

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

Актуальным является изучение синтеза азотсодержащих акриловых (акрилатных) сополимеров на основе местного сырья и изучение физико-химических свойств этого сополимера и разработка технологии дальнейшего улучшения адгезионных свойств этого сополимера. Основное внимание в этих исследованиях уделялось изучению физико-химических свойств синтезированного сополимера, экономической эффективности его производства и извлечения исходных материалов из местного сырья.

В ходе исследования синтезирован сополимер на основе акрилового и азотудерживающего мономеров и изучены его физико-химические свойства.

Key words: acrylic, monomer, copolymer, free radical copolymerization, nitrogen-retaining oligomer, spectroscopy.

It is important to study the synthesis of nitrogen-containing acrylic (acrylate) copolymers based on local raw materials and the study of physico-chemical properties of this copolymer and the development of technology to further improve the adhesion properties of this copolymer. The main focus of this research was on the physicochemical properties of the synthesized copolymer, the cost-effectiveness of its production and the extraction of starting materials from local raw materials.

During the study, a copolymer based on acrylic and nitrogen-retaining monomers was synthesized and its physicochemical properties were studied.

Шайкулов Бахтиёр Кудратович Докторант -Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти
Нуркулов Файзулла Нурмунинович Техника фанлари доктори - Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти
Джалилов А.Т. Академик. Тошкент Кимё технология илмий-тадқиқот институти рахбари

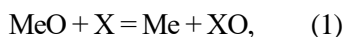
УДК 669.531

ОСОБЕННОСТИ УСЛОВИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ТРЕХОКИСИ МОЛИБДЕНА ВОДОРОДОМ

С.Н. Асатов, А. Шодиев, Т. Халимжонов

Восстановление окислов является одним из распространенных методов получения металлических порошков. Восстановлением называют процесс превращения окисла в элемент или низший окисел путем отнятия кислорода при помощи другого вещества - восстановителя. Восстановителем может быть только то вещество, которое при температуре реакции обладает более высоким химическим сродством к кислороду, чем подлежащий восстановлению металл.

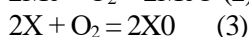
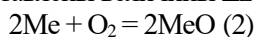
Рассмотрим простейшую реакцию восстановления



где Me - любой металл, дающий окисел MeO;

X — вещество, используемое в качестве восстановителя.

Как известно, сродство к кислороду определяется изменением изобарного термодинамического потенциала (ΔZ) при образовании окисла из элемента, в соответствии с чем при восстановлении должны быть сопоставлены величины ΔZ для двух реакций:



Чем выше сродство какого-либо вещества к кислороду, тем с большим понижением

изобарного потенциала образуется его окисел, т.е. тем более отрицательное значение имеет величина

$$\Delta Z = -A_p = -RT \ln K_p, \quad (4)$$

где A_p - максимальная работа реакции при постоянном давлении;

P - газовая постоянная;

T - абсолютная температура;

K_p - константа равновесия реакции.

Поэтому условие протекания реакции (1) в сторону восстановления окисла металла определяется неравенством, согласно которому ΔZ по реакции (3) должно быть меньше (по абсолютной величине), чем по реакции (2).

Устойчивому состоянию молекул, образующих реакцию систему, соответствует минимум их потенциальной энергии. Если в результате химических превращений эти молекулы перестраиваются, образуя совокупность новых стабильных молекул, то такая совокупность также будет отвечать минимуму потенциальной энергии. Вполне очевидно, что в каком-то промежуточном состоянии потенциальная энергия будет больше, чем в исходном или конечном устойчивом состоянии. Этот максимум можно представить, как состояние с более высокой активностью, которое должно быть достигнуто молекулами для их перехода от одного

устойчивого состояния к другому. Энергия, необходимая реагирующим молекулам для достижения такой активности, называется энергией активации. Константа скорости реакции определяется числом атомов или молекул, реагирующих в единицу времени. Скорость пропорциональна числу атомов или молекул, обладающих активностью, достаточной для преодоления, соответствующего энергетического барьера.

Если употребляемую энергию обозначить через ΔU , то часть атомов, обладающих такой энергией, может быть выражена через $1^{-\Delta U/RT}$, а скорость реакции $K = A1^{-\Delta U/R}$,

где A - константа,

T - термодинамическая температура,

R - газовая постоянная.

Это можно записать в виде уравнения Аррениуса

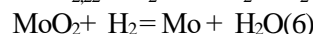
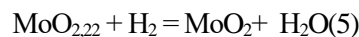
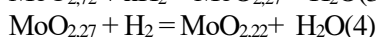
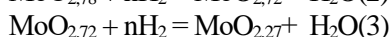
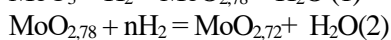
$$\ln K = \ln A - \Delta U / RT$$

Графическая зависимость $K - 1/T$ должна быть прямой. Если же наблюдается заметное отклонение от прямой, можно с полной уверенностью утверждать, что наблюдаемая реакция является сложной и состоит из двух или более одновременных реакций, на которые температура оказывает различное влияние.

Как правило, восстановителями служат газы (водород, окись углерода и газы, содержащие CO и H_2 , а также различные диссоциированные газы, например, аммиак).

В промышленной практике для получения порошкообразного молибдена в качестве восстановителя используют водород.

При восстановлении трех окиси молибдена водородом отчетливо выявляются несколько ступеней восстановления, соответствующие реакциям 2.



Процесс можно проводить в одну или две стадии. При одностадийном восстановлении получают грубозернистые порошки вследствие того, что водород, содержащий пары воды, в этом случае находится в длительном контакте с восстанавливаемыми окислами молибдена. Это благоприятствует росту зерен. Поэтому предпочтение отдается двухстадийному восстановлению, что позволяет получать тонкодисперсные порошки определенной зернистости, предназначенные для производства компактного металла методом порошковой металлургии.

Исследованиями Хегедюша с сотрудниками установлено, что на термогравиметрических кривых, выражающих зависимость изменения массы от температуры, наблюдается остановка, отвечающая составу MoO_2 причем площадка тем больше, чем больше влаги присутствует в водороде (рис.1.).

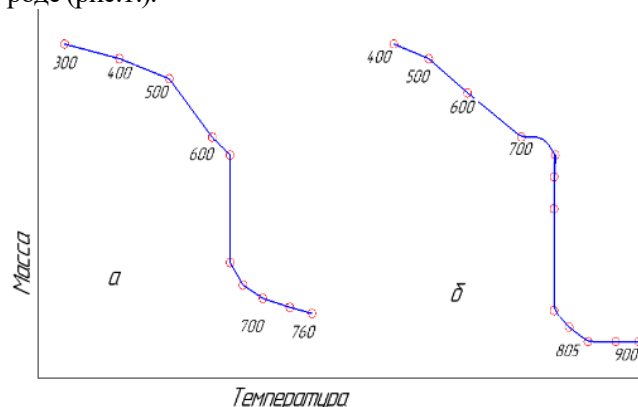


Рис.1 Кривые масса-температура для восстановления MoO_3 :

а – в потоке сухого водорода, б – в потоке водорода с 3% паров воды.

Скорость подъема температуры $150^\circ C$ в час (цифры на кривых – температура, $^\circ C$).

В табл.1, представлены данные термогравиметрического изучения восстановления MoO_3 .

Таблица 1

Результаты термогравиметрического изучения восстановления MoO_3

Состав газа	Температура начала восстановления $^\circ C$	Состав продукта первой стадии	Температура, $^\circ C$	
			первой стадии	полного восстановления
Сухой водород	300	$MoO_{0,87}$	495	610
	310	MoO	512	615
	320	$MoO_{1,1}$	524	620
	330	$MoO_{1,2}$	533	630
	340	$MoO_{1,37}$	542	635
	350	$MoO_{1,48}$	557	645
	360	$MoO_{1,6}$	561	650
	370	$MoO_{1,7}$	572	655
	380	$MoO_{1,87}$	580	660

	390	MoO _{1,96}	590	670
Водород с 3% паров воды	400	MoO _{1,15}	590	700
	410	MoO _{1,25}	600	710
	420	MoO _{1,35}	610	720
	430	MoO _{1,45}	620	725
	440	MoO _{1,55}	635	735
	450	MoO _{1,7}	640	745
	460	MoO _{1,8}	655	750
	470	MoO _{1,85}	660	760
	480	MoO _{1,9}	680	775
	490	MoO _{1,95}	690	780
	510	MoO _{2,05}	710	795

Из табл.1. видно, что температуры начала восстановления MoO₃ и температуры, отвечающие завершению первой стадии восстановления и полному восстановлению в потоке сухого водорода, примерно на 120 °C ниже, чем во влажном водороде.

В продуктах неполного восстановления, состав которых лежит в интервале MoO₃– MoO₂, рентгеновским анализом не были обнаружены промежуточные окислы типа Mo₄O₁₁, Mo₉O₂₆ и другие. Эти окислы, преимущественно Mo₄O₁₁ (γ-фаза), появляются в небольших количествах в продуктах восстановления лишь после того, как почти вся трехокись молибдена восстановилась до двуокиси. Промежуточный окисел γ - Mo₄O₁₁ образуется в результате вторичного взаимодействия между MoO₂ и MoO₃ (4-5 реакции).



Эта реакция протекает быстро с эндотермическим эффектом при температуре 610-640 °C [5]. Между MoO₂ и Mo не обнаружено каких-либо промежуточных фаз.

Роде и Лысанова, изучавшие термографическим, термогравиметрическим и рентгенофазовым методами восстановление трехокиси молибдена водородом, подтвердили

основные выводы работы Хегедюша с сотрудниками. Они обнаружили лишь две стадии восстановления, отвечающие образованию MoO₂ и Mo. При температурах ниже 500 °C продукты восстановления представляют собой смеси MoO₃ с MoO₂, а выше 500 °C - смеси MoO₂ и Mo.

Торможение процесса вблизи завершения первой ступени восстановления MoO₃ -MoO₂ (рис.1.), вероятно, объясняется эндотермичностью второй стадии восстановления MoO₂ до Mo. Реакция первой стадии восстановления сопровождается выделением тепла.

Точная оценка тепловых эффектов реакций первой и второй стадий затрудняется расхождениями в значениях теплоты образования MoO₂ и отсутствием данных о теплоемкости двуокиси молибдена.

Первая ступень восстановления сопровождается большой убылью изобарного потенциала. Значения констант равновесия столь велики (табл.2.), что реакция практически необратима и может протекать при весьма низких содержаниях водорода в смеси H₂ + H₂O. Приближенные значения изобарных потенциалов и констант равновесия реакции MoO₃ ТВ + H₂ = MoO₂ ТВ + H₂O газ .

Таблица 2

Значения констант равновесия реакций

Температура, °C	ΔZ, ккал/моль MoO ₃	K = P H O / P H ₂
25	- 21279	3,98 * 10 ⁻¹⁵
100	-21823	4,52 * 10 ⁻⁷
200	-22568	1,7 * 10 ⁻¹
300	-23095	2,2 * 10
400	- 23730	5,0 * 10 ⁷
500	-24023	3,3 * 10 ⁷
600	- 24305	1,7 * 10 ⁶
700	-24985	1,62 * 10 ⁶
800	- 25564	1,58 * 10 ⁵

При расчете использованы уравнения Δz для MoO₂ = -140100-4,67 lgT+55,8T для MoO₃: - Δz_T = -178900 - 4,6TlgT + 75,3T

для H₂O: Δz = - 58900 + 13,1 T

Реакция второй стадии восстановления эндотермическая. Для этой реакции в

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

Р.И. Абдуллаева, В.С. Туляганова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, Г.Ф. Валиева, Ш.А. Аззамова. Петрографическое исследование фазового состава опытных образцов электрокерамических композиций.....	3
А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, М.У. Насиров. Физико-химические процессы образования алюмосиликатной керамики.....	8
Д.Й. Хакимова, М.Э. Икрамова, Н.С. Абед, С.С. Негматов, А.Н. Бозоров. Исследование физико-химических свойств марганецсодержащих руд.....	12
Н.Б. Кадырова, А.А. Абдурахимов, Р.Ж. Эшметов, Д.С. Сагдуллаева, М.И. Карабаева. Изучение коллоидно-химических свойств полученных моющих средств.....	14
И.Б. Хакимов, З.Р. Обидов, А.Н. Тураев. Окисление сплава Zn22Al, легированного хромом.....	17
Б.К. Шайкулов, Ф.Н. Нуркулов, А.Т. Джалилов. Акрил ва азот сақлаган органик мономерлар асосида олинган сополимерларни физик-кимёвий хусусиятларини тадқиқ этиш.....	21
С.Н. Асатов, А. Шодиев, Т. Халимжонов. Особенности условий восстановления трехокси молибдена водородом.....	24
Д.З. Эшметова, А.Н. Бобокулов, А.У. Эркаев, М.С. Джандуллаева. Изучение некоторых физико-химических свойств системы Et ₂ NH-H ₂ SO ₄ -H ₂ O.....	27
С.Т. Содиков. Геохимические особенности Жамской площади.....	30
О.Х. Расулов, А.А. Маматалиев, Ш.С. Намазов, Ф.А. Ибатов. Модифицированная известково-аммиачная селитра с добавкой сульфата аммония и реологические свойства её расплавов.....	36
Н.Т. Рахматуллаева, Ш.А. Муминжонов, А.Ш. Гиясов, С.М. Турабджанов, Л.С. Рахимва. Избирательное экстракционное извлечение меди (II) и комплексообразование её с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) в органической фазе.....	40
К.К. Кадирбекова. Экспериментальные исследования фазового, химического состава и свойств покрытий на основе Zr-Nb.....	44
Н.У. Пулатова, О.С. Максумова. Таркибида турли функционал гурухлар тутган гетероциклик бирикмалар асосида сополимерлар синтези.....	47
У.А. Сафаев, П.Х. Расулева, З.Т. Карабаева, З.М. Агзамова. Новые возможности извлечения йода из пластовых вод с использованием ионогенных сорбентов.....	50
Х.А. Адинаев, З.Р. Қодирова. PbO-R ₂ O ₃ -SiO ₂ системаси асосида рангли шиша синтези ва физик-кимёвий хоссалари.....	53
С.К. Юсупов, Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Г.А. Байматова, С.У. Халилов. Синтез новых вспенивателей для извлечения драгметаллов из угля.....	56

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

С.С. Негматов, Ш.В. Рахимов, К.М. Иноятгов, Н.О. Умирова, К.С. Негматова, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, Т.У. Улмасов, З.У. Махаммаджанов, Ш.А. Бозорбоев, С.У. Султонов. Влияние природы, вида и содержания органоминеральных наполнителей на адгезионную прочность при формировании покрытий.....	59
К.С. Негматова, Ш.В. Рахимов, Н.С. Абед, Н.О. Умирова, Т.У. Улмасов, К.М. Иноятгов, З.У. Махаммаджанов, Ё.С. Раджабов, М.А. Абдуразаков, С.К. Имомназаров, С.У. Султонов, Ш.А. Бозорбоев. Влияние вида, морфологии твердой поверхности субстрата -металлической подложки на адгезионную прочность полимерных покрытий.....	64
Дж.С. Файзуллаев, К.С. Негматова, Р.Х. Пирматов, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова. Влияние ванадия на механические и эксплуатационные свойства свариваемой арматурной стали класса А500С.....	68
С.С. Негматов, Н.С. Абед, С.К. Имомназаров, Ш.А. Аликобилов, Н.О. Умирова, М.Б. Мухитдинов, Ш.В. Рахимов, Т.О. Камолов, Ё.С. Раджабов, Т.У. Улмасов. Исследование влияния содержания различных наполнителей на износостойкость и другие физико-механические свойства композиционных эпоксидных полимерных материалов.....	72
С.С. Негматов, Т.О. Камолов, Ф.М. Наврузов. Исследование релаксационных и резонансных максимумов взаимопроникающих систем (впс) на основе эпоксидиановых полимеров и полиуретановых эластомеров.....	77
Н.Х. Бозорова, Ж.Х. Асомов, М.А. Иброхимов, Э.Р. Тураев. Обработка полипропилена различными наполнителями и улучшение его физико-механических свойств.....	80
Г.Э. Эшдавлатова, М.Р. Амонов. Физико-механические и колористические свойства набивных тканей загущенными полимерными композициями.....	83
С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, А.Х. Аликулова. Нефт маҳсулотларининг зичлигини аниқловчи воситаларни калибрлашда фойдаланиладиган суоқликларнинг стандарт намуналарини яратиш.....	86

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.С. Негматов, Д.К.Холмуродова, Д.Ш. Киямова, Н.С. Абед. Кўмир брикетларининг шаклланиш жараёнини ўрганиш.....	89
Х. Ахмедов, Ж.М. Бекпулатов, М.М. Якубов, Ш.Н. Асиров, Ш.Ш. Пардаев. Исследование и разработка флотационной схемы обогащения руд месторождения кокпатас.....	91
Ф.А. Хамдамова, О.С. Максумова. Акриламид ва марганич асосида олинган бирикманинг мономерини кристал ва молекуляр тузулиши.....	94
J.V. Sunnatov, N.K. Qarshiyev, Sh.M. Munosibov, X.R. Xaydaraliyev, M.M. Yakubov. Kobalt- nikelli keklarni qayta ishlashning zamonaviy texnologiyalarini tadqiq qilish.....	96