

A.N. Nurlybayeva, E.I. Rustem, A.A. Sholak, G.A. Seitbekova,
M.S. Kalmakhanova, C.C. Akbolatova, A.A. Edilbaeva, D.A. Kulbaeva

Taraz University named after M.Kh. Dulati

DETERMINATION OF THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF METHACRYLATE COPOLYMERS

Abstract. We have obtained a new synthetic copolymers based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA), with use of the dinitrile as an initiator of Azobisisobutyronitrile acid (AIBN). Hence, the obtained results show the important role of the structure of the polymer melt at a specific temperature or heat resistance intensive degradation of polymeric materials and other characteristics of the TGA. Heat resistance, as well as a certain temperature loss of the samples depends on the chemical structure of polymers, expressed in terms of the glass transition temperature, the compactness of the macromolecular coil in the copolymer, which is also determined by the structure of the coil. The role of the latter in determining the thermal resistance decreases as the glass transition temperature of the copolymer. It was found that the thermal degradation of butyl methacrylate copolymers studied by the mechanism of copolymerization and decomposition side butyl substituent.

Keywords: methyl methacrylate, butyl methacrylate, copolymers, differential scanning calorimetry (DSC), thermo gravimetric analysis (TGA).

Introduction. Self-curing PMMA are materials formulated by the mixing of two-component, one solid (powder) based on PMMA spherical beads and another liquid includes monomer and an initiator to enable the polymerization reaction to occur at room temperature and a high level of heat being generated during the exothermic reaction. In self-curing, the polymerization reaction of methacrylate monomers is initiated by the activation reaction of BPO, with an amine accelerator at room temperature, which gives free radicals for addition to monomer molecules [3]. A high level of heat being generated during the exothermic reaction [1]. Authors [2] prepared copolymer latexes based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) using macroradical initiator technique. Different ratios of acrylic monomers were designed to investigate the effect of monomer compositions on physico-mechanical properties of acrylic films for paint application. The results showed that, physico-mechanical properties increased with increasing the ratio of MMA in the copolymer. The work was further extended to include the application of the obtained copolymer latexes to make acrylic syrups containing varying content of MMA-monomer to be self curing and modify physico-mechanical properties of paint solvent free.

Materials and apparatus. Methyl methacrylate, butyl methacrylate, Azobisisobutyronitrile acid production company «Aldrich Chemical Co.» USA was used without further purification and other chemicals as ethanol and acetone used in this experiment.

Synthesis and Characterization of Copolymer. The preparation of copolymer and the methods of analysis (FT-IR and SEM) have been previously described [3]. DSC was carried out using a Perkin Elmer Differential Scanning Calorimeter DSC. The samples were tested under N₂ atmosphere at a scanning rate $\pm 20^{\circ}\text{C min}^{-1}$. The thermal gravimetric analysis (TGA) was conducted on a TGA/SDTA 851e under nitrogen flow.

Structure of Copolymers. The structure of the copolymer latexes based on methyl methacrylate (MMA) and butyl methacrylate (BMA) is shown in figure 1.

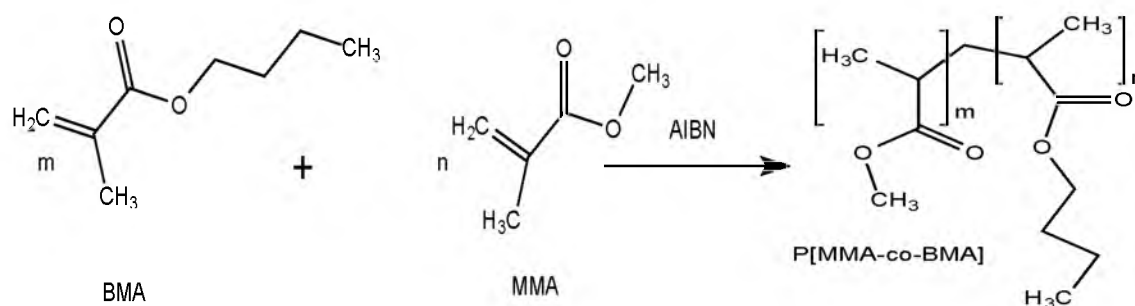


Figure 1 - General reaction for the synthesis of MMA/BMA copolymer [3]

The copolymer latexes were synthesized with different ratios (M1=10/90, M2=50/50 and M3=90/10 respectively) using azobisisobutyronitrile (AIBN) as free radical initiator. The properties of the prepared copolymer latexes have been previously reported by authors [3]. The results showed that physico-mechanical properties of the copolymer were increased by increasing the ratio of MMA in the copolymer latexes.

Differential scanning calorimetry (DSC). This assumption confirmed by the results of differential scanning calorimetry. DSC curves obtained are shown in figure 1 and in table 1.

Table 1 - Differential Scanning Calorimetry copolymer of MMA:BMA

[MMA-BMA] mol. %	T _{III} , °C (a)	T _{III} , °C (б)	Temperature range, °C (c)	Lost mass % (c)	Residual mass % (c)	PDT _{max} , °C (c)
10-90	43.30	34.15	25-280 280-500	1,7 98,3	98,3 0	435
50-50	63.10	57.12	24-277 277-500	1,4 93,5	93,5 0	426
90-10	98.40	94.34	25-274 274-500	10 90	90 0	420
Note – a – Values from DSC Analysis б – Values determined by the Fox equation c – Values derived from thermogravimetric analysis						

Figure 2 shows a differential scanning calorimetry (DSC) of the studied samples. Seen from the curves that the samples undergo transformations, there is no monotony and regularity of change DSK - signal with increasing temperature. Therefore, we can assume that the melting copolymers requires energy, which is reflected by a sharp decrease in the DSC signal. From the DSC data it follows that the curve of the copolymer of MMA:BMA has an endothermic peak at 98°C, which corresponds to the glass transition temperature. Then, from 100 to 200°C in all systems, probably no chemical reaction occurs, and DSC - signal changes due to the removal of volatile impurities. The results obtained are in good agreement with the known views on the mechanism of thermal transformations of methacrylates [4], DSC and TGA data are in good agreement. Based on TGA and DSC data expansion process systems investigated under the temperature can be divided into three areas:

- I - 10 to 250°C - an area resistant to aging;
- II - from 325 to 425°C - region of rapid aging of the destruction of the copolymer;
- III - above 450°C - the area of destruction.

Decomposition MMA:BMA is mainly on the mechanism of copolymerization, and accompanied by the destruction of lateral substituents of the methacrylate units in the copolymer can be expanded through the destruction of the lateral ester groups.

Destructive flow starts at 250°C. In which the endothermic peak at 325°C indicates the gap of methacrylate linkages and an exothermic peak area at 450°C – resulted by oxidation. Thus, copolymers based on MMA: BMA possess high thermal stability and are more resistant to thermal degradation.

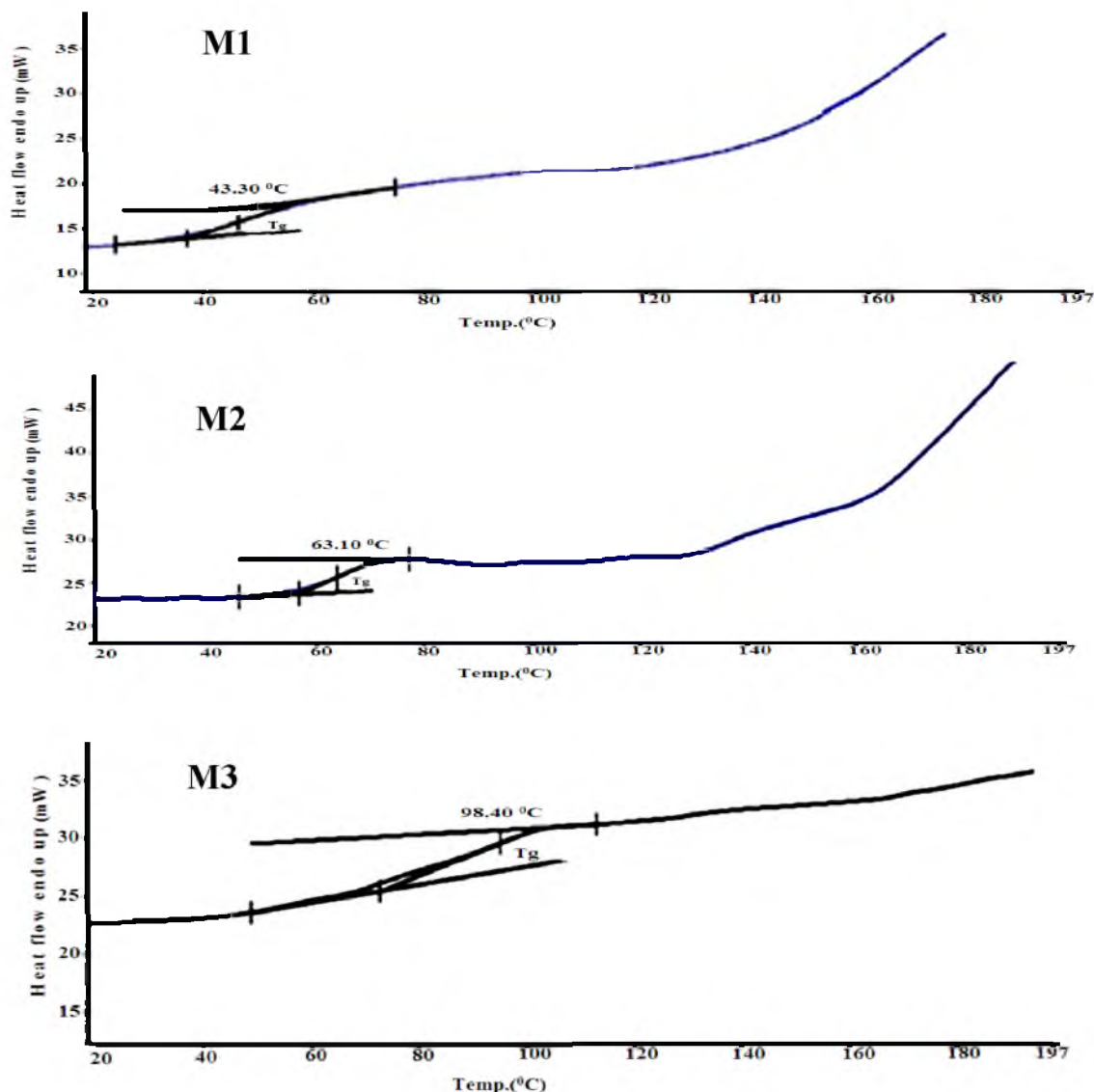


Figure 2 - DSC curves for polymers MMA: BMA 10:90 (1), 50:50 (2), 90:10 (3)

Thermo gravimetric analysis (TGA). To study the thermo physical properties of the synthesized copolymers and the starting reagents, studying these thermal properties by thermo gravimetric analysis (TGA) [8, 9]. TGA results are presented in table 1 and figure 3.

In a first step (20...280⁰C) going destruction of oxygen-containing groups: the carbonyl and ether, which is accompanied by mass loss of the sample 12, 5...13, 6 % (table 1). Intensive thermal destruction corresponds to the interval 280–400⁰C, the loss of mass is 67, 5...68, 4 %.

Figure 3 shows the TGA - curves copolymer MMA: BMA, weight loss of the copolymer observed at 250⁰C, this is due to the loss and removal of volatile impurities. A loss of mass 10% observed at 225⁰C. The rate of thermal-oxidative decomposition of the copolymer increases markedly with temperature 425⁰C. The endothermic effect at 325⁰C, in which 450⁰C becomes exothermic peak showing the thermal oxidative degradation of the polymer [5, 6]. Over 450⁰C mass is removed and the remaining 20% of solid residue (see figure 2). The total drop weight is 80%.

The glass transition temperature of copolymers obtained by radical copolymerization in the presence of a dinitrile, Azobisisobutyronitrile acid, is higher than for the homopolymers, which indicates the formation of block copolymers. To analyze the properties of the copolymers are selected in the two monomers, which were used in the copolymerization reactions of methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA).

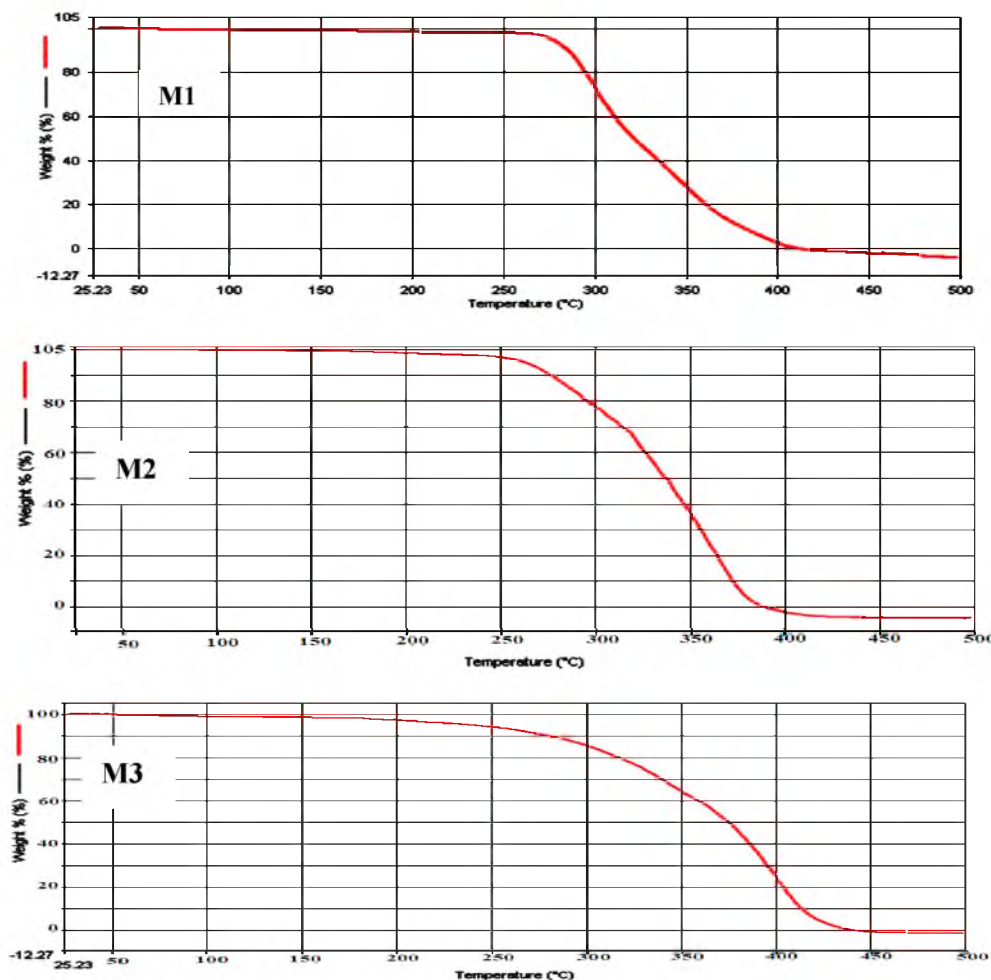


Figure 3 - The mass loss versus the temperature of copolymer.
 Composition MMA: BMA 10:90 (1), 50:50 (2), 90:10 (3)

Copolymers based on these compounds are completely amorphous high molecular weight substances which are easily formed in the block and suitable for thermal characteristics of study [7, 8].

The glass transition temperature of copolymers T_C calculated by the following equations.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}}$$

where T_C – The glass transition temperature of the copolymer, T_{g1} and T_{g2} – two glass transition temperatures of homopolymers and W_1 , и W_2 - weight of the two repeat units in the copolymer.

In general, there is good agreement between the calculated and experimental values of T_C . When using the experimental values of T_C for homo polymers and substituting them into the equation in most cases corresponds to the calculation experiment is somewhat improved. The calculated values of the characteristics defined for the ideal polymer system.

Conclusion. Polyampholytic properties of cross linked copolymers of MMA: BMA, partly due to the presence of unsaturated groups and carboxyl methacrylate structure characteristic for which presence confirmed also that by decreasing the content of the hydrophobic monomer MMA copolymers are obtained which are insoluble in water. Ionization of the carboxyl groups is a major contributor to the process of swelling and aspirations to the distribution of solvent throughout the volume of the polymer network.

MMA:BMA decomposition proceeds predominantly by the copolymerization mechanism, and is also accompanied by the destruction of side substituents; some of the methacrylic units in the copolymer decompose through the destruction of side ether groups.

А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем, А.А. Шолақ, Г.А. Сейтбекова,
М.С. Калмаханова, С.С. Ақболатова, А.А. Еділбаева, Д.А. Құлбаева

М.Х. Дулати атындағы Тараз мемлекеттік университеті, Тараз, Қазақстан

МЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕРЛЕРІНІҢ ШЫНЫЛАНУ ТЕМПЕРАТУРАСЫН АНЫҚТАУ

Аннотация. Жұмыс мақсаты ретінде қанықпаған түрлі метакрил мономері негізінде жаңа сополимер синтезделіп алынды. Жаңа түрлі қатынастағы сополимерлер ММА-БМА синтезделді және физика-химиялық қасиеттері зерттелді.

Негізгі нәтижелер:

– алғаш рет ММА-БМА негізінде сополимерлер бастапқы қоспадағы мономердің түрлі қатынастағы массада бос радикалды сополимерлену әдісі арқылы синтезделді;

– алынған сополимер ТГТ және ДСК әдісі негізінде термиялық қасиеттер қарастырылды. Осы мәліметтер негізінде шынылану температурасы анықталды.

Шынылану температурасы (T_m) – полимерлердің маңызды параметрінің бірі, полимерлердің жылу сыйымдылық өлшемі ретінде кеңірек қолданылады. Бұл әдіс үлгілерді белгілі жылдамдықпен қыздыру барысында бөлінген жылу ағынын өлшеуге негізделген. Осы жылу ағыны дифференциалды сканерлеуші калориметрлік қондырғыда жазылады. Соплимердің шынылану температурасы осы мономерлер негізінде алынған жекелеген гомополимер T_m мәнінің арасында болады және сополимер құрамында белгілі бір мономер буынының мөлшері көп болуына байланысты мәні жылжып отырады. Полиметилметакрилаттың (ПММА) шынылану температурасы 105-120⁰С, ал полибутилметакрилаттың шынылану температурасы 20⁰С көрсетеді. Зерттелген ММА-БМА сополимерінің шынылану температурасы бастапқы мономер құрамындағы ММА мөлшері 90% (М3) болғанда 98⁰С, ал 50% (М2) көрсеткенде 63⁰С және 10% (М1) болғанда 43⁰С тең екені анықталды. Соплимер құрамында ММА мономерінің мөлшері көп болған сайын шынылану температурасы ПММА шынылану температурасына жақындай түсетіні байқалады. Фокс теңдеуі арқылы анықталған мәні тәжірибелік мәнмен ұқсастығын аңғаруға болады.

Бұл термогравиметриялық талдау (ТГТ) – дифференциалды сканерлеуші калориметриялық талдау сияқты кеңінен қолданылатын әдіс болып саналады. Осы әдіспен үлгі массасының не массалық үлесінің температураға немесе уақытқа тәуелді өзгерісін өлшейді. Бұл талдау тұрақты атмосфералық қысымда және 25-5000С температуралық диапазонында 1000 С / мин жылдамдықтағы ғаз тәріздес азотты қолдану арқылы жасалды. Жұмыста зерттелген сополимерлердің деструкцияға ұшырау жағдайы көрсетілген.

Полимердегі мономерлердің түрлі қатынасына байланысты шынылау температурасы (T_m) үнемі өзгеріп отырады. Осы полимерлер қаттылығын T_m шынылау температурасымен анықтайды, оған Фокстың эмпирикалық теңдеуін қолдану арқылы төмендегідей есептеу жүргізілді.

Осындай термоқаттыланған полимерлер үшін есептелген шынылау температурасы (T_m) үлгінің соңғы T_m мәні емес, өйткені полимер тізбектері тігілген сайын оның T_m температурасы жоғарлайтынын ескеру қажет.

Синтезделген ММА-БМА сызықты сополимерінің термомеханикалық қасиеттері зерттелді және бастапқы реагенттің термиялық қасиеттерін ТГТ арқылы анықтау үшін мәліметтер қолданылды. ММА буыны 10% (М1) болғанда 25-280⁰С аралығында сополимер бастапқы салмағының 1,7% жоғалтса, ал ММА буыны 90% (М3) болғанда 25-274⁰С температура аралығында 10% массасын жоғалтады. Бастапқы сатыда үлгі құрамындағы дымқыл, су, еріткіш қоспаларының температурасын жоғарылатқанда, олар жылдам ыдырайды. Ал 280-500⁰С температуралық аумақта екінші рет массасын жоғалтады. Алғашқы үлгілер жалпы массаның 98% массасынан айырылса, соңғы үлгі жалпы массаның 90% жоғалтады. Соплимердің максималды ыдырау температурасы да (PDT) 435⁰С, 426⁰С, 420⁰С температураны көрсетін, ММА буыны 10%-дан 90%-ға артқан сайын төмендейтінін аңғаруға болады. Максималдық ыдырау температурасы полимер құрылымына байланысты. Алынған нәтижелер жұмыста келтірілген метакрилаттың өзгерісінің жылу механизмдеріне сәйкес келеді.

Алынған мәліметтер негізінде ТГТ және ДСК бойынша ыдырау үдерісіндегі зерттелген жүйеге температура әсері 3 аймаққа келесідей бөлінетіні анықталды.

I – 10-нан 250⁰ С дейін – тозуға кедергі аймағы; II – 325-тен 425⁰ С дейін – сополимер деструкциясының тез тозу аймағы; III – 450⁰ С жоғары – деструкция аймағы.

Түйін сөздер: метилметакрилат, бутилметакрилат, сополимерлер, дифференциалды сканерлеу калориметриясы (ДСК), термогравиметриялық талдау (ТГА).

А.Н. Нурлыбаева, Е.И. Рустем, А.А. Шолак, Г.А. Сейтбекова,
М.С. Калмаханова, С.С. Ақболатова, А.А. Еділбаева, Д.А. Кулбаева

Таразский университет им. М.Х. Дулати

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ МЕТАКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

Аннотация. Для этой цели был синтезирован новый сополимер на основе различных ненасыщенных метакриловых мономеров. Синтезированы новые сополимеры разных соотношений ММА-БМА и изучены их физико-химические свойства.

Основные результаты:

- Впервые на основе ММА-БМА сополимеры были синтезированы методом свободно радикальной сополимеризации мономера в исходной смеси в разных массах.

- Термические свойства полученного сополимера были изучены методом ТГТ и ДСК. На основании этих данных была определена температура стеклования.

Температура стеклования (T_g) является одним из важнейших параметров полимеров, которые широко используются в качестве критерия теплоемкости полимеров. Этот метод основан на измерении тепловых потоков, выделяемых при нагревании образцов с определенной скоростью. Этот тепловой поток регистрируется на дифференциальном сканере колориметра. Температура глазирования сополимера находится между значениями индивидуального гомополимера T_{sh} , полученного на основе этих мономеров, и эта величина варьируется из-за большого количества конкретных мономерных звеньев в сополимере.

Было обнаружено, что температуры стеклования исследуемого сополимера ММА-БМА составляют 98°C при 90% (М3), 63°C при 50% (М2) и 43°C при 10% (М1). Замечено, что чем выше содержание мономера ММА в сополимере, тем ближе температура стеклования к ПММА. Видно, что значения, определяемые уравнением Фокса, аналогичны экспериментальным значениям.

Этот термогравиметрический анализ (ТГТ) является широко используемым методом, таким как дифференциальный сканирующий калориметрический анализ. Этот метод измеряет изменение массы или массовой доли образца в зависимости от температуры или времени. Этот анализ был выполнен с использованием газообразного азота при постоянном атмосферном давлении и температурном интервале $25-500^\circ\text{C}$ со скоростью $100^\circ\text{C}/\text{мин}$. Работа показывает, что изученные сополимеры разрушены.

Температура стеклования (T_g) постоянно меняется из-за различных соотношений мономеров в полимере. Твердость этих полимеров определяется температурой стеклования T_g , до которой были выполнены следующие расчеты с использованием эмпирического уравнения Фокса.

Рассчитанная температура стеклования (T_g) для таких термических полимеров не является конечной величиной T_g пленки, так как следует учитывать, что при сшивании полимерных цепей ее температура T_g увеличивается.

Термомеханические свойства синтезированного линейного сополимера ММА-БМА были изучены и данные были использованы для определения термических свойств исходного реагента с использованием ТГТ. Соплимер теряет 1,7% своей начальной массы в интервале $25-2800^\circ\text{C}$ в парах ММА при 10% (М1) и теряет 10% своей массы в интервале температур $25-2740^\circ\text{C}$ в парах ММА при 90% (М3). На начальной стадии, когда содержание влаги в образце, температура смесей воды и растворителя повышаются, они быстро разлагаются. А в температурном интервале $280-500^\circ\text{C}$ теряет вес во второй раз. В то время как первые образцы теряют 98% от общей массы, последние образцы теряют 90% от общей массы. Можно видеть, что максимальная температура разложения сополимера (PDT) также уменьшается с увеличением температуры от 10% до 90%, что указывает на температуру 435°C , 426°C , 420°C . Максимальная температура разложения зависит от структуры полимера. Полученные результаты соответствуют тепловым механизмам изменения метакрилата, приведенным в работе.

На основании данных ТГА и ДСК процесс разложения исследуемых систем под действием температуры можно разделить на 3 области:

I – от 10 до 250°C – область, устойчивая к старению;

II – от 325 до 425°C – область быстрого старения с деструкцией сополимера;

III - выше 450°C – область деструкции.

Разложение ММА:БМА идет преимущественно по механизму сополимеризации, а также сопровождается разрушением боковых заместителей, часть метакриловых звеньев в сополимере разлагается через разрушение боковых эфирных групп.

Ключевые слова: метилметакрилат, бутилметакрилат, сополимеры, краска, пленка, прочность на растяжение, относительное удлинение при разрыве, твердость по Шору.

Information about the authors:

Nurlybayeva Aisha, PhD, associate Professor, Taraz University named after M.Kh. Dulati, rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9904-9979>;

Rustem Ergali, 2-year doctoral student Taraz University named after M.Kh. Dulati, rustem_ergali@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8158-6290>;

Sholak Abdugali, candidate of technical sciences, Associate Professor, Taraz University named after M.Kh. Dulati, asholahov43@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-1981-5034>;

Seitbekova Gulnazia, candidate of technical sciences, Professor, Taraz University named after M.Kh. Dulati, gul1970naz@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7087-7180>;

Kalmakhanova Marzhan, PhD, M.Kh.Dulati Taraz State University, marjanseitovna@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-8635-463X>;

Akbolatova Symbat, master student 1 course, M.Kh.Dulati Taraz State University, akbolatova18@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6114-1283>;

Edilbaeva Aigul, master student 1 course, M.Kh.Dulati Taraz State University, aigul.edilbaeva@bk.ru <https://orcid.org/0000-0002-1998-2222>;

Kulbaeva Dilbar, master of Chemical Engineering, Senior Lecturer, dikush63@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7850-5453>

REFERENCES

- [1] Balke S.T., Hamielec A.E., *Appl J. Polym. Sci.*, 17, 905-949, (1999).
- [2] Dunne N.J., Orr J.F. *ITBM-RBM*, 22, 2, 88-97, (2001).
- [3] Nurlybayeva A.N., Rustem E.I., Sadiyeva H.R., Seitbekova G.A., Darnenbayeva A.S., Kalmakhanova M.S., Egisinova A.M., Otinshieva U.T. Synthesis and application of acrylic films in paint and varnish materials// *News of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan. Series of chemistry and technology*. 2020. Vol. 2(434), P. 44-49.
- [4] Ur'yash V.F., Izvozchikova V.A., Knyazeva N.Ye., Myasnikova I.B., Iosilevich I.N. // *Int.Conf. Calorimetry, Experimental Thermodynamics, Thermal Analysis*. Zakopane, 1997. P. 172
- [5] Zaikov GE *Burning, degradation and stabilization of polymers*. SPb.: *Fundamentals and Technologies*, 2008. 422 p.
- [6] Molodova AA, Volkova NV Emelyanov DN Sakharova OI *Laws of receipt and thermal aging acrylic copolymers // Bulletin of the University of Nizhny Novgorod*. 2009. Vol. 3. P. 87-94.
- [7] Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F., *Differential scanning calorimetry*. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
- [8] Zislin SS, Senin NA, LM Terman, Semchikov YD *Thermal decomposition of acrylic and methacrylic esters // Vysokomol. Comm. A. T.* 1973. 14. №1. S. 238-249.