

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

УДК 678.742.046

СИНТЕЗ ҚИЛИНГАН ПОЛИСУЛФИД ТИОКОЛ КАУЧУКЛАРНИНГ ФИЗИК-КИМЙОВИЙ ХОССАЛАРИНИ О'РГАНИШ

B.A. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshjev, A.T. Djalilov, F.N. Nurqulov

Кириш. Sanoatda tiokol oligomerlari natriy polisulfidining suvli eritmalarini organik galogenidlar bilan o'zaro ta'sir ettirish natijasida olinadi. Natijada SH-guruhlariga bo'lgan suyuq tiokol hosil bo'ladi. Hozirgi vaqtda tiokol oligomerlari va ularning modifikatsiyalangan analoglarini sintez qilishning ko'plab yangi usullari mavjud bo'lib, ular haqida ma'lumotlar turli davriy nashrlarda keltirilgan [1].

Polisulfid polimerlar - polimerlarning muhim sinfi sifatida turli xil ko'rinishdagi germetiklar, yelimlar, qoplamalar va boshqalar sifatida ishlatiladi. Ular odatda natriy polisulfidlarning digalogenli birikmalari bilan reaksiyasi natijasida suyuq yoki qattiq polimerlar hosil qilish uchun sintez qilinadi. Ularning eng muhim afzalliklari - turli sirtlarga mukammal yopishishi, yuk va bosim ostida ham germetiklarning ishlatishga qulayligi, yoqilg'i va erituvchilarga chidamliligi, juda past gaz va bug o'tkazuvchanligi, shuningdek, ozon va ultrabinafsha nurlanishiga hamda agressiv muhitlarga chidamliligidir [2,3,4,5].

Polisulfidli tiokol kauchuklariga asoslangan materiallarning uzoq muddatli ishlashi faqat past va o'rta konsentratsiyali kislotalar va ishqorlarning suvli eritmalarida mumkin bo'ladi.

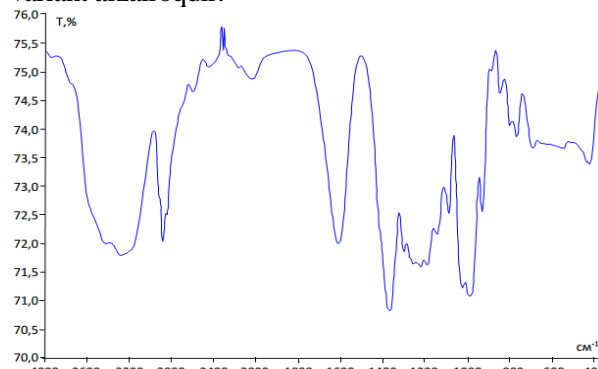
Polimer qoplamlarning eritmalarida diffuziya hosil bo'lishida sodir bo'ladigan jarayonlarga erituvchilarning ta'siri juda yaxshi o'rganilgan. Shu bilan birga, sintez qilingan polimer kompozitsiyalarga tarkibiga erituvchilarning ta'siri haqida deyarli hech qanday ma'lumot yo'q. Shubhasiz, bunday kompozitsiyalardan qoplamalar hosil bo'lganda, ikkita jarayon sodir bo'ladi - vulkanizatsiyaning fazoviy tarmog'ining shakllanishi va erituvchining bug'lanishi. Kompozitsion polimerlarning ko'pchiligiga kelsak, erituvchilarning vulkanizatlarning struktura hosil bo'lish jarayoniga ta'siri ilmiy-texnik adabiyotlarda etarli darajada yoritilmagan.

Polisulfid kauchuklarini (PSO) kimyoviy modifikatsiyalashning ko'plab usullari mavjud [6], ular substratlar bilan yopishtiruvchi o'zaro ta'sirni va materiallarning mustahkamlik xususiyatlarini yaxshilashga qaratilgan. Biroq, bunday kimyoviy o'zgarishlar, aksariyat hollarda, materiallarning agressiv muhitlarga qarshiligining pasayishiga olib keladi. Bu gidrolizga (yoki parchalanishga) shuningdek, bog'lanmagan modifikatorning yuvilishiga duchor bo'lgan guruhlarining modifikatsiyasi paytida hosil bo'lishi bilan bog'liq.

Yuqorida aytilganlar bilan bog'liq holda, ushbu tadqiqotning maqsadi tiokol kauchuklarini kimyoviy modifikatsiya qilishdan iborat bo'lib, yuqori agressivlik va substratlarga yopishish kuchi yuqori bo'lgan materiallarni olish va tiokol kauchukni bir qator metallarning oksidlari bilan modifikatsiya qilishdir.

Polisulfidli kauchuklarning xususiyatlari ishlatiladigan galogen hosilalarining tabiatiga va ularning natriy polisulfidi bilan nisbatlariga va erituvchining bo'ktirish tezligiga ta'sirini o'rganishga, shuningdek, olingan moddalarning fazoviy tuzilishi va xususiyatlarini o'rganishga qarab sezilarli darajada farqlanadi. Masalan 1:1 nisbatda diklorogidrin (DXG), epixlorogidrin (EXG) va DXG va EXG aralashmasi asosidagi vulkanizatlardir.

Tiokollarning bir qator metallarning oksidlari bilan modifikatsiyasi eng istiqbolli bo'lib, bu kompozitsiyani modifikatsiyalash usullarining o'zgarishini ta'minlaydi [7,8,9]. An'anaviy PSO vulkanizatsiyalash jarayonida merkaptoguruhlarida disulfid bog'lari hosil bo'ladi, bu bog'lar agressiv muhit ta'sirida parchalanadi. Shu sababli, tiokollarni metakril kislotaga hosilalari bilan modifikatsiyalashning ma'lum usullari [10] agressiv sharoitlarga chidamli materiallarni olish uchun samarasizdir. Biz polimerizatsiya qilinadigan birikma bilan nafaqat terminal merkaptoguruhlarini, balki tiokol kauchukning oltingugurt atomlari bilan o'zaro ta'sirlashganda kimyoviy qarshilikning oshishi mumkin deb taxmin qildik. Bunga xona va yuqori haroratlarda peroksidlar bo'lgan holatlarda erishish mumkin. Qoplamlarni yaratish uchun kompozitsiyalardan amaliy foydalanishda ikkinchi variant afzalroqdir.



Rasm. 1. Polisulfid kauchukning IQ-spektri

1-rasmda epixlorogidrin (EXG) va tiokol kauchuk tiokol B ning IQ- spektrlari ko'rsatilgan. Tiokol kauchuk tiokol sintezi jarayonida spektrda

tiokoldagi merkapto guruhlarining tebranishiga mos keladigan 2627 cm^{-1} da kichik yutilish zonasi paydo bo'lishi aniqlandi. Bundan tashqari, $3300\text{-}3456 \text{ cm}^{-1}$ sohasida $-\text{OH}$ bog'lari bo'yicha epoksi guruhlarining yutilish chiziqlari ko'rinadi. Modifikatsiyalangan namunaning spektrida $741\text{-}847$, $892\text{-}976$ va $1230\text{-}1258 \text{ cm}^{-1}$ oralig'ida kuzatilgan o'zgarishlar oltingugurt va EXG epoksi sikllarining $-\text{OH}$ guruhlari hosil bo'lishi bilan o'zaro ta'siri bilan bog'liq. Bu gidroksil guruhlarining so'rilishi hududida ($3300\text{-}3450 \text{ cm}^{-1}$) intensiv chiziqlar paydo bo'lishida ifodalanadi. Tizimdagi kimyoviy o'zaro ta'sir natijasida disulfid bog'larining ($482\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$) yutilish chiziqlariga mos keladigan chuqqilar balandligining pasayishi sodir bo'ladi.

Olingan polisulfid kauchuklari xlorpren yoki butadien-nitril kauchuklari kabi kauchuklarga o'xshash xususiyatlarga ega emas. Ular nisbatan past fizik va mexanik xossalari va elastiklik xususiyatlarni saqlab qolish uchun kichik harorat oralig'i bilan ajralib turadi.

Tiokollarning nisbatan past termik barqarorligi S-S bog'ning past quvvati bilan izohlanadi. Biroq, erituvchilar va moylarga, kislorod va ozonga chidamliligi, EXGdan olingan tiokollarga nisbatan -sovuqqa chidamliligi va hidsizligi tufayli ular bir

qator sohalarda keng qo'llaniladi, Tiokol B yaxshi texnologik xususiyatlarga ega. Tiokol uchun vulkanizatsiya qiluvchi moddalar metall oksidlari va ba'zi peroksidlardir. Tiokol B vulkanizatlar organik erituvchilarga, jumladan aromatik, ozon, kislorod va yaxshi gaz o'tkazuvchanligiga nisbatan yuqori chidamlilikka ega.

Tiokollarni qo'llashning asosiy yo'nalishlari ularning o'ziga xos xususiyatlari - yuqori neft va benzina chidamliligi, gaz va namlik o'tkazmasligi bilan bog'liq. Ushbu kauchuklardan tabiiy yoki sintetik kauchuklar organik erituvchilarga va ozonga nisbatan etarli darajada qarshilik ko'rsatishga yaroqsiz bo'lgan hollarda foydalanish tavsiya etiladi.

Kauchukga o'xshash tiokollarning vulkanizatlar boshqa sintetik kauchuklardan olingan kauchuklarga nisbatan bir qator muhim kamchiliklarga ega bo'lib, ularning asosiylari past fizikaviy va mexanik xususiyatlar (kuch, nisbiy cho'zilish, elastiklik); tiokollarning ayrim turlari katta qoldiq siqilish deformatsiyasi bilan tavsiflanadi.

Polisulfid tiokol kauchuklari spirtlarda, aromatik va alifatik uglevodorodlarda erimaydi. 1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, tiokol kauchuk bilan eng yaxshi eruvchanlik - dimetilformamid va dimetil sulfoksid bo'lishi kerak.

Jadval 1

Har xil muhitda polisulfid tiokol kauchuklarining bo'kishi (1 oy, $30 \text{ }^\circ\text{C}$, hajm bo'yicha %)

№	Erituvchilar	DXG	EXG	DXG:EXG 1:1
1	Benzol	2,4	1,5	1,8
2	Toluol	3,5	2,5	2,5
3	Tetraxlorometan	1,8	1,6	1,7
4	Sirka kislotasi	1,20	0,70	0,80
5	Dibutilftalat	2,8	1,5	1,8
6	Etanol	0	0,16	0
7	Aseton	0	0,20	0,16
8	Benzin	0,3	0,25	0,25
9	HCl 15%-li	parchalanib ketadi		
10	NaOH 25%-li	1,5	1	1
11	NaOH 50%-li	parchalanib ketadi		
12	HNO ₃ 15%-li	parchalanib ketadi		
13	H ₂ SO ₄ 15%-li	2,5	2	2
14	H ₂ SO ₄ 50%-li	parchalanib ketadi		
15	Suv (dist)	2	1,3	2

EXG asosida olingan vulkanizatlarining bo'kish xususiyatlarini solishtirganda, ular berilgan erituvchilarda yaxshi eriydi va DXG asosidagi vulkanizatlar deyarli erimaydi, lekin erituvchilarda bo'kadi va vulkanizatlarining 1:1 nisbatda aralashmasi. DXG ga nisbatan nisbatan yaxshi eriydi, lekin uning eruvchanligi EXG dan kam.

Shunday qilib, olingan namunalarda, normal sharoitda, polisulfid tipidagi mahsulotni olish uchun dastlabki namunalarda o'zaro ta'sir qilishi aniqlandi. Bunday sohalarda foydalanishda hal qiluvchi texnologik omil ularni turli usullari bilan qo'llash

imkoniyatidir. Bundan tashqari, DXG, EXG asosidagi vulkanizatlar EXG va DXG aralashmasidan ko'ra ko'proq fazoviy o'zaro bog'langan deb taxmin qilish mumkin. Olingan ma'lumotlardan shuni aytish mumkinki, olingan vulkanizatlar agressiv ta'sirlarga chidamlidir. Polisulfidli kauchuk asosidagi vulkanizatlarining eng asosiy o'ziga xos xossalari organik erituvchilar va yog'larga chidamliligidir. Tiokol vulkanizatlarining yuqori benzina chidamliligi, nisbatan past haroratlarga chidamliligi uning keng miqyosda qo'llanilishini belgilaydi.

Shunday qilib, tiokol B neft va benzina chidamli kauchuk mahsulotlarini, shuningdek germetik materiallarini (pastalar, shlaklar va boshqalar) ishlab chiqarish uchun ishlatiladi, bundan

tashqari nitril butadienli rezina birikmalarining yog' ta'siriga chidamliligini oshirish uchun komponent sifatida ishlatish mumkin.

ADABIYOTLAR:

1. Хакимуллин Ю.И. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение / Ю. И. Хакимуллин, В. С. Минкин. Ф. М. Малютин [и др.] - М.: Наука, 2007.- С.301.
2. Normurodov B.A., Turayev Kh.Kh., Nabiyeu D.A., Suyunov J.R., Khayitaliyeva Kh.A. Issledovaniye sintezirovannogo azot i fosforsoderzhashchego tiokolovogo oligomera // Universum: khimiya i biologiya: — 2019. №11(65). -pp.71-73.
3. Pirayesh A., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H., Najafi F. Polysulfide polymers: synthesis, blending, nanocomposites, and applications //Polymer Reviews. – 2019. – Т. 59. – №. 1. – С. 124-148.
4. Normurodov B.A., Tozhiyev P.ZH., Dzhalilov A.T., Turayev KH. KH. Sintez i IK-spektroskopicheskoye issledovaniye serosoderzhashchego oligomera //Universum: khimiya i biologiya. – 2018.– №. 2 (44).
5. Palyutin F. M., Sil'chenkova M. A., Minkin V. S., Chistyakov V. V., Pavel'yeva N. P., Romakhin A. S., Novikova I. Z., and Khakimullin YU. N.. "Sopolimernyye tiokoly na osnove 2,2'-dikhlordietilformalya i epikhlorgidrina" Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta, no. 2, 2006, pp. 36-40.
6. Аверко-Антонович А.А., Кирпичников П.А., Смыслова Р.А. Полисульфидные каучуки и герметики на их основе. - Л.: Химия, 1983.-128 с.
7. Модификация герметиков на основе полисульфидных олигомеров/ В.С. Минкин, Л.А. Аверко-Антонович, П.А. Кирпичников, П.П. Суханов //Высокомолек.соед. Сер. А.: Обзорная информация. - 1989. Т.31. №2. -С.238-251.
8. Рубанов В.Е. Модификация полисульфидных каучуков некоторыми ненасыщенными соединениями. Дисс ...канд. техн. наук: 02.00.06. Казань, 1978.
9. Петров О.И. Отверждение каучуккаптанов в присутствии твердой фазы. Дисс.канд.хим.наук:, 02.00.06. Казань, 1999
10. Normurodov B.A., Tozhiyev P.ZH., Turayev KH.KH., Dzhalilov A.T., Kiyomov SH.N., Pardayeva N.ZH. Vysokonaplnennyye tiokolovyye oligomery dlya poliiolefinovykh kompozitsiy //Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy. – 2018. – S. 224.1-224.4.

Kalit so'zlar: polisulfid, tiokol oligomerlar, bo'kish, modifikator, diffuziylanish.

Ush ishda sintez qilingan tiokol kauchukining turli erituvchilarda bo'kish darajasi natijalari muhokama qilinadi. Olingan tiokol kauchuklarining tarkibi va tuzilishi IQ-spektroskopiyasi va elementar tahlil ma'lumotlari bilan o'rganilgan va isbotlangan. O'tkazilgan tadqiqotlar natijalariga ko'ra, olingan vulkanizatlarining agressiv ta'sirlarga chidamliligi va organik erituvchilar ta'siriga chidamliligi ko'rsatilgan.

Ключевые слова: полисульфид, тиоколовые олигомеры, тушение, модификатор, диффузия.

В работе обсуждаются результаты определения степени набухания синтезированного тиоколового каучука в различных растворителях. Состав и строение полученных тиоколовых каучуков изучены и подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. По результатам исследований полученные вулканизаты устойчивы к агрессивным воздействиям и органическим растворителям.

Key words: polysulfide, thiocol oligomers, quenching, modifier, diffusion.

The paper discusses the results of determining the degree of swelling of the synthesized thiokol rubber in various solvents. The composition and structure of the resulting thiokol rubbers have been studied and confirmed by IR spectroscopy and elemental analysis data. According to the research results, the resulting vulcanizates are resistant to aggressive influences and organic solvents.

Нормуродов Бахтиёр Абдуллаевич - ф.д. (PhD) т.ф.б., Термиз давлат университети докторанти
Тураев Хайит Худайназарович - к.ф.д., профессор, Термиз давлат Университети кимё факультети декани
Тошев Мўмин Эшбоевич - мустақил тадқиқотчи., Термиз давлат Университети
Джалилов Абдулахат Турапович к.ф.д., профессор, академик. Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти директори
Нуркулов Файзулло Нурмўминович т.ф.д, профессор, Тошкент кимё технология институти технология бўлим мудири

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокompозитов

Э.А. Пирматов, А.Н. Шодиев, А.А. Саидахмедов, Ф.М. Пармонов, У.Г. Амиров. Физико-химическое исследование продуктов гидролитического разложения промышленных растворов молибдата натрия.....	3
Д.Р. Атакузиева, З.С. Алихонова, У.К. Уринов. Влияние смеси сульфатоалюмината кальция и β двухкальциевого силиката на твердение портландцемента.....	7
М.Х. Кучкарова, С.С. Негматов, С.Б. Юлчиева, К.С. Негматова, Х.Ю. Рахимов. Анализ смазочноохлаждающих жидкостей, используемых в машиностроении.....	10
Н.Т.Турабов, Ж.Н. Тоджиев, Ш.С.Назиров. 2,7-динитрозо-1,8-диоксианфталин-3,6-дисульфокислота как аналитический реагент для спектрофотометрического определения меди(II).....	13
А.Т. Бозоров, М.У. Каримов, А.Т. Джалилов, С.У. Соатов. Паст малекуляр массали кремний (IV) оксидини махаллий хом ашёллар асосида синтез қилиш ва техник хоссаларини ўрганиш.....	16
М.Т. Қаршиев, О.Т. Каримов, Ф.Н. Нурқулов. Антипиренлар билан модификацияланган целлюлоза асосидаги материалларни сканерли электрон-микроскоп ва элемент анализларини тадқиқ этиш.....	19
Ж.Э. Рахмонқулов, Ф.Б. Эшқурбонов, Ж.Б. Нормуратов, М.А. Жураев. Тўқимачилик саноати оқова сувларини тозалаш учун самарали комплекс ҳосил қилувчи ионит синтези ва тадқиқоти.....	22
Д.У. Хайриева, Г.А. Нуралиева. Баъзи 3d-металларининг глицин ва оксамид билан аралаш лигандли комплекс бирикмаларини синтези ва тадқиқоти.....	25
У.Н. Рузиев, С.Н. Расулова, В.П. Гуро, М.А. Ибрагимова, С.Н. Ким, У.Р. Эрназаров. Анодное растворение вольфрама в растворах электролита на основе редкого кали.....	29
М.К. Худжаев, Г.Ф. Пирназаров, А.Г. Кадиров. Определение силы реакции связи композитной клиновой пары... ..	34
Н.А. Исмаилова, А.С. Сидиков, Б.Т. Тураев. Механизм защитного действия ингибированного покрытия.....	35
М.М. Jurayev, S.Y. Xushvaqtoy, Z.R. Masharipova. Polivinilxlorid plastikat asosida olingan yangi sulfokationitning sorbsion xossalari.....	39
А.М. Эминов, И.Р. Байжанов, М.Т. Боймуродова, Д.С. Джабберганов, З. Курязов, А. Хакимов, М. Носиров. Синтез муллитовых кристаллов с применением микрокремнезема.....	42
Г.Б. Сидрасулиева, И.А. Бахромова, Ш.М. Ўринова, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. O-g-C ₃ N ₄ /Fe ₂ O ₃ композит фотокатализатори синтези ва физик-кимёвий хоссалари.....	47
А.К. Nomozov, Kh.S. Beknazarov, A.T. Dzhaliylov. Synthesis and investigation of characteristics of corrosion inhibitor IKMM-1 ST20 steel in 1 M HCl solution.....	51
В.А. Normurodov, X.X. Turayev, M.E. Toshiyev, A.T. Djaliylov, F.N. Nurqulov. Sintez qilingan polisulfid tiokol kauchuklarning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish.....	54
Ф.А. Khamdamova, O.S. Maksumova. Synthesis of monomer compounds based on acrylamide.....	57
С.А. Ахмаджанов, А.М. Искендеров, Э.У. Тешабаева, Ш.С. Аминов. Структуры и адсорбционные свойства монтмориллонита Каракалпакистана.....	60
В.Т. Berdiyarov, Sh.T. Hojiyev, J.B. Ismailov, M.M. Gapparova. Rux ferritini elementar oltinugurt bilan tiklash jarayonining termodinamik jihatlari.....	65

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Ш.Н. Джалилов, Ш.В. Рахманов, К.С. Негматова, Н.А. Икромов, Б.М. Тожибоев, С.С. Негматов, Ш.Ю. Рахимов, Р.Х. Пирматов. Исследование физико-механических свойств и долговечности разработанных композиционных полимер-полимерных связующих клеев при длительном действии повышенной температуры....	69
С.А. Турсунбаев, Н.Д. Тураходжаев, Ш.Ў. Худойкулов, Р.С. Зокиров, Ш.Н. Турахужаева. Алюминий қотишмасини литий фтор бирикмаси билан легирланганда унинг оқувчанлик хоссасига таъсири.....	72
Г.Т. Нуралиев, П.Ж. Тожиев, Х.Х. Тураев, А.Т. Джалилов. Изучение физико-механических свойств модифицированных полиэтиленовых композиций.....	74

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

М.Б. Мухитдинов, Ш.В. Рахманов, Ш.А. Алиқобулов, Б.М. Тожибоев, Н.А. Икромов, Н.С. Абед, С.С. Негматов, Ш.А. Бозорбоев, Ё.С. Раджабов. Исследование и разработка оптимальных рецептуры композиционных полимерных материалов для покрытия рабочей поверхности форм в производстве архитектурно-художественных строительных конструкций.....	78
К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, М.Н. Негматова, Ш.Н. Расулова, И.А. Набиева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, М.А. Бабаджанова, Ф.А. Лапасова. Исследование процесса крашения белковых волокон композиционными красителями на основе солей поливалентных металлов.....	81
Х.К. Эшкабилов, Ш.А. Бердиев, С.С. Негматов. Комбинированная технология газового азотирования с последующим оксидированием в парах воды мало- и среднеуглеродистых сталей.....	85
Х.А. Абдурахимов. Оптимизация процесса получения коагулянта из обожженного каолина Ангренского месторождения.....	89
М.К. Худжаев, А. Маткаримов, С. Хожаматов. Динамика неосесимметричного композитного клина.....	93