

УДК 662.611

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

© 2024 г. Е. А. Салганский^{1*}, М. В. Салганская¹, Д. О. Глушков²

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.09.2023;
после доработки 09.11. 2023;
принята в печать 20.11.2023

С помощью термогравиметрического анализа определены кинетические константы термического разложения полиметилметакрилата (ПММА) в окислительной среде в широком диапазоне скоростей нагрева образцов. Значения кинетических констант разложения ПММА определены по методу Киссинджера. Показано, что с увеличением степени разложения полимера константа скорости снижается при постоянном значении температуры.

Ключевые слова: полиметилметакрилат, кинетика, термическое разложение, термогравиметрический анализ, кислород.

DOI: 10.31857/S0207401X24070025

ВВЕДЕНИЕ

Вследствие широкого использования пластика объем его производства постоянно растет. Для утилизации пластиковых отходов разрабатываются различные технологии переработки [1]. Одним из распространенных видов пластика является полиметилметакрилат (ПММА). Благодаря своим уникальным свойствам ПММА широко применяется в различных областях: экраны, оптические фильтры, декоративные материалы и др. [2]. Также ПММА используют в качестве модельного горючего для изучения процессов газификации [3, 4] и пиролиза [5]. Газификация горючего в низкотемпературном газогенераторе протекает в условиях фильтрации высокотемпературных газов. Закономерности фильтрации через пористое горючее аналогичны фильтрационному горению твердых топлив [6, 7].

Математическое моделирование процесса газификации горючих веществ основано на исходных данных о скоростях химических реакций разложения. Известно [8–10], что режим и скорость термодеструкции веществ определяются температурными условиями процесса. Для измерения скорости реакции процесса широко применяется метод термогравиметрического анализа

(ТГА) [11–13]. Для определения теплоты химической реакции используют метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [14–16].

Применение изделий из ПММА накладывает требования по пожаробезопасности, поэтому проводятся исследования по термическому разложению ПММА [17–19]. Исследованию кинетических закономерностей разложения ПММА в инертных средах посвящены работы – в среде аргона [20–22], в среде азота [23–25]. При возгорании термическое разложение полимера проходит, как правило, в присутствии воздуха. На начальном этапе разложения одновременно протекают реакции термического разложения и окисления как полимера, так и его продуктов разложения. Окисление продуктов разложения полимера приводит к выделению теплоты и дальнейшему ускорению процесса термического разложения полимера. Экспериментально полученные данные необходимы для верификации математических моделей этих процессов. Поэтому цель данной работы – определение кинетических характеристик термического разложения ПММА в кислородсодержащей среде в широком диапазоне скоростей нагрева образца.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При проведении измерений методом ТГА использовали образцы полиметилметакрилата марки Дакрил 81 (“Экструдер”, РФ). Структурная формула материала — $[-CH_2C(CH_3)(COOCH_3)-]_n$. Масса навесок для синхронного термоанализатора STA 449 F5 (Netzsch, Germany) составляла около 1 мг. Обработка данных термогравиметрического анализа проводили с помощью ПО Proteus (Netzsch, Germany). Измерения проводились в потоке кислорода, расход газа составлял 50 мл/мин. Навески ПММА в корундовых тиглях нагревались от 300 до 800 К со скоростями 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Погрешности измерения массы и температуры составляли ± 0.5 мкг и 5 К соответственно. Основными характеристиками термической конверсии навесок ПММА считали потерю массы и величину теплового потока.

Значения кинетических характеристик термического разложения ПММА определялись в рамках метода Киссинджера [26–28]:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT},$$

где T — температура, соответствующая значению глубины превращения, К; R — универсальная газовая постоянная, Дж/моль·К; E — энергия активации, Дж/моль; k_0 — предэкспоненциальный множитель, 1/с; β — скорость нагрева, К/с.

Согласно приведенному выше выражению реализуется линейная зависимость левой части от обратной температуры. Угловой коэффициент такой линейной функции позволяет рассчитать энергию активации, а свободный коэффициент — вычислить предэкспонент [29].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые изменения массы при термическом разложении образцов ПММА в потоке окислителя. В окислительной среде происходит полное разложение образцов ПММА в диапазоне температур 550–700 К. По мере прогрева навески происходит разложение образца ПММА на простые вещества. Одновременно с разложением полимера протекают реакции окисления как продуктов разложения, так и самого ПММА. Из рис. 1 видно, что с увеличением скорости нагрева кривая разложения сдвигается в область более высоких температур. В потоке окис-

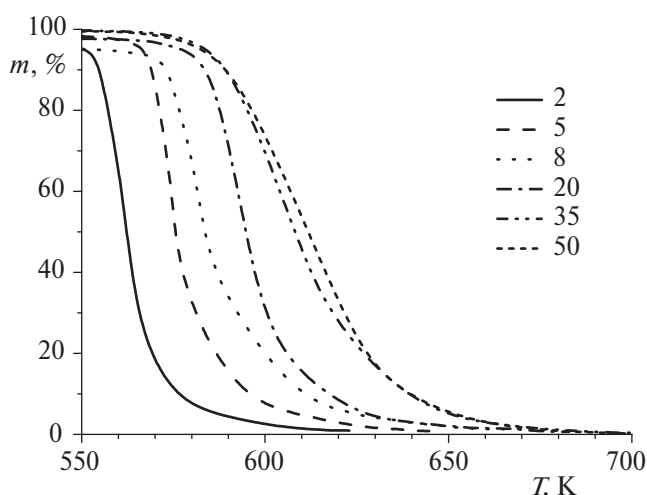


Рис. 1. Кривые изменения массы при термическом разложении ПММА в потоке окислителя. Числа у кривых — скорости нагрева в К/мин.

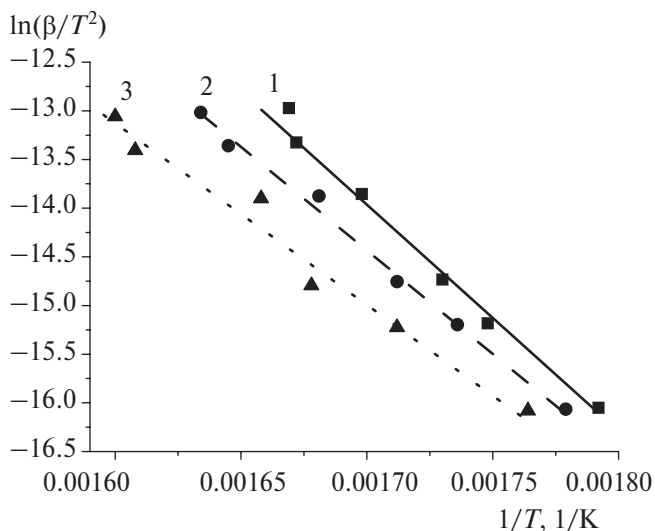


Рис. 2. Кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения ПММА: 1 — 25, 2 — 50, 3 — 75%, для определения кинетических характеристик его разложения в потоке окислителя.

лителя навески ПММА полностью разлагаются при достижении температур, равных 615, 640, 675, 680, 695 и 700 К для скоростей нагрева в 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин соответственно. Сдвиг температуры окончания этого процесса при увеличении скорости нагрева в рамках термогравиметрического анализа в основном связан с инерционностью системы.

На рис. 2 представлены кривые зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ при разных значениях степени превращения ПММА (25, 50 и 75%) для определения кинетических констант его термического разложения в окислительной среде. Символами

Таблица 1. Значения кинетических констант термического разложения ПММА в окислительной среде при разных значениях степени его превращения

Степень превращения, %	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
25	193.3	$1.56 \cdot 10^{15}$
50	172.7	$1.28 \cdot 10^{13}$
75	150.2	$6.53 \cdot 10^{10}$

(квадрат, кружок, треугольник) обозначены экспериментально полученные значения. Из рисунка видно, что зависимости $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$ имеют практически линейный характер и могут быть аппроксимированы по методу Киссинджера. Угловым коэффициентом линейной функции позволяет рассчитать энергию активации, а свободный коэффициент — вычислить предэкспонент. Результаты расчета кинетических констант разложения образцов ПММА представлены в табл. 1. Из этой таблицы видно, что энергия активации термораспада ПММА снижается с 193.3 до 150.2 кДж/моль с ростом степени превращения от 25 до 75%. Аналогичная тенденция характерна для изменения значений предэкспонента. Эта величина также снижается с ростом степени превращения ПММА. Данные табл. 1 позволяют оценить константу скорости реакции разложения ПММА в окислительной среде.

В табл. 2 представлены значения кинетических констант разложения ПММА в воздушной среде, полученные в работе [30]. В этой работе исследовали термическое разложение образцов ПММА с молекулярной массой, равной 150–180 кг/моль, в воздушной среде при скоростях нагрева в диапазоне от 5 до 20 К/мин (с шагом в 5 К/мин). Расчет кинетических констант проводили с использованием генетического алгоритма. Авторы работы [30] предложили описывать процесс разложения ПММА четырьмя последовательными реакциями. В этом случае самая медленная реакция является лимитирующей. Из четырех пред-

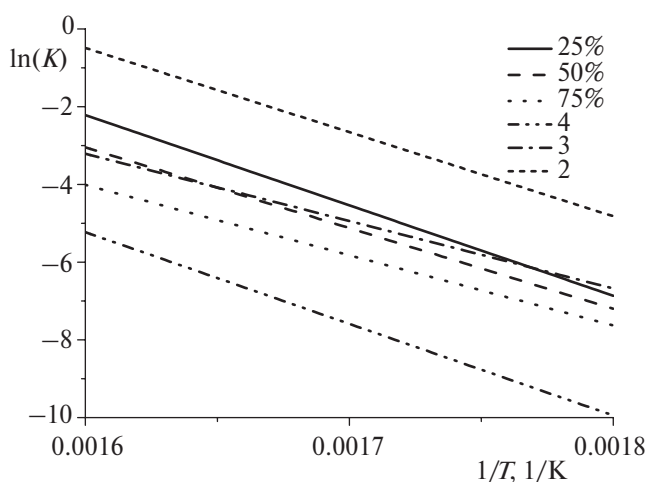


Рис. 3. Кривые температурной зависимости $\ln(K) = \ln(k_0) - E/RT$, где K — константа скорости реакции разложения ПММА, k_0 — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, T — температура, R — универсальная газовая постоянная.

ложенных реакций третья стадия приводит к максимальному выходу газообразных продуктов реакции при разложении вещества.

На рис. 3 представлены кривые температурной зависимости $\ln(K) = \ln(k_0) - E/RT$, где K — константа скорости реакции разложения ПММА. Так как порядок реакции разложения близок к единице, то константы скорости (кроме первой реакции из табл. 2) можно сравнивать друг с другом. На этом рисунке показаны константы скорости разложения для степеней превращения 25, 50 и 75%, а также данные последовательных реакций из работы [30] (цифрами 2–4 обозначены номера реакций в порядке представления в табл. 2). Видно, что с увеличением степени разложения ПММА константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Таким образом, процесс разложения ПММА происходит со снижением скорости. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА для относительно небольших степеней разложения целесообразно использовать значение константы скорости, полученной для степени разложения 25%. А для моделирования

Таблица 2. Значения кинетических констант термического разложения ПММА в воздушной среде [30]

Номер реакции	Скорость нагрева навесок, К/мин	Молярная масса, кг/моль	Порядок реакции	Энергия активации, кДж/моль	Предэкспоненциальный множитель, с ⁻¹
1	5, 10, 15, 20	150–180	3.90	158	$1 \cdot 10^{16}$
2			0.75	180	$6.76 \cdot 10^{14}$
3			0.90	144	$4.47 \cdot 10^{10}$
4			0.74	196*	$1.29 \cdot 10^{14*}$

*Лимитирующая стадия.

всего процесса — использовать константу скорости, полученную для степени разложения 50%.

Из рис. 3 видно, что константа скорости третьей реакции из работы [30] практически совпадает с константой, полученной в настоящей работе. Значение константы скорости второй реакции немного выше общих данных. Так как авторы работы [30] предложили описывать процесс четырьмя последовательными реакциями, то самая медленная реакция — лимитирующая стадия, которая определяет скорость процесса в целом. Самая медленная — четвертая реакция, поэтому она и является лимитирующей. Значение константы скорости лимитирующей реакции несколько ниже, чем получено в настоящей работе. Однако, как упоминалось выше, из четырех предложенных реакций третья стадия приводит к максимальному выходу газообразных продуктов при разложении вещества. Поэтому можно пренебречь последней стадией (общий выход газообразных продуктов разложения не превышает 6%) и принять за лимитирующую стадию третью реакцию. Можно видеть, что полученные в настоящей работе результаты находятся в хорошем согласии с результатами ранее выполненных исследований. При этом описывать процесс одной брутто-реакцией гораздо проще, чем несколькими стадиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках термогравиметрического анализа определены кинетические характеристики термического разложения образцов ПММА в окислительной среде. В качестве фильтрующего газа использовали кислород. Скорость нагрева навесок составляла 2, 5, 8, 20, 35 и 50 К/мин. Значения кинетических констант разложения образцов ПММА определены по методу Киссинджера. Для степеней превращения вещества, равных 25, 50 и 75%, значения энергии активации термораспада ПММА составляют 193.3, 172.7 и 150.2 кДж/моль соответственно, а значения предэкспоненциального коэффициента для аналогичных условий — $1.56 \cdot 10^{15}$, $1.28 \cdot 10^{13}$ и $6.53 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ соответственно. Полученные данные хорошо соответствуют результатам ранее выполненных исследований.

Показано, что с увеличением степени разложения полимера константа скорости снижается при постоянном значении температуры. Поэтому при моделировании процесса разложения ПММА

в воздушной среде для небольших степеней разложения целесообразно использовать кинетические характеристики, полученные для степени разложения 25%. А для моделирования всего процесса — использовать данные, полученные для степени разложения 50%.

Исследование выполнено в рамках госзадания FFSG-2024-0016 (регистрационный номер 124020500064-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Eriksen M.K., Christiansen J.D., Daugaard A.E. et al. // J. Waste Manag. 2019. V. 96. P. 75.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
2. Xi G.X., Song S.L., Liu Q. // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. № 1. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. Salganskaya M.V., Zaichenko A.Yu., Podlesniy D.N. et al. // Acta Astronaut. 2023. V. 204. P. 682.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
4. Salgansky E.A., Lutsenko N.A. // Aerosp. Sci. Technol. 2021. V. 109. № 106420.
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
5. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Джардималиева Г.И. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 3. С. 272.
6. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 1. С. 44.
7. Салганский Е.А., Фурсов В.П., Глазов С.В. и др. // Физика горения и взрыва. 2006. Т. 42. № 1. С. 65.
8. Михалкин В.Н., Сумской С.И., Тереза А.М. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 8. С. 3.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
9. Юрьев Б.П., Дудко В.А. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 17.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010174>
10. Tereza A.M., Kozlov P.V., Gerasimov G.Ya. et al. // Acta Astronaut. 2023. V. 204. P. 705.
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. Гольдберг В.М., Ломакин С.М., Тодинова А.В. и др. // Изв. АН. Сер. хим. 2010. № 4. С. 790.
12. Sieradzka M., Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A. // Fuel. 2022. V. 330. № 125566.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
13. Жуйков А.В., Глушков Д.О. // ХТТ. 2022. № 5. С. 45.
<https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. Назин Г.М., Дубихин В.В., Казаков А.И. и др. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 1. С. 48.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22010125>
15. Shen H., Qiao H., Zhang H. // Chem. Eng. J. 2022. V. 450. Pt 1. № 137905.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
16. Ramirez-Gutierrez C.F., Lujan-Cabrera I.A., Valencia-Molina L.D. et al. // Mater. Today Commun. 2022. V. 33. № 104188.

- <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. *Lopez G., Artetxe M., Amutio M. et al.* // Chem. Eng. Process. 2010. V. 49. № 10. P. 1089.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.002>
18. *Kaminsky W., Predel M., Sadiki A.* // Polym. Degrad. Stab. 2004. V. 85. № 3. P. 1045.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
19. *Braido R.S., Borges L.E.P., Pinto J.C.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2018. V. 132. P. 47.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. *Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2003. V. 79. № 2. P. 271.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
21. *Holland B.J., Hay J.N.* // Polymer. 2001. V. 42. № 11. P. 4825.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
22. *Holland B.J., Hay J.N.* // Thermochim. Acta. 2002. V. 388. № 1–2. P. 253.
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. *Snegirev A.Yu., Talalov V.A., Stepanov V.V. et al.* // Polym. Degrad. Stab. 2017. V. 137. P. 151.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
24. *Bhargava A., Hees P., Andersson B.* // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 199.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
25. *Denq B.L., Chiu W.Y., Lin K.F.* // J. Appl. Polym. Sci. 1997. V. 66. № 10. P. 1855.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10%3C1855::AID-APP3%3E3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10%3C1855::AID-APP3%3E3.0.CO;2-M)
26. *Miura K., Maki T.* // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 5. P. 864. <https://doi.org/10.1021/ef970212q>
27. *Zhang J., Wang Z., Zhao R. et al.* // Energies. 2020. V. 13. P. 3313.
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
28. *Zhang J., Chen T., Wu J. et al.* // RSC Adv. 2014. V. 4. P. 17513.
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
29. *Vyazovkin S.* // Molecules. 2020. V. 25. P. 2813.
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
30. *Fateh T., Richard F., Rogaume T. et al.* // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2016. V. 120. P. 423.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>

KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE IN AN OXIDIZING ENVIRONMENT

E. A. Salgansky^{1*}, M. V. Salganskaya¹, D. O. Glushkov²

¹*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Science, Chernogolovka, Russia*

²*National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia*

*E-mail: sea@icp.ac.ru

Using thermogravimetric analysis (TGA), the kinetic constants of the thermal decomposition of polymethylmethacrylate (PMMA) in an oxidizing environment were determined over a wide range of sample heating rates. The values of the kinetic constants of polymer decomposition were determined by the Kissinger method. It is shown that as the degree of polymer decomposition increases, the rate constant decreases at a constant temperature.

Keywords: polymethylmethacrylate, kinetics, thermal decomposition, TGA, oxygen.

REFERENCES

1. M.K. Eriksen, J.D. Christiansen, A.E. Daugaard, et al., *Waste Manag.* **96**, 75 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.07.005>
2. G.X. Xi, S.L. Song and Q. Liu, *Thermochim. Acta* **435** (1), 64 (2005). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.05.005>
3. M.V. Salganskaya, A.Yu. Zaichenko, D.N. Podlesniy, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 682 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.08.039>
4. E.A. Salgansky and N.A. Lutsenko, *Aerosp. Sci. Technol.* **109**, 106420 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ast.2020.106420>
5. A.D. Pomogailo, A.S. Rozenberg and G.I. Dzhardimalieva, *Russ. Chem. Rev.* **80** (3), 257 (2011).
<https://doi.org/10.1070/RC2011v080n03ABEH004079>
6. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **39** (1), 37 (2003).
<https://doi.org/10.1023/A:1022193117840>
7. E.A. Salganskii, V.P. Fursov, S.V. Glazov, et al., *Combust. Explos. Shock Waves.* **42**, 55 (2006).
<https://doi.org/10.1007/s10573-006-0007-9>
8. V.N. Mikhalkin, S.I. Sumskey, A.M. Tereza, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (3), 318 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0207401X2208009X>
9. B.P. Yur'ev and V.A. Dudko, *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 31 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010171>
10. A.M. Tereza, P.V. Kozlov, G.Ya. Gerasimov, et al., *Acta Astronaut.* **204**, 705 (2023).
<https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2022.11.001>
11. V.M. Gol'dberg, S.M. Lomakin, A.V. Todinova, et al., *Russ. Chem. Bull.* **59** (4), 806 (2010).
<https://doi.org/10.1007/s11172-010-0165-5>
12. M. Sieradzka, A. Mlonka-Mędrala and A. Magdziarz, *Fuel.* **330**, 125566 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125566>
13. A.V. Zhuikov and D.O. Glushkov, *Solid Fuel Chem.* **56** (5), 353 (2022).
<https://doi.org/10.31857/S0023117722050115>
14. G.M. Nazin, V.V. Dubikhin, A.I. Kazakov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B.* **16** (1), 72 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122010122>
15. H. Shen, H. Qiao and H. Zhang, *Chem. Eng. J.* **450**, 137905 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137905>
16. C.F. Ramirez-Gutierrez, I.A. Lujan-Cabrera, L.D. Valencia-Molina, et al., *Mater. Today Commun.* **33**, 104188 (2022).
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104188>
17. G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, et al., *Chem. Eng. Process.* **49** (10), 1089 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.08.002>
18. W. Kaminsky, M. Predel and A. Sadiki, *Polym. Degrad. Stab.* **85** (3), 1045 (2004).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002>
19. R.S. Braidó, L.E.P. Borges and J.C. Pinto, *J. Anal. Appl. Pyrol.* **132**, 47 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.03.017>
20. M. Ferriol, A. Gentilhomme, M. Cochez, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **79** (2), 271 (2003).
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00291-4](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00291-4)
21. B.J. Holland and J.N. Hay, *Polymer.* **42**, 4825 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00923-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00923-X)
22. B.J. Holland and J.N. Hay, *Thermochim. Acta.* **388**, 253 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(02\)00034-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(02)00034-5)
23. A.Yu. Snegirev, V.A. Talalov, V.V. Stepanov, et al., *Polym. Degrad. Stab.* **137**, 151 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.01.008>
24. A. Bhargava, P. Hees and B. Andersson, *Polym. Degrad. Stab.* **129**, 199 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.04.016>
25. B.L. Denq, W.Y. Chiu and K.F. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.* **66**, 1855 (1997).
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19971205\)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971205)66:10<1855::AID-APP3>3.0.CO;2-M)
26. K. Miura and T. Maki, *Energy Fuels.* **12** (5), 864 (1998).
<https://doi.org/10.1021/ef970212q>

27. *J. Zhang, Z. Wang, R. Zhao, et al.*, *Energies*. **13**, 3313 (2020).
<https://doi.org/10.3390/en13133313>
28. *J. Zhang, T. Chen, J. Wu, et al.*, *RSC Advances*. **4**, 17513 (2014).
<https://doi.org/10.1039/c4ra01445f>
29. *S. Vyazovkin*, *Molecules*. **25**, 2813 (2020).
<https://doi.org/10.3390/molecules25122813>
30. *T. Fateh, F. Richard, T. Rogaume, et al.*, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **120**, 423 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.014>