

IKKI VALENTLI METALLARNI AMMONIY POLIFOSFAT ERITMALARIDA MODIFIKATSIYALAB, OLOVBARDOSH ORGANIK MATERIALLAR OLISH

**Shuxrat Sharifovich Umarov, Xayit Xudaynazarovich Turaev,
Sherzod Abduzoirovich Kasimov**

Termiz davlat universiteti, Ilmiy tadqiqot markazi yetakchi ilmiy xodimi, (PhD)

Uzbekistan, Termez 190111, shuhratumarov1002@gmail.com

Termez davlat universiteti, Noorganik kimyo kafedrası professori, Uzbekistan, Termez
190111, hhturaev@rambler.ru

Termez davlat universiteti, Noorganik kimyo kafedrası professori, Uzbekistan, Termez
190111, sh_kasimov@rambler.ru

Резюме. В настоящее время наноккомпозиты производятся преимущественно в химической промышленности. Несмотря на небольшую долю наночастиц в химической промышленности, спрос на модификаторы растет с каждым днем. Это обусловлено их высокими механическими и эксплуатационными свойствами, устойчивостью к агрессивным средам и способностью работать в широком диапазоне температур. Цель данной работы – всестороннее улучшение физико-механических свойств полиолефинов путем введения полифосфатов аммония металлов в состав полимера, в частности, изучение их влияния на воспламеняемость. Для этого были использованы такие методы исследования, как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и ИК-спектроскопия. Добавление модификаторов повышает огнестойкость полимеров.

Rezyume. Currently, the demand for nanocomposites in the chemical industry produces a large part of them. Despite the small share of nanoparticles in the chemical industry, the demand for modifiers is growing every day. This is due to their high mechanical and operational properties, resistance to aggressive environments and the ability to operate in a wide temperature range. The purpose of this work is to comprehensively improve the physical and mechanical properties of polyolefins by introducing metal ammonium polyphosphates into the polymer composition, in particular, to study their effect on flammability. For this purpose, research methods such as scanning

electron microscopy (SEM), IR spectrum were used. The addition of modifiers increases the fire resistance of polymers.

Kalit so'zlar: metall-ammoniy polifosfatlar, modifikatsiya, mexanik xususiyatlar

1. Kirish

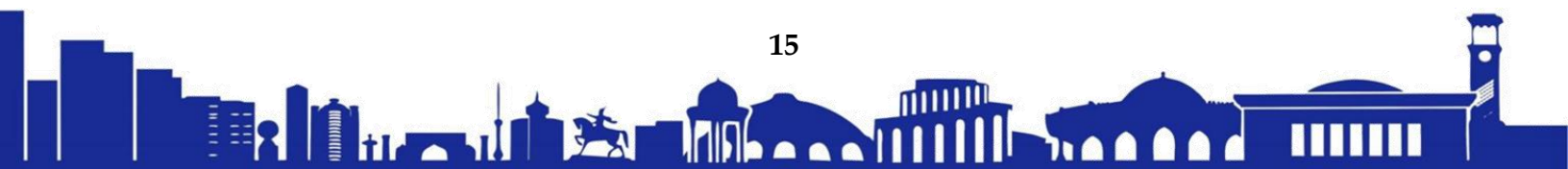
Bugungi kunda dunyoda aholi soni va ishlab chiqarish hajmining yuqori sur'atlarda ortib borishi bilan olovbardosh polimerlarga bo'lgan talab oshib bormoqda. Avtomobilsozlik, qurilish kabi ko'plab sohalarda olovga chidamlilik xususiyatlariga ega polimer materiallarga yuqori konstruksion talablar qo'yilmoqda. Shunga ko'ra, tannarxining arzonligi va ko'p miqdorda ishlab chiqarilishi tufayli, polimerlarni modifikatsiya qilish va ular asosida zamonaviy talablarga javob bera oladigan yong'inga chidamli, tarkibida metall-ammoniy polifosfarlar bilan modifikatsiyalangan organik materiallar ishlab chiqarish katta ahamiyatga ega.

Sanoati rivojlangan mamlakatlarda asosiy e'tibor modifikatsiyalangan organik materiallar olishga qaratilmoqda. Bu sohada ilmiy-tadqiqot ishlarini amalga oshirish hamda rivojlantirish bo'yicha dunyo olimlari Yu Haiou, Zhang Zhenjiang, Wang Zhe, Sh.Mixan, K.Rayner, Abu Bakar, Z.A.Ishak, G.Kril, A.Stec, R.Jennifer, Yo.Kozirev, E.B.Stdakova, Yi Deqi, Yang Rongjie, R.A.Vaia, S.D.Hudson, H.S.Nalwa, Y.Yang, L.M.Liu, C.Zilg, Y.Kojima, A.Taguet, M.Lopez-Cuesta va boshqalar tomonidan fundamental tadqiqotlar olib borilgan.[1-2]

Mustaqil davlatlar hamdo'stligi mamlakatlarida ham ushbu sohada ko'plab ilmiy va amaliy ishlar olib borilgan. Jumladan, Rossiya Federatsiyasi olimlari A.A.Sersova, S.I.Marakuli, E.V.Yurtov, Belarus Respublikasi olimlari A.Lesnikovich, A.F.Selevich, E.V.Grushevich va boshqalar tomonidan samarali tadqiqot ishlari amalga oshirilgan va hozirda yanada takomillashtirilmoqda.

Respublikamizda polimerlarni modifikatsiyalash ustida ko'plab olimlar o'z ilmiy va amaliy ishlarini olib borishmoqda. Jumladan, polimerlarni modifikatsiyalash asosida yangi materiallar yaratish bo'yicha M.A.Asqarov, A.T.Djalilov, S.S.Negmatov, X.X.To'raev, A.A.Qurbonov, E.R.Turayev, P.J.Tojiyev va boshqa olimlar o'zlarining tadqiqotlari bilan katta hissa qo'shmoqdalar.[3]

Bugungi kunda barcha sohalarda bo'lgani kabi, davr talabiga mos bo'lgan yuqori samarali mahsulotlarni ishlab chiqish borasida olib borilayotgan tadqiqotlar yangi, ko'p funksiyali ta'sirga ega, reaksiyon faol, arzon va ekologik xavfsiz modifikatorlar olish va



ulardan foydalanish natijasida yonuvchanligi kamaytirilgan, olovbardosh organik materiallar yaratishda zamonaviy yondashuvlarni taqozo etmoqda.

2. Materiallar va usullar

Metall fosfatlar bilan to'ldirilgan PE aralashmasi ekstruderda 90-120 °C da chiqariladi. Ushbu tadqiqotda faqat - hajmi 0,25 mm. kichikroq granula material ishlatilgan. Plomba asosida modifikatsiyalangan va ekstruderdan chiqarilgan granular DAIHAN mufel pechida PE-120°C haroratda eritmada ishlatilgan [4].

Infraqizil spektroskopiya (IR). Sintezlangan birikmalarning IQ spektrlari IRTracer-100 spektrometrlarida o'rganildi. Namunalar ma'lum erituvchilarda yopishqoq-suyuq oligomer eritmalar shaklida olingan. "IRTracer-100" infraqizil spektrometrlari to'plami (SHIMADZU CORP., Yaponiya, 2017) umumiy ichki oyna (NPVO) MIRacle-10 va olmos / ZnSe prizmasidan iborat (to'lqin uzunligi bo'yicha spektral diapazon - 4000 ÷ 450 sm⁻¹ T Fure spektrometrining o'lchamlari 0 ga teng: signal va shovqin sezuvchanligi - 60 000: 1, skanerlash tezligi - sekundiga 20/.

3. Natijalar

Kalsiy-ammoniy polifosfatning olinishi. 1:3 mol nisbatda CaO va ammoniy polifosfat o'lchab olindi, moddalar yaxshilab aralashtirilgandan so'ng pechida 2-10 soat davomida 200-350°C haroratlarda reaksiya olib borildi. Natijada amorf, kulrang kalsiy-ammoniy polifosfat hosil bo'ldi.

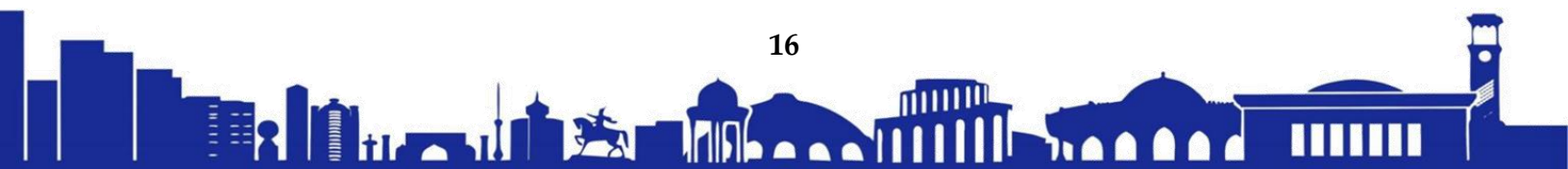
Reaksiya davomida ammiak va suv ajralishi kuzatildi. Jarayon quyidagi reaksiya tenglamasi asosida bordi:



1-jadval

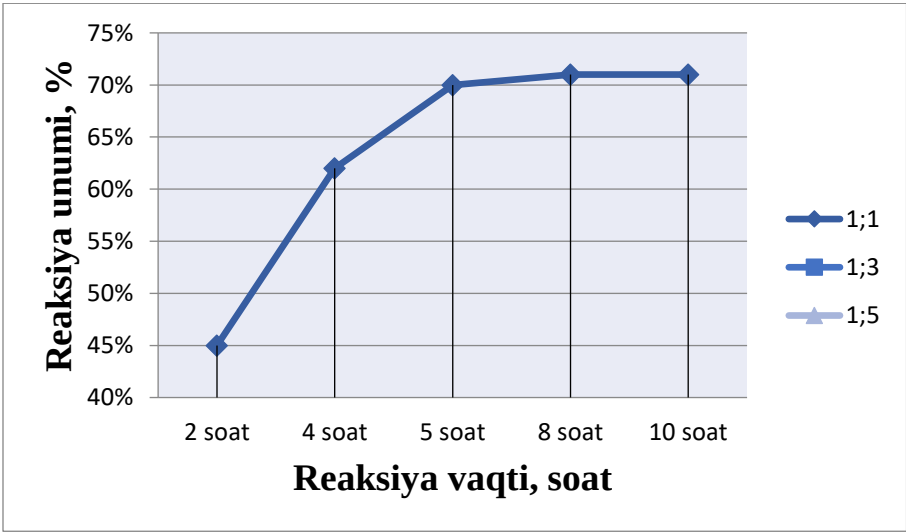
Turli vaqt, harorat va mol nisbatlarda olib borilgan kalsiy-ammoniy polifosfatning reaksiya mahsulotining ulushi

Reaksiya vaqti	Reaksiya harorati	(CaNH ₄ (PO ₃) ₃) _n		
		1:1	1:3	1:5
2 soat	300°C	45%	48%	52%
4 soat	300°C	62%	60%	58%
5 soat	300°C	69%	70%	60%



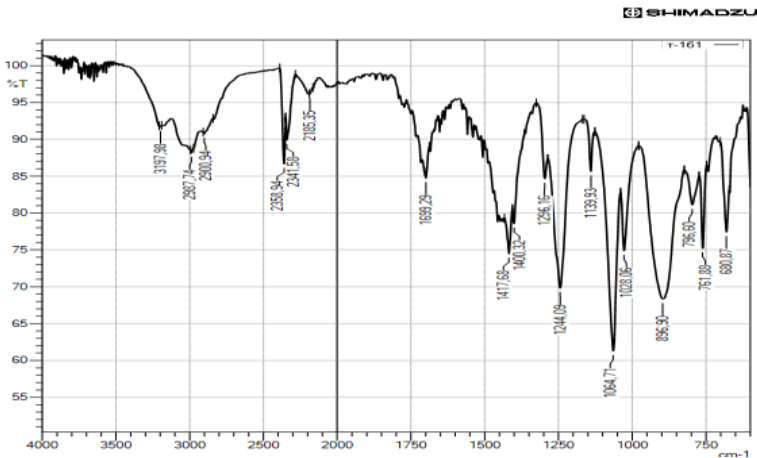
8 soat	300°C	65%	60%	55%
10 soat	300°C	60%	55%	50%

1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, ikki valentli metall oksidlarni ammoniy polifosfat bilan turli nisbatlarda va haroratlarda olib borilgan reaksiya natijalari tahlil qilinganda eng yaxshi ko‘rsatgich 300°C gacha haroratda boshlang‘ich moddaning massa nisbatlari 1:3 nisbatda eng yaxshi natijalarga erishildi (2 rasm).



2-rasm. Kalsiy ammoniy polifosfatning hosil bo‘lishida reaksiya unumiga mol nisbatlarining ta’siri

Olingan birikma SHIMADZU, (4000-400 sm^{-1} oralig‘ida) Furye infraqizil spektrometrda tahlil qilindi. Infraqizil spektroskopiyasi 2-rasmda keltirilgan.



3-rasm. Olingan kalsiy ammoniy polifosfatning IQ-spektri

Modifikatsiyalangan kalsiy ammoniy polifosfatining infraqizil spektirdagi xarakterli yutilish polosalari quyidagi 2-jadvalda keltirildi.

2-jadval

Modifikatsiyalangan kalsiy-ammoniy polifosfatning infraqizil spektridagi xarakterli yutilish sohalar

Funksional guruhlar	CaO	Ammoniy polifosfat	$(\text{CaNH}_4(\text{PO}_3)_3)_n$
-P=O		1244,09	1244,09
P-O-P		879,54	896,90
NH_4^+		1423,47	1417,68
-Ca-O-	684,73		680,70
-O-P-		798,53	796,60

2-jadvaldagi natijalar olingan IQ spektirlari yutilish polosalarida $1244,09 \text{ cm}^{-1}$ sohada P=O ning valent tebranishi kalsiy ammoniy polifosfatda, $879,54 \text{ cm}^{-1}$ sohadagi P-O-P tegishli tebranish chastotalari $896,90 \text{ cm}^{-1}$ sohada siljiganligi, NH_4^+ ammoniy kationining deformatsiyon tebranishi 1417 cm^{-1} sohada, -O-P- guruhga tegishli tebranish chastotalari $796,60 \text{ cm}^{-1}$ da, kalsiy oksiddagi -Ca-O- guruhga tegishli $680,70 \text{ cm}^{-1}$ sohaga mavjudligi ko'rish mumkin.[4-7]

Polimerlar xossalriga modifikatorlar ta'sirini o'rganish.

Metall-ammoniy polifosfatlar asosidagi modifikatorlarni polimer tarkibiga PE granulalari bilan aralashtirib olindi. Aralashtirilgandan so'ng, ekstruder bunkeriga yuklandi. Ekstruziya jarayoni PE da $90-120^\circ\text{C}$ haroratda amalga oshirildi.

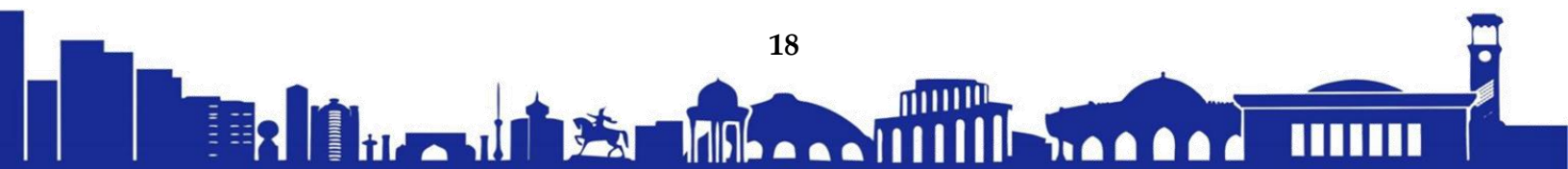
Polietilenni metall-ammoniy polifosfatlar bilan modifikatsiyalanishi texnologik jarayonni o'zgartirmasdan modifikatsiyalangan polimerlarning fizik-mexanik xususiyatlariga ta'sir qilish usullaridan biridir.

Qo'shimchalar miqdori 1% dan 3% gacha ko'tarilishi bilan barcha metall polifosfatlari uchun eritma oqim tezligi bir oz kamaydi.

3-jadval

Modifikator konsentratsiyasining polietilenning oquvchanlik tezligiga ta'siri

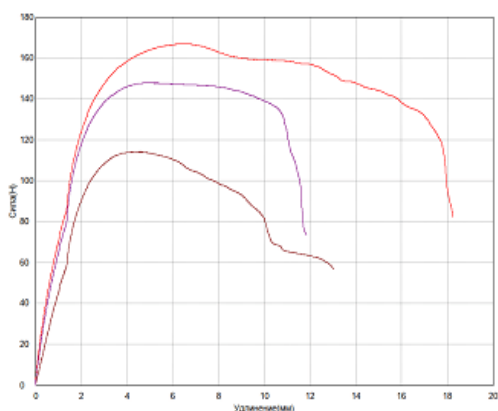
Modifikator konsentratsiyasi	Oquvchanlik tezligi ko'rsatkichi (SOK) gr/10 daqiqa
------------------------------	---



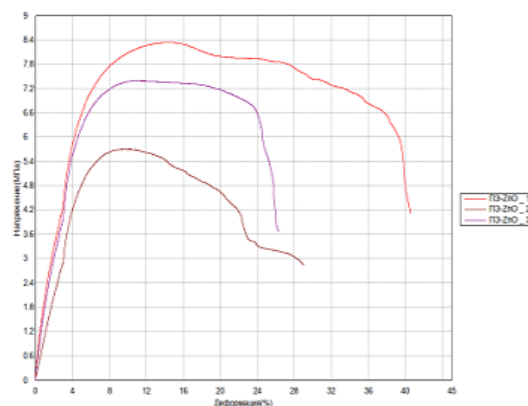
	$(\text{CaNH}_4(\text{PO}_3)_3)_n$
PE	7-8 g/m
PE+1%	6,5
PE +1,5%	6,4
PE +2%	6,3
PE +2,5%	6
PE +3%	5.9

1-3% miqdorida kiritilgan kalsiy ammoniy polifosfat qo‘shimchalari miqdorining polietilenning oqim xususiyatlarining o‘zgarishiga olib keladi.

Uzilishdagi nisbiy cho‘zilish ko‘rsatkich ΓOCT 12432 bo‘yisha namuna $23 \pm 2^\circ\text{C}$ haroratda 2 soatdan kam bo‘lmagan vaqt davomida olingan polimer namunalari bo‘yicha polimerlarning fizik-mexanik ko‘rsatkichlari keltiramiz. (4,-4,1-rasmlar) [8-9]



4-rasm. Modifikatsiyalangan polietilenning cho‘zilishdagi kuchlanishi



4.1-rasm. Modifikatsiyalangan polietilenning uzilishdagi kuchlanishi

4-jadval

Modifikatsiyalangan PE fizik-mexanik xossalarining metall-ammoniy polifosfat massa ulushiga bog‘liqligi

Modifikatsiyalangan polimer tarkibi	Uzilishdagi kuch, N	Uzilishdagi bosim, MPa	Qayishqoqlik moduli, MPa	Maksimal kuch, N
PE-J2210	107	5,3	106	122
PE/ $(\text{CaNH}_4(\text{PO}_3)_3)_n$ 3%	110	5,5	120	142

4-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, polimer tarkibiga metall-ammoniy polifosfatli modifikatorning kiritilishi bilan unga tasir ettirilgan maksimal kuchlanish miqdorining hamda qayishqoqlikning ortishi kuzatildi. Maksimal kuchlanish miqdorining hamda qayishqoqlikning ortishi polifosfatli modifikatorlarning o‘zaro ta’sir mexanizmlari natijasida polimerlarning fizik-mexanik xossalarini o‘zgartiradi.

Olingan natijalar 190-220°C haroratda PE eritmalarining suyuqligining metall-ammoniy polifosfatlarni 3-5% ga kiritilishi va zichligi va tarkibi bo‘lgan modifikatorlarning biroz oshishini ko‘rsatadi.

5-jadval

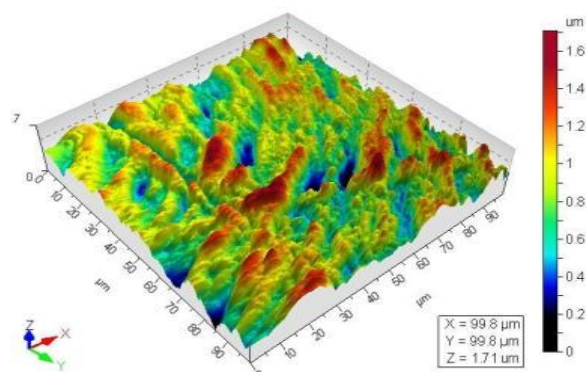
Polietilen zichligiga modifikator konsentratsiyasining ta’siri

Modifikator konsentratsiyasi	Zichlik, g/sm ³
	(CaNH ₄ (PO ₃) ₃) _n
PE	0,9
PE +1%	0,96
PE +2%	0,96
PE +3%	0,97

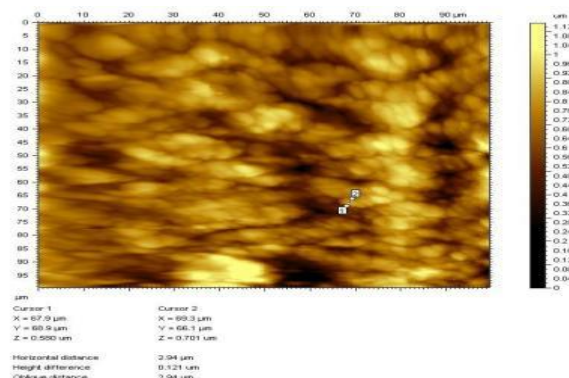
PE tarkibiga 2% va 3% kalsiy ammoniy polifosfati kiritilganda 0,96 g/sm³ dan 0,97 g/sm³ gacha oshadi.[10]

AKM (Polimerlar kimyosi va fizikasi ilmiy-tadqiqot instituti) da o‘tkazildi, uchi radiusi 10 nm bo‘lgan kremniy konsollari ishlatilgan. Skanerlash maydonining o‘lchami 1-50 mkm. Mikroskopiya havoda yarim kontaktli usulda amalga oshirildi va konsol ignasi amplitudasining o‘zgarishi, fikrimizcha, sirt topografiyasi va interfaal harakatdagi tebranishlar (fazoviy aniqlash), mahalliy sirtlarning bir-biriga yopishishi va faza tarkibining o‘zgarishini ko‘rsatadi. 5-rasmda kalsiy ammoniy polifosfat bilan modifikatsiyalangan polietilen yuzasini ko‘rsatadi (3D ko‘rinishi).





a)



b)

5-rasm. Metall-ammoniy polifosfatlari bilan modifikatsiyalangan polietilen sirtining AKM tasviri: a) - uch o'lchamli tasvir b) - ikki o'lchovli tasvir.

5-rasmdagi natijalardan ko'rinib turibdiki, sof polietilenning sirt yuzaning g'adir budurlik darajasi 100 nm, + 3% kalsiy polifosfati to'ldirilgan polietilenning yuzasining g'adir budurlik darajasi 99,6 nm. 2D tasvirdan ko'rinib turibdiki, unda 3,75 nm sferik metall (kalsiy) zarrasi va kichik sharsimon zarrachalar ham mavjudligini ko'rishimiz mumkin.

Polimer sirtining metall zarralari bilan o'zgarishi uning sirtining gadir budurlik darajasining oshishiga olib keladi. A) rasmda ko'rsatilganidek, fazalar harakatining o'zgarishi polimer yuzasida ikki faza mavjudligini va polimer makromolekulalari metall zarrachalari bilan mexanik aralashma hosil qiladigan polimer materialidagi ishni ko'rsatadi.[11]

FOCT 12.1.044-2018 bo'yicha 50:25 mm o'lchamdagi namuna tayyorlanib, Limited Oxygen Index Tester Model: GD –ISO 4589-1 (cheklangan kislorod indeksini o'lchash moslamasi) bo'yicha tajribalar o'tkazildi.

O'tkazilgan sinov-tajribalarda PE namunasining kislorod indeksi ko'rsatgichi 17 %, modifikatorning kiritilgan na'munasida 24 %ga oshganligi, shuningdek, kislorod indeksi asl polipropilenga nisbatan mos ravishda 19 % dan 23%ga, poliamid-66da kislorod indeksi 25 % dan 28% gacha ko'tarildi.

4. Munozara

Ishda qo'llaniladigan adabiyotlarda polimerlar yuzasida ikki faza borligini va polimer makromolekulalari metall zarrachalari bilan mexanik aralashma hosil qiladigan polimer material ustida ish olib borilayotganligini ko'rsatadi. Shuni ta'kidlash kerakki,

modifikatsiyalangan metall-ammoniy birikmalari bilan polimerga kiritish poliolefinlarning fizik-mexanik xossalari yaxshilaydi, metall zarralari issiqlikka chidamliligini sezilarli darajada oshirishga yordam beradi va polimerlarning fizik-mexanik xususiyatni kuchaytiruvchi ta'sir ko'rsatdi.

5. Xulosa

Tadqiqot natijalariga ko'ra, metall oksidlari va ammoniy polifosfat asosida metall-ammoniy polifosfatlar olindi va metall-ammoniy polifosfatlarning tarkibi va xossalari zamonaviy tadqiqot usullari yordamida tadqiq qilindi. Metall-ammoniy polifosfatli modifikatorlarni polimer tarkibiga kiritilishi bilan, kislorod indeksi polietilenda 17% dan 24% gacha oshdi. Bu esa modifikatsiyalangan polietilen asosida yuqori fizik-mexanik xossalarga ega, yonuvchanligi kamaytirilgan, yangi turdagi ekologik hamda iqtisodiy jihatdan samarali, import o'rnini bosuvchi olovbardosh organik materiallar olindi.

Adabiyotlar

1. A. A. Sertsova., S. I. Marakulin, and E. V. Yurtov //Metal Compound Nanoparticles: Flame Retardants for Polymer Composites//2017, Russian Journal of General Chemistry, 2017. Vol. 87, № 6. P. 1395-1402.
2. Schmidt D., Shah D., Giannelis EP. 2. New advances in polymer/layered silicate nanocomposites. Current Opinion in Solid State & Materials Science. 2002. 6, № 3. P.205-212.
3. *Селевич А.Ф., Лесникович А.И.*, Кристаллизация конденсированных фосфатов железа в системе $Fe_2O_3-NH_4PO_3$ // Естественные и точные науки: Химия Минск: 2013. Вып. 9, С.11-15.
4. Г. Л. Круль, А. И. Лесникович, А. Ф. Селевич., Термическое поведение систем $ZnO - MgO - NH_4PO_3$ и $ZnO - CaO - NH_4PO_3$ //6-th International Conference on Chemistry and Chemical Education "Sviridov Readings 2012"
5. *Круль Г. Л., Лесникович А. И., Селевич А. Ф.* Термическое взаимодействие в системе $Cu_2O-NH_4PO_3$ // Свиридовские чтения: сб. ст. Минск, 2009. Вып. 5. стр. 63-67.
6. ГОСТ 18599-2001. Трубы напорные из полиэтилена. Введ.с 01.01.2003. – Минск: Стандартиформ, С.76.
7. Тожиев П.Ж., Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение физико- механических свойств высоконаполненных полиэтиленовых



композиций//Universum: Химическая технология: электронный научный журнал 2018. № 2 (47). стр. 62-65.

8. ГОСТ 4647-80. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи. Введ. с 01.06.1981, С.27.

9. Schuh C.A. Nanoindentation studies of materials II Materials Today. 2006. vol. 9. № 5. P. 32-40.

10. Umarov Sh., Turaev Kh., Kasimov Sh., D.Shukurov., P. Tojiev., A.Djalilov Improvement of the Properties of Composite Materials Due to the Inclusion of Metal Phosphates in Polyethylene, Polypropylene and Polyamide-66.// International Journal of Engineering Trends and Technology 2023.Vol 71, №8, 304-317.

11. Umarov Sh. Sh., Turaev Kh. Kh., Kasimov Sh A., Kholboeva A. I., Muminova Sh. N., Begamov B. Kh Double-Condensed Phosphates of Bivalent Metals and Ammonium: Obtain NH_4PO_3 from Solutions and its Research// International Journal of Engineering Trends and Technology 2024. Vol 72, №3, 153-161.

