

ALLİL QRUPLU MONOMERLƏRİN MALEİN ANHİDRİDİ VƏ STİROLLA ÜÇLÜ BİRGƏ POLİMERLƏRİNİN TERMİKİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

E.O.Əkbərov

Türkiyə, Cumhuriyet Universiteti, Sivas

Allil qruplu bir sıra monomerlərin (allilpropionat, allilfenil efiri, hepten-1, okten-1) malein anhidridi və stirolla üçlü birgə polimerlərinin DTA, termomexaniki və dielektrik itkisi bucağının tangensi üsulları ilə bəzi termiki xassələri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, öyrənilən birgə polimerlər kifayət qədər termiki davamlığa malikdirlər və onlarda intensiv destruksiya prosesləri yalnız 275-290°C-də başlayır. Freeman-Karrol tənliyi əsasında TQ, DTA və DTQ ayrılmasına görə destruksiyanın bəzi kinetik parametrləri təyin edilmişdir.

Polimer materiallarının müxtəlif məqsədlərlə istifadə olunmasını şərtləndirən əsas amillərdən biri onların kifayət qədər yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olmalarıdır. Bu xassələr polimerlərin istifadə olunma imkanlarını müəyyən etməklə yanaşı, həm də onların sintezi, emalı və istismarı zamanı baş verən proseslər haqqında məlumatlar almağa imkan verirlər. Bu məqalədə allil qruplu bir sıra monomerlərin (allilpropionat, allilfenil efiri, hepten-1 və okten-1) malein anhidridi (MA) və stirolla (St) radikal birgə polimerləşməsi yolu ilə sintez olunmuş üçlü birgə polimerlərinin termiki xassələrinin öyrənilməsinə aid nəticələr şərh olunur.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Öyrənilən birgə polimerlər allil monomerlərinin MA və St ilə azobisizobutironitril iştirakilə sirkə anhidridində üçlü birgə polimerləşməsi ilə sintez edilmiş və onların tsikloheksanonda təyin edilmiş xarakterik özlülüüyü 0,7-0,75 dl/q-dır. Nümunələrin TQ-, DTQ- və DTA ayrılırları «Shimadzu» markalı TA-50 model termiki analiz cihazında azot mühitində çəkilmişdir. Dielektrik itkisi bucağı tangensinin temperaturdan asılılıq qrafiki E7-8 markalı rəqəmli cihazda 1 kHs tezliyində alınan nəticələrə görə qurulmuşdur.

ALINAN NƏTİCƏLƏRİN TƏHLİLİ

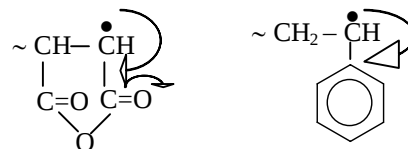
1-ci şəkildə allilpropioantın (MA-St-AP), allilfenil efirinin (MA-St-AF) və hepten-1-in (MA-St-HP) malein anhidridi və stirolla üçlü birgə polimerlərinin TQ-, DTQ- və DTA-ayrılırları verilmişdir. TQ-ayrılırlarına görə demək olar ki, intensiv destruksiya prosesləri başlanana qədər nümunələrdə kütlə itkisi 11-17% təşkil edir. Bu, görünür, birgə polimerlərdə qala bilən həlledici, çökdürücü, eləcə də polimerin səthində adsorbsiya olunmuş su buxarı və karbondioksidin ayrılması ilə əlaqədardır. 275-290°C –də qaz

halında maddələrin ayrılması ilə başlayan destruksiya prosesləri nəticəsində kütlə itkisi sürətlə artır və ~ 500-520°C-də 85-90%-ə çatır. TQ- və DTQ- ayrılırlarına görə termiki analiz kriteriyaları olan destruksiyanın başlanma temperaturu (T_i), destruksiyanın başa çatdığı temperatur (T_f), nümunənin yarımparçalanma temperaturu (T_h) və destruksiyanın maksimum sürət temperaturu (T_m) təyin edilmişdir. Termiki parçalanmanın aktivləşmə enerjisi (E_a) və polimərə görə tərtibi (n) alınan nəticələrin Freeman-Karrol tənliyi [1,2]

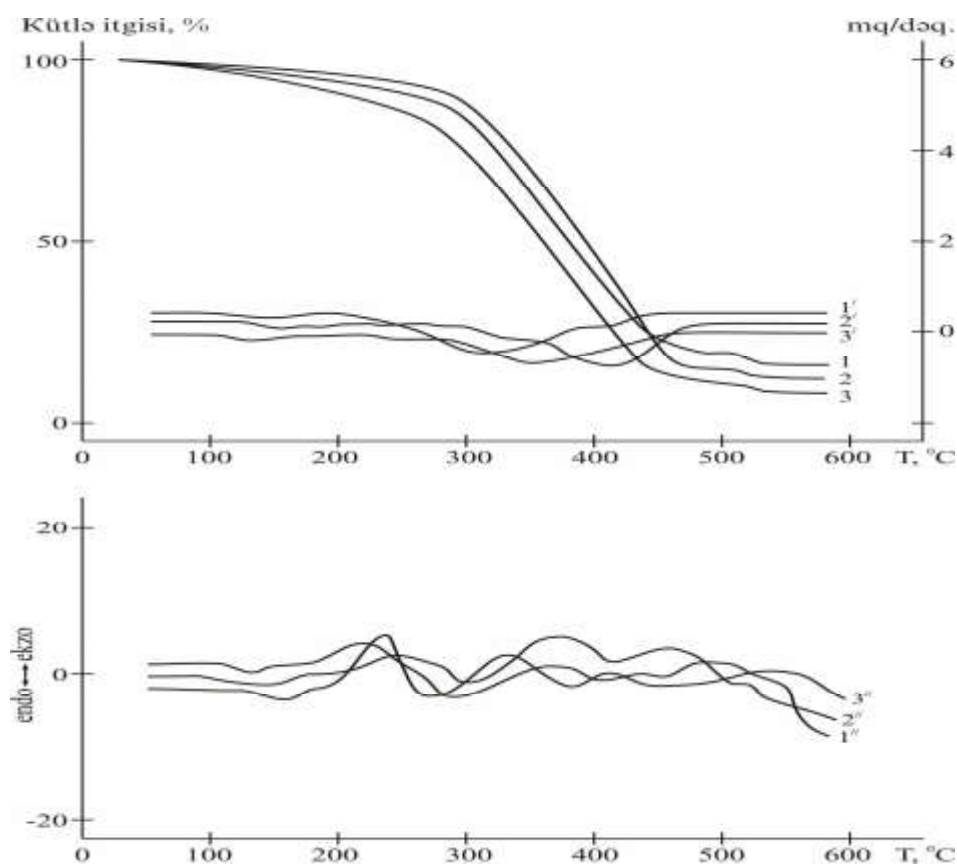
$$\frac{\Delta \ln(dC/dt)}{\Delta \ln(1-C)} = n - \frac{E_a \cdot \Delta(1/T)}{R \Delta \ln(1-C)}$$

koordinatlarında işlənməsi ilə təyin edilmişdir (tənlikdə C – müxtəlif temperaturlarda kütlə itkisi, dC/dt müəyyən zaman müddətində kütlə itkisinin dəyişməsi, R – universal qaz sabitidir). Termiki göstəricilər üçün alınmış nəticələr cədvəldə verilmişdir.

Cədvəldə verilənlərdən görmək olar ki, öyrənilən üçlü birgə polimerlər kifayət qədər yüksək termiki davamlığa malikdirlər. Bu, görünür, birgə polimerlərin makromolekul zəncirində MA və St zvenolarının varlığı ilə əlaqədardır, çünki, bu polimerlərin radikal mexanizmi üzrə baş verən termiki destruksiyasında C-C –rabitələrinin qırılması zamanı əmələ gələn MA və St –sonluqlu radikallar tək elektronun delokallaşması nəticəsində xeyli dərəcədə stabilləşir



və bunun nəticəsi olaraq destruksiyanın sürəti (kinetik zəncirin uzanması) zəifləyir.



Şəkil 1. MA-St-AP (1, 1', 1''), MA-St-AF (2, 2', 2'') və MA-St-HP (3, 3', 3'') birgə polimerlərinin TQ (1, 2, 3), DTQ (1', 2', 3') və DTA (1'', 2'', 3'') ayrılırları.

Cədvəl. Üçlü birgə polimerlərin termiki göstəriciləri

Birgə polimer	T_i , $^{\circ}\text{C}$	T_f , $^{\circ}\text{C}$	T_h , $^{\circ}\text{C}$	T_m , $^{\circ}\text{C}$	E_a , kJ/mol	n
MA-St-AP	280	455	380	320	112	1.55
MA-St-AF	290	475	390	410	123.5	1.30
MA-St-HP	275	440	355	360	77.1	—

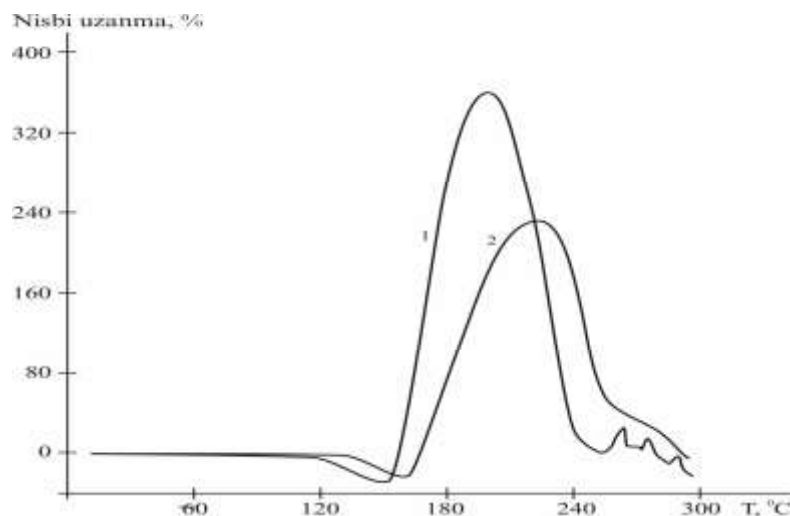
1-ci şəkildə verilmiş DTA ayrılırlarına görə temperaturun təsiri ilə birgə polimerdə baş verən fiziki və kimyəvi hadisələr haqqında məlumat almaq olar. Qızdırılma zamanı polimerin şüşələşməsi, əriməsi, destruksiya DTA ayrısında endopiklər, kristallaşma, tikilmə, müxtəlif xarakterli kimyəvi çevrilmələr isə ekzopiklər şəklində özlərini biruzə verirlər. DTA ayrılırlarında 125-160 və 270-300 $^{\circ}\text{C}$ –də müşahidə olunan endopiklər uyğun olaraq şüşəvari hala keçidi və destruksiya proseslərini xarakterizə edir. 210-250, 330-375 $^{\circ}\text{C}$ -də alınan ekzopiklər kristallaşma, tikilmə və bu temperaturlarda mümkün olan digər kimyəvi çevrilmələrə uyğundur. Daha yüksək temperaturlarda (400-550 $^{\circ}\text{C}$) müşahidə olunan endopiklər qaz halında olan reaksiya məhsullarının buxarlanması, ekzopiklər isə

destruksiya məhsullarının daxil olduğu müxtəlif kimyəvi reaksiyalarla əlaqədar ola bilər.

Bərk halda olan polimerlərin emalı və bir çox xassələrinin tədqiqi zamanı onların şüşələşmə temperaturu haqqında məlumatın olması əsas məsələlərdən biri sayılır. Şüşəvari haldan yüksək elastiki hala və əksinə keçid polimerin fiziki xassələrinin (həcm, sıxlıq, mexaniki xassələr, dielektrik xassələri və s.) dəyişməsi ilə müşayiət olunur və prinsip etibarilə bu xassələrin temperaturdan asılılığını öyrənməklə şüşələşmə temperaturunu təyin etmək olar. Tədqiq olunan üçlü birgə polimerlərin şüşələşmə temperaturu praktikada geniş tətbiq olunan termomexaniki (MA-St-AP, MA-St-AF) və dielektrik itkisi bucağının tangensi (MA-St-OK) üsulları ilə təyin edilmişdir.

2-ci şəkildə MA-St-AP və MA-St-AF birgə polimerləri üçün deformasiyanın tempera-

turdan asılılıq qrafikləri (termomexaniki əyrilər) verilmişdir.



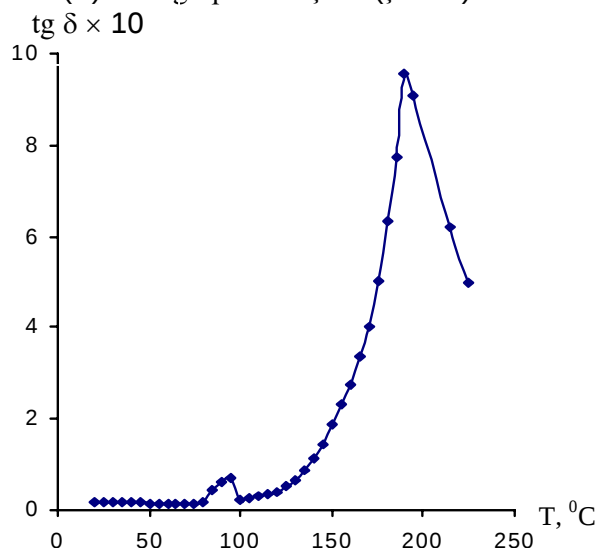
Şəkil 2. Sabit yük (1,0 q) altında MA-St-AP (1) və MA-St-AF (2) birgə polimerləri üçün deformasiyanın temperaturdan asılılığı.

Göründüyü kimi, öyrənilən üçlü birgə polimerlərin termomexaniki əyrilərinin forması amorf polimerlərin tipik termomexaniki əyrilərinin formasından fərqlənir, yəni bu əyrilərdə polimerlərin üç fiziki halına uyğun keçid temperaturları dəqiq ifadə olunmamışdır. 120-130°C-yə qədər qızdırılmada deformasiyanın dəyişməsi baş vermir, bu temperaturlardan başlayaraq 155-165°C-dək deformasiyanın bir qədər azalması və sonra isə kəskin artması müşahidə olunur. Deformasiyanın temperaturdan bu cür asılılığı kristallaşma qabiliyyəti olan polimerlər üçün xarakterikdir [3] və kristallaşmanın başlanması ilə deformasiyanın azalması gedir. Bu azalma polimerin ərimə temperaturuna qədər davam edir və bundan sonra polimerin özülünün axıcı hala keçməsi baş verir ki, bu da deformasiyanın kəskin artmasına səbəb olur. MA-St-AP və MA-St-AF zvenoların ardıcıl növbələndiyi müntəzəm quruluşlu polimerlər olduğundan deformasiyanın temperaturdan asılılığının müşahidə olunan xarakteri mümkün olan haldır. Termomexaniki əyrilərə görə MA-St-AP birgə polimeri üçün şüşələşmə temperaturu 120°C, MA-St-AF polimeri üçün isə 135°C qəbul edilmişdir. Deformasiyanın kəskin artdığı 150° və 165°C uyğun olaraq bu polimerlərin ərimə temperaturları kimi təyin olunmuşdur. Termomexaniki əyrilərin 200-220°C-də maksimumdan keçməsinə, görünür, bu temperaturlarda baş verən tikilmə reaksiyalarının nəticəsi kimi izah etmək lazımdır. Tor quruluşların

yanarılması ilə əlaqədar bərk hala keçən polimerlərin deformasiyası kəskin şəkildə azalır.

MA-St-OK üçlü birgə polimerinin şüşələşmə temperaturu dielektrik itkisi bucağı tangensinin temperaturdan asılılıq qrafikinə görə təyin edilmişdir.

200°C-də 15 MPa təzyiq altında pressləmə üsulu ilə hazırlanan disk şəkilli polimer nümunəsinin 20-220°C temperatur intervalında dielektrik itkisi bucağının tangensi ölçülmüş və $\text{tg } \delta = f(T)$ asılılığı qurulmuşdur (şəkil 3).



Şəkil 3. MA-St-OK birgə polimeri üçün dielektrik itkisi bucağı tangensinin temperaturdan asılılıq qrafiki.

Bu asılılığa görə polimerin şüşələşmə temperaturu qrafikin yüksək temperatur sahəsində alınan maksimuma görə təyin edilir [4]. Şəkildən göründüyü kimi, maksimum 180°C-də müşahidə olunur və bu temperatur MA-St-OK üçlü birləşmə polimerinin şüşələşmə temperaturu kimi qəbul edilir.

Beləliklə, allil qruplu birləşmələrin MA və St ilə birləşmə polimerləri kifayət qədər yüksək termiki davamlığa malikdirlər və təxminən 200°C temperatura qədər qızdırılma zamanı onlarda tərkib və struktur dəyişiklikləri baş vermir.

ƏDƏBİYYAT SİYAHISI

1. Freeman F.S., Carroll B. // J. Phys. Chem. 1958. 62. P.394.
2. Zəngin H.B., Əkbərov O.H., Basan S. // BDU Xəbərləri. Təbiət elm. ser. 2002. № 2. S. 32.
3. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.:Химия. 1989. 432 с.
4. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа. 1992. 512 с.

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МОНОМЕРОВ С АЛЛИЛЬНОЙ ГРУППОЙ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И СТИРОЛОМ

Э.О. Акперов

Методами ДТА, термомеханического анализа и тангенса угла диэлектрических потерь были определены термические свойства тройных сополимеров ряда мономеров с аллильной группой (аллилпропионат, аллил-фениловый эфир, гептен-1 и октен-1) с малеиновым ангидридом и стиролом. Установлено, что изученные сополимеры обладают достаточно высокой термической стабильностью и интенсивные деструкционные процессы начинаются при 275-290 °С. Пользуясь уравнением Фреемана-Карроля, были определены некоторые кинетические параметры деструкции сополимеров.

RESEARCH INTO THERMAL PROPERTIES OF TRIPLE COPOLYMERS OF ALLYL-GROUPS CONTAINING MONOMERS WITH MALEIC ANHYDRIDE AND STYRENE

E.O. Akperov

Thermal properties of triple copolymers of series of allyl-group containing monomers (allylpropionate allyl phenyl ether hepten-1 and oktene-1) with maleic anhydride and styrene by methods of DTA, thermomechanical analysis and determination of tg a corner for electric losses has been determined.

It has been established that reviewed copolymers had sufficient high thermal stability, so intensive destruction processes began at 275-290 °C. Certain kinetics destruction parameters of copolymers by application of Freeman-Carroll equation have been identified.