ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ АНТИПИРЕНОВ

Джалилов Абдулахат Туропович

д-р хим. наук, профессор,
директор ГУП «Ташкентский научно-исследовательский институт химической технологии»,
111116, Узбекистан, Ташкентская область, Зангиатинский район, п/о Шуро-базар.
E-mail: gup_tniixt@mail.ru

Самигов Негматжан Абдурахимович

д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и химия»
Ташкентского архитектурно-строительного института,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, дом 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru

Нуркулов Файзулла Нурмуминович

д-р техн. наук Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,
111116, Узбекистан, Ташкентская область, Зангиатинский район, п/о Шуро-базар.
E-mail: nfayzulla@mail.ru

Сиддиков Икромжон Иминжанович

канд. техн. наук, доцент
Высшей технической школы пожарной безопасности Министерства внутренних дел Республики Узбекистан
100102, Узбекистан, г. Ташкент, Сергелийский район, улица Дустлик, 5

Самигов Умиджон Негматжанович

старший научный сотрудник Ташкентского архитектурно-строительного института,
100011, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Навои, дом 13
E-mail: n.samigov@y.mail.ru

Жумаев Сайфиддин Кодирович

старший научный сотрудник, инженер
Высшей технической школы пожарной безопасности Министерства внутренних дел Республики Узбекистан
100102, Узбекистан, г. Ташкент, Сергелийский район, улица Дустлик, 5
E-mail: vtshpb@mail.ru

THE STUDY OF THERMAL OXIDATIVE BREAKDOWN OF THE POLYETHYLENE COMPOSITION BASED ON OLIGOMERIC ANTIPYRENES

Abdulakhat Djalilov

doctor of chemistry, professor,
director of the Stat Unitary Enterprise Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
111116, Uzbekistan, Tashkent region, Zangiata district, P / o Shuro-bazaar

Negmatzhan Samigov

doctor of technical sciences, professor,
Head of the Department Building Materials and Chemistry Tashkent Architectural and Construc
100011, Uzbekistan, Tashkent, Navoi st., 13

Fayzulla Nurkulov

doctor of Technical Sciences, Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology,
111116, Uzbekistan, Tashkent region, Zangiata district, P / o Shuro-bazaar

Библиографическое описание: Изучение термоокислительной деструкции полиэтиленовой композиции на основе олигомерных антипиренов // Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн. Джалилов А.Т. [и др.]. 2017. № 5(35). URL: http://7universum.com/ru/nature/archive/item/4645

Ikromzhon Siddikov

candidate of technical sciences, associate professor
Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan Higher Technical School of Fire Safety,
100102, Uzbekistan, Tashkent, Sergeli district, Dustlik street, 5

Umidjon Samigov

senior Researcher, Tashkent Architecture and Construction Institute,
100011, Uzbekistan, Tashkent, ul. Navoi, 13

Sayfiddin Jumaev

senior Researcher, Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan Higher Technical School of Fire Safety,
100102, Uzbekistan, Tashkent, Sergeli district, Dustlik street, 5

АННОТАЦИЯ

В статье изучена термоокислительная деструкция композиции полиэтилена высокого давления с олигомерным антипиреном марок АДж-4 и АДж-5. Установлено, что при изучении антипиреновых свойств марок АДж-4 и АДж-5 в полиэтиленовых композициях даёт положительные результаты при соотношениях полимер/антипирен — 88:12. На ДТА обнаружено, что окисление АДж-4 идёт при более высокой температуре, чем у АДж-5. Максимальная скорость потери массы при термоокислительной деструкции АДж-4 меньше, чем у АДж-5.

ABSTRACT

In the article thermal oxidative breakdown of a high-pressure polyethylene composition with the oligomeric antipyrene of ADj-4 and ADj-5 brands is studied. It has been established that when studying antipyrene properties of ADJ-4 and ADJ-5 in polyethylene compositions, it gives positive results by the proportion polymer: antipyrene- 88:12. At DTA it has been found that the oxidation of ADj-4 occurs at higher temperature than in ADj-5. The maximum rate of mass loss during thermal oxidative breakdown of ADj-4 is less than in ADj-5.

Ключевые слова*:* фосфорсодержащие соединения, термоокислительная деструкция, композиция, полиэтилен высокого давления, олигомерный антипирен.

Keywords: phosphorus compounds, thermal oxidative breakdown, composition, high-pressure polyethylene, oligomeric antipyrene.

Развитию научных основ по созданию и технологии олигомерных антипиренов для полимерных и строительных материалов посвящены многочисленные исследования узбекских и зарубежных ученых [1, с. 20-24]. Однако работы по разработке технологии получения олигомерных антипиренов и использования их в качестве огнезащитных добавок для полимерных и других материалов, которые обеспечивают низкую воспламеняемость и горючесть материалов, мало изучены [4, с. 263-266]. Научные исследования, посвященные синтезу и использованию олигомерных антипиренов на основе эпихлоргидрина с фосфорсодержащими соединениями, немногочисленны [2, с. 91-92].

Изучение процесса полимеризации, протекающего при взаимодействии эпихлоргидрина (ЭХГ) с азот-, серо-, фосфор-, магнийсодержащими соединениями, представляет несомненный научный и практический интерес. Установлено, что при взаимодействии ЭХГ и некоторых N-, P-содержащих соединений протекает процесс самопроизвольной полимеризации. Эти исследования позволяют выявить влияние природы различных групп на процесс самопроизвольной полимеризации.

В настоящей работе изучен процесс получения новых олигомеров путем самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с фосфорсодержащими соединениями. На основе представителей этой группы соединений нами взяты огнезащитные композиционные составы АДж-4 и АДж-5. Получаемые конденсацией аммофоса с карбамидом, оксидом магния, жидкого стекла и тетрасульфидом натрия в слабощелочной среде с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной кислотой [3, с. 241].

Исследование влияния антипиренов на процесс термоокислительной деструкции полиэтилена высокого давления изучали методами дифференциально-термического анализа (ДТА). Сущность метода ДТА, или термической спектрометрии, заключается в определении тепловых эффектов, сопровождающих нагревание или охлаждение вещества. Выполнение этой задачи состоит в нагревании с постоянной скоростью подъема температуры анализируемого образца одновременно с инертным веществом (эталоном, не претерпевающим в данном интервале температур физических и химических превращений). Измерения проводили на установке с режимом нагрева 10^{o}/мин.

Композиции полиэтилена с антипиренами получили на экструдере смешением полиэтилена с антипиреном АДж-4 и АДж-5 при соотношении полиэтилен/антипирен — 88:12.

При изучении термоокислительной деструкции с помощью ДТА полученной композиции на основе АДж-4 отмечается пять эндотермических эффектов при температуре 107, 130, 178, 420, 743^{o}C и девять

экзотермических эффектов при 235, 336, 365, 380, 522, 590, 620, 692 и 752°С.

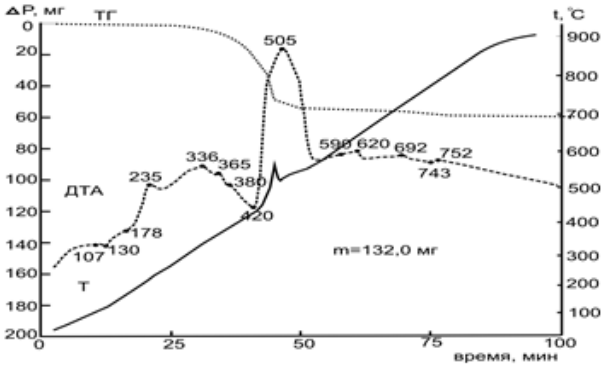

Рисунок 1. Дериватограмма образца полиэтилена с добавлением 12% антипирена АДж-4

Общее уменьшение массы в интервале температуры 60-900°С по кривой термогравиметрии составляет 46,97% (Рис. 1.).

На кривой дериватограммы образца полиэтилена с добавкой 12% антипирена АДж-5 обнаружено четыре эндотермических эффекта при 150, 168, 643, 766 °С и шесть экзотермических эффектов при 248, 282, 383, 505, 676 и 842°С. Убыль массы в диапазоне температур 60-900°С по кривой термогравиметрии составляет 70,98% (Рис. 2).

Кинетика потери массы полиэтиленовой композиции с олигомерными антипиренами АДж-4 и АДж-5 от температуры нагревания представлены на рисунках 1 и 2. Как видно из рисунков, в рассматриваемом интервале температуры потеря массы связана с различными процессами: окислением полимера, разложением с выделением летучих веществ и др. Потеря массы на кривой ТГА при увеличении температуры обусловлена продолжением деструкции модификации полиэтилена с олигомерными антипиренами АДж-4 и АДж-5. Этот участок процесса сопровождается экзотермическим эффектом.

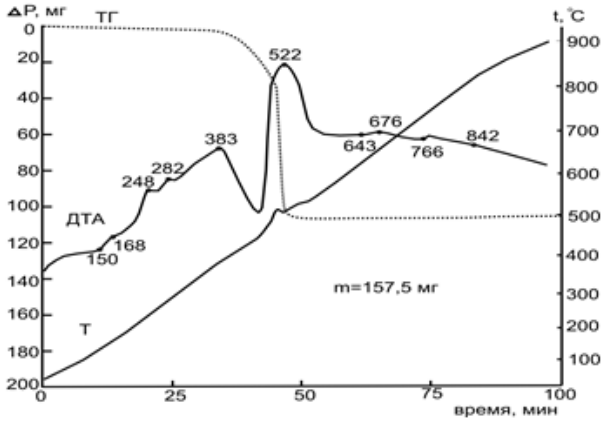

Рисунок 2. Дериватограмма образца полиэтилена с добавлением 12% антипирена АДж-5

Таким образом, термическое исследование представленных двух образцов показало, что термическое поведение композиций зависит от состава, природы компонентов и технологии получения строительных материалов.

На основании результатов, полученных методами ДТА- и ТГА-анализа, определили кинетические параметры для различных температурных интервалов процесса. Его преимуществом является возможность вычисления кинетических характеристик во всем температурном диапазоне реакций по одной серии измерений и одному образцу.

Таблица 1.

Скорость потери массы определяли методом графического дифференцирования кривой ТГА

Температурный интервал, К	Потеря массы, мг	Средняя скорость потери массы, мг/мин $v_m=\Delta m/\Delta\tau$
полиэтилен с антипиреном АДж-4		
623-783	42,5	2,43
783-888	11,44	0,65
888-1032	3,58	0,20
полиэтилен с антипиреном АДж-5		
673-708	15	2
708-798	90	12
798-843	10	1,3

Скорость потери массы (v_m), Δm — потеря массы, мг; $\Delta\tau$ — отрезок времени, мин.

Результаты исследования зависимости потери массы модификации полиэтилена с олигомерными антипиренами АДж-4 и АДж-5 от температуры представлены в табл. 1. Полученные данные показывают, что в начальных периодах процесса происходит в основном прямое окисление антипирена со сравнительно небольшой v_m.

В табл. 2 приведены результаты окислительной деструкции и значения энергии активации этого процесса для образцов модификации полиэтилена с олигомерными антипиренами АДж-4 и АДж-5 и влияние температуры на потери массы изученных полиэтиленовых композиций с антипиренами (АДж-4 и АДж-5).

Таблица 2.

Результаты термоокислительного анализа модификации полиэтилена с антипиренами (АДж-4 и АДж-5)

Образцы	*n*	E_a, кДж/моль	Потеря массы при 783 К,%
полиэтилен с антипиреном АДж-4	0,833	7143	42,5
полиэтилен с антипиреном АДж-5	0,358	7565	35,2

**n — порядок реакции; *E_a — энергия активации.*

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных по кинетике процессов в интервале температур от 493 до 1173 К исследованы особенности термоокислительной деструкции АДж-4 и АДж-5. На термограммах ДТА обнаружено, что окисление АДж-4 идёт при более высокой температуре, чем у АДж-5. Максимальная скорость потери массы при термоокислительной деструкции АДж-4 меньше, чем у АДж-5.

Список литературы:

1. Бычкова Е. В., Беляева О. А., Панова Л. Г. Влияние огнезащитных систем на коксообразование при пиролизе и горении вискозных волокон // Журнал «Химические Волокна», март-апрель 2015 года . — Мытищи: Отдел информатики ВНИИСВ, 2015. — № 2. — С. 89-92.
2. Применение ресурсосберегающих олигомерных антипиренов для строительных материалов / А. Т. Джалилов, Н. А. Самигов. Ф. Н. Нуркулов и др. // «Инновация-2016»: Международная научно-техническая конференция. — Ташкент: Изд-во Ташкентского государственного технического университета, 2016. — С. 91-92.
3. Нуркулов Ф. Н., Джалилов А. Т. Фосфор-борсодержащие олигомерные антипирены для древесины и древесных композиционных материалов // «Олигомеры-2015»: V Международная конференция-школа по химии и физикохимии олигомеров, 1-6 июня 2015. — Волгоград: Издательство Волгоградского государственного технического университета, 2015. — С. 241.
4. Хашхожева Р. Р. Разработка новых огнестойких композитных материалов на основе полибутилентерефталата / Р. Р. Хашхожева, Р. А. Черкесова, С. Ю. Хаширова, А. К. Микитаев // Материалы X Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы», 2014. — Нальчик: Издательство Кабардино-Балкарский Государственный Университет, 2014. — С. 263-266.