Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine

J Chem Good Trad Med, Volume 3, Issue 4, 2024 Chemistry of Goods

ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Илхом Икромович Джураев
Навоийский государственный горно-технологический университет, Доцент кафедры «Химическая технология»
https://orcid.org/0009-0000-8064-7450
Email: kimyo8585@mail.ru

Баходир Фахриддинович Мухиддинов
Навоийский государственный горно-технологический университет, Профессор кафедры «Химическая технология», д.х.н.
https://orcid.org/0009-0006-2411-2914

Абдухамит Гафурович Махсумов
Ташкентский химико-технологический институт, Профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», д.х.н., действительный член Академии "Табобат" Узбекистана
https://orcid.org/0000-0002-8535-3950

Камола Фазлиддин кизи Худойбердиева
Навоийский государственный горно-технологический университет, Докторант кафедры «Химическая технология»
https://orcid.org/0009-0009-7306-587X

DOI: https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.331

Ключевые слова:
ПВХ, термостабилизация, алкилоксикарбаматы, дериватографический анализ, ТГ

Аннотация

Разработаны композиции поливинилхлорида (ПВХ) с производными алкилоксикарбаматами. Исследованы термостабилизирующий эффект производных алкилоксикарбаматов дериватографическим методом от концентра-ции и природы стабилизаторов. Определены температуры начала разложения, потеря массы, скорость термического разложения и количество израсходованной энергии (μV·s/mg) для разложения полимеров. Установлено, что с увеличением концентрации стабилизатора до критической концентрации возрастется стабилизирующий эффект, дальнейший увеличение концентрации стабилизатора приводит к снижению термостабильности композиций ПВХ.

Как цитировать

Джураев, И. И., Мухиддинов, Б. Ф., Махсумов, А. Г., & Худойбердиева, К. Ф. к. ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА. Журнал химии товаров и народной медицины, 3(4). https://doi.org/10.55475/jcgtm/vol3.iss4.2024.331

Введение. Известно, что поливинилхлорид (ПВХ) деструктируется в основном при низких температурах выделением хлористого водорода (HCl) и при высоких температурах -C-C- связей с образованием углеводороды различной длины. Выделяемый хлористый водород аутоускоряет терморазложения ПВХ [1-5]. Используется для термостабилизация ПВХ различные классы соединений [6-10], которые способствует перерабатывать ПВХ без расплава традиционными методами для термопластичных полимеров.

В данной работе приводятся результаты дериватографическое исследование стабилизированные образцы ПВХ.

Объекты и методы исследования. Объектом исследования служил ПВХ, полученный в водно-суспензионной полимеризацией винилхлорида в присутствии гетерогенного катализатора хлорного ртута пропитанного-активированного угля. Молекулярная масса ПВХ составила ММ=450 000.

Композиции готовили следующем образом: Необходимое количества термостабилизаторы производные алкилоксикарбаматы растворяли в соответствующие растворителей и смешивали необходимым количеством порош-ком ПВХ, после чего растворитель удаляли в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

В качестве стабилизаторов использовали производные алкилоксикарбаматы, такие как N,N^1 – гексаметилен бис [(метокси) карбамат (МОК), N,N^{1-}гексаметилен бис [(этоксиси) карбамат (ЭОК), N,N^{1-}гексаметилен бис [(пропанокси) карбамат (ПОК) и N,N^{1-} гексаметилен бис [(бутанокси) карбамат (БОК).

Дериватографический анализ образцов проводили на приборе «Labsysevo-SETARAM ТГ, ДТА, ДСК+1600» в интервале температур 30-700^{o}C со скоростью нагрева 5 град/мин.

Результаты и их обсуждение. Термостабилизирующий эффект оценена исследована методом дериватографии, результаты которых приведены рис. 1, рис. 2, рис. 3 и табл. 1.

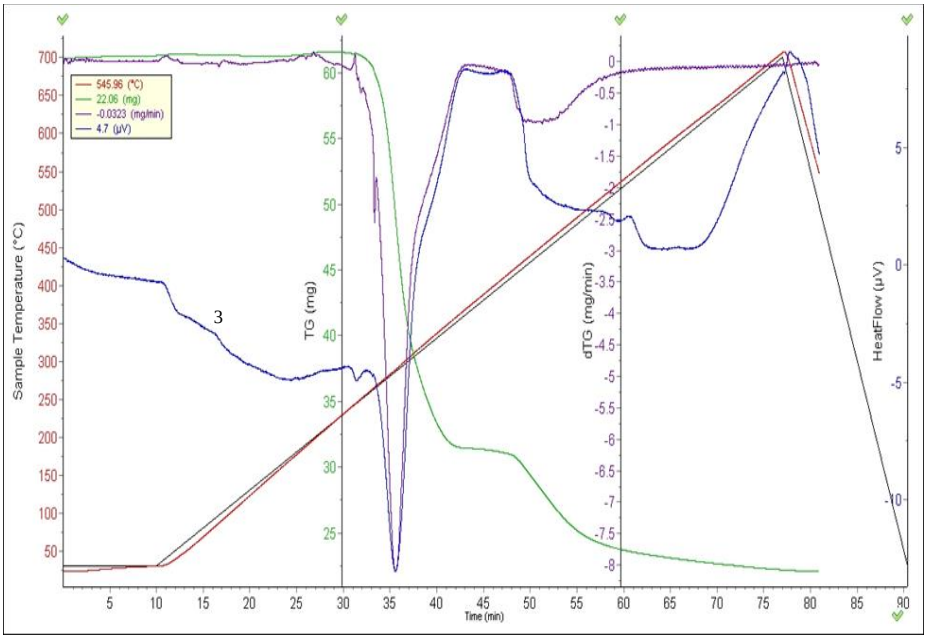


Рис.1. Дериватограмма исходного поливинилхлорида: 1- кривая ДТГА; 2- кривая ТГП; 3- кривая ДСК

Анализ результатов исследования кривых ДТГА рис.1 показывает, что кривая состоит в основном из двух сигмоидов, которые в процессе происходят в две стадии.

Первая стадия происходит в интервале температур от 240^{o}C до 345^{o}C, при этом потеря массы составляет 59,24 %. Вторая стадия происходит в интервале температур от 405^{o}C до 510^{o}C и потеря массы составляет 76,25 %.

Разложение начинается, в основном, при 100 ^{0}C у исходного ПВХ, который составляет 0,289масс.%. С возрастанием температуры возрастает скорость разложения исходного полимера. Интенсивное разложение полимера в основном происходит после 300 ^{0}C и достигает максимума при 350 ^{0}C, при этом потеря массы составляет 31,22 масс.% и

48,08 масс.%, соответственно. Сравнения результатов исследования таблица показывают, что при введении в состав ПВХ производные алкилоксикарбаматов термостабильность композиции возрастает. Например, у композиций поливинилхлорида, содержащие 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0; масс.% МОК, термостабильность композиции с увеличением содержания термостабилизатора при 500 ^{0}C составляет 79,18; 78,18; 73,88 и 58,40 масс.%, соответственно. Это, по-видимому, обусловлено тем что, с увеличением содержания МОК, приводящего к возрастанию термостабильности композиции ПВХ, связанного ингибированием радикально-цепных процессов метилными, метаоксильными, подвижными атомами водорода и другими радикалами образовавщегося при терморазложении самого термостабилизатора.

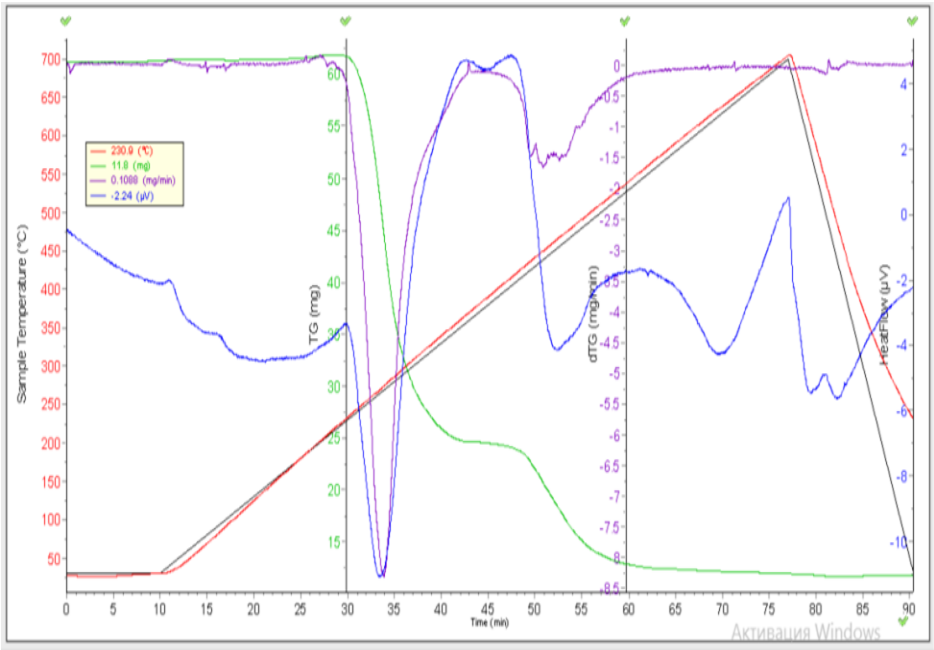


Рис. 2. Дериватограмма композиций поливинилхлорида содержащий 2,16 моль/кг N,N^1-гексаметилен бис [(метокси)карбамат]: 1- кривая ДТГА; 2- кривая ТГП; 3- кривая ДСК.

Анализ кривых результатов исследования ТГП от состава, содержащих ПВХ:МОК в разных концентрациях таблица показывает, что процессы происходят в основном в двух температурных интервалах при разных скоростях деструкции полимера. Первый интервал проявляется в интервале 250-350 ^{0}C с большой скоростью - 8,22 мг/мин, а второй интервал проявляется в интервале 500-550^{0}C относительно с меньшей скоростью -3,32 мг/мин. Это обусловлено, стадийным разложением ПВХ.

Таблица 1. Результаты анализа кривых ДТГА, ТГП и DSK композиции ПВХ с производными алкилоксикарбаматами

№	Темпе-ратура,°С	Потеря масса, %			Скорость разложения, мг/мин			Количество израсходованной энергии (μV•s/mg))		
		ПВХ МОК (стаб) 0,5%	ПВХ МОК (стаб) 1,0%	ПВХ МОК (стаб) 2,0%	ПВХ МОК (стаб) 0,5%	ПВХ МОК (стаб) 1,0%	ПВХ МОК (стаб) 2,0%	ПВХ МОК (стаб) 0,5%	ПВХ МОК (стаб) 1,0%	ПВХ МОК (стаб) 2,0%
1	50	0,215	0,201	0,189	1,85	1,49	1,48	1,45	1,65	2,01
2	100	0,387	0,309	0,301	2,91	2,81	2,78	2,91	2,71	3,91
3	150	0,965	0,914	0,756	4,62	4,19	4,02	3,09	3,19	4,09
4	200	1,779	1,471	1,076	5,18	5,15	5,02	5,08	5,98	6,38
5	250	1,983	1,743	1,298	6,93	6,90	6,73	4,23	5,03	6,03
6	300	24,70	23,12	18,40	8,22	8,17	8,15	6,27	6,78	7,07
7	350	44,18	41,08	36,18	6,81	5,75	5,70	3,60	3,78	4,70
8	400	58,90	56,10	50,15	4,86	4,32	3,68	3,32	3,82	4,32
9	450	74,17	72,57	69,70	5,05	5,01	4,98	5,01	5,32	5,92
10	500	79,18	78,18	73,88	5,09	5,02	4,98	4,32	4,56	5,09
11	550	80,49	78,98	77,62	3,30	3,21	3,05	2,38	3,35	4,95
12	600	81,40	79,20	78,90	3,18	3,16	3,15	2,18	2,95	3,15
13	650	82,01	80,30	79,10	3,29	3,26	3,24	3,26	2,89	4,04
14	700	82,84	80,70	79,20	3,48	3,36	3,23	3,23	4,78	4,06
		ПВХ МОК (стаб) 3,0%			ПВХ МОК (стаб) 3,0%			ПВХ МОК (стаб) 3,0%		
		0,219	0,321	0,812	1,131	1,321	18,73	36,39	52,56	71,85	75,90	79,73	82,74	83,90	85,75			1,33	2,68	4,01	2,36	3,45	5,68	4,70	3,38	4,96	2,22	1,98	1,02	2,45	1,78			0,95	4,91	4,45	6,88	6,93	8,07	5,70	5,55	4,72	5,56	5,15	3,16	5,28	4,48

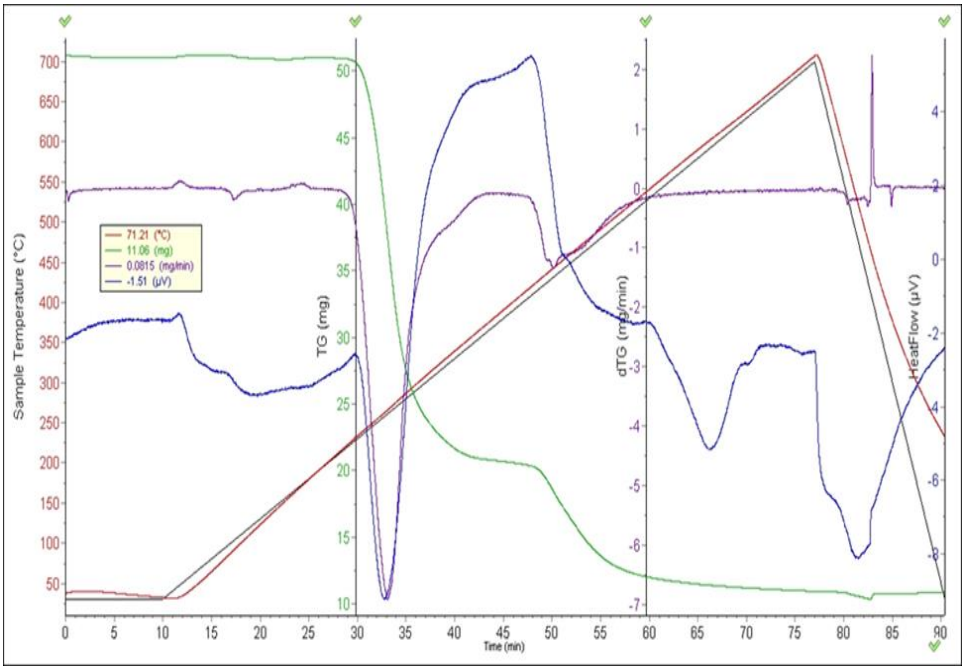


Рис. 3. Дериватограмма композиций поливинилхлорида содержащий 8,62 моль/кг N,N[1]-гексаметилен бис [(метокси)карбамат]: 1- кривая ДТГА; 2- кривая ТГП; 3- кривая DSK.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) – это термо-аналитический метод, в которой разница в количестве тепла, необходимого для повышения температуры образца и эталона, измеряется как функция температуры. И образец, и эталон поддерживаются при практически одинаковой температуре в течение всего эксперимента.

Исследованы дифференциальной сканирующей калориметрией композиции поливинилхлорида с N,N[1]-гексаметилен бис [(метокси)карба-мат]ом, результаты которой приведены в табл.1. Анализ результатов исследования (табл.1) показывает, что для ПВХ и композиции на их основе, количество израсходованной энергии (µV·s/mg) для разложения полимеров изменяется экстремально. Например, композиции поливинилхлорида содержащие 0,5; 1,0; 2,0 и 3,0; масс.% МОК, количество израсходованной энергии для разложения полимерных композиций с увеличением содержания последнего при 450 ^{0}C составляют 5,01; 5,32; 5,92; и 4,72 µV·s/mg, соответственно.

Сравнение табличных значений количества израсходованной энергии для разложения композиций полимеров (табл.1), показывает что большая энергия затрачивается, в основном,в интервале температур 350-450^{0}C, которые составляют 4,72-8,07 µV·s/mg, соответственно.

Также определена температура начала разложения, соответствующая 10, 20 и 50%-ной потери массы ПВХ и его композиции с производными алкилоксикарбаматами, результаты которых представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты динамического термогравиметрического анализа композиции поливинилхлорида с производными алкилоксикарбаматами. Концентрации стабилизатора 2,0 масс.%

Образец	Температура разложения, ^{o}C				Потеря массы при определенной температуре, %	
	T_0	T_{10}	T_{20}	T_{50}	T_{400}	T_{600}

ПВХ (исх.)	227	265	286	382	41,06	59,82
ПВХ + МОК	249	272	294	388	39,01	56,68
ПВХ + ЭОК	245	266	283	379	42,13	61,80
ПВХ + ПОК	238	257	276	368	45,10	64,02
ПВХ + БОК	231	249	269	362	48,90	68,40

Анализ результатов исследования показывает, что с увеличением длины алкильного радикала термостабилизатора, снижается термостабильность ПВХ. Например, для исходного ПВХ температура начала разложения составляет 227 ^{0}C, а ПВХ содержащих МОК, ЭОК; ПОК и БОК, этот показатель соответствует 249^{0}C; 245^{0}C; 238^{0}C и 231^{0}C, соответственно. По температуре разложения 10; 20 и 50% потеря массы композиции ПВХ с МОК соответствует 272; 294 и 388 ^{0}C.

Также определена потеря массы при температурах 400 и 600 ^{0}C. Результаты показывают, что у исходного ПВХ этот показатель соответствует 41,06 и 59,82 масс.%. А у композициях ПВХ с производными алкилоксикарбаматами с увеличением алкильного радикала термостабильность снижается. Например, а ПВХ содержащих МОК, ЭОК; ПОК и БОК потеря массы составляет при температуре 400 ^{0}C 39,01; 42,13; 45,10 и 48,90, соответственно. Это обусловлено, что с увеличением длины алкильного радикала увеличиваются способность к окислению алкильных заместителей, которые приводит к образованию гидроперекисные и перекисные группы. Эти группы способствуют инициирование термодеструкции ПВХ.

Таким образом, производные алкилоксикарбаматы можно успешно использовать в процессе переработки поливинилхлорида из расплава.

Заключение. Разработаны композиции поливинилхлорида с производными алкилоксикарбаматами. Исследованы термостабилизирующий эффект производных алкилоксикарбаматов дериватографическим методом от природы иконцентрации стабилизаторов. Определены потеря массы, скорость термического разложения и количество израсходованной энергии (μV·s/mg) для разложения полимеров. Установлено, что с увеличением концентрации стабилизатора до критической концентрации возрастается стабилизирующий эффект, дальнейший увеличение концентрации стабилизатора приводит к снижению термостабильности композиций ПВХ.

Литература

1. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. М., «Химия», 1972. 420 с.

2. Braun D. Pure Appl. Chem., 1971, v.26, № 2, p. 173-192.

3. Iida T., Nakanishi M., Goto K. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1975, v. 13, №6, p. 1381-1392.

4. Tüdos F., Kelen T. Kem. közl., 1974, v. 41, № 3-4, p. 329-358.

5. Chang E.P., Salovey R. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1974, v. 12, №12, p. 2927-2941.

6. Мухиддинов Б.Ф., Жураев И.И., Махсумов А.Г., Эргашева Ш. Иссле-дование термодеструкции и термостабилизации поливинилхлорида. Международная научно-практическая интернет-конференция “development of education, science and business: results 2020”, Днепр, Украина 2020 года 3-4 декабря, стр.111-113.

7. Мухиддинов Б.Ф., Жураев И.И., Вапоев Х.М., Саъдуллаев Ш.М. Дериватографическое исследование термические характеристики поливи-нилхлорида.

“Замонавий кимёнинг долзарб муаммолари” мавзусидаги Республика миқёсидаги хорижий олимлар иштирокидаги онлайн илмий-амалий анжумани материаллари, Бухоро, 2020 й.4-5 декабр,117-119 бетлар.

8. Мухиддинов Б.Ф., Жураев И.И., Махсумов А.Г., Вапоев Х.М. Термостабилизация поливинилхлорида производными бискарбаматами. Материалы научно-практической конференции профессорско-преподовательского состава и молодых ученых “Современное состояние и перспективы науки о функциональных полимерах”, Тошкент, 2020, 9-20 март, 77-78 -бетлар.

9. Махсумов А.Г., МухиддиновБ.Ф., Исмаилов Б.М., Вапоев Х.М. 4-дихлорфенилкарбамат ҳосиласини синтези ва хоссалари. Материалы Республиканской научно-технической конференции “Современные проблемы и перспективы химии и химико-металлургического производства”, г.Навои-2018, 22 ноябрь, стр 67-68.

10. Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Вапоев Х.М., Бекназаров Х.С. Синтез проп-2-иноксибензола и его производных в присутствии пропаргила бромида // Universum: Технические науки. – Москва, 2021. -№2. - С. 24-29.

11. Джалилов А.Т., Ахтамов Д.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г. Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтаноламина и исследование его физико-химических свойств // Доклады Академии наук Республики Узбекистан. – Ташкент, 2022. - №5. - С. 40-45.

12. Ахтамов Д.Т., Джалилов А.Т., Мухиддинов Б.Ф., Махсумов А.Г., Тилавова Л.И.. Синтез фенокси-(бутин-2)-диэтаноламина и исследование его физико-химических свойств // Химия и Химическая технология Узбекистана - Ташкент, 2022. - №3. - С. 38-45.