NATRIY POLISULFIDI VA 1,1,2-TRIXLORETAN ASOSIDA SINTEZ QILINGAN POLISULFID OLIGOMERINING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARINI TADQIQ ETISH

Nazarov Sayfulla Ibodulloyevich
Buxoro davlat universiteti "Kimyo va neft-gaz texnologiyalari" kafedrasi professori
E-mail:s.i.nazarov@buxdu.uz.
Djalilov Abdulahat Turapovich
O'zR fanlar akademiyasi akademigi, kimyo fanlar doktor, professor Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti direktori
Nurqulov Fayzulla Nurmo'minovich
Toshkent kimyo texnologiya ilmiy-tadqiqot instituti "Organik sintez laboratoriyasi" mudiri, texnika fanlari doktori, professor
Bahonurova Mehribon Fozil qizi
Buxoro davlat universiteti, Kimyo ta'lim yo'nalishi 2-kurs talabasi

Annotatsiya: Mazkur ilmiy ishda natriy polisulfidi, epixlorgidrin va 1,1,2-trixloretan ishtirokida polisulfid oligomer sintez qilindi. Olingan mahsulotning strukturaviy xususiyatlar infraqizil (IQ) spektroskopiya yordamida aniqlanib, termik barqarorligi termogravimetrik (TG) va differensial termik analiz (DTA) usullari orqali o'rganildi. Tadqiqot natijalari sintez qilingan oligomer yuqori termik barqarorlik va oltingugurtga boy tarkibga ega ekanligini ko'rsatib, uni germetik sifatida amaliy qo'llash uchun istiqbolli material ekanini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar: tiokol oligomer, polisulfid, epixlorgidrin, trixloretan, IQ-spektroskopiya, TG/DTA, termik barqarorlik, oltingugurtli polimer.

Аннотация: В данной научной работе синтезирован полисульфидный олигомер с участием полисульфида натрия, эпихлоргидрина и 1,1,2-трихлорэтана. Структурные характеристики полученного продукта определялись методом инфракрасной (ИК) спектроскопии, а термическая стабильность исследовалась с помощью термогравиметрического (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА). Полученные результаты показывают, что синтезированный олигомер обладает высокой термической стабильностью и богатым содержанием серы, что подтверждает его перспективность для применения в качестве герметика.

Ключевые слова: тиоколовый олигомер, полисульфид, эпихлоргидрин, трихлорэтан, ИК-спектроскопия, ТГ/ДТА, термическая стабильность, серосодержащий полимер.

Abstract: In this scientific study, a polysulfide oligomer was synthesized using sodium polysulfide, epichlorohydrin, and 1,1,2-trichloroethane. The structural

ISSN 3030-3907

characteristics of the obtained product were determined by infrared (IR) spectroscopy, and its thermal stability was investigated using thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) methods. The results demonstrate that the synthesized oligomer exhibits high thermal stability and is rich in sulfur, confirming its potential as a promising material for use as a sealant.

Keywords: thiokol oligomer, polysulfide, epichlorohydrin, trichloroethane, IR spectroscopy, TG/DTA, thermal stability, sulfur-containing polymer.

Kirish.

Tiokol turkumiga mansub oligomerlar organik-oltingugurtli makromolekulalar bo‘lib, ularning tarkibida disulfid bog‘lari va polimer zanjiri davomida oltingugurt atomlari yuqori konsentratsiyada uchraydi. Bunday polimerlar past bug‘ o‘tkazuvchanlik, organik erituvchilarga, yonilg‘ilarga va kimyoviy moddalarga chidamlilik xususiyatlari bilan ajralib turadi. Ular texnik germetiklar, yopishtiruvchi materiallar, anti-korroziya qoplamalari sifatida keng tatbiq etilmoqda [1–3]. Sintezda odatda natriy polisulfidi asosiy oltingugurt manbai sifatida ishlatiladi, u di- va trigalogensoderjashchiy (xlororganik) monomerlar bilan reaksiyaga kirishadi. Epixlorgidrin va 1,1,2-trixloretan — bu halogenoorganik komponentlar bo‘lib, ular struktura hosil qiluvchi guruhlar va ko‘p funksiyali bog‘lanish markazlariga ega. Mazkur reaktivlar ishtirokida yuqori bog‘langan, viskoelastik va sersulfurli oligomerlar hosil bo‘lishi kuzatiladi. Adabiyotlarda [4–8] epixlorgidrin bilan natriy polisulfid ishtirokidagi sintez usullari bayon etilgan. Mazkur ishda 1,1,2-trixloretan komponent sifatida qo‘llanilgan bo‘lib, ushbu reaktivning yuqori reaktivligi va uchlamchi xlor atomi mavjudligi sintezlanayotgan oligomer zanjirlarining yanada tarmoqlangan, zich va oltingugurtga boy strukturaga ega bo‘lishiga olib keladi. Sintez jarayonida ionli suyuqliklar — xususan, tetraetilammoniy bromid qo‘llanishi mahsulotning dispersligini va kondensatsiya darajasini oshirishga xizmat qiladi. Shuningdek, ushbu tadqiqotda sintez qilingan mahsulotning termik xossalari TG (termogravimetrik tahlil) va DTA (differensial termik analiz) usullari yordamida baholandi. Bu usullar infraqizil spektroskopiya bilan birgalikda mahsulotning strukturaviy va funksional xususiyatlarini kompleks aniqlash imkonini beradi. E’tiborlisi shundaki, ilgari chop etilgan adabiyotlarda bunday kombinatsiyalangan analiz yondashuvi kam qo‘llangan yoki etarlicha chuqur yoritilmagan [9–11].

Metodlar va materiallar. Yangi sintez qilingan polisulfid oligomerining tarkibi va fizik-kimyoviy xossalari infraqizil (IQ) spektroskopiyasi yordamida tahlil qilindi. Bundan tashqari, oltingugurt saqlovchi PS-2 markali oligomerning termik xossalari termogravimetrik (TG) va differensial termik analiz (DTA) usullari yordamida o’rganildi.

ISSN 3030-3907

Tadqiqot obyekti – natriy polisulfidi, epixlorgidrin va 1,1,2-trixloretan asosida sintez qilingan polisulfid PS-2 markali tiokol oligomerlaridir.

IQ-spektroskopik tadqiqotlar IRAffinity-1S markali asbobda (Shimadzu, Yaponiya) amalga oshirildi. O‘lchovlar kukun usulida, 400–4000 sm^{-1} diapazon va 4 sm^{-1} ruxsat aniqligida olib borildi. Spektr tasvirlari Buxoro davlat universiteti ilmiy laboratoriyasida yozib olindi. Spektrlar tahlili avtomatik o‘lchov, grafik ko‘rsatish vositalari hamda foydalanuvchi kutubxonasi bilan jihozlangan dasturiy ta’minot orqali bajarildi.

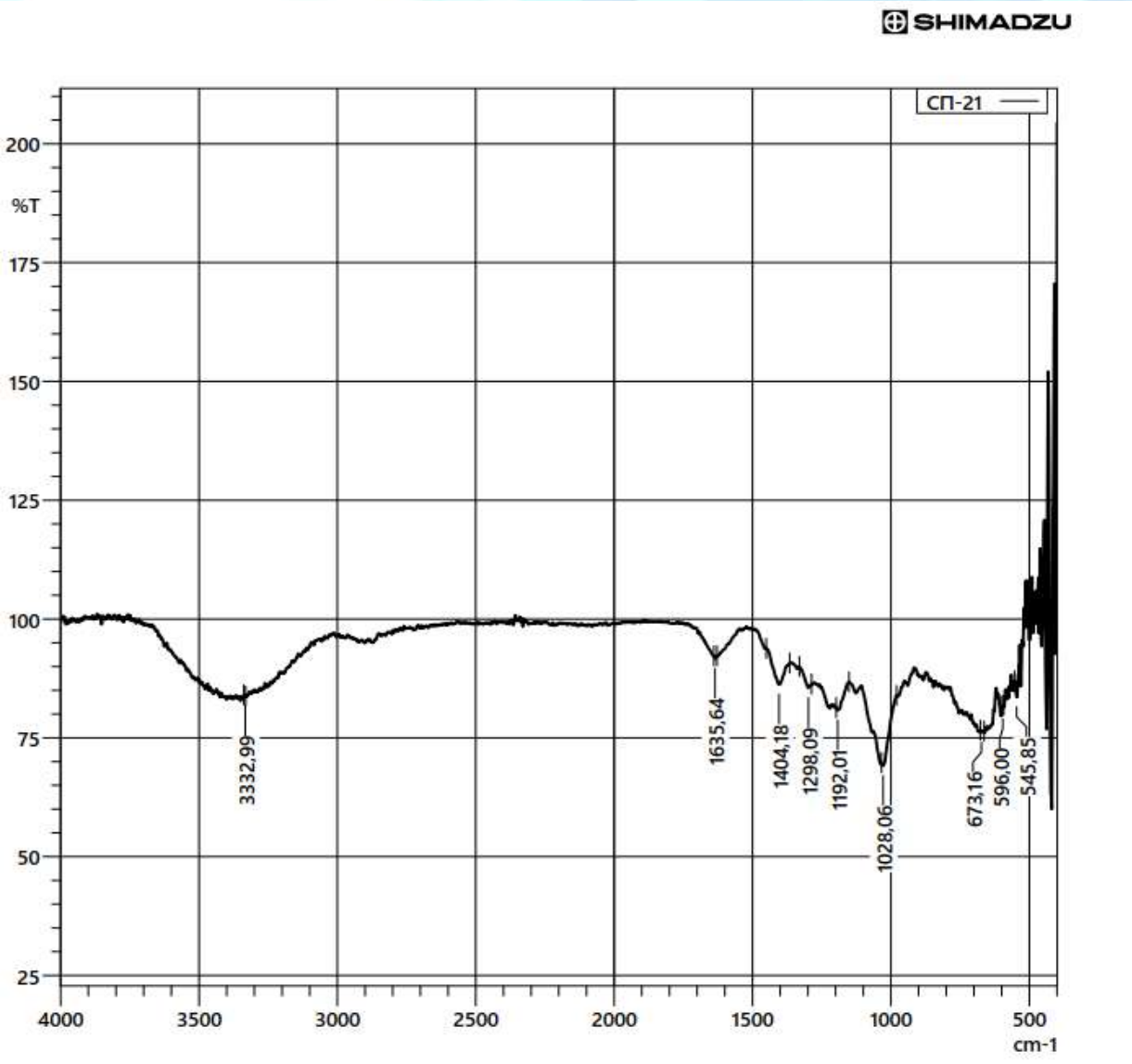
Termik tahlil Shimadzu DTG-60 (Yaponiya) asbobida amalga oshirildi. Namuna massasi – 10,270 mg, kapsula – alyuminiy tigel. Atmosfera – argon (inert muhit), gaz oqim tezligi – 80 ml/min. Qizdirish tezligi – 10°C/min, harorat oralig‘i – 25°C dan 600°C gacha. Tahlil davomida namunadagi bosqichma-bosqich massa yo‘qotish, parchalanish boshlanish harorati, maksimal parchalanish tezligi va qoldiq moddaning issiqqa chidamliligi baholandi. Asbob KNO_3, In, Bi, Sn, Zn moddalar bilan kalibrlangan bo‘lib, bu natijalar aniqligini ta’minladi.

Olingan oligomerning zichligi GOST 15139–69, sulfgidril (–SH) guruhlarining miqdori esa GOST 12812–80 (“Suyuqlanadigan tiokollar”) bo‘yicha aniqlandi. Har bir o‘lchov ikki parallel aniqlash orqali olib borildi, natijada o‘rtacha qiymat qabul qilindi; tafovut 0,20% dan oshmasligi kerak (ishonchlilik darajasi 95%).

Natijalar va muhokama. Mazkur tadqiqot natriy polisulfidi va 1,1,2-trixloretan asosida sintez qilingan polisulfid oligomerining fizik-kimyoviy xossalarini chuqur o‘rganishga bag‘ishlandi. Ma’lumki, zamonaviy polimer materiallar va kompozitlar uchun yuqori termik barqarorlik, kimyoviy inertlik va ekologik xavfsizlik muhim talablar hisoblanadi. Shu nuqtai nazardan, polimerlarni modifikatsiyalash va funktsional qo‘shimchalar bilan boyitilgan aralash polimer kompozitsiyalarini yaratish so‘nggi yillarda dolzarb ilmiy-texnik yo‘nalish sifatida e’tirof etilmoqda. Tadqiqot davomida sintez qilingan polisulfid oligomer namunalarining asosiy fizik-kimyoviy ko‘rsatkichlari aniqlandi. Oligomerning zichligi GOST 15139–69 talablariga muvofiq aniqlanib, 1,36–1,38 g/sm^3 diapazonda ekanligi ma’lum bo‘ldi. Krioskopik usul yordamida oligomerning molekulyar massa 2100 g/mol ga tengli aniqlandi. Erish harorati va termik barqarorlik TG/DTA va DSC usullari yordamida baholandi. Oligomer 200°C gacha termik barqarorlikni namoyon qildi; 250°C da erish jarayoni, 350°C dan yuqori haroratda esa parchalanish boshlanganligi qayd etildi. Bunda, termogrammada aniq endotermik cho‘qqining mavjudligi, namunadagi fazaviy o‘zgarishlarga mos keladi.

ISSN 3030-3907

Infraqizil (IQ) spektroskopiyasi yordamida oligomerning strukturaviy xususiyatlari tahlil qilindi. Spektrda polisulfid zanjirlarga va S–S, S–C, C–Cl bog‘lariga xos intensiv so‘rilish chiziqlari aniqlangan bo‘lib, bu sintez natijasida kutilgan polisulfid struktura hosil bo‘lganini isbotlaydi. Olingan natijalar sintez qilingan oligomerning yuqori oltingugurt tarkibi, termik barqarorligi va yuqori yopishqoqligi bilan ajralib turishini ko‘rsatadi. Ushbu xususiyatlar uni turli texnik sohalarda, xususan, germetik, korroziyaga chidamli qoplama va maxsus kimyoviy inert material sifatida qo‘llash uchun istiqbolli ekanini ko‘rsatadi. Oligomer molekulasining funksional guruh tarkibini aniqlash maqsadida PS-2 namunasi infraqizil (IQ) spektroskopiya usuli yordamida tahlil qilindi. Spektral tahlil natijalari asosida PS-2 oligomerining tarkibida oltingugurtli zanjir fragmentlari (S–S va C–S bog‘lari) mavjudligi aniqlandi. Ayniqsa, 500–700 sm^{-1} chastotali diapazonda ushbu guruhlarga tegishli intensiv yutilish chiziqlari qayd etildi, bu esa polisulfid strukturaning mavjudligini tasdiqlaydi.

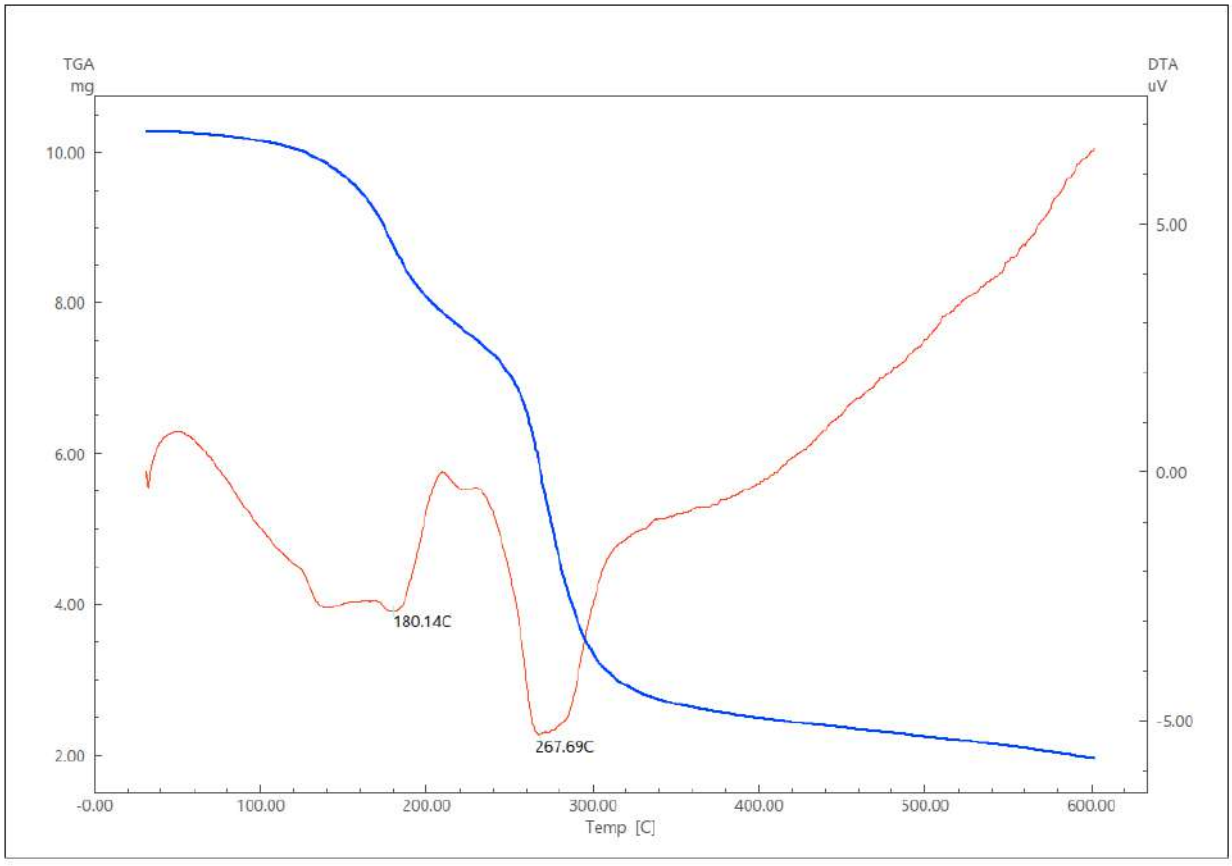


1-rasm. Sintez qilingan PS-2 tiokol oligomerning IQ-spektri.

ISSN 3030-3907

IQ spektr tahlili Shimadzu IR-spektrometri yordamida 4000–400 sm^{-1} diapazonda olib borildi. Tadqiq etilgan PS-2 namunasi suyuq tiokol polimer birikmasi bo‘lib, spektrdagi asosiy yutilish chiziqlari uning tarkibiy guruhlarini aniqlash imkonini berdi. 3332.99 sm^{-1} yutilish chizig‘i gidroksil (–OH) guruhining tebranishlariga mos keladi. 1404.18 sm^{-1} dagi yutilish chizig‘i oligomer molekulasida $–CH_2$- metilen guruhlari mavjudligini ko’rsatadi. 1298.09 sm^{-1} va 1192.01 sm^{-1} yutilish chiziqlari C–O–C va C–S–C bog‘larining mavjudligini tasdiqlaydi. 1028.06 sm^{-1} sohasida kuzatilgan yutilish S–O–C guruhlariga tegishli bo‘lib, bu funksional guruhlar polimer strukturasida faol ta’sirlovchi markaz sifatida ishtirok etadi. 673.16 sm^{-1}, 596.00 sm^{-1} va 545.85 sm^{-1} sohalarda kuzatilgan yutilish chiziqlar C–S, S–S bog‘lariga mos keladi. Bu chiziqlarPS-2 namunasi tarkibida polisulfid zanjirlari mavjudligini bevosita tasdiqlaydi.

Sintez qilingan PS-2 oligomerining termik barqarorligini aniqlash maqsadida termogravimetrik analiz (TGA) va differensial termik analiz (DTA) usullari qo‘llanildi. 2-rasmda keltirilgan TGA-DTA grafigi asosida moddaning haroratga nisbatan uch bosqichli parchalanish xatti-harakati aniqlangan bo‘lib, har bir bosqichdagi massa yo‘qotilishi va issiqlik ajralishi aniq qayd etilgan.



2-rasm. Sintez qilingan PS-2 tiokol oligomerning termogravimetrik (TGA) va differensial termo analizi (DTA).

ISSN 3030-3907

2-rasmda keltirilgan TGA–DTA analiz grafigi asosida moddaning harorat oshishi bilan yuz beruvchi uch bosqichli termik parchalanish jarayoni aniqlanib, har bir bosqichga xos massa yo‘qotilishi va issiqlik o‘zgarishlari qayd etildi. Birinchi termik effekt 69,8–209,2 °C harorat oralig‘ida kuzatildi. Bu bosqichda DTA chizig‘ida 180,14 °C da aniq ekzotermik cho‘qqi kuzatiladi. Bu harorat oralig‘ida namunadagi fizik jarayonlar, xususan, adsorbsiyalangan suv va past molekulali uchuvchan komponentlarning bug‘lanishi, shuningdek, ba’zi reaktiv guruhlararo bog‘lanishlar sodir bo‘lgan. TGA grafigi bo‘yicha umumiy massa yo‘qotilishi 2,345 mg yoki 22,83% ni tashkil etdi. Ushbu bosqich moddaning yuzaki barqarorligini aks ettiradi. Ikkinchi bosqich 209,2–352,9 °C oralig‘ida sodir bo‘lib, bunda DTA grafigida 267,69 °C da kuchli ekzotermik cho‘qqi aniqlangan. Bu bosqich moddaning asosiy termik parchalanish zonasidir. Ushbu bosqichda polimer molekulasidagi S–S, C–S va C–C kovalent bog‘larning uzilishi, tiokol segmentlarining termik degradatsiyasi hamda oltingugurtli guruhlarning ajralib chiqishi sodir bo‘ladi. TGA ma’lumotlariga ko‘ra, bu bosqichda 5,270 mg massa yo‘qotilgan bo‘lib, bu namunadagi umumiy massaning 51,32% ini tashkil etadi. DTA grafigida qayd etilganidek, ushbu parchalanish reaksiyasi eng yuqori ekzotermik effekt bilan kechgan bo‘lib, u moddaning energetik jihatdan eng faol termik zonasini ifodalaydi.Uchinchi bosqich esa 352,9–601,8 °C haroratda sodir bo‘lib, DTA chizig‘ida issiqlik yutilishi va barqarorlik zonasi kuzatilgan. Bu bosqichda moddada faqat qolgan inert komponentlarning yoki karbonli qoldiqlarning sekin parchalanishi yuz beradi. TGA bo‘yicha bu bosqichda 0,703 mg yoki 6,84% massa yo‘qotilgan. Shuningdek, bu harorat oralig‘ida DTA signali ijobiyga o‘tib, ehtimoliy oksidlanish yoki fazaviy o‘zgarishlar sodir bo‘lganini ko‘rsatadi. Tahlil qilingan namunadagi umumiy massa yo‘qotilishi 8,31 mg ni tashkil etib, dastlabki 10,267 mg massaning ~80,93% i parchalangan. Qolgan 19,07% massa – bu oksidlanmagan, termik jihatdan eng barqaror qoldiq modda sifatida baholanadi. PS-2 namunasi uchun olib borilgan differensial termik analiz (DTA) natijalariga ko‘ra, ikki bosqichli ekzotermik parchalanish jarayonining umumiy entalpiyasi quyidagicha aniqlangan: $\Delta Q = -276.84$ J/g. Turli haroratlarda moddaning termik parchalanish natijalarining tahlili 2-jadvalda berilgan.

2-jadval

PS-2 oligomerining TGA va DTA egri chizig‘i natijalari tahlili

Harorat (°C)	Qolgan massa (mg)	Yo'qotilgan massa (mg)	Yo'qotilgan massa (%)	DTA (μV)
100	10.147	0.12	1.173	-1.13
150	9.685	0.582	5.669	-2.639

ISSN 3030-3907

200	8.069	2.199	21.415	-0.767
250	7.038	3.23	31.457	-2.048
300	3.337	6.93	67.496	-2.64
350	2.672	7.595	73.975	-0.869
400	2.489	7.778	75.758	-0.237
450	2.359	7.909	77.027	1.167
500	2.242	8.026	78.167	2.649
550	2.113	8.154	79.418	4.227
600	1.958	8.31	80.934	6.455

PS-2 oligomerining termik barqarorligi 200–250°C gacha yuqori bo‘lib, 250°C dan yuqori haroratlarda asosiy termik parchalanish jarayoni boshlanadi.

Xulosa

O‘tkazilgan tadqiqotlar natijasida natriy polisulfidi, epixlorgidrin va 1,1,2-trixloretan ishtirokida yuqori oltingugurtli, viskoelastik xossaga ega bo‘lgan tiokol oligomeri muvaffaqiyatli sintez qilindi. Olingan mahsulot yuqori yopishqoqlik, termik barqarorlik va past bug‘ o‘tkazuvchanlik kabi muhim fizik-kimyoviy xossalarga ega bo‘lib, uni texnik maqsadlarda — xususan, germetiklar, himoya qoplamalar, dielektrik izolyatorlar va kimyoviy inert barer materiallari sifatida samarali qo‘llash imkonini beradi. Infraqizil (IQ) spektroskopiya, termogravimetrik (TGA) va differensial termik analiz (DTA) usullari orqali sintez qilingan oligomerning funksional tarkibi va strukturaviy xususiyatlari chuqur o‘rganildi. Spektral va termik tahlillar asosida oligomer tarkibida oltingugurtli zanjirlar (S–S, C–S), funksional guruhlar va ularning haroratga bog‘liq parchalanish bosqichlari aniqlandi. Olingan natijalar moddaning struktura va xossalari o‘rtasidagi bog‘liqlikni ilmiy asosda tasdiqladi. Taklif etilgan sintez texnologiyasi ekologik va texnologik jihatdan samarali bo‘lib, xlororganik chiqindilarni qayta ishlash orqali yuqori qo‘shilgan qiymatga ega mahsulotlar olish imkonini beradi. Ushbu yondashuv sanoat chiqindilarini ikkilamchi xomashyo sifatida qayta ishlash hamda resurslarni tejovchi texnologiyalarni rivojlantirishda istiqbolli yo‘nalishlardan biri hisoblanadi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Kalaee, Mohammadreza; Abdouss, Majid; Shakiba, Mohammadreza (2020). Synthesis and characterization of aliphatic polysulfides by interfacial polycondensation of sodium tetrasulfide with dichloroalkanes in the presence of quaternary onium salts. Journal of Sulfur Chemistry, 1–11. doi:10.1080/17415993.2020.1787413

ISSN 3030-3907

2. Catala, J. M.; Clauss, M. (1991). Anionic synthesis of polysulfide oligomers from elemental sulfur and methacrylic esters. Macromolecules, 24(10), 2663–2667. doi:10.1021/ma00010a003
3. J. M. Pujol; J. Brossas; J. M. Catala (1991). Synthesis of telechelic dithiol oligomers containing sulfur atoms-moisture barrier properties. , 42(12), 3091–3100. doi:10.1002/app.1991.070421203
4. Jean-Marie Catala; Jean-Marc Pujol; Jean Brossas (1987). New synthesis of polysulfide polymers: Kinetic study. , 188(11), 2517–2522. doi:10.1002/macp.1987.021881103
5. Usmani, A. M. (1982). Chemistry and Technology of Polysulfide Sealants. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 19(2), 165–199. doi:10.1080/03602558208067730
6. Kalaee, Mohammadreza; Abdouss, Majid; Shakiba, Mohammadreza (2020). Synthesis and characterization of aliphatic polysulfides by interfacial polycondensation of sodium tetrasulfide with dichloroalkanes in the presence of quaternary onium salts. Journal of Sulfur Chemistry, (), 1–11. doi:10.1080/17415993.2020.1787413
7. Стойков, В.Н. Полисульфидные полимеры и герметики. — М.: Химия, 2003. — 256 с
8. Кочергин Ю.С., Григоренко М.А. Эпоксидно-тиоколовые смеси: свойства и применение // Вопросы химии и химической технологии. — 2011. — № 6. — С. 83–85.
9. Lafont U., van der Zwaag S. Self-healing ability of polysulfide thermosets // ACS Applied Materials. — 2012. — Vol. 4. — P. 6280–6288.
10. Нормуродов Б.А., Тозхиев П.З. Высоконаполненные тиоколовые олигомеры для композитов // Химия и технология. — 2018. — С. 224.1–224.4.
11. Нормуродов Б.А., Тураев Х.Х., Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Расулова С.М. Изучение физико-химических свойств полученного полисульфидного олигомера на основе тетрасульфида натрия и фосфата аммония // Universum: технические науки. — 2018. — № 7(52). — С. 34–37.

ISSN 3030-3907