



УДК: 678.278:541.68.63.(615.022)

Ummatjon ASROROV,
O'zbekiston Milliy Universiteti, Fizika fakulteti tayanch doktoranti.
E-mail: ummat.asrorov@mail.ru
Sabitjan INAGAMOV,
Texnika fanlari doktori, professor, Toshkent farmasevtika instituti,

Toshkent Davlat Pedagogika Universiteti dotsenti, f.-m.f.n. E. Q. Qalandarov taqrizi asosida

THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS OF INTERPOLYMER COMPLEXES

Annotation

The thermogravimetric analysis of interpolymer complexes obtained on the basis of sodium-carboxymethylcellulose (Na-KMS) and linear structure polyacrylamide (PAA) was studied in the research work. Theoretical foundations of thermogravimetric analysis are presented. The heat resistance of polymer materials has been studied. The limits of moisture and mass loss of the polymer film under the influence of heat have been determined.

Key words: Thermogravimetry polycomplex (TGA), sodium-carboxymethylcellulose (Na-CMC), polyacrylamide (PAA), polymer, pill, thermal analysis.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИНТЕРПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Аннотация

В работе проведен термогравиметрический анализ интерполимерных комплексов, полученных на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМС) и полиакриламида линейной структуры (ПАА). Представлены теоретические основы термогравиметрического анализа. Исследована термостойкость полимерных материалов. Определены пределы потери влаги и массы полимерной пленки под воздействием тепла.

Ключевые слова: Термогравиметрия (TGA), карбоксиметилцеллюлоза натрия (Na-КМЦ), полиакриламид (ПАА), полимер, пилюнка, термический анализ.

INTERPOLIMER KOMPLEKSLARINING TERMOGRAVIMETRIK TAHLILI

Annotatsiya

Tatqiqot ishi natriy-karboksimetilsellyuloza (Na-KMS) va chiziqli tuzilishga ega bo'lgan poliakrilamid (PAA) asosida olingan interpolimer komplekslarini termogravimetrik tahlili o'rganilgan. Termogravimetrik tahlilning nazriy asoslari keltirilgan. Polimer moddalarining issiqlikka chidamliligi o'rganilgan. Issiqlik ta'sirida polimer pilyonkasining namlik va massas yo'qotishi chegaralari aniqlangan.

Kalit so'zlar: Termogravimetriya (TGA), natriy-karboksimetilsellyuloza (Na-KMS), poliakrilamid (PAA), polimer, pilionka, termal tahlil.

Kirish. Polimerlarning issiqlikka chidamliligini o'rganishni turli usullari mavjud, jumladan termogravimetrik tahlil (TGA), differentsial termal tahlil (DTA), differentsial skanerlash kalorimetri (DSC) va o'sib boruvchi gaz tahlili (EGA) [1].

Dastlabki TGA tajribalarida namunalarni aniq haroratgacha ma'lum vaqt intervalida qizdirib, namunani massasini o'lchab, chiqib ketgan massani aniqlash orqali amalga oshirilgan [2]. 1915-yilda Honda TG ni dastlabki ishlab chiqishga patent oldi va yanada aniqroq ishlovchi TG ni ishlab chiqardi [4]. Uning jihozlari vazn yo'qotish paytida isitish tezligini boshlang'ich darajadan asta-sekin kamaytirish uchun mo'ljallangan. Bu davrda TG asosan noorganik birikmalarni tahlil qilish uchun ishlatilgan. TGA, ayniqsa, inyeksion qoplama, elektr va elektron tarmoqlar uchun qoplama materiallari, bo'yoqlar, farmatsevtika, oziq-ovqat sanoati, neft, yopishtiruvchi va boshqalar kabi polimer materiallardan foydalanadigan namunalarda juda muhimdir [12].

Mavzuga oid adabiyotlar tahlili. Zamonaviy TGAda boshqariladigan muhitda harorat va vaqtga nisbatan namunalarning massasi o'zgarishining miqdori va chastotasini aniqlaydi [6,8]. TGA birinchi navbatda termal barqarorlikni (ma'lum haroratda materialning mustahkamligi), oksidlanish barqarorligini (materialda kislorodni yutish tezligi), shuningdek kompozitsion xususiyatlarni (masalan, plomba moddalari, polimer qatronlari, erituvchilar) o'rganish uchun ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari, namunalarning vazni ortishi, yo'qotishi turli omillarga olib ketadi.

Dinamik mexanik tahlil (DMA), DSC tahlili va harorat bilan modulyatsiyalangan differentsial skanerlash kalorimetri (TMDSC) kabi boshqa termal tahlil turlari TGA tahlilini to'ldirishi mumkin. DMA tahlili harorat yoki chastota funksiyasi sifatida polimer materiallarning viskoelastik harakatlarini o'rganish uchun ishlatiladi. Shu bilan birga, DSC tahlili material qizdirilganda yoki sovutilganda harorat funksiyasi sifatida material tomonidan so'rilgan yoki chiqarilgan energiyani o'lchash uchun ishlatiladi. U endotermik va ekzotermik jarayonlar haqida miqdoriy va sifatli ma'lumotlarni taqdim etishi mumkin edi. Erish harorati, kristall fazaga o'tish harorati va o'ziga xos issiqlik yoki issiqlik sig'imi kabi xususiyatlar DSC tahlilidan olinishi mumkin [11].

Tatqiqot metodologiyasi. Termogravimetrik tahlil (TGA) - namuna harorati $T(t)$ qonuniyat bilan chiziqli oshirilgan yoki kamaytirilgan paytda, namunaning massasidagi o'zgarishlarni doimiy kuzatib o'rganish. Tahlil davomida isitish tezligi o'zgarmas bo'lib, issiqlik chiziqli o'zgartiriladi. Namunani isitish tezligini β deb belgilansa, uning o'zgarish qonunini quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (1)$$

bu yerda dT - haroratning o'zgarishi va dt - vaqtning o'zgarishi [12].

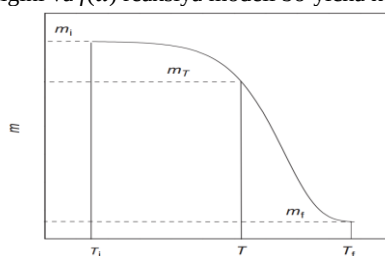
Namuna vaznining o'zgarish mexanizmi va kinetikasini TG egri chizig'ining shakli va holati ko'rsatadi. Termik tahlil qilingan namunadan olina natijalar quyidagi uchta kattali asosiy o'zgaruvchi, harorat (T), konversiya darajasi (α) va bosim (P) [13,14] ga bog'liq. O'zgarish qonunini quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) h(P) \quad (2)$$

Bosim kinetik jarayonlarga katta ta'sir ko'rsatishi mumkin bo'lsa-da, kinetik simulyatsiyalarda $h(P)$ odatda e'tiborga olinmaydi. Bosim kinetikaga ta'sir qilmaydi deb faraz qilsak, jarayon tezligi faqat ikkita o'zgaruvchiga ega bo'lgan funksiyaga aylanadi, T va α :

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) f(\alpha) \quad (3)$$

bu yerda $k(T)$ tezlikning haroratga bog'liqligini va $f(\alpha)$ reaksiya modeli bo'yicha konversiyaga bog'liq kattalik.



1-rasm. Konvertatsiya darajasini aniqlash uchun TGA massa yo'qotish qonuniyati funksiyasidan foydalanish

Konversiya darajasi tajribada umumiy massa va fraksilaraning qancha qismi yo'qolgani anglatadigan kattalik:

$$\alpha = \frac{m_i - m_r}{m_i - m_f} \quad (4)$$

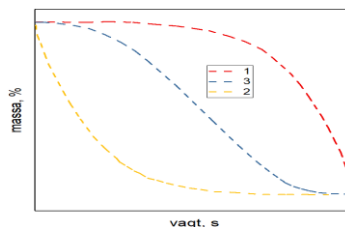
bu yerda m_i va m_f mos ravishda namunaning boshlang'ich va oxirgi massasi, m_r - namunani T haroratdagi massasi. Tajriba davomida α kattalik 0 dan 1 gacha intervada o'zgaradi. Tezlik konstantasining haroratga bog'liqligi odatda Arrhenius tenglamasiga bo'ysunadi [15]:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (5)$$

bu erda A va E kinetik parametrlar bo'lib, mos ravishda preeksponensial omil va uyg'onish energiyasi. R universal gaz doimiysi, T esa TGA da berilgan termodinamik harorat. (5) tenglamani izotermik TG egri chizig'i sifatida tasvirlash mumkin:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) t \quad (6)$$

bu yerda $g(\alpha)$ reaksiya modelining integral shakli. Yuqoridagi (6) tenglamani, (5) tenglamani (3) tenglamaga qo'yib keyin ko'rsatilgandek integrallash orqali olish mumkin. Izotermik sharoitda, odatda, tajriba davomida faqat α o'zgaradi. Reaksiya modellarini uchta asosiy turga bo'lish mumkin: (1) tezlashuvchi, (2) sekinlashuvchi va (3) sigmasimon. Massani yo'qotish egri chizig'i chizilsa, u 2-rasmda keltirilgan grafikka o'xshash bo'ladi.



2-rasm. Tezlashuvchi (1), sekinlashuvchi (2) va sigmasimon (3) reaksiya modellari vazn yo'qotish egri chizig'i. (12)

1. Tezlashtiruvchi modellarni ko'rsatish mumkin, chunki vazn yo'qotish tezligi butun jarayon davomida doimiy ravishda oshib boradi va qonunyatni quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$g(\alpha) = \alpha^{\frac{1}{n}} \quad (7)$$

bu yerda n o'zgarimas son.

2. Sekinlashtiruvchi modelga kelsak, u butun jarayon davomida pasayib ketadigan vazn yo'qotish tezligi bilan ifodalangan va modelni quyidagicha ko'rsatish mumkin:

$$g(\alpha) = \frac{1 - (1 - \alpha)^{1-n}}{1 - n} \quad (8)$$

bu yerda $n \neq 1$ ($n=1$ bo'lgan hol uchun, $g(\alpha) = -\ln(1 - \alpha)$).

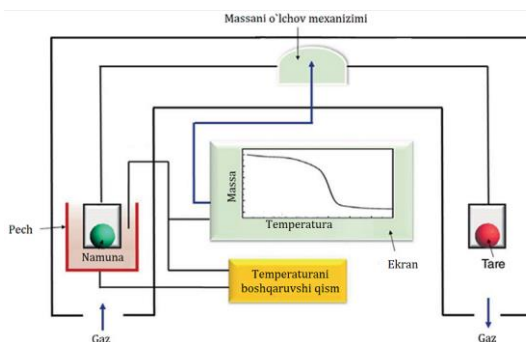
3. Avrami-Erofeev modeli sigmasimon model, bu model konvertatsiya paytida ba'zi bir oraliq qiymatlarda tezlik maksimal nuqtadi. Avrami-Erofeev modeli quyida qonuniyatga bo'ysunadi:

$$g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Yuqoridagi (5) va (1) tenglamani (3) tenglamaga olib borib qo'yib, izotermik bo'lmagan TGA egri chizig'ini tavsiflovchi tenglama hosil qilishimiz mumkin:

$$g(\alpha) = \frac{A}{\beta} \int_0^T A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (10)$$

Biroq, termik bo'lmagan holat uchun T va α ning bir vaqtning o'zida o'zgarishi natijasida isitish tezligi doimiy bo'lib qoladi, bu izotermik bo'lmagan TG egri chizig'idani hosil bo'lgan natijani 3-reaksiya modeli bilan bog'lash mumkin emas. Bu holat 3-model reaksiyasi shartiga zid keladi, bunda sigmasimon reaksiya tezlashuvchi fazadan keyin sekinlashtiruvchi fazaga ega.



3-rasm. TG qurilmasining sxematik diagrammasi.

TG asbobi (3-rasm) aniq analitik ma'lumotlarning aniqlab berishini ta'minlash uchun uch xil komponentdan iborat: balans (namuna og'irligini o'lchash uchun), o'choq (chiziqli isitishni ta'minlaydigan), harorat boshqaruvchisi (haroratni o'lchash va nazorat qilish uchun) va qayd qiluvchi (og'irlik va harorat o'zgarishini qayd qilish birligi uchun). Og'irlik o'zgarishi sodir bo'lganda, muvozanat nuri odatdagi holatidan chetga chiqishga moyil bo'ladi. Balansning ikki turidan foydalanish mumkin: nol yoki burilish balansi [10]. Odatda balansning nol turi qo'llaniladi, unda muvozanat nurining nol nuqtasi holatidan og'irishini sezish uchun sensor ishlatiladi [13].

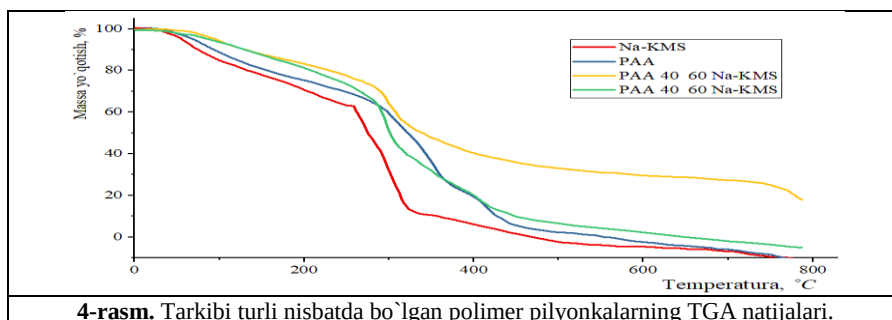
Odatda, TGA qurilmasi 1000°C dan 1600°C gacha bo'lgan harorat oralig'igacha isitish imkoniga ega va isitish tezligi birdan bir necha yuzlab °C/min gacha bo'lishi mumkin. Biroq, odatdagi isitish tezligi 1°C/min dan 20°C/min gacha, juda tez (>20°C/min) yoki juda sekin (<1°C/min) tezliklar faqat ayrim maxsus reaksiyalar uchun ishlatiladi. Zamonaviy TGA bitta haroratli dasturda (masalan, 5°C/min doimiy issiqlik tezligida 30°C dan 900°C gacha) yoki bir nechta harorat dasturlari kombinatsiyasidan (masalan, 100°C da 1 soat davomida izotermik qizdirib, ajralib chiqqan namlikni butunlay olib tashlab, so'ngra namunaning termal xususiyatlarini o'rganish uchun 10°C/min isitish tezligida 100°C dan 900°C gacha qizdirish) ishlashi mumkin [12].

Tekshirilgan namuna qattiq, jel yoki suyuq holatda bo'lishi mumkin, og'irligi 1 mg dan 100 mg gacha, 100 g gacha. TG egri chiziqlari ma'lumotlari odatda DTG egri chizig'i bilan birlashtirilib, ketma-ket vazn o'zgarishlarini yaxshiroq tushunishga imkonini beradi [12].

Termogravimetrik egri chiziqlari polimerlarning parchalanish mexanizmini ko'rsatib beradi. Polimer moddasining parchalanish mexanizimi zanjir tarkibi va ketmaketligiga bog'liq. Modda massasini yo'qotish chegarasi issiqlikka chidamliligini ko'rsatadi. Ammo shuni ta'kidlash kerakki, polimerda degradatsiya massasi yo'qolishidan oldin boshlanishi mumkin. Polimer degradatsiyasini usullarini a) asosiy zanjir uzilishi, b) yondosh guruhning uzulishi, c) parchalanish, d) qayta polimerlanish, e) struktura o'zgarishi va h) o'zaro bog'lanish bo'lishi mumkin [12].

Tahlil va natijalar. Ma'lum sharoitda, mahalliy ishlab chiqaruvchilar tomonidan ishlab chiqarilgan natriy-karboksimitilsellyloza va poliaktamid polimerlarining suvdagi 2% li eritmasidan foydalanib interpolimer kompleksi olindi. Olingan kompleksdan xona haroratida polimer pilionkasi hosil qilindi.

Polimer pilionkasi termal tahlil termodinamik asboddan – Thermo Scientific TA Instruments STD 650 (AQSh), K tipidagi (Low RG Silver) termojuft va alyuminiy tigelda amalga oshirildi. Barcha o'lchovlar inert azot atmosferasida 50 ml/min tezlikda azotning oqim tezligida amalga oshirildi. Tahlilning harorat oralig'i 20-1000°C, isitish 5 K/min tezlikda amalga oshirildi. Bir o'lchovdagi namuna miqdori 6-10 mg ni tashkil qiladi. O'lchov tizimi KNO₃, In, Bi, Sn, Zn, CsCl moddalarining standart to'plami yordamida tebranish qilindi. Bir vaqtning o'zida namunaning massasi, komplekslarning parchalanish massasi va termal barqarorlik harorat oshishi bilan o'zgarishi aniqlandi.



4-rasm. Tarkibi turli nisbatda bo'lgan polimer pilyonkalarining TGA natijalari.

Grafikdan shuni ko'rish mumkinki PAA 60:40 Na-KMS namunasi issiqlikka eng chidamli kopleks bo'lib, bu namuna 800°C haroratda ham to'liq uchib ketmagan va o'zining 20% ga yaqin massasini saqlab qolagan. Qolgan namunalar 250°C dan keyin tezda massasini yo'qotib borib 400-500°C oralig'ida to'liq bug'lanib ketgan.

Xulosa va takliflar. Olingan natijalarga etibor bersak tanlab olgan polimer pilyonkalarimizni hususiy issiqlikka chidamliligi o'zaro o'xshash. TGA egri chiziqlari shaklidan buni ko'rishimiz mumkin. Dastlabki bitta yaxlit moddadan o'stirilgan pilyonkalarimizga issiqlik bilan ta'sir qilganimizda 600°C dan so'ng moddalarimiz to'liq bug'lanib ketar ekan. Lekin PAA 40:60 Na-KMS nisbatda olingan namunamiz o'zaro bog'lanish hisobiga issiqlikka chidamliroq bo'lgan.

Dastlabki 300°C gacha bo'lgan oraliqda o'zgarish o'xshash bo'lib, bu haroratgacha interpolimer kompleksimizda destruksiya boradi, katta energiya talab qiluvchi bog'lar uzilib polimerning yondosh guruhlari eng avval parchalanadi va qayta tartiblanib bog'lanadi ekan.

Ko'rinib turibdiki tanlangan polimerlarimiz asosida yangicha hususiyatli, issiqlikka chidamli komplekslarni olishimiz mumkin ekan.

ADABIYOTLAR

1. G. Santhana Krishnan, N. Murali, and A. Jafar Ahamed, J. Therm. Anal. Calorim. 129, 821–832 (2017).
2. C. J. Keattch, Introduction to Thermogravimetry, Heyden, London, 1969.
3. G. Urbain and C. Boulanger, Compt. Rend. 154, 347–349 (1912).
4. K. Honda, Sci. Rep. Tohoku Univ, 97–103 (1915)
5. C. Duval, Inorganic Thermogravimetric Analysis, 2nd ed, Elsevier, Amsterdam, 1963.
6. J. D. Ferry, Viscoelastic Properties of Polymer John Wiley & Sons, Inc., New York, 1980.
7. J.W.Dodd and K.H.Tonge, Thermal Methods: Analytical Chemistry by Open Learning, John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 1987.
8. M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, Kuwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 1998.
9. E. L. Charsley, Thermal Analysis—Technique & Applications, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1992.
10. P. J. Haines, in P. J. Haines, ed., Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems, Blackie, Glasgow, UK, 1995, pp. 22–62.
11. Hammer, Thermal Analysis of Polymers: Selected Applications, Mettler Toledo, Columbus, Ohio, 2013.
12. S. Vyazovkin, in Elton N. Kaufmann, ed., Characterization of Materials, 2nd ed., Vol. 1, pp. 471–483, 2012.
13. M. E. Brown, Introduction to Thermal Analysis, 2nd ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 2001.
14. V. B. F. Mathot, Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers, Hanser Publishers, Munich, West Germany, 1994.
15. T. A. Ozawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38, 1881–1886, (1965).