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1359 (2005).
116. L. Y. Chiang, R. B. Upasani, J. W. Swirczewski, S. Soled, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 5453 (1993).
117. L. Y. Chiang, L.-Y. Wang, J. W. Swirczewski, S. Soled, S. Cameron, *J. Org. Chem.* **59**, 3960 (1994).
118. T. H. Goswami, R. Singh, S. Alam, and G. N. Mathur, *Thermochim. Acta* **419**, 97 (2004).
119. J. G. Rodríguez-Zavala, R. A. Guirado-López, *Phys. Rev. B* **69**, 075411 (2004).
120. J. G. Rodríguez-Zavala, R. A. Guirado-López, *J. Phys. Chem. A* **110**, 9459 (2006).
121. R. A. Guirado-López, M. E. Rincón, *J. Chem. Phys.* **125**, 154312 (2006).
122. H. He, L. Zheng, P. Jin, M. Yang, *Comput. Theor. Chem.* **974**, 16 (2011).
123. X. J. Gao, X. Shen, B.-Z. Chen, X. Gao, *J. Phys. Chem. C* **120**, 11709 (2016).
124. B. Stanković, J. Jovanovic, B. Adnadjevic, *MaCKiE* **64** (2017).

125. B. Potkonjak, J. Jovanović, B. Stanković, S. Ostojić, B. Adnadjević, *Chem. Eng. Res. Des.* **100**, 323 (2015).
126. B. Stankovic, J. Jovanovic, S. Ostojic, B. Adnadjevic, *J. Therm. Anal. Calorim.* **1** (2017).
127. J. Jovanovic, B. Stankovic, B. Adnadjevic, *J. Therm. Anal. Calorim.* **127**, 655 (2017).
128. B. K. Adnadjević, J. S. Čolić, J. D. Jovanović, *React. Funct. Polym.* **73**, 1 (2013).
129. B. Adnađević, M. Gigov, M. Sindjic, J. Jovanović, *Chem. Eng. J.* **140**, 570 (2008).
130. G. S. El Bahy, E. S. M. El-Sayed, A. A. Mahmoud, N. M. Gweily, *J Appl Sci Res* **8**, 3544 (2012).
131. Q. Tang, X. Sun, J. Wu, Q. Li, J. Lin, *Polym. Eng. Sci.* **49**, 1871 (2009).
132. L. F. Gudeman, N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 919 (1995).
133. J. Málek, T. Mitsuhashi, J. M. Criado, *J. Mater. Res.* **16**, 1862 (2001).
134. D. Zhou, E. A. Schmitt, G. G. Z. Zhang, D. Law, C. A. Wight, S. Vyazovkin, D. J. W. Grant, *J. Pharm. Sci.* **92**, 1367 (2003).
135. Y. Han, T. Li, K. Saito, *J. Comput. Chem.* **33**, 2516 (2012).
136. S. Vyazovkin, C. A. Wight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**, 125 (1997).
137. H. L. Friedman, *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **6**, 183 (1964).
138. C. D. Doyle, *J. Appl. Polym. Sci.* **6**, 639 (1962).
139. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **38**, 1881 (1965).
140. J. H. Flynn, L. A. Wall, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. Phys. Chem.* **70A**, 487 (1966).
141. T. Akahira, T. Sunose, *Res. Rep. Chiba Inst. Technol. Sci Technol* **16**, 22 (1971).
142. C.-R. Li, T. B. Tang, *Thermochim. Acta* **325**, 43 (1999).
143. J. Cai, S. Chen, *J. Comput. Chem.* **30**, 1986 (2009).
144. B. Roduit, W. Dermaut, A. Lunghi, P. Folly, B. Berger, A. Sarbach, *J. Therm. Anal. Calorim.* **93**, 163 (2008).
145. J. Farjas, P. Roura, *J. Therm. Anal. Calorim.* **109**, 183 (2011).
146. S. Vyazovkin, D. Dollimore, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **36**, 42 (1996).
147. S. Vyazovkin, *J. Comput. Chem.* **22**, 178 (2001).
148. C. Popescu, *Thermochim. Acta* **285**, 309 (1996).
149. S. Vyazovkin, *J. Therm. Anal. Calorim.* **64**, 829 (2001).

150. P. F. Verhulst, *Nouv. Mém. Académie R. Sci. B.-lett. Brux.* **18**, 14 (1845).
151. B. Gompertz, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **115**, 513 (1825).
152. N. Gershenfeld, *The Nature of Mathematical Modeling* (Cambridge University Press, New York, NY, USA, 1999).
153. S. Naya, R. Cao, R. Artiaga, *Thermochim. Acta* **406**, 177 (2003).
154. J. Cai, R. Liu, C. Sun, *Energy Fuels* **22**, 867 (2008).
155. R. Cao, S. Naya, R. Artiaga, A. García, A. Varela, *Polym. Degrad. Stab.* **85**, 667 (2004).
156. R. Artiaga, R. Cao, S. Naya, B. González-Martín, J. L. Mier, A. García, *J. ASTM Int.* **2**, 1 (2005).
157. S. Naya, R. Cao, I. L. de Ullibarri, R. Artiaga, F. Barbadillo, A. García, *J. Chemom.* **20**, 158 (2006).
158. F. Barbadillo, A. Fuentes, S. Naya, R. Cao, J. Mier, R. Artiaga, *J. Therm. Anal. Calorim.* **87**, 223 (2007).
159. N. Liu, W. Fan, R. Dobashi, Q. Lin, *Chin. Sci. Bull.* **46**, 1398 (2001).
160. F. He, W. Yi, R. Sun, J. Zha, X. Bai, Y. Li, *Trans. Chin. Soc. Agric. Eng.* **18**, 10 (2002).
161. R. Capart, L. Khezami, and A. K. Burnham, *Thermochim. Acta* **417**, 79 (2004).
162. Z. Dong and J. Cai, *J. Energy Inst.* doi.org/10.1016/j.joei.2017.04.006 (2017).
163. A. Towse, K. Potter, M. R. Wisnom, R. D. Adams, *J. Mater. Sci.* **33**, 4307 (1998).
164. S. Michielsen, *J. Mater. Sci. Lett.* **11**, 982 (1992).
165. S. Michielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **52**, 1081 (1994).
166. S. Michielsen, *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1541 (1998).
167. D. Loidl, O. Paris, H. Rennhofer, M. Müller, H. Peterlik, *Carbon* **45**, 2801 (2007).
168. X. Y. Liu, G. C. Dai, *EXPRESS Polym. Lett.* **1**, 299 (2007).
169. M. Götzinger, W. Peukert, *J. Adhes.* **80**, 223 (2004).
170. J. Cai, R. Liu, *J. Phys. Chem. B* **111**, 10681 (2007).
171. P. D. Garn, *J. Therm. Anal.* **7**, 475 (1975).
172. J. Zsakó, M. Lungu, *J. Therm. Anal.* **5**, 77 (1973).
173. J. Zsakó, C. Várhelyi, *J. Therm. Anal. Calorim.* **7**, 33 (1975).
174. J. Zsakó, H. E. Arz, *J. Therm. Anal. Calorim.* **6**, 651 (1974).
175. P. Budrugaec, E. Segal, *Thermochim. Acta* **260**, 75 (1995).

176. S. Vyazovkin, N. Sbirrazzuoli, *Macromol. Chem. Phys.* **200**, 2294 (1999).
177. J. M. Salla, A. Cadenato, X. Ramis, J. M. Morancho, *J. Therm. Anal. Calorim.* **56**, 771 (1999).
178. A. Khawam, D. R. Flanagan, *J. Phys. Chem. B* **110**, 17315 (2006).
179. S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, V. A. Lyutsko, *Thermochim. Acta* **165**, 17 (1990).
180. S. Vyazovkin, W. Linert, *Thermochim. Acta* **269**, 61 (1995).
181. S. Keshri, B. L. Tembe, *J. Chem. Phys.* **146**, 074501 (2017).
182. B. Janković, B. Adnadjević, J. Jovanović, *Thermochim. Acta* **452**, 106 (2007).
183. M. Polanyi, E. P. Wigner, in *Part Phys. Chem. Part II Solid State Phys.*, edited by A. S. Wightman (Springer Berlin Heidelberg, 1997), pp. 49–62.

8. ПРИЛОГ

8.1. Објављени радови и саопштења који си проистекли из теме

Радови у врхунским научним часописима међународног значаја -M21

1. B. Potkonjak, J. Jovanović, B. Stanković, S. Ostojić, B. Adnađević, Comparative analyses on isothermal kinetics of water evaporation and hydrogel dehydration by a novel nucleation kinetics model, Chem. Eng. Res. Design, 100 (2015) 323-330.

Радови у воећим научним часописима међународног значаја -M22

1. B. Stanković, J. Jovanović, B. Adnađević, Kinetic analysis of non-isothermal dehydration of poly(acrylic acid)-g-gelatin hydrogel using distributed activation energy model, J. Therm. Anal. Calorim., 129 (2017) 541-551.
2. J. Jovanović, B. Stanković, B. Adnađević, Kinetics of isothermal dehydration of equilibrium swollen PAAG hydrogel under the microwave conditions, J. Therm. Anal. Calorim., 118 (2016) 61-70.

Радови на научним скуповима међународног значаја штампани у целини - M33

1. B. Stanković, J. Jovanović, B. Adnađević, Distributed activation energy model as a new method for investigation of poly(acrylic acid)-g-gelatin hydrogel non-isothermal dehydration kinetics, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry PHYSICAL CHEMISTRY 2016, Belgrade, 2016, Proceedings, Vol. 1, 255-258.

**Радови на научним скуповима међународног значаја штампани у изводу -
М34**

1. B. Stanković, J. Jovanovic, B. Adnadjevic, Application of various mathematical methods on modeling of fullerole dehydroxylation Mathematics in (bio)Chemical Kinetics and Engineering (MaCKiE 2017), Budapest, 2017, 64-65.
2. J. Jovanović, B. Stanković, B. Adnađević, Influence of microwave heating on the kinetics of isothermal dehydration of equilibrium swollen PAAG hydrogel, 3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry, Ljubljana, 2016,

8.2. Биографија аутора

Бранислав Станковић је рођен 20.12.1989. у Лесковцу. Основну школу је завршио у Власотинцу, а гимназију у Нишу. Основне студије на Факултету за физичку хемију, Универзитета у Београду је уписао 2008. године. Дипломирао је 2012. године са просечном оценом 10,00. Назив теме завршног рада је био "Симулација динамике Bray-Liebhafsky реакције у отвореном реактору". Од 2012. до 2013. године похађао је мастер студије Факултета за физичку хемију и дипломирао са просечном оценом 10,00. Назив теме мастер рада је био "Трансформација суперкритичне у субкритичну Андронов-Хопфову бифуркацију".

У 2013. години је добио награду "Фондације Сестре Булајић" за најбоље одбрањене дипломске радове у области физичке хемије, награду "Фондације Хемофарм" за студенте природних наука који су постигли изузетан успех током школовања и годишњу награду Српског хемијског друштва за изузетан успех у току студија. У 2014. години добио је диплому "Павле Савић", другу награду "Фонда са хемијске науке – Нанад М. Костић" и другу "Пупинову награду Матице српске".

Додатно се усавршавао на семинарима: "High-Performance Computing Infrastructure for South East Europe's research Community" у Београду, 2012. године, "Introduction to parallel programming with CUDA training", на Институту за физику у Београду, 2013. године и "Modelling and Simulation of Superalloys" на Универзитету у Бохуму, 2017. године.

Од октобра 2013. запослен је као истраживач на пројекту 172015, "Динамика нелинеарних физичкохемијских и биолошких система са моделирањем и предвиђањем њихових понашања под неравнотежним условима", чији је руководилац др Љиљана Колар Анић. Од 2014. је асистент на Факултету за физичку хемију. Такође је члан "COST Action CM1304: Emergence and Evolution of Complex Chemical Systems" и "Bilateral Project Serbia-China, Project No. 6ICZSD" пројекта.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Бранислав Станковић

број индекса 305/13

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Примена метода дисперзне кинетике у проучавању кинетике одабраних физичкохемијских процеса и хемијских реакција у чврстом стању

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Бранислав Станковић

Број индекса 305/13

Студијски програм _____

Наслов рада Примена метода дисперзне кинетике у проучавању кинетике одабраних физичкохемијских процеса и хемијских реакција у чврстом стању

Ментор др Боривој Аднађевић, редовни професор

Потписани/а Бранислав Станковић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Примена метода дисперзне кинетике у проучавању кинетике одабраних физичкохемијских процеса и хемијских реакција у чврстом стању

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.