

TARKIBIDA AZOT, OLTINGUGURT, FOSFOR SAQLAGAN OLIGOMERLAR SINTEZI

¹Ilhomova M.I, ²Eshboyeva M.T, ³Normurodov B.A, ⁴Eshankulov X.N., ⁵Boltayev N.S.

^{1,2}Termiz davlat universiteti analitik kimyo kafedrasi magistri, ³Termiz davlat universiteti analitik kimyo kafedrasi mudiri, ⁴Termiz davlat universiteti fizikaviy kimyo kafedrasi katta o‘qituvchisi, ⁵Termiz davlat universiteti analitik kimyo kafedrasi o‘qituvchisi

Annotasiya. Tarkibida azot, fosfor, oltingugurt bo‘lgan oligomerlar sintez jarayoni keltirilgan bo‘lib, olingan oligomerning tarkibi, tuzilishi, fizik-kimyoviy xususiyatlari, issiqlikga chidamlili IQ-spektroskopiya va termik tahlil usullari yordamida o’rganilgan.

Olingan oligomerlarni issiqlikka va sovuqlikka, namlikkha, yorug‘likka, ozon ta’siriga barqaror bo‘lgan germetiklar olish uchun qo’llash mumkin.

Kalit so’zlar: oltingugurt, azot, fosfor, IQ-spektroskopiya, termik tahlil.

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ АЗОТ, СЕРУ, ФОСФОР

Абстрактный. Представлен процесс синтеза олигомеров, содержащих азот, фосфор и серу, а также изучены состав, строение, физико-химические свойства полученного олигомера методами термостойкой ИК-спектроскопии и термического анализа.

Полученные олигомеры можно использовать для получения герметиков, устойчивых к теплу и холodu, влаге, свету и озону.

Ключевые слова: сера, азот, фосфор, ИК-спектроскопия, термический анализ.

SYNTHESIS OF OLIGOMERS CONTAINING NITROGEN, SULFUR, PHOSPHORUS

Abstract. The synthesis process of oligomers containing nitrogen, phosphorus, and sulfur is presented, and the composition, structure, physicochemical properties of the obtained oligomer were studied using heat-resistant IR-spectroscopy and thermal analysis methods.

Obtained oligomers can be used to obtain sealants that are stable to heat and cold, moisture, light, and ozone.

Key words: sulfur, nitrogen, phosphorus, IR-spectroscopy, thermal analysis.

Kirish. Azot, fosfor, oltingugurt elementlarini o‘z ichiga olgan epoksid oligomerlari sintez qilingan bo‘lib, ular 4,4'-dioksidfenilsulfid 4,4'-dixlordfenilsulfon, geksaxlorobenzol va epixlorogidrin bilan o‘zaro ta’siri mahsulotidir. Olingan oligomerlarning qotish jarayonlari, tegishli polimerlarning xossalari o’rganilib, ularni germetiklovchi sifatida ishlatish bo‘yicha tavsiyalar berilgan [1].

Hozirgi kunda germetiklar olishda epoksi smolasini suyuq agregatli tiokol bilan tioeterifikasiya reaksiyasi asosida olingen oligomerlarning yopishqoqlik, deformasiyaga chidamliligi va dinamik mexanik xususiyatlariga turli xil kimyoviy ta'siri o'rganilib kelinmoqda. Shuningdek, ushbu oligomerlarga plastifikator kiritilishi yopishqoqlik kuchini, cho'zilish deformasiyasini va sinish energiyasini oshirishi ko'rsatilgan. Bunda, plastifikator sifatida oligoeterakrilat MGF-9 dan foydalanish eng katta ta'sirga erishishga imkonini bergen[2].

Polisulfidlar sifatida bis- [3- (vinil dietil) -2-gidroksipropil] sintez qilingan. Polisulfidlar radikal polimerlanishda faol emas, lekin issiqlik boshlanganda yoki katodli katalizatorlar ishtirokida tez polimerlanishi keltirilgan. Polimerlanish o'zaro bog'langan polimerlarning paydo bo'lishiga olib kelilishi aytib o'tilgan. Litiy-oltingugurtli batareyalarda biriktiruvchi sifatida polimerlar va SPL tavsiya etilgan [3].

Uch komponentli interpenetratsion polimer tarmoqlarini tiolning 2-akrililosietilizotsianat bilan fosfinlar ishtirokida katalizator sifatida akrilatning keyingi polimerizasiyasi bilan reaksiyaga kirishishi natijasida sintezi tasvirlangan. Polimerlar tarkibining ularning issiqlik va mexanik xususiyatlariga ta'siri aniqlangan. Polimerlarning tuzilishi va xususiyatlarini tartibga solish qobiliyati ko'rsatilgan. Tiolning izotsianat bilan ta'sirlashishi va tiolning akrilat bilan reaksiyasi kinetikasi Mixael qo'shish mexanizmi bo'yicha olib borilgan [4].

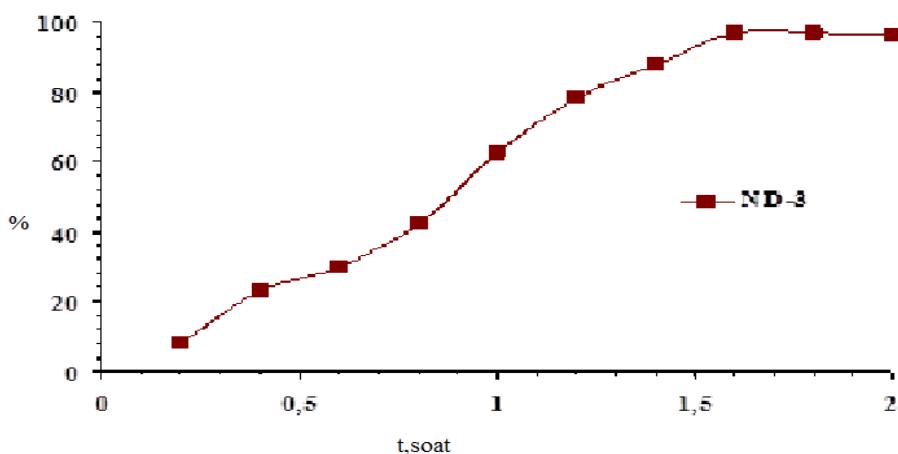
Novakov I.A tomonidan oligo(dien diollar) va polisulfidli oligomerlar asosidagi tiouretan elastomerlarining struktura hosil bo'lishi haqida keng qamrovli o'rganishgan. Suyuq tiokollar va glitserin ishtirokida polifunksional izotsianatlar bilan oligo(dien diollar)ning qattiqlashishi va strukturaning dastlabki bosqichlarida molekulalarning shakllanishi bilan tavsiflangan. Bu xususiyat jarayonning mikrogeterogen xossalari va funksional guruhlari past almashishida belgilashi keltirib o'tilgan. Qattiqlashish tezligi ($\text{OH} + \text{SH} = 1$) nisbatiga bog'liqliq ekanligi o'rganilgan [5].

Oligoeteruretantiol asosidagi germetiklarning yopishqoqligi va tiksotropiyasiga qo'shimchalarning ta'siri o'rganildi. Aniqlanishicha, A-175 silikat aerozil oligoeteruretantiol asosidagi germetik moddalar uchun tiksotrop qo'shimcha sifatida eng samarali hisoblangan. Aerozol yoki gidratlangan kreminiy dioksidi bilan birga glikollarning kiritilishi oligoeteruretantiolga asoslangan germetik kompozitsiyalarining yopishqoqligi va tiksotropiyasini keng o'zgartirishga imkonini bergen [6].

Tajribaviy qism. Hajmi 500 ml bo'lgan uch og'izli kolba, aralatiruvchi meshalka, qaytar sovitgich, termometr va tomichili voronka bilan jihozlangan. Dastlab kolbaga 31,5 g (0,40 mol) natriy sulfid solinib 150 ml suvda eritiladi. Eritmaga 37,5 g (1,17 mol) oltingugurt qo'shiladi va aralashma 1 soat davomida 80 °C haroratda aralashtirgan holatda qizdiriladi. Shundan so'ng aralashmaga 0,22 g (0,0013 mol) tetraetilammoniy xloridning ionli eritmasi qo'shiladi.

Ushbu eritma uchun 38,7 g (0,30 mol) dixlorogidrin 1 soat davomida 70 °C da aralashtirib quyiladi. So‘ngra 0,29 g (0,0013 mol) fosfor(V)-sul’fid qo‘shiladi va reaksiya aralashmasi yana 1 soat davomida 80 °C da ushlab turiladi. Shundan keyin zritma sovitiladi va hosil bo‘lgan qovushqoq modda iliq disstillangan suvda uch marta yuviladi. Hosil bo‘lgan mahsulot inert muhitda murili shkafda quritiladi. Polisulfid oligomerining massasi 66,2 g ni tashkil etadi. (98 % nazariy hisoblaganda). Oltingugurt miqdori 27,2 %.

Polisulfid oligomerlarini sintez qilish jarayonida 80 °C haroratda reaksiya hosil bo‘lishi unumining vaqtga bog‘liqligi o‘rganildi. Reaksiya vaqtি 1,5 soat bo‘lganda yuqori unum bilan tiokol oligomer olingan. (1-rasm.) Shuningdek, tajribalar shuni ko‘rsatdiki, tiokol oligomeridan yuqori unum bilan sintez qilish uchun jadvalga muvofiq monomerlarning ekvimolyar nisbatini olish zarur.



1-rasm. Polisulfid oligomerlar reaksiya unumining 80°C da vaqtiga bog‘liqligi.

Shuningdek, tajribalar shuni ko‘rsatdiki, polisulfid oligomerini yuqori unum bilan hosil qilish uchun 1-jadvalga muvofiq monomerlarning ekvimolyar nisbatini olish kerak.

1-jadval

Fosfor saqlagan tiokol oligomerlarini olish uchun reaksiya unumining boshlang‘ich monomerlarning mollar nisbatiga bog‘liqligi (80°C, $\tau=1,5$ chas)

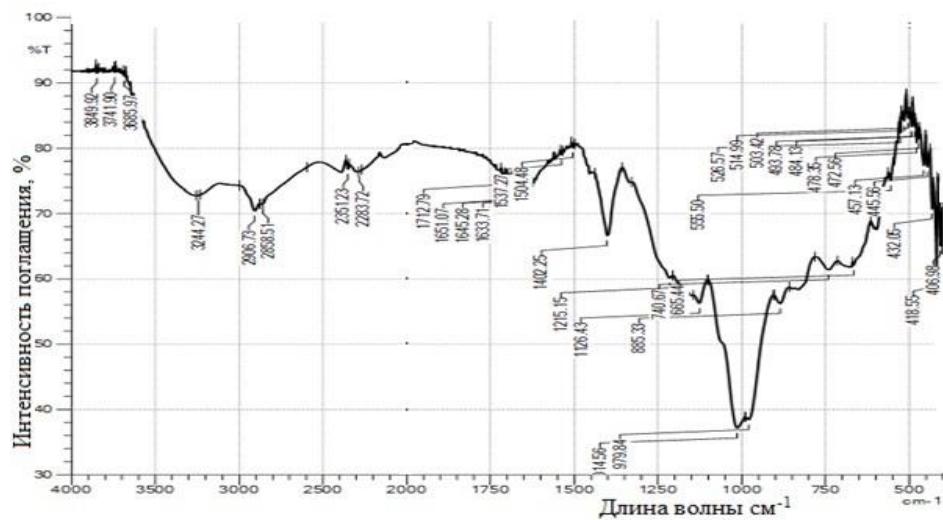
Mono merlarning mol nisbatlari	R eaksiyan ing unumi, %	O‘rtacha molekulyar massasi (krioscopik)	Tash qi ko‘rinishi	Tarkibidagi oltingugurt, %	
				His oblaangan	T opildi
Natriy polisulfid : dixlorgidrin : fosfor(V)-sulfid (ND-3)					

1:1:1	95	3610	To‘q jigarrang yopishqoq modda	35,	3
1:1:2	82	3630		32,	3
1:2:2	76	3460		24, 6	2 3,8

Natijalar tahlili.

Oltингугурт, азот ва фосфор саqlagan oligomerining IQ-spektri.

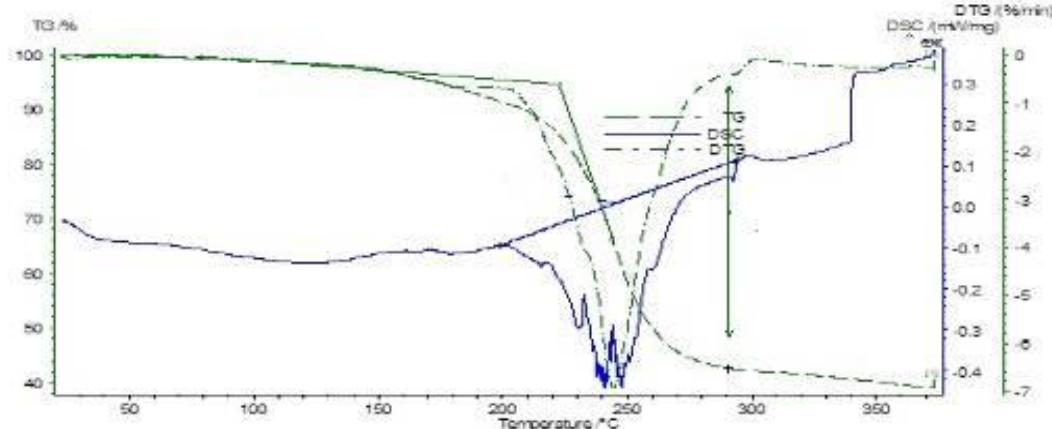
Olingan oligomerining IQ-spektrida $2906\text{-}2858\text{ cm}^{-1}$ hududlaridagi $-\text{CH}_2-$ guruhlari mavjudligini tasdiqlovchi yutilish chiziqlari va reaksiyaga kirishmagan erkin gidroksil $-\text{OH}$ guruhlari mos keladigan 3244 cm^{-1} mintaqasida yutilish zonalari mavjud. Barcha faol guruhlarning egilish tebranishlari $1400\text{ - }1465\text{ cm}^{-1}$ mintaqasida odatiy egilish tebranish chiziqlari $-\text{CH}_2\text{-CO-}$ o‘rtasida kuchli tor chiziqlar sifatida namoyon bo‘ladi. 1712 cm^{-1} hududlaridagi yutilish zonalari $-\text{CO-S-}$ guruhlari mavjudligini tasdiqlaydi. $979\text{-}1014\text{ cm}^{-1}$ oralig‘ida fosfor P=O va P-O-S bo‘lgan guruhlarning mavjudligi ko‘rinadi. $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, $1014\text{-}1060\text{ cm}^{-1}$ va $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ hududlarida keng intensiv tarmoqli oltingugurtni o‘z ichiga olgan birikmalarini tasdiqlaydi. Bundan tashqari, $600\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ hududlarda IQ-spektrida tor past intensivlikdagi chiziqlar paydo bo‘ladi. Oltingugurtni o‘z ichiga olgan birikmaning C-S bog‘larini o‘z ichiga oladi. ND-3 ning IQ-spektrlarini ko‘rib chiqishda dimer indekslari 1402 cm^{-1} va organik fosfatlar $1126\text{ cm}^{-1}\text{-}1215\text{ cm}^{-1}$ bo‘lgan intensiv $-\text{CH}_2\text{-P-}$ guruhlari ko‘rinadi (2-rasm.).



2-rasm. Oltингугурт, азот ва фосфор саqlagan oligomerining IQ-spektri.

Oltингугурт, азот ва фосфор o‘z ichiga olgan oligomerining termik barqarorligi DSK da o‘rganildi. Oligomer namunasining massasi 207°C gacha o‘zgarmaydi. DSK egri chizig‘ida 20-

370°C harorat oralig‘ida bitta endotermik cho‘qqi (250 °C da) kuzatiladi. Bu namunaning suyuqlanish haroratiga mos keladi. 207°C dan yuqori haroratda namuna ikki bosqichda parchalana boshlaydi – 265 °C gacha 6 %/min tezlikda va 265°C dan yuqori haroratda 2,5 %/min tezlikda, 57,43 % umumiy massa yo‘qotish bilan. Parchalanish reaksiyasi endotermik, umumiy parchalanish energiyasi -183,6,7 J/g (3-rasm.).



3-rasm. Oltingugunt, azot va fosfor saqlagan oligomerining DSK-egri chizig‘i.

Xulosa. Tarkibida oltingugurt, azot va fosforni o‘z ichiga olgan oligomerlarning fizik-kimyoviy xususiyatlari o‘rganildi: zichlik, suyuqlanish harorati, eruvchanligi, IQ spektrlari DSK tahlillari o‘rganildi.

FOYDANILGAN ADABIYOTLAR

1. Mohamadreza Shakiba et al. Development of a Novel Thermal Resistant Polysulfide/Carbon Fiber Semi-Crystalline Composite // Polym. Sci. Ser. B 2021 635. Springer, 2021. Vol. 63, № 5. P. 591–597.
2. Chigorina E.A. et al. Organosiloxane adhesive sealants with improved physicomechanical properties // Polym. Sci. Ser. D 2010 33. Springer, 2010. Vol. 3, № 3. P. 198–200.
3. Kim H.J. et al. Composition of adhesives // Handb. Adhes. Technol. Second Ed. Springer International Publishing, 2018. Vol. 1–2. P. 319–343.
4. Novakov I.A. et al. Effect of plasticizers on structure and mechanical properties of Thiokol sealant // Polym. Sci. Ser. C 2007 491. Springer, 2007. Vol. 49, № 1. P. 67–70.
5. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение физико-химических свойств серо-, азот- и фосфорсодержащих олигомеров// Ташкент: Композиционные материалы-2017.-№ 4.-С.8-10
6. Нормуродов Б.А., Тожиев П.Ж., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н. Изучение физико-механических свойств базальтосодержащих полиэтиленовых композиций //Ташкент: Композиционные материалы-2017.-№ 4.-С.10-12.