

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ, АКРИЛОНИТРИЛА С БУТИЛМЕТАКРИЛАТОМ

Ибрагимов Абдусаттар Тургунович

канд. хим. наук, доцент, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Узбекистан, г. Ташкент

E-mail: abdusattor.ibragimov1963@mail.ru

Джалилов Шухрат Сураатович

канд. хим. наук, доцент, Ташкентский институт текстильной и легкой промышленности,
Узбекистан, Ташкент

E-mail: s.djalilov@mail.ru

Каримов Сардор Хожобаевич

PhD, зав. кафедрой «Химия» Ташкентского института текстильной и легкой промышленности,
Узбекистан, Ташкент

E-mail: skarim@umail.uz

THERMAL ANALYSIS OF POLYETHYLENE COPOLYMERS WITH VINYL ACETATE, ACRYLONITRILE WITH BUTYL METHACRYLATE

Abdusattar Ibragimov

PhD, Tashkent Institute of Textile and Light Industry,
Uzbekistan, Tashkent

Shuxrat Djalilov

PhD, Tashkent Institute of Textile and Light Industry,
Uzbekistan, Tashkent

Sardorbek Karimov

Ph.D. in chemical sciences, senior lecturer Tashkent Institute of Textile and Light Industry,
Uzbekistan, Tashkent

АННОТАЦИЯ

Исследованы термические свойства сополимеров акрилонитрила с бутилметакрилатом, полиэтилена низкой плотности с винилацетатом по кривым термогравиметрического, дифференциально-термогравиметрического и дифференциально-термического анализов.

ABSTRACT

The thermal properties of copolymers of acrylonitrile with butyl methacrylate, low density polyethylene with vinyl acetate according to the curves of thermo gravimetric, differential thermo gravimetric and differential thermal analyzes were investigated.

Ключевые слова: акрилонитрил, бутилметакрилат, винилацетат, полиэтилен низкой плотности, полимерная композиция.

Keywords: acrylonitrile, butyl methacrylate, vinyl acetate, low density polyethylene, polymer composition.

Для выбора режимов переработки полимерных композиций очень важными являются их термические свойства [1-7]. Термические свойства синтезированных сополимеров исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА). Термограммы были получены на комплексной термоаналитической установке – «DERIVATOGRAPH» системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey фирмы «МОН» (Венгрия). Измерения проводили, при атмосферном

давлении воздуха при температурах начиная от комнатного до 800°C. Скорость температурного сканирования – 8,0°C/мин. Инертное вещество – прокаленный оксид алюминия. Тигли платиновые. Навески образцов – по 100 мг.

Образцы имели следующие составы исходных компонентов в смеси и условия синтеза:

1 - сополимер на основе акрилонитрила (АН - 50 масс. ч.) : бутилметакрилата (БМА - 50 масс. ч.);

температура - $t = 60^{\circ}\text{C}$; время синтеза - $\tau = 5$ часов; среда – водная эмульсия; инициатор – персульфат калия (ПК);

2 - сополимер на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП - 30 масс. ч.) : винилацетата (ВА - 70 масс. ч.); температура - $t = 80^{\circ}\text{C}$; время синтеза - $\tau = 5 \div 6$ часов; среда – раствор в толуоле или ксилоле; инициатор – динитриловый эфир азобисизомасляной кислоты (ДАК);

3 - сополимер на основе ПЭНП (70 масс. ч.) : ВА (30 масс. ч.); температура - $t = 80^{\circ}\text{C}$; время синтеза - $\tau = 5 \div 6$ часов; среда – раствор в толуоле или ксилоле; инициатор – ДАК.

На рис. 1 представлены кривые термогравиметрического (ТГ) анализа, которые показывают потери массы рассматриваемых образцов.

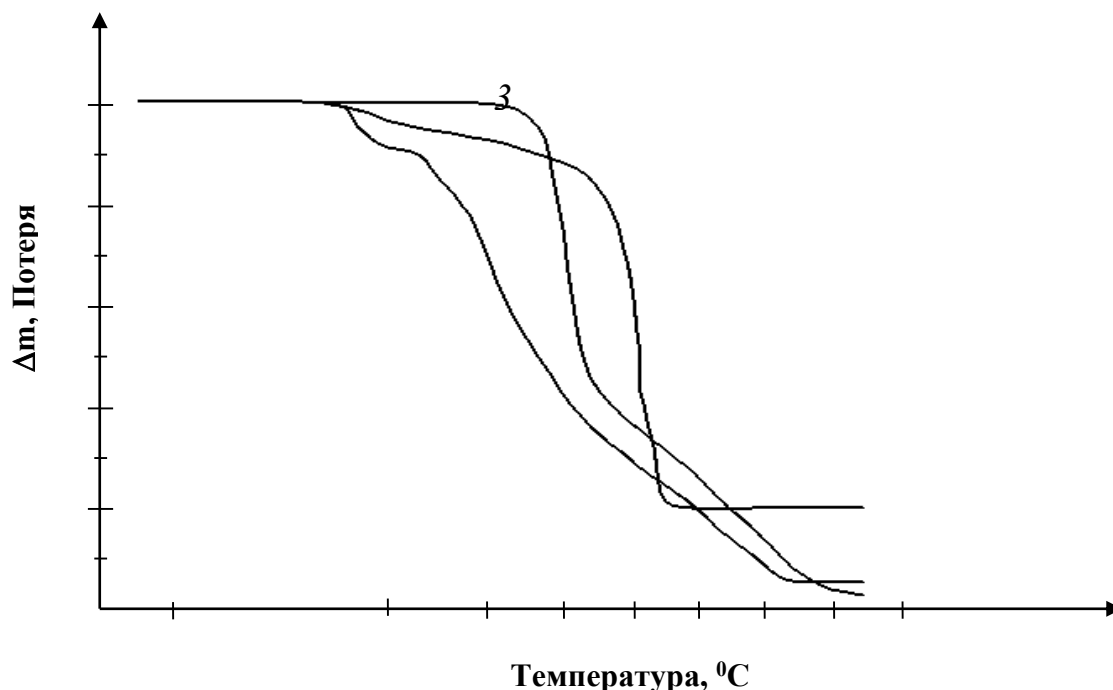


Рисунок 1. Зависимость потери массы образцов от температуры нагрева

- 1 - сополимер на основе АН (50 масс. ч.) : БМА (50 масс. ч.);
 2 - сополимер на основе ПЭНП (30 масс. ч.) : ВА (70 масс. ч.);
 3 - сополимер на основе ПЭНП (70 масс. ч.) : ВА (30 масс. ч.)

По мере повышения температуры заметные потери массы у образцов 1 и 2, которые начинаются приблизительно с 80°C , а у образца 3 – с 265°C . Вероятно, в образцах 1 и 2 содержится низкомолекулярная фракция полимера, что приводит к потере массы при низких температурах. При сравнении образцов 1 и 2, величины потери массы у первого образца относительно выше, чем второго, то есть образец 2 отличался более стабильной термостойкостью.

Следует отметить возрастание термической стабильности образцов в ряду 1, 2, 3, хотя в диапазоне температур ($310 \div 460^{\circ}\text{C}$) термическое поведение образца 1 более стабильно, чем образцов 2 и 3. Отличительной чертой образца 2 является его более высокие значения коксового остатка (17%), по сравнению с образцами 1 и 3, у которых коксовые остатки равны 5 и 3% соответственно.

При нагревании ПАН происходит внутри- и межмолекулярная циклизация нитрильных групп с образованием сетчатого продукта [8].

На рис. 2 показаны кривые дифференциального термогравиметрического (ДТГ) анализа, которые свидетельствуют скорости потери массы образцов в процессе их нагревания.

Для сополимера АН-БМА наибольшая скорость потери массы наблюдается при температурах 100°C и 240°C . Первая потеря массы связана с интенсивным улетучиванием низкомолекулярных веществ (влага, остаток растворителя и др.). Интенсивный пик при второй температуре соответствует термическому разложению звеньев ПАН.

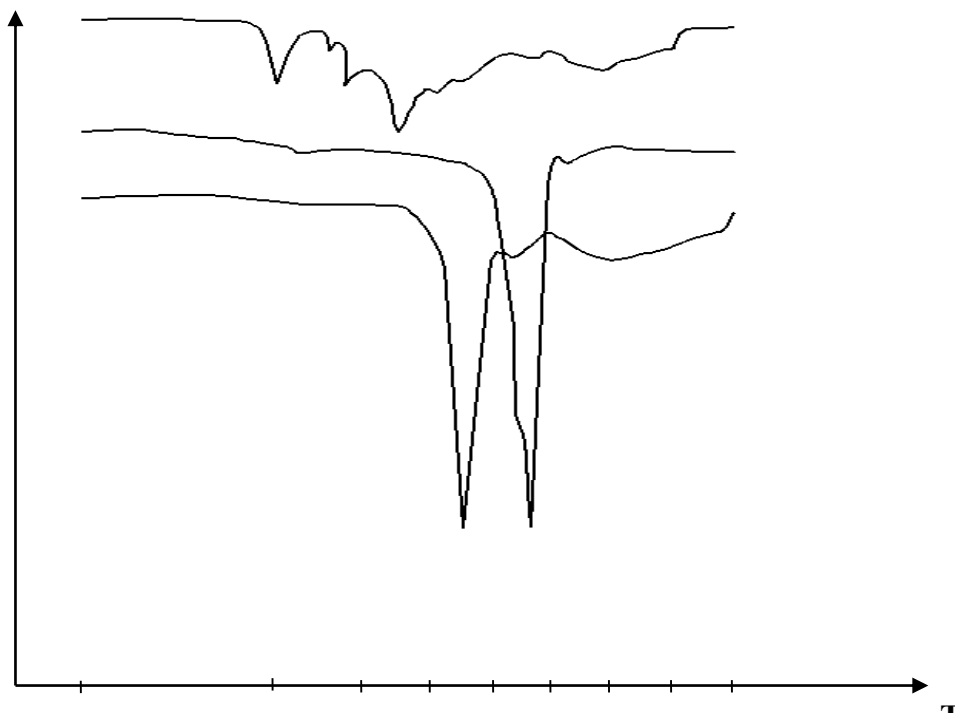


Рисунок 2. Зависимость скорости потери массы образцов от температуры

- 1 - сополимер на основе АН (50 масс. ч.) : БМА (50 масс. ч.);
 2 - сополимер на основе ПЭНП (30 масс. ч.) : ВА (70 масс. ч.);
 3 - сополимер на основе ПЭНП (70 масс. ч.) : ВА (30 масс. ч.)

В сополимерах ПЭНП-ВА наибольшая скорость потери массы обнаруживается при температурах 350°C для третьего образца и 450°C для второго образца. Интенсивные масса потери связаны с термическим разложением сополимера. С увеличением содержания ПВА в составе сополимера начала термического разложения также уменьшается. Дальнейшее повышения температуры сопровождается разложением образцов сополимеров, происходящих в процессе их термоокислительной деструкции [9].

На рис. 3 показаны кривые дифференциального термического анализа (ДТА) изученных образцов.

Кривые ДТА показывают характер теплообмена исследуемого объекта, происходящего в процессе нагревания (экзо- и эндотермические эффекты). Для образца сополимера АН-БМА очень явно протекает первый этап потери массы, связанный с удалением адсорбционной воды. У образцов сополимеров

ПЭНП-ВА этот процесс гораздо менее выражен. Процесс удаления влаги на рис. 3 показан в виде слабых эндотермических эффектов. Далее, по мере повышения температуры наблюдаются сильные потери массы образцов 2 и 3 в области температур 240÷490°C с максимальными скоростями потерь при отметках 350 и 450°C соответственно, вероятно причиной их является термоокислительная деструкция, приводящая к самовозгоранию образцов. Эти высокие потери масс на рис. 3 сопровождаются сильными экзотермическими эффектами соответственно при температурах 455, 444, 462°C. Самый сильный экзотермический эффект наблюдается для сополимера АН-БМА, связанный с внутримолекулярной циклизацией нитрильных групп АН. Показано различное термическое поведение образцов в процессе их нагревания.

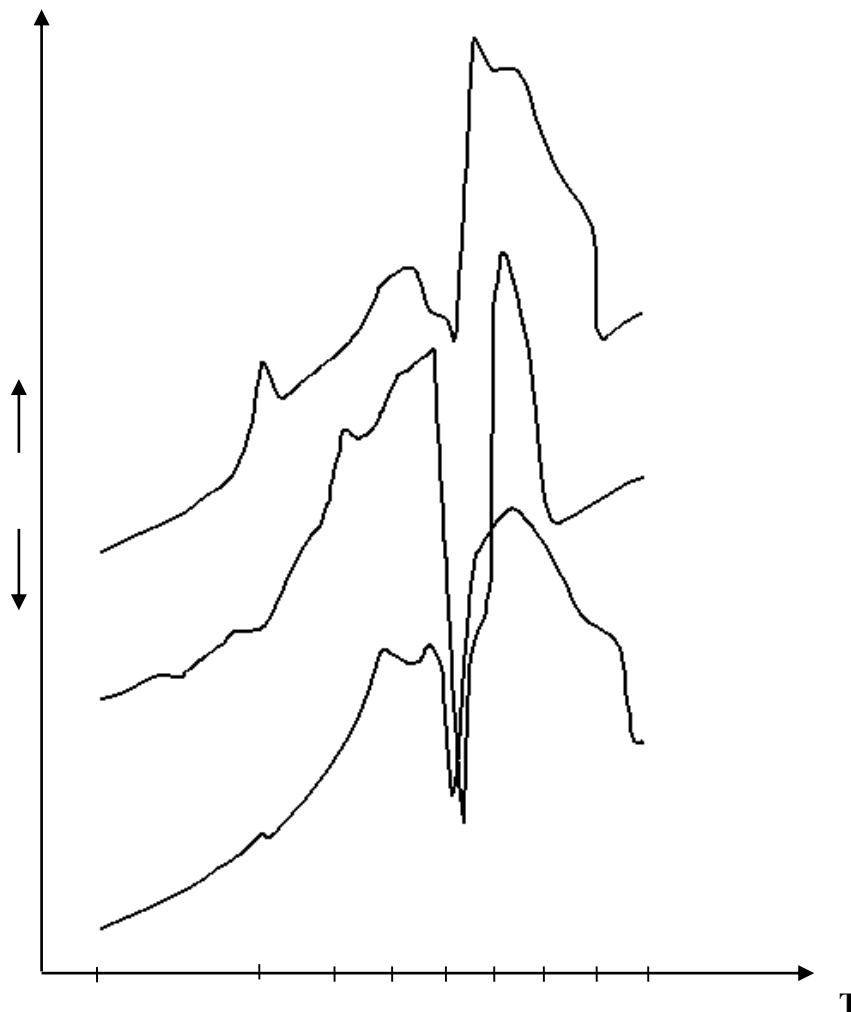


Рисунок 3. Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) образцов

- 1 - сополимер на основе АН (50 масс. ч.) : БМА (50 масс. ч.);
 2 - сополимер на основе ПЭНП (30 масс. ч.) : ВА (70 масс. ч.);
 3 - сополимер на основе ПЭНП (70 масс. ч.) : ВА (30 масс. ч.)

Вывод. Соплимеры ПЭНП-ВА при исходных соотношениях 30:70 и 70:30 имеют значительную

термическую стойкость по сравнению с сополимером АН-БМА (50:50). Соплимеры ПЭНП-ВА следует перерабатывать при температурах до 280°C.

Список итературы:

1. Основы дифференциально-термического анализа. Сборник материалов и тезисов МГУ им. Ломоносова, 2011. 72 с.
2. Релаксационные и реологические характеристики сополимеров этилена и винилацетата / Будылин Н.Ю., Чалых А.Е., Щербина А.А. // Вестник ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина "Структура и динамика молекулярных систем", 2007 г. Выпуск №1, С. 38-41.
3. Кучменова Л.Х. Термические свойства полимер-полимерных композитов на основе полипропилена. Автореф. дисс. на соис. уч. зван. канд. техн. наук. Кабардино-Балкарский гос. ун-т. им. Х.М. Бербекова, г. Нальчик, 2014. С. 24.
4. Гладких Ю.Ю. Деформационно-прочностные и адгезионные свойства сополимеров этилена и винилацетата. Автореф. дисс. на соис. уч. зван. канд. химич. наук. МИТХТ, г. Москва, 2012. С. 27.
5. Сычугов О.В. Структура и биодegradация микромицетами смесей сополимера этилен-винилацетат с термопластичным крахмалом. Автореф. дисс. на соис. уч. зван. канд. химич. наук. МИТХТ, г. Москва, 2004. С. 24.
6. Применение метода дифференциально-сканирующей калориметрии для идентификации и анализа термоокислительной стабильности полимерных пленок / Голованова А.Н., Бокова Е.С., Евсюкова Н.В., Кузнецова Д.С. // Московский госулар. ун-т дизайна и технологии, г. Москва, Россия, nufnuf09@mail.ru. Анализ и методы расчета. Пластические массы, №3-4, 2015. С 32-35.

7. Влияние $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ на свойства, вулканизуемого при комнатной температуре полисилоксанового каучука: технологические свойства, термическая стабильность и маслобензостойкость. Effects of $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ on properties of RTV polysiloxane rubber: process ability, thermal stability, and oil/solvent resistance / Li B., Chen S., Zhang J. // J. Appl. Polym. Sci. - 2014. - 131, №1. - С. 39708.
8. Перепёлкин К.Е. Современные химические волокна и перспективы их применения в текстильной и легкой промышленности / Российский химический журнал. – 2002, Т. XLVI. – № 1. – С.31-48.
9. Применение термогравиметрии для мониторинга радиационного разложения сополимера этилена и винилацетата. New monitoring by thermogravimetry for radiation degradation of EVA / Boguski J., Przybytniak G., Łyczko K. // Radiat. Phys. and Chem. - 2014. - 100. - С. 49-53.