MODIFIKATSIYALANGAN POLIMETILMETAKRILAT NAMUNALARIGA TERMOOKSIDLANISH JARAYONIDA KISLORODNING YUTILISHI

Choriev Ikrom Qurbonovich
Buxoro davlat texnika universiteti Kat.o‘qit.
Mavlanov Boboxon Arashovich
Buxoro davlat texnika universiteti* k.f.n. *dotsent.
Choriyev Mironshox Ikromovich
Buxoro davlat texnika universiteti talaba.
Xo‘jaqulov Kamoliddin Ramazanovich
Buxoro davlat texnika universiteti PhD, dotsent.
Email: zehniddin2012@mail.ru

Annotatsiya: Ushbu maqolada modifikatsiyalangan polimetilmetakrilat (PMMA) polimerining termooksidlanish jarayonidagi kislorod yutilish kinetikasi o‘rganildi. PMMA tarkibiga kiritilgan funksional guruhlar va qo‘shimcha modifikatorlarning oksidlovchi muhitdagi barqarorlikka ta’siri termogravimetrik analiz (TGA), differensial skanerlovchi kalorimetriya (DSC) va oksidlanish induksiya vaqtini (OIT) aniqlash usullari orqali baholandi. Tadqiqot natijalari shuni ko‘rsatdiki, polimer zanjiriga kiritilgan modifikatorlar kislorod yutilish tezligi, oksidlanish boshlanish harorati hamda oksidlanish jarayonining umumiy aktivatsiya energiyasini sezilarli darajada o‘zgartiradi. Modifikatsiyalangan PMMA namunalarida kislorod yutilishining pasayishi polimerning termooksidlanishga nisbatan barqarorligini oshirishi aniqlangan. Olingan ilmiy natijalar PMMA asosli kompozitsion materiallar uchun issiqlikka chidamlilikni yaxshilashga, yangi avlod funksional polimer stabilizatorlarini ishlab chiqishga amaliy asos bo‘lib xizmat qiladi.

Kalit so‘zlar: polimetilmetakrilat (PMMA), modifikatsiyalangan polimerlar, termooksidlanish, kislorod yutilishi, oksidlanish kinetikasi.

Аннотация:В данной работе изучены кинетические особенности поглощения кислорода модифицированными образцами полиметилметакрилата (ПММА) в процессе термоокислительной деградации. Влияние введённых функциональных групп и модифицирующих добавок на устойчивость полимера в окислительной среде оценено методами термогравиметрического анализа (TGA), дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) и определения индукционного времени окисления (OIT). Экспериментальные результаты показали, что модификация полимерной цепи существенно изменяет скорость поглощения кислорода, температуру начала окисления и общую энергию активации процесса. Было установлено, что снижение скорости поглощения кислорода у

ISSN 3030-3907

модифицированных образцов ПММА свидетельствует о повышении их термоокислительной стабильности. Полученные данные могут быть использованы при разработке композиционных материалов на основе ПММА с повышенной термостойкостью, а также при создании новых эффективных стабилизаторов полимеров.

Ключевые слова: полиметилметакрилат (ПММА), модифицированные полимеры, термоокисление, поглощение кислорода, кинетика окисления.

Abstract: This study investigates the kinetics of oxygen uptake by modified polymethyl methacrylate (PMMA) samples during thermo-oxidative degradation. The influence of incorporated functional groups and modifying additives on the oxidative stability of the polymer was evaluated using thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC), and oxidation induction time (OIT) measurements. The results show that chemical modification of the PMMA backbone significantly alters the rate of oxygen absorption, the onset temperature of oxidation, and the overall activation energy of the degradation process. A decrease in oxygen uptake in modified PMMA samples indicates improved resistance to thermo-oxidative degradation. The findings provide a scientific basis for developing PMMA-based composite materials with enhanced thermal stability and for designing new, efficient polymer stabilizers.

Key words: polymethyl methacrylate (PMMA), modified polymers, thermo-oxidation, oxygen uptake, oxidation kinetics.

Kirish.

Ma’lumki, MMA gomopolimeri va uning sopolimerlari yuqori haroratlarda (200-300 °C) ham inert atmosferada, ham havo kislorodi ishtirokida termooksidlanish destruksiyasiga uchraydi, kislorodning bu jarayonga ta’siri haqida ma’lumot yetarli emas. Shu munosabat bilan, kislorod konsentrasiyasining metilmetakrilat gomopolimeri va sopolimerlarining oksidlanish va depolimerlanish jarayoniga ta’sirini aniqlash muhim asosiy vazifalardandir, chunki kislorod konsentrasiyasi depolimerlanish jarayonini belgilaydi. Bunday tadqiqotlar bizga termooksidlanish destruksiyasi mexanizmini o‘rnatish va PMMA asosidagi polimer materiallarni kislorod ta’siri termooksidlanishdan himoya qilish usullarini aniqlash imkonini beradi [1;-30 -31 b].

Ma’lumki, polimerlarning oksidlanishi yuqori molekular birikmaning unda erigan kislorod bilan ta’sirlashuvi, ya’ni polimerning oksidlanishidan oldin kislorodda erishi sodir bo‘ladi. Oksidlanish tezligi polimer namunalarining qalinligiga bog‘liq bo‘lib, oksidlanuvchi moddaga kislorod diffuziyalanishi asosiy bosqich hisoblanadi, natijada namunalarni butun hajmi bo‘ylab reaksiya boradi.

Tadqiqotning usuli.

ISSN 3030-3907

O‘rganilgan namunalar plyonka ko‘rinishida bo‘lib polimer erituvchida eritilib petri kosachasiga quyiladi va doimiy og‘irlikka kelguncha quritiladi. Oksidlanish 240-250°C va kislorod bosimi P02=20 kPa da olib borildi. Polimerni 10 mg namunasi vakuumda 250°C haroratda 5-7 daqiqa davomida oldindan qizdirildi, keyin kislorod ishtirokida bosim o‘zgarishi qayd etildi. Tajribalar natijalari shuni ko‘rsatdiki, kislorod issiq tizimga kiritilganda uning kengayishi e’tiborga olinmadi. Shuning uchun polimerlar va sopolimerlarga kislorod diffuziyalanganda faqat eruvchanlik ta’siri hisobga olindi, chunki PMMA makromolekulasiga katta hajmli monomer bo‘g‘inlarining kiritilishi sopolimer makromolekulalar zichligini o‘zgartirishi mumkin. 6-Br-BTTMMA va BTTMMA monomerlarining kichik miqdori bilan sintez qilingan metilmetakrilat sopolimerlarining termooksidlanish jarayoni o‘rganildi.

1 -jadval

Metilmetakrilatning 6-brom- benztiazoltion va benztiazoltion bilan sopolimerlarida kislorodning eruvchanligi va diffuziyalanishi

Barqarorlash-tiruvchi miqdori, mas.%	Kislorod bosim O2, kPa	Eruvchanlik koeffisent 10^6, mol/kg tor.	Diffuziyalanish koeffisenti D 107, sm/s
6-Br-MMA - BTTMMA			
0	20	2,70	1,40
0,5	20	2,74	1,41
1,0	20	2,86	1,46
3,0	20	2,86	1,48
5,0	20	2,89	1,48
MMA - BTTMMA			
0,5	20	2,76	1,41
1,0	20	2,85	1,42
3,0	20	2,84	1,43
5,0	20	2,86	1,46

Tabiiyki, polimerda kislorodning eruvchanligi va diffuziya tezligi ortishi bilan oksidlanish tezligi ortadi. 6-Br-BTTMMA, va BTTMMA bo‘g‘inlarining kislorodning sopolimerlarda eruvchanligiga ta’sirini aniqlash uchun qalinligi 190-300 mkm bo'lgan plyonkalar shaklida polimer va sopolimer namunalari tayyorlandi va 20°C da tajribalar o‘tkazildi.

Kislorodning metilmetakrilat polimerlari va sopolimerlarida unchalik yuqori bo‘lmagan bosimlarda eruvchanligi Genri qonuniga bo‘ysundi, ya’ni polimerdagi kislorod miqdori [O2] uning muhitdagi konsentrasiyasi (bosimi) bilan to‘g‘ridan-to‘g‘ri proporsionaldir R02:

$$[O2]=\gamma_n R02$$

ISSN 3030-3907

bu erda γn -polimerdagi kislorodning eruvchanlik koeffisienti.

Polimetilmetakrilat va metilmetakrilat sopolimerlari va 6-brom-benztiazoltionilmetakrilat va benztiazoltionilmetakrilat sopolimerlari namunalariga kislorod yutilish konsentrasiyasining bosimga bog‘liq-ligi ko‘rsatildi. Bu bog‘liqlik to‘g‘ri chiziq qonuniyatiga to‘g‘ri keladi [2;- 112 -114 б].

Metilmetakrilat polimeri va sopolimerlarida kislorodning eruvchanligining miqdoriy o‘lchovi kislorod va boshqa gazlar uchun qonunga muvofiq harorat ta’sirida o‘zgarib turadigan eruvchanlik koeffisienti hisoblanadi.

$$\gamma_n = \gamma_{ne} \exp\left(-\frac{H}{RT}\right)$$

bu erda ΔN - gazning erishi paytidagi entalpiyaning o‘zgarishi;

γne – predeksponental ko‘paytirgich;

va γn- faqat cheklangan harorat oralig‘idagi doimiylik; ular yaqin fazaga o‘tish haroratida o‘zgarishi mumkin.

Tadqiqot natijasi.

Polimerlarda kislorodning erish issiqliklari kichik ±13 kJ/mol oralig‘ida yotadi. Ishda kislorodning eruvchanligi polimer va sopolimerning kimyoviy tabiatiga kuchsiz bog‘liqligi qayd etilgan. Bu olingan natijalarga mos keladi (2-jadval).

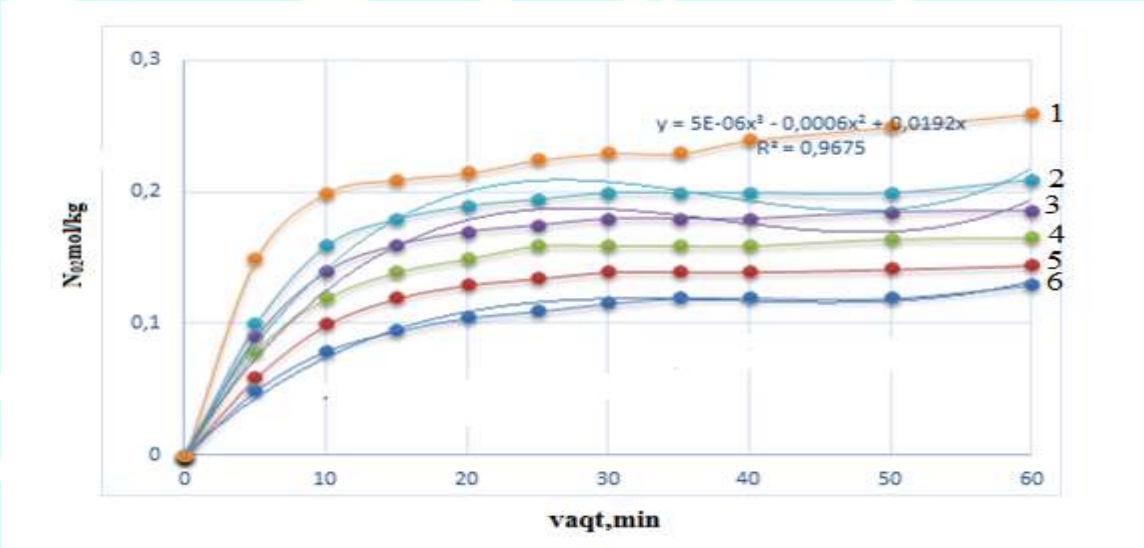
1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, PMMA makromolekulalari tarkibiga 6-Br-BTTMMA, BTTMMA bo‘g‘inlarining kiritilishi PMMA gomopolimeri bilan solishtirganda sopolimerlardagi makromolekulalar zichligi deyarli o‘zgartirmaydi, bu kislorod diffuziyasi va eruvchanlik koeffisienti kam o‘zgarishidan dalolat beradi.

PMMA gomopolimeri va polibenztiazoltion, 6-brom-polibenztiazoltion va metilmetakrilat sopolimerlarining kislorodni yutish egri chizig‘iga ko‘ra (1-rasm), polimer oksidlanishi dastlabki daqiqalaridan boshlanadi, kislorodning maksimal yutilish tezligi esa 10-20 daqiqaga etadi. keyin kamayadi va o‘zgarmasdan qoladi. PMMA, PBTTMMA, 6-Br-PBTTMMA gomopolimerlarining va MMA sopolimerlari uchun esa oz miqdorda 6-Br-BTTMMA (1-rasm) oksidlanish reaksiyasining deyarli to‘liq to‘xtash vaqti 25-30 minutni tashkil etadi

Namunalarga kislorod yutish egri chiziqlaridan ko‘rinib turibdiki, (2-rasm) PMMA makromolekulasiga 6-brom-BTTMMA va BTTMMA bo‘g‘inlarining 0,5 dan 3 mass.% gacha kiritilishi, modifikasiyalanmagan PMMA ga nisbatan namunalarning kislorodni yutish tezligining pasayishiga olib keladi. Yutilgan kislorodning maksimal miqdoriga bog‘liqlik egri chiziqlaridan ko‘rinib turibdiki, termooksidlanishga eng chidamli bo‘lgan MMA sopolimerlari 1,0 va 2,0 mass% 6-brom-BTTMMA va 0,5-1,0 mass% BTTMMA namoyon qildi. Sopolimerda tarkibida geterohalqali monomer bo‘g‘inlarini yanada ortishi sopolimerlarning

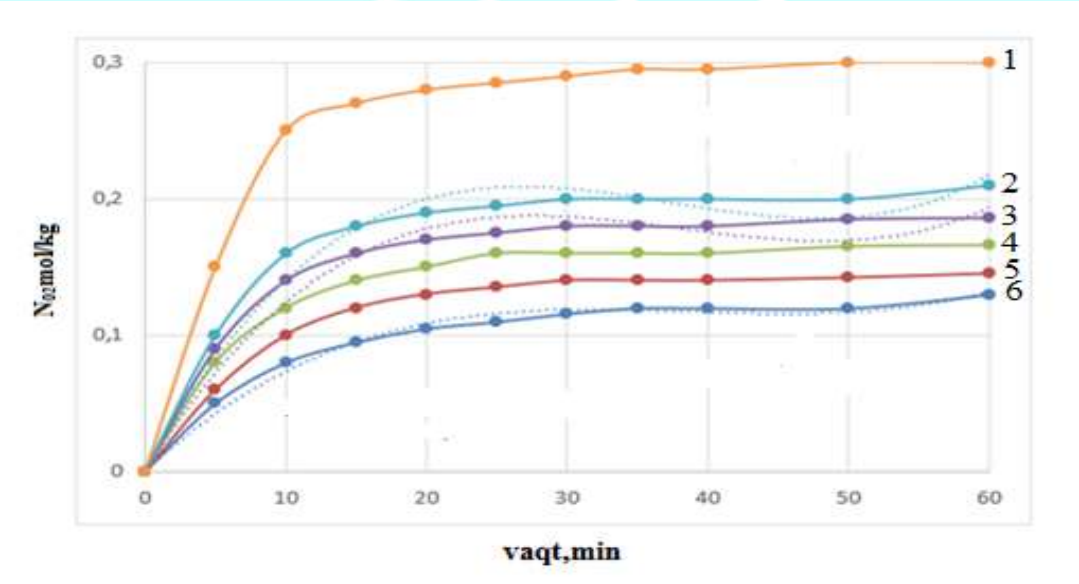
ISSN 3030-3907

termooksidlanish barqarorligi pasayishiga olib keldi. Bu, ko‘rinishidan, antioksidant tarkibi yuqori bo‘lgan polimerlarda kislorodning eruvchanligi va diffuziyasining ortishi bilan bog‘liq, chunki kislorodning eruvchanligi deyarli haroratga bog‘liq emas. MMA va BTTMMA somonomerlarning boshlang‘ich konsentrasiyasining keng diapazonida olingan sopolimerlarining termooksidlanish destruksiyasini o‘rganish katta qiziqish uyg‘otdi. PMMA va MMA ning 6-brom-BTTMMA va BTTMMA sopolimerlarini bilan, shuningdek, ikkinchi somonomer miqdori 10-90 mol.% bo‘lgan holda sintez qilingan sopolimerlar yuqori haroratda oksidlanish jarayonida sopolimerlarning oksidlanish barqarorligi PMMA gomopolimerinikidan yuqoridir. Kislorod yutilishining sopolimerlar tarkibiga bog‘liqligi egri chiziqlari sopolimer tarkibida 50 mol.% 6-brom-BTTMMA va 30-40 mol.% BTTMMA bo‘lganida ham minimal darajadan o‘tadi. Sopolimer tarkibidagi ikkinchi komonomer miqdorining yanada oshishi termooksidlanish barqarorligining pasayishiga olib keldi.



1-rasm. PMMA (1) va MMA sopolimerlarining kislorod yutilishining kinetik egri chiziqlari; 1,0 (6); 2,0 (5); 0,5 (4); 3,0 (3) va 5,0 (2) mas.% BTTMMA. RO2 = 20 kPa, T = 250°C.

ISSN 3030-3907



2-rasm. PMMA (1) va MMA sopolimerlarining kislorod yutilishining kinetik egri chiziqlari. 0,5 (5); 1,0 (6); 2,0 (4); 3,0 (3) va 5,0 (2) mass% 6-brom-BTTMMA, T = 250°C; RO2 = 20 kPa.

Shunday qilib, olingan eksperimental ma'lumotlar boshlang'ich somonomer nisbatlarining keng oralig'ida termooksidlanish barqarorligi yuqori bo'lgan yangi sopolimerlarni sintez qilish imkoniyatini beradi.

PMMA va ular asosidagi sopolimerlar tomonidan kislorodning yutilishini o'rganish natijalariga ko'ra, shuningdek, oltingugurtli geterohalqali MMA ning dastlabki oksidlanish tezligi PMMA ga qaraganda har doim kichik bo'ladi. Sopolimerlarning oksidlanishidagi eng katta farq yutilgan kislorodning maksimal miqdoriga mos keladigan reaksiyaga kirishgan monomer birliklarining maksimal konsentrasiyasida kuzatiladi. Sopolimerlarning oksidlanishi, 6-Br-BTTMMA, BTTMMA monomer bo'g'inlari sarflanishi bilan boradi. PMMA oksidlanish tezligi oz miqdorda BTTMMA bo'g'inlari kiritilishi natijasida samarali kamayadi. PMMA oksidlanishidagi farq PMMA tuzilishida uchlamchi C-N bog'larining yo'qligi bilan bog'liq; BTTMMA va 6-Br-BTTMMA monomer bo'g'inlarining nisbatan past konsentrasiyasi termooksidlanish destruksiyasini sezilarli darajada sekinlashtiradi. Oksidlanish R•O2 radikallari va kislorod molekulasi bilan reaksiyaga kirisha oladigan BTTMMA va 6-Br-BTTMMA bo'g'inlaridagi oltingugurt atomi bilan bog'liq.

Shu sababli, MMA ning BTTMMA va 6-Br-BTTMMA bilan sopolimerlarida kislorodning yutilish tezligining pasayishi kuzatiladi, BTTMMA ning monomer bo'g'inlari esa R•O2 ga nisbatan sezilarli darajada kamroq faoldir, bu esa bu guruhlarning MMA bilan sopolimerda kamroq barqarorlashtiruvchi ta'sirini keltirib chiqaradi. [3; 62 -64 , 4; 156-157 б, 5; 58-61, 6; 8-11 b].

Polimerlar va sopolimerlarning termooksidlanish barqarorligini baholash uchun metilmetakrilat asosidagi sopolimerlarning oksidlanish jarayonining kinetik

ISSN 3030-3907

qonuniyatlari o‘rganildi. O‘rganilayotgan namunalar uchun bog‘liqlik ko‘rsatkichlari 2 -jadvallarda keltirilgan.

2-jadval

Polimetilmetakrilat gomo- va sopolimerlarning termooksidlanishi kinetik ko‘rsatkichlari.

Namunalar	W0 ·104 mol/kg s	Nmax., mol/kg s	K ·103, 1/c	W0 ·Nmax ·104 mol2/kg2 s
PMMA	3,5	0,28	1,25	0,98
6-Br-PBTTMMA	0,66	0,25	0,26	0,16
PBTTMMA	0,13	0,15	0,56	0,02
MMA+0,5% 6-Br-PBTTMMA	1,10	0,17	0,67	0,19
MMA+1% 6-Br-PBTTMMA	1,16	0,11	0,66	0,13
MMA+2% 6-Br-PBTTMMA	2,33	0,12	0,70	0,28
MMA+3% 6-Br-PBTTMMA	4,9	0,14	3,5	0,69
MMA+5% 6-Br-PBTTMMA	3,33	0,21	1,46	0,70
MMA+0,5% BTTMMA	2,16	0,12	0,80	0,26
MMA+1% BTTMMA	1,66	0,09	3,0	0,15
MMA+2% BTTMMA	2,66	0,14	0,66	0,37
MMA+3% BTTMMA	3,3	0,18	3,1	0,60

Eslatma: W0 – oksidlanishni boshlang‘ich tezligi, RO2 = 20 kPa, T = 250°C

Sintez qilingan namunalarning kislorodni yutish kinetik egri chizig‘ining tabiatiga ko‘ra, ularni ikkinchi turdagi egri chiziqlarga ajratish mumkinva u quyidagi formula bilan tavsiflanadi.

$$N_{02} = N_{max}\ 1 - e^{-kt}$$

bu erda Nmax.- t→∞ da polimer yutilgan kislorod miqdori;

K- oksidlanish sharoitiga, polimerning tabiatiga, kislorod bosimiga va haroratga bog‘liq koeffisient. Ushbu bog‘liqlikdan foydalanib, K va Nmax doimiyligini bilgan holda, polimer oksidlanishining kinetik egri chizig‘ini keltirish mumkin. Ushbu bog‘liqlikni polimerning birjinsli emasligi bilan izohlash mumkin, bu ularning oksidlanish tezligidagi sezilarli farq alohida bo‘limlari tufayli yuzaga keladi.

Xulosa.

Shunday qilib, 2-merkaptobenzotiazol asosida sintez qilingan monomer barqarorlashtiruvchi bo‘g‘inlarining oz miqdori (0,5-0,2 mas.%) polimerlarning asosiy makromolekulasi tarkibiga kiritilsa termooksidlanishga barqarorligi sezilarli darajada oshirish imkonini beradi. [7; 30-31 b, 8;-44-49 b, 9;- 81 b]

ISSN 3030-3907

ADABIYOTLAR

1. Яриев О.М. Синтез, свойства полимеров и сополимеров на основе акриловых мономеров содержащих гетероциклические группы. // Автореф.дисс… докт. хим. наук. –Ташкент. – 1991. -50 с.
2. Додонов В.А., Гарусова Ж.В., Старостина Т.И. Синтез термостабильного низкомолекулярного ПММА// Тез.докл.IX конф. Деструкция и стабилизация полимеров. –М.: -2001.-с. 58-59.
3. Мавлонов Б.А.,Чориев И.К., Худойназарова Г.А., Хайдаров А.А.Иследование при высокотемпературном окислении полимерных композиции на основе полиметилметакрилата. Композиционные материалы. Ташкент.-2001.-№2.-с.8-11.
4. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Яриев О.М., Худойназарова Г.А. Изучение термостабильности химически стабилизированных сополимеров метилметакрилата. Депонировании в ГКРНТ ВИНИТИ.-Москва.-2000. №2513.-В 00.от 29.09.00.-5с.
5. Старостина Т.И., Гарусова Ж.В., Додонов В.А. Термоокислительная стабильность ПММА, синтезированного радикальным путем в присутствии некоторых производных бора и винилметилкетона.// Тез.докл. IX конф. Деструкция и стабилизация полимеров. –М.: -2001.-с.190-191.
6. Салимгареева В.Н.., Колесов С.В. Термическая деструкция полиметилметакрилата// Химия и химическая технология журн. 2007. С 403 № 7. С.10.
7. Choriev I.K., Mustafoev X.M., Mavlanov B.A., Axmedov V.N. Foto- va termobarqaror gomo-, sopolimerlarning olinishi, xossalari, texnologiяsi/ monografiя. –Buxoro. Bukhara Brilliant Cargo, 2024.-116 b.
8. Чориев.И.К, Мавланов Б.А., Ахмедов В. Н. Изучение термоокислительной деструкции сополимеров на основе метилметакрилата и гетероциклическими мономерами “ Механика муоммаларини ечишда иновацион ечимлар ва истикболлари” Республика илмий-амалий анжумани 17 – 18 май 2024 йил, 324 – 327 б.
9. I.Q. Choriev, B.A. Mavlanov, V.N. Axmedov. Geterohalqali metakril monomerlarning sintezi va ularning fizik-kimyoviy xossalarini o’rganish. «наука и технологии устойчивого развития современного общества» международная конференция. 25-26 апреля 2025 года. Бухоро. 2025. –с 43 - 47.

ISSN 3030-3907