

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ
БЕРУВЧИ 14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

НУРҚУЛОВ ФАЙЗУЛЛА НУРМУМИНОВИЧ

**ТАРКИБИДА ФОСФОР-, ОЛТИНГУГУРТ-, ХЛОР ТУТГАН
ОЛИГОМЕРЛАРНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАРДАН ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14- Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси**Оглавление автореферата докторской диссертации****Content of the abstract of doctoral dissertation**

Нуркулов Файзулла Нурмуминович

Таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларни

маҳаллий хом-ашёлардан олиш технологияси..... 3

Нуркулов Файзулла Нурмуминович

Технология получения олигомеров с фосфор-, серо-, хлорсодержащими соединениями на основе местного сырья..... 29

Nurkulov Fayzulla

Technology of oligomers with phosphorus, sulfur-, chlorine-containing

compounds based on local raw materials..... 55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works..... 79

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ
БЕРУВЧИ 14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

НУРҚУЛОВ ФАЙЗУЛЛА НУРМУМИНОВИЧ

**ТАРКИБИДА ФОСФОР-, ОЛТИНГУГУРТ-, ХЛОР ТУТГАН
ОЛИГОМЕРЛАРНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАРДАН ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14- Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

3

**Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар
Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 28.04.2016/В2016.2.Т659 рақам
билан рўйхатга олинган.**

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) илмий кенгаш веб саҳифасига
(www.fkti.uz) ва “ZiyoNet» Ахборот-таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчилар: Джалилов Абдулахат Турапович кимё
фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар: Махсумова Ойтўра Сиддиқовна
кимё фанлари доктори, профессор **Қодиров Тўлқин Жумаевич**
техника фанлари доктори, профессор **Амонов Мухтор Рахматович**
техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот: Ўзбекистон Миллий Университети

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги
14.07.2016.Т.08.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «__»_____ соат __ даги
мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтохур тумани,

А.Навоий кўч. 32. тел: (99871)244-79-20, факс:(99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz).

Докторлик диссертацияси билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (___раками билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч.32. тел: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2016 йил «___»_____ куни таркатилди.
(2016 йил «___»_____даги № __ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
раиси, т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, т.ф.д., профессор

Г. Рахмонбердиев

Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
хузуридаги илмий семинар раиси, т.ф.д., профессор

4

КИРИШ (докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Ҳозирги кунда дунёда 20% дан ортиқ бино ва иншоотлар ёнғин асоратида фойдаланиб бўлмас ҳолатига келади. Уларда қўлланиладиган қурилиш материалларини ёнғинга чидамлилигини ошириш учун фосфор, олтингугурт ва хлор тутган олигомерлари билан ишлов берилади. Қурилиш материалларига бундай ишлов бериш 2016 йилда 5,4% га ошди. Қурилиш материаллари ва биноларни ёнғинга қарши ишлов беришда ишлатилувчи композицион материаллар реологик ва физик-механик хоссаларини яхшилаш, структура ҳосил қилиш жараёнини ростлаш учун синтетик олигомерлар асосида модификаторлар олиш долзарб муаммодир¹.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда оловбардош материаллар, антикоррозион қопламалар олишда полифункционал таъсирга эга органик модификаторлар қўллаш юзасидан кенг қамровли тадбирлар амалга оширилиб, бу йўналишда, жумладан, сифатли фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларни ишлаб чиқариш, уларнинг қурилиш ва полимер материаллари оловбардошлигини ошириш борасида муаян натижаларга эришилди.

Бугунги кунда жаҳонда таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор гуруҳлари тутган олигомер ва полимер материалларни сифатини ошириш

улардан самарали фойдаланиш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада, жумладан, қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: таркибида олтингугурт тутган полисульфид каучуклари олиш ва герметиклар сифатида қўллаш; фосфор-, олтингугурт тутган олигомер антипиренларни олиш ва ёғоч ва полимер қурилиш материалларида қўлланилиши ўрганиб чиқиш; таркибида хлор-, олтингугурт тутган хлорсульфоланган полиэтилен олиш усулини ишлаб чиқиш технологияси ва антикоррозион қопламалар сифатида қўллаш усулини ишлаб чиқиш. Шулар асосида ушбу олигомерларнинг физик-кимёвий хоссалари, уларни модификация жараёнлари ва қўлланилиши мумкин бўлган соҳалари изчил тадқиқ этиш ва технологиясини яратиш долзарб масалалардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442 сон «2011-2015 йилларда Ўзбекистон Республикаси саноатини ривожлантиришнинг устувор йўналишлари тўғрисида»ги Қарори, 2015 йил 4 мартдаги ПФ-4707-сон «2015-2019 йилларда ишлаб чиқаришни таркибий ўзгартириш, модернизация ва диверсификация қилишни таъминлаш бўйича чора-тадбирлар дастури тўғрисида»ги Фармони ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 8-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир қўшимча чора-тадбирлари тўғрисида»ги қарори ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда

¹<http://www.ogneportal.ru/news/russia/7891.21.07.2016> Джон Уилсон, специальный автор.

белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи². Оловбардош герметиклар ва антикоррозион композициялар учун фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомер ва полимер кимёвий қўшимчалар олиш ва қўллашга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, University of Bolton Interests (Буюк Британия), Stanford University, University of Massachusetts Amherst (АҚШ), Prince of Songkla University (Тайланд), Indian Rubber Manufacturers Research Association (Ҳиндистон), Волгоград давлат техника университети (Россия), Д.И.Менделеев номидаги Россия кимё-технология университети (Россия), Қозон миллий технологик тадқиқот университети (Россия), Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Оловбардош герметиклар ва антикоррозион композициялар учун фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомер ва полимер кимёвий қўшимчалар олиш ва қўллашга оид жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: полимерлар, текстил буюмлари ва армирланган термопласт толалар ёнувчанлигини секинлаштиришда қўлланилган (University of Bolton Interests, Буюк Британия); фотокимёвий хлорсульфолаш орқали сульфонамид ҳосил қилинган (Stanford University, АҚШ); эпоксид олигомерлари ва диоксибензоин ҳосилалари асосидаги оловбардош полимерлар олинган (University of Massachusetts Amherst, АҚШ); полисульфид олигомерлари асосидаги герметикларни олиш технологияси жорий қилинган ҳамда тўйинмаган эластомерлар асосидаги қотадиган ва қотмайдиган композицион материаллар сифатида қўлланилган (Қозон миллий технологик тадқиқот университети, Россия); саноат экологияси ва полимерлар кимёвий технологияси, ҳар хил табиатга эга бўлган адгезия промоторлари ва полифункционал модификаторлар олиш технологияси ишлаб чиқилган (Волгоград давлат техника университети, Россия); полимер материалларида янги комплекс хоссалар бериш мақсадида модификация қилиш технологияси ишлаб чиқилган (Д.И.Менделеев номидаги Россия кимё-технология университети).

Дунёда фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомер ва полимер кимёвий қўшимчалар олиш ва қўллаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги

²Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий тадқиқотлар шарҳи <http://www.bolton.ac.uk/IMRI/Staff/StaffPages/ProfessorBaljinderKandola.aspx>; <http://www.en.psu.ac.th>; <http://www.irmra.org>; <https://chidseylab.stanford.edu/publications>; <https://www.umass.edu/newsoffice/article/umass-amherst-scientists-create-fire-safe-plastic> <http://www.vstu.ru>; <http://www.muctr.ru>; <http://www.edu.ru/abitur/act.3/ds.1/isn.222/index.php> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: полимерлар, текстил буюмлари ва армирланган термопласт толалар ёнувчанлигини секинлаштириш; полисульфид олигомерлари асосидаги герметиклар қотиш жараёни, структураси ва хоссаларини аниқлаш; ҳар хил табиатга эга бўлган адгезия промоторлари ва полифункционал модификаторлар хоссаларини аниқлаш, шу билан бирга уларни полимер материаллари ва клей таркиблари билан таъсирлашиш механизмини такомиллаштириш; герметик ва антикоррозион композицияларни полимер қўшимчалар билан модификация қилиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Каучуксимон полимер композицияларини синтези ва модификациялаш Baljinder Kandola, Robert M. Waymouth, Kenneth A. Ellzey, W. Millins, P. K. Patra, R. Kerry Rowe, De-Yi Wang, Ю. Н. Хакимуллин, А. К. Микитаев, Н. А. Кейбал, В.Ф. Каблов, А.Т. Джалилов, Н.А. Самигов, А.С. Ибодуллаев, Ф.А. Магруппов томонидан ўрганилган.

Оловбардош материаллар антикоррозион қопламалар ва герметиклар

олиш технологиясининг ривожланишидаги асосий йўналишлари қурилиш ва саноат композицияларини самарасини оширишга қаратилган каучуксимон полимерларни модификациясига қаратилган. Темирбетон, темир ва полимер конструкцияларини хизмат даврини узайтириш, уларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилаш саноат ва қурилиш темир конструкцияларини сифатини оширишдаги умумий вазифаларни ечимидан ажралмаган ҳолда амалга оширилади.

Оловбардош материаллар, герметиклар ва антикоррозион қопламалар сифатини оширишнинг асосий йўналишлари индивидуал ва полифункционал таъсирларга эга органик модификаторлар қўллашдан иборат. Оловбардош материаллар, герметиклар ва антикоррозион қопламалар модификациялаш оддий усуллар орқали герметиклар самарасини ошириш, металлларни қоплаш, полимер ва ёғочнинг оловбардошлигини ошириш ва шу каби мақсадларда фойдаланиш имконини яратади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти ва Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институти ДУКларининг илмий тадқиқот ишлари режасининг А 12-002. «Маҳаллий хомашёлар асосида синтетик каучуклар ва эпоксид смолалари олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2012-2014 йй.), И 2015-7-5 «Янги самарали олигомер антипиренлар қўллаш орқали материалларнинг оловбардошлигини ошириш» (2015-2016 йй.), А 12-007 «Маҳаллий хомашёлар асосида сульфохлорланган полиэтиленлар олиш ва уларни юқори адгезияли қопламалар сифатида қўллаш» (2015-2017 йй.) лойиҳалари. 8- инновацион ғоялар, технологиялар ва лойиҳалар республика ярмаркаси доирасида тузилган шартномалар: №7-2012/08-2012 й. рақамли шартнома «Газ ва нефт қувурларини тупроқ коррозиясидан ҳимоялаш учун полиэтилен ва полиуретан қопламалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш»,

7

№13-2015/05-2015 й рақамли шартнома «Газ ва нефт қувурлари учун полиолефин клейлар асосидаги икки қатламли антикоррозион қопламаларни ишлаб чиқиш ва амалиётга татбиқ этиш» ва Тошкент архитектура ва қурилиш институти КА-14-003 «Саноат чиқиндилар асосида олинган антипиренлар билан ишланган ресурс тежовчи оловбардош қурилиш материалларини ишлаб чиқиш ва тадқиқ этиш» (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган бирикмалар асосидаги янги олигомерларни, композицион полимер материаллар олишда қўллаш ва олиш технологиясини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

янги юқори самарали фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар олиш усулларини ўрганиш, уларнинг синтезини оптимал шароитларини

аниқлаш;

фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларнинг физик-кимёвий, физик-механик хоссаларини ва тузилишини ўрганиш;

фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар учун модификаторлар синтезини ва уларни модификациясини ўрганиш;

фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларни оловбардошлик, физик-механик ва антикоррозион хоссаларини тадқиқ этиш, ушбу олигомерларни қўллашдаги техник-иқтисодий самарадорликни асослаш.

Тадқиқотнинг объекти сифатида F-0220 маркали полиэтилен, иккиламчи полиэтилен, қуйи молекулали полиэтилен, эпихлоргидрин, глицерин дихлоргидрини, карбамид, уротропин, формалин, натрий тетрасульфиди, ортофосфор кислотаси, тетрабор кислотасининг натрийли тузи, олтингугурт, хлор.

Тадқиқотнинг предмети хлорсульфоланган полиэтилен, тиокол каучуги, олигомер антипирен, модификаторлар.

Тадқиқот усуллари. Диссертацияда ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик, рентгенофаз, электронмикроскопия ва элемент таҳлиллари усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилigi қуйидагилардан иборат:

маҳаллий хомашёлар асосида фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар олинган;

олтингугурт тутган полисульфид каучуклари, фосфор-, олтингугурт сақловчи олигомер антипиренлари ва олтингугурт-, хлор тутган хлорсульфоланган полиэтиленларни физик-кимёвий хоссалари аниқланган;

синтез қилинган бирикмаларнинг хоссалари ва тузилиши аниқланган; фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар учун модификаторлар синтези, уларнинг модификацияси ва механик хоссаларга таъсири асосланган;

фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларнинг физик-механик, герметик, оловбардошлик ва антикоррозион хоссалари аниқланган, ҳамда

8

ушбу олигомерларнинг қўлланилишидаги техник-иқтисодий самарадорлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси.

антипирен, хлорсульфоланган полиэтилен ва полисульфид каучуги ишлаб чиқариш технологияси ва уларни полимер композициялари олишда қўллаш таклиф этилди;

хлорсульфоланган полиэтилен асосида атмосфера ва агрессив муҳитлар таъсирига чидамли қоплама ишлаб чиқилди;

фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар асосида олинган антипиренлар қўшилган полимер ва ёғоч композицияларини иссиқлик ва оловбардошлиги аниқланди;

антипирен, полисульфид каучуги ва сульфохлорланган полиэтилен

асосида антикоррозион қопламалар олиш бўйича техник хужжатлар ишлаб чиқилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончилиги. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ва таркиби элемент таҳлили, дифференциал термик таҳлил ва ИҚ-спектроскопия усуллари орқали, шунингдек, олинган композициянинг физик-кимёвий хоссалари ИҚ-спектроскопия, дифференциал термик, рентгенофаз, элемент ва электронмикроскопик таҳлиллار орқали изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти маҳаллий хомашёлар асосида юқори самарали фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар олиш усуллари, синтезнинг оптимал шароитлари таклифлари, фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларнинг янги антипиренлар ва олигомер қопламалар олишда қўллаш билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларни саноат миқёсида герметиклар, олигомер антипирелар ва антикоррозион қопламалар сифатида ишлатилишига хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Олигомер таркибли антипиренлар, герметиклар ва антикоррозион қопламаларини синтез қилиб олиш технологияси ва қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

олигомер антипиренларни олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (IAP 05216, 2016). Мазкур ихтирога патент юқори самарага эга бўлган олигомер антипирен олиш имконини беради;

Ишлаб чиқилган олигомерлар антипирен, герметик ва антикоррозион қопламалари «Ўзкимёсаноат» АЖ корхоналарида қурилиш материалларини барқарорлигини оширишда ва металл системаларида коррозияга қарши жорий этилган («Ўзкимёсаноат» АЖ нинг 2016 йил. 26 августдаги, 05-2862/М-сон. маълумотномаси). Ушбу натижалар бино ва иншоотларнинг, конструкциялар учун қопламалар, ёнғиндан сақловчи олигомерлар

9

импортини қисқартиради ва газ қувурларини антикоррозион қопламалар ёрдамида ишлаш даврини 12% га узайтиришига эришилган. **Тадқиқот натижаларининг апробацияси.** Тадқиқот натижалари қуйидаги илмий–амалий анжуманларда, жумладан, «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий анжумани (Термиз, 2014), «Полимерлар фанининг замонавий муаммолари» 7- Санкт Петербург ёш олимлар конференцияси (Санкт-Петербург, Россия, 2011), «Полимерлар фанининг замонавий муаммолари» 8- Санкт-Петербург ёш олимлар конференцияси (Санкт-Петербург, Россия, 2012), «Полимерлар фанининг замонавий муаммолари» 9- Санкт-Петербург ёш олимлар конференцияси

(Санкт-Петербург, Россия, 2012), «Ресурс ва энергия тежамкор экологик зарарсиз композицион материаллар» халқаро илмий техникавий конференция материаллари (Тошкент, 2013), «Янги полимер композицион материаллар» IX халқаро илмий-амалий конференция материаллари. (Нальчик, Россия, 2013), «Янги полимер композицион матери аллар» X халқаро илмий-амалий конференция материаллари. (Нальчик, Россия, 2013), 5-халқаро илмий амалий конференция «НАУКА ВЧЕРА, СЕ ГОДНЯ, ЗАВТРА» Новосибирск 2013, халқаро илмий конференцияда, «INNOVATION-2013» халқаро илмий конференцияда (Тошкент, 2013), «INNOVATION-2014» халқаро илмий конференцияда (Ташкент, 2014), «Умидли кимёгарлар-2013» Ёш олимлар, магистрантлар ва бакалавриат талабаларини XXII- илмий-техникавий анжуманининг мақолалари тўплами 1 том. Тошкент-2013, «Олигомерлар-2015» V- халқаро конференция Волгоград-2015, XXXVI халқаро илмий амалий конференция Новосибирск 2016, мавзуларидаги республика ва халқаро илмий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 55 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 16 та мақола, жумладан, 12таси республика ва 4 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, бешта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объекти ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш,

10

нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар ривожланиш итиқболлари ва замонавий муаммолари ва уларнинг олиш технологияси**» деб номланган биринчи бобида фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар олиш бўйича адабиётлар таҳлили кўрсатилган, фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар ва улар асосидаги композицияларни кимёвий таркиби бўйича қўлланилиши ўрганилган. Шунингдек, олинган

олигомерларни самаралилиги, уларни полимер композицияларининг структура ҳосил қилиш жараёнларига таъсири ўрганилган. Фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерларнинг синтези, физик-кимёвий хоссалари бўйича ва шу билан бирга клейловчи ва оловбардошлик хоссалари бўйича тадқиқот ишлари тизимлаштирилган, танқидий кўриб чиқилган. Полифункционали олигомер антипиренларни олишнинг долзарблиги кўрсатилган. Полисульфид олигомерларини вулканланиши ва модификацияси, вулканизатларни тузилиши ва хоссалари, фосфор сақловчи бирикмаларни полимерлар учун антипиренлар сифатида ишлатилиши таҳлил қилинган. Галоген сақламайдиган ёнишни секинлатувчилар билан полиолефинлар ёнишини пасайиш механизми ўрганилган.

Диссертациянинг «**Фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар ва полимерларнинг кинетикаси, физик ва кимёвий хоссаларини тадқиқ этиш**» деб номланган иккинчи бобида назарий ва амалий тадқиқот натижалари, жумладан фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар синтезлари кинетикаси қонуниятлари ва механизмларини ўрганиш натижалари таҳлил этилган. Аниқландики, олинган олигомерларнинг хоссалари уларнинг реакция механизми ва жараёнидаги кинетик қонуниятларнинг ўзига хослиги билан боғланган синтез усулларига боғлиқ. Шулардан келиб чиққан ҳолда, кам миқдорларда ҳам полимер ва ёғоч буюмларга талаб этиладиган физик-кимёвий ва физик-механик хоссаларни бера оладиган олигомерларнинг синтези ва қўлланилиши зарурати юзага келди.

Турли хил олигомер клей ва оловбардош материаллар миқдорини кенгайтириш мақсадида полифункционал фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган ингибиторлар синтези жараёни тадқиқ этилди ва улар асосида биринчилардан бўлиб ўндан ортиқ янги маҳсулотлар: АР-100, АР-110, АР 120, АР-130, АР-140, АР-150, АДж-1, АДж-2 и АДж-3 синтези амалга оширилди.

АДж-1 маркали фосфор тутган олигомер антипиренлар синтези тадқиқ этилди. Реакция самарасига ҳароратнинг, вақтнинг ва бошланғич маҳсулотларнинг нисбати ва катализаторнинг таъсири каби АДж-1 олигомер антипиренни олишнинг оптимал шароитлари ўрганилди. АДж-1 синтези самарасини ошириш мақсадида реакция турли хил шароитларда: ҳар хил вақт давомийлигида, бошланғич моддаларнинг турли нисбатларида ва турли катализаторлар иштирокида амалга оширилди. Аниқландики, реакция унуми

11

бошланғич моддаларнинг нисбатлари 1:2:2 бўлган ҳолда бошқа ҳолларга нисбатан юқорироқ бўлади. Кўплаб тажрибалар натижасида шундай хулосага келиндики, 90°С ҳароратда, 3 соат давомида, сульфат кислота катализатор сифатида ишлатилганда анча юқори бўлади.

АДж-2 маркали фосфор тутган олигомер антипиренлар синтези тадқиқ этилди. Реакция самарасига ҳароратнинг, вақтнинг ва бошланғич маҳсулотларнинг нисбати ҳамда катализаторнинг таъсири каби АДж-2

тегишли, $1464-720\text{ см}^{-1}$ соҳасидаги ютилиш чизиклари $-\text{CH}_2$ кимёвий боғига тегишли.

Модификацияловчи кўшимчалар синтезини тадқиқ этиш. Мочевина ва эпихлоргидрин, мочевина аддукти ва эпихлоргидрин, меламин аддукти ва эпихлоргидрин, меламин ва эпихлоргидрин асосидаги модификаторларнинг олиш технологик режимлари ишлаб чиқилди. Ўтказилган тадқиқот натижалари шуни кўрсатадики, эпихлоргидрин ва меламиннинг 1:1 нисбатларида ЭМЕ-1 ва бошланғич моддаларнинг 2:1 нисбатида эса ЭМЕ-2 маҳсулоти олинади. Эпихлоргидриннинг мочевина аддукти билан 1:1 нисбатдаги таъсири натижасида ЭАО-1 ва бошланғич моддаларнинг 2:1 нисбатида эса ЭАО-2 маҳсулотлари ҳосил бўлади.

Ўтказилган реакция натижасида ҳосил бўлган ОН-гуруҳларига тегишли ютилиш чизиклари (ОН-гуруҳларининг валент тебранишига хос) $3600-3000\text{ см}^{-1}$ соҳасида намоён бўлади. Бирламчи аминлар $1650-1580\text{ см}^{-1}$ соҳасида интенсив ассимметрик деформацион тебранишига хос ютилиш чизикларини намоён этади. Иккиламчи аминлар деформацион тебранишига хос ютилиш чизиклари $1650-1580\text{ см}^{-1}$ соҳасида жуда кучсиз намоён бўлиб, қийин аниқланилади.

$900-650\text{ см}^{-1}$ соҳасида бирламчи аминлар деформацион тебранишга хос бўлган кенг ютилиш чизикларига эга.

Шу билан бирга реакциянинг бориши ҳақида ИҚ-спектрларида эпоксид гуруҳига тегишли 917 см^{-1} соҳасида (эпоксид ҳалқанинг деформацион тебранишига хос бўлган) ютилиш чизиклари мавжуд эмаслиги далолат беради.

Диссертациянинг «**Фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар модификацияси ва уларни хоссаларига таъсирини тадқиқ этиш**» деб номланган учинчи бобида суюқ тиоколларнинг вулканланиш кинетикасига марганец (IV) оксидини таъсири ўрганилган.

Ҳозирги кунда марганец (IV) оксиди структурасини саноат полисульфид олигомерларини (ПСО) қотиш тезлигига таъсири ўрганиш алоҳида аҳамиятга эга. Амалиётда ПСО ларини қотиришда биринчи навбатда таркибидаги марганец диоксиди фаоллиги билан боғлиқ, турли хил фаолликка эга бўлган вулканловчи пасталарга дуч келинади.

ПСО вулканизациялашда занжир узайиши, чизикли занжирларнинг охиридаги тиол гуруҳларининг оксидланишидаги ўзига хос тикилиш ва узун занжирнинг чокланиши кузатилади. Олинган структура кўрсаткичлари таҳлили ПСО ларини вулканлаш реакциясида саноат миқёсида ишлатиладиган марганец диоксидини фаоллигини вулканланиш жараёнига қадар баҳолаш имконини беради, шу билан бирга вулканловчи агентдаги Mn^{4+} ионларининг ҳар хил ҳаракатчанлик, локаллашув ва концентратсияси

ПСО ларининг вулканланиш жараёнларининг тезлигини фарқланишига сабаб бўлади.

Жадвал 1.

АМ-05, У-30М маркали чет эл герметикловчи ва қотирувчи пасталари таркиблари

№	Герметикловчи паста	Қотирувчи паста
1	АМ-05 Тиокол -100 Оҳак -60 TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи Э-40 -5 П9А -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 H ₂ O -0
2	У-30М Тиокол 2-маркали -100 Техник углерод П803 -35	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 А-175 -4

Жадвал 2.

Дихлоргидрин асосидаги герметикловчи ва қотирувчи пасталари таркиблари

№	Герметикловчи паста	Қотирувчи паста
1	ДХГО-1 Тиокол-ДХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи ЭД-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ДХГО-1 Тиокол-ДХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола ЭД-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4
3	ДХГО-2 Тиокол-ДХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи -Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ДХГО-2 Тиокол-ДХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола - Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4

Ўз навбатида ушбу кўрсатилганлардан охиргиси тиокол

композицияларининг яшовчанлигини кўрсатади.

Юқорида айтиб ўтилганларни тасдиқлаш мақсадида тўлдирувчилар табиати ва таркибида ЭД-40 маркали диан эпоксид смоласи сақловчи У-30М 14

ва АМ-05 маркали чет эл герметикларини хоссаларига қотиш тезлигини таъсири ўрганилди. Полисульфид каучукларини қотириш марганец диоксиди билан амалга оширилиб, чет эл аналогларидан фарқли ЭД-20 ва Ц маркали эпоксид смолалари ишлатилди. Ишлаб чиқилган герметикловчи пасталари У 30М ва АМ-05 маркали чет эл қотирувчилари билан солиштирилиб шу нарса аниқландики, герметикловчи ва қотирувчи пасталар бир текисда аралишиб кетади ва чет аналоглари билан бир хил хоссаларга эга. 1, 2, 3, 4- жадвалларда ишлаб чиқилган ва чет эл герметикловчи ва қотирувчи пасталар таркиблари келтирилган. Герметикларни қотириш таъсир этиш даври тугагандан кейин 48 соат давомида 70 °С ҳароратда амалга оширилди. 5-

жадвалда келтирилган маълумотлардан шунини хулоса қилиш мумкинки, марганец диоксиди фаоллиги биринчи навбатда, кутилганидек, қотиш

Жадвал 3

Дихлоргидрин ва эпихлоргидрин асосидаги герметикловчи ва қотирувчи пасталари таркиблари

№	Герметикловчи паста	Қотирувчи паста
1	ДЭО-1 Тиокол-ДХГО:ЭХГО -100 Оҳак - TiO_2 -10 Эпоксидная смола Э-20 -5	MnO_2 -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ДЭО-1 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Оҳак - TiO_2 -10 Эпоксид смоласи Э-20 -5	MnO_2 -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4
3	ДЭО-2 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Оҳак - TiO_2 -10 Эпоксид смоласи -Ц -5	MnO_2 -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ДЭО-2 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Оҳак - TiO_2 -10 Эпоксид смоласи - Ц -5	MnO_2 -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4

тезлигига (барқарорлигига, 24 ва 48 соатдан кейинги Шор бўйича қаттиқлигига) таъсир этади ва деформацион мустаҳкамлик хоссаларига, охирги қаттиқлигига деярли таъсир этмайди. Ҳаттоки юқори тезликдаги қотиш жараёни (яшовчанлиги 10-12 мин) да ҳам мустаҳкамликни ёмонлашувига сабаб бўладиган дефект структураларни ҳосил бўлмайди.

15

Жадвал 4

Эпихлоргидрин асосидаги герметикловчи ва қотирувчи пасталари таркиблари

№	Герметикловчи паста	Қотирувчи паста
1	ЭХГО-1 Тиокол- ЭХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи Э-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ЭХГО-1 Тиокол- ЭХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи Э-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4
3	ЭХГО-2 Тиокол-ЭХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи -Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ЭХГО-2 Тиокол- ЭХГО -100 Оҳак - TiO ₂ -10 Эпоксид смоласи - Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеарин кислотаси -0,4 ПЭПА -4

Жадвал 5

Ҳар хил қотиш тезлигидаги тиокол герметикларининг хоссалари

№	Тиокол герметики	Яшовчанлиги и, Мин	Узилишдаги и мустаҳкамлиги и, МПа	Узилишдаги нисбий чўзилиш, %	Шор бўйича қаттиқлик, А		
					24с	48с	58с
1	У-30М	10	2,87	275	48	51	56
2	У-30М	420	2,51	275	31	38	54

3	АМ-05	12	0,82	460	-	-	-
4	АМ-05	510	0,81	510	-	-	-
5	ДХГО-1	12	2,93	310	42	52	58
6	ДХГО-1	420	2,64	285	33	41	56
7	ДХГО-2	12	1,24	264	35	42	54
8	ДХГО-2	420	0,95	230	31	38	52
9	ДЭО-1	12	3,00	410	50	54	61
10	ДЭО-1	420	2,75	395	38	44	52
11	ДЭО-2	12	2,55	360	34	43	51
12	ДЭО-2	420	2,20	270	30	34	45
13	ЭХГО-1	12	3,50	440	52	58	62
14	ЭХГО-1	420	2,85	480	42	54	58
15	ЭХГО-2	12	1,52	375	30	44	50
16	ЭХГО-2	420	1,45	280	28	35	42

16

Mn^{4+} каби ионларга октаэдрик симметриялардан кучли четланиш ва олтига қўшни кислород атомлари билан анча кучсиз ковалент боғлар хосдир. Шунинг учун ҳам олигомернинг реакцион қобилиятли гуруҳлари оксидланиши жараёнининг биринчи босқичидаёқ жуда катта тезликда боради. Кейин эса ҳаракатчан Mn^{4+} ионларининг сарфлангани ҳисобига вулканизация жараёнига вулканизацияловчи агентнинг бошқа, каттароқ бирикмалар таркибига кирувчи ва кислород атомлар билан мустаҳкам боғланган Mn^{4+} ионлари иштирок эта бошлайди, бунда ПСО ларининг вулканланиш жараёни секинлашади.

Ёғоч ва унинг асосидаги буюмларни (целлюлоза, қоғоз пахтаси ва б.) АДж-1, АДж-2 антипиренларини қўшиш билан оловдан ҳимоялаш. Фосфор-бор тутган бирикмалар асосида янги кўп функцияли олигомер антипиренлар синтез қилиниб, АДж-1 ва АДж-2 маркали антипиренларнинг хосссалари ўрганилди.

Синов ишлари қуйидагича амалга оширилди: қарағай ёғочи намуналари диаметри 50 мм ва узунлиги 166 мм бўлган пўлат қувур ичига жойлаштирилади. Қувурдан 5 мм чиқиб турган намуна тагидан спиртли ёки газли (бизнинг ҳолда спиртли аланга) аланга қўйилади. Ёндиргич билан намуна орасидаги масофа 10 мм ташкил этади. Намунани газ алангасида

тутиб туриш вақти 1 мин., спиртли алангада тутиб туриш вақти эса 1 мин. 30 сек. Ёндириш манбаи олингандан кейин намунанинг ўз-ўзидан ёниш ва туташ вақти аниқланади.

Жадвал 6.

АДЖ-1 нинг оловдан ҳимоялаш самараси

№ Наму на лар	Вақт, сек		Масса, гр		Массанинг йўқотилиши	
	Ўз-ўзидан ёниш	Туташ	Синовгача	Синовдан кейин	гр.	%
1	Мавжуд эма ^с	Мавжуд эма ^с	135,66	125,84	9,82	7,24
2			139,04	128,59	10,45	7,52
3			136,72	127,58	9,14	6,69
4			134,19	124,88	9,31	6,94
5			138,58	129,13	9,45	6,82
6			136,33	127,43	8,90	6,53
7			134,85	125,62	9,23	6,85
8			136,97	126,46	10,51	7,68
9			133,89	125,39	8,50	6,35
10			137,41	128,37	9,04	6,58
			Ўртача			6,9

Ушбу тажриба ГОСТ 16363-98 бўйича амалга оширилди. Услубнинг моҳияти қоплама ёки юттировчи таркиб билан қайта ишланган ёғочни иссиқликни ушлаб турадиган шароитда очиқ аланга таъсирида массасини йўқотилишини аниқлашдан иборат. Синфланадиган усул оловбардршлик самараси гуруҳини аниқлашда ёки сертификация тажрибалари ўтказишда қўлланилади. Тезлаштирилган синов усуллари синфланиш синовларидан

17

ўтган оловдан ҳимоя воситаларини оловбардршлик самарасини назорат қилишда ишлатилади.

Антипиренларнинг таъсири ёғоч таркибида маълум микдорда бўлади ва улар ёнғинни аланга манбаи бўлмаган ҳолларда ёниш жараёнига тўсқинлик қилади. Оловни ёғочга таъсирида турли физик-кимёвий жараёнлар содир бўлади, шулардан бири антипиренларнинг оловдан ҳимоя қилиш хоссасидир. АДЖ-1 ни синов натижалари шуни кўрсатдики, намунанинг ўртача масса йўқотиши 6.9 % ни ташкил этади ва ушбу натижага асосан оловдан ҳимояловчи таркиб ГОСТ 16363-98 (6-жадвал) бўйича I гуруҳга киради.

Олигомер антипирен эритмаси қуйидагича тайёрланди: илиқ сувга (сув ҳарорати 323-333 К да) ҳисобланган антипирен (30 % куруқ таркиб ва 70 % сув) яхшилаб эритилди. Тайёрланган эритма яхшилаб аралаштирилди ва икки қават қилинган зич докадан ўтказилди.

Жадвал 7.

АДж-2 нинг оловдан ҳимоялаш самараси

№ Намуна лар	Время, сек		Вакт, сек		Масса, гр	
	Ўз-ўзидан ёниш	Туташ	Синовгача	Синовдан кейин	гр.	%
1	Мавжуд эма ^c	Мавжу д эма ^c	155,56	145,86	9,70	6,24
2			149,44	139,70	9,74	6,52
3			156,42	147,52	8,90	5,69
4			154,39	145,22	9,17	5,94
5			148,78	140,13	8,65	5,82
6			156,23	146,86	9,37	6,00
7			154,65	145,61	9,04	5,85
8			156,97	147,21	9,76	6,22
9			153,89	144,12	9,77	6,35
10			147,41	139,19	8,22	5,58
			Ўртача			6,0

АДж-2 ни синов натижалари шуни кўрсатдики, намунанинг ўртача масса йўқотиши 6,0 % ни ташкил этади ва ушбу натижага асосан оловдан ҳимояловчи таркиб ГОСТ 16363-98 (7-жадвал) бўйича I гуруҳга киради.

Диссертациянинг «**Фосфор-, олтингугурт-, хлор тутган олигомерлар ва полимер материалларнинг амалиётда қўлланилиши**» деб номланган тўртинчи бобида олтингугурт сақловчи олигомер материалларининг амалиётда қўлланилиши тадқиқ қилинган.

Тадқиқот давомида аниқланган қонуниятларни тўқ ва оқ рангли икки компонентли қурилиш герметикларини ишлаб чиқилган синтетик каучуклар асосида тайёрлаш ташкил этади. Ишлаб чиқилган тиокол герметиклари панеллар орасига, тўшаладиган буюмлар учун мўлжалланган ва уларнинг тажриба лаборатория ишлаб чиқарилиш амалга оширилган.

Панеллар орасидаги ёриқларни герметиклаш учун герметиклар. Герметиклар занжиридаги энг катта солиштирма оғирлик ПСО ҳиссасига тўғри келади. Жаҳонда ПСО олигомерларини қўллаш тажрибасидан келиб чиққан ҳолда, унинг мастика таркибидаги улуши 30-35 % дан кам

18

бўлмаслиги керак. Ушбу кўрсаткичлар биринчи навбатда суяқ тиоколлар асосидаги таркибларга тегишли. Герметикларни яратишда тиол сақловчи полимерлар қўлланилганда уларни таркибидаги олигомерлар миқдори 10-40%гача бўлиши рухсат этилади. Ушбу ҳолат, юқорида айтиб ўтилганидек, ушбу турдаги олигомер таркибларини катта миқдордаги тўлдирувчи ва пластификаторларни мустаҳкамлик хоссаларини ўзгартирмаган ҳолда қабул қила олиш имконияти билан боғлиқ.

Жадвал 8.

Герметиклар хоссалари

Кўрсаткич	ГОСТ талаби	ЭХГО	ДХГО:ЭХГО	ДХГО
Ранги	-	Тўқ ранг	Тўқ ранг	Очиқ ранг
Ишчи ҳарорат интервали, °С	-40 дан +70°С гача	-40 дан +70°С гача	-40 дан +70°С гача	-40 дан +70°С гача
Зичлик, кг/.м. куб, кўп эмас	1500	1450	1450	1500
Сув ютувчанлиги, %, кўп эмас	2	2	2	2
Узилишдаги шартли мустаҳкамлик, МПа, кам эмас	0,1	0,1-4,12	0,1-4,0	0,1-4,0
Чоклардаги нисбий узилиш, %, кам эмас	150	150-250	150-210	150-210

ТКТИТИ ДУКда ишлаб чиқилган икки модификацияли қурилиш герметиклари таркибида 10-40% дан кўп бўлмаган ЭД-20 смоласини сақлайди, шу билан бирга панеллар орасидаги ёриқларни герметиклашда ишлатиладиган герметикларга қўйиладиган талабларга мос келади. Уларнинг хоссалари АМ-05, НВБ-2 турдаги герметиклар билан солиштириб кўрилди. Ишлаб чиқилган герметиклар билан қўйилган технологик ва иқлимий тажрибалар шуни кўрсатдики, улар етарлича эксплуатацион бардошлилик намоён қилади (8-жадвал).

Герметиклар ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни. Герметиклар ишлаб чиқаришда тиоколли герметиклар, вулканловчи агентлар, тўлдирувчилар, пластификаторлар, вулканланишни адгезион тезлатувчилари ва бошқа мақсадли қўшимчалар ишлатилади. Герметиклар олишнинг технологик жараёнини компонентларни хона ҳароратида механик аралаштириш ташкил этади. Технологик жараён ўзида қуйидаги босқичларни жамлаган: хом-ашёни қабул қилиш ва тайёрлаш, герметизацияловчи пастани тайёрлаш, вулканловчи пастани тайёрлаш, қадоқлаш ва тамғалаш.

Ишлаб чиқариш учун керак бўлган барча хомашё ГОСТ ва ТШ талаблари асосида кириш назоратидан ўтади.

Тиокол герметикларини ишлаб чиқаришда асосий пастларни тайёрлаш. Аралаштиргичга керакли миқдорда тиоколь герметиклари солинади. Сочилувчан маҳсулотлар (тўлдирувчи ва б.) паддонларда махсус қурилма ёрдамида асосий паста тайёрланаётган қурилма оғзига олиб келинади ва қўл ёрдамида аралаштиргич ишлаб турган ҳолатда бошланғич тиокол герметикларига солинади. Сочилувчан маҳсулотларни чангини тортиб олиш мақсадида фильтрли вентиляция қурилмаси ишга туширилади. Ҳамма хомашё солиниб бўлинганидан кейин паста бир хил массагача

аралаштирилади. Аралаштиришдан сўнг тайёр масса бир хил аралашган

материал олиш мақсадида майдалагичдан ўтказилади. Аралаштиришнинг умумий вақти 6 соатдан кам бўлмаслиги керак.

Тиокол герметиклари олишнинг технологик схемаси. Полисульфид олигомерлар асосидаги, айниқса, суюқ тиоколлар асосидаги герметиклар ўзларининг ёғга, бензинга чидамлилик, газ ўтказмаслик, атмосфера таъсирларига чидамлилик ва кенг ҳарорат интервалларида ишлай олиш имкониятлари каби уникал комплекс хоссалари туфайли қурилишда, машинасозликда ва авиацияда кенг қўлланилади.

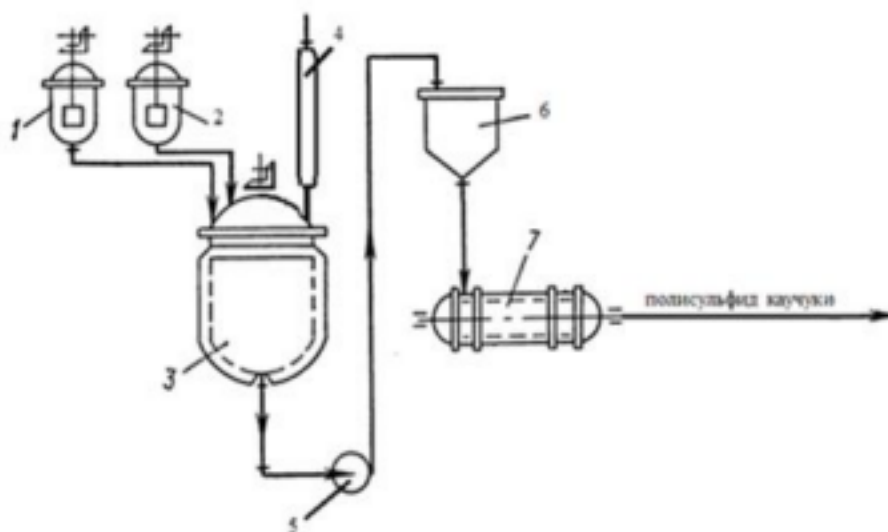
ТКТИТИ ДУК да мамлакатимизда ишлаб чиқариладиган хомашёлар асосида синтетик каучуклар олиш жараёни бўйича тадқиқотлар олиб борилмоқда. Полисульфид (тиокол) каучуклари бисғалоид бирикмаларни тетрасульфид натрий билан таъсирлаштириб олинди. Металл оксидлари билан вулканлаш жараёнида юқори герметиклик, 70 °С дан 160 °С гача ҳарорат интервалида ишлай оладиган ва юқори электроизоляция хоссаларга эга бўлган вулканизат олинди.

Синтетик каучуклар авиацияда, автосаноатда, электроника саноатида, қурилишда ва бошқа саноат тармоқларида қўлланилиши мумкин.

Ўзбекистонда биринчи бўлиб полисульфидларнинг экологик хавфсиз ва юқори самарали усули ишлаб чиқилди. (Рис-1).

Янги олигомер кўп функцияли полисульфид олигомерлари синтез қилинган бўлиб, шу билан бирга уларга турли хил факторлар таъсири: эритувчилар, температура, термик таъсирлар ва бошқалар ўрганилган.

Синтетик каучуклар ичида полисульфид каучуклари энг арзони ва қулайи ҳисобланади. Фақат, баъзи бир хоссалар бўйича бошқа каучуклардан ортда қолади. Шунинг учун ҳам олинган каучукларни махсус резина техника буюмлари ишлаб чиқарадиган саноат соҳаларида қўллаган мақсадга мувофиқ.



1- тетрасульфид натрия эритмаси тайёрланадиган қурилма; 2- эпихлоргидрин учун идиш; 3-реактор полимеризатор;

4- совутгич; 5- насос; 6- нейтрализатор; 7- қуритгич.

Расм 1. Полисульфид каучуги олишнинг технологик схемаси

20

Ишлаб чиқилган фосфор тутган олигомерларни амалиётда қўлланилиши. Ҳозирги кунда анча кенг тарқалган ва анъанавий қурилиш материалларига ёғоч, полимер ва улар асосидаги буюмлар бўлиб қолмоқда. Шу билан бирга, устунлик тарафлари билан бирга ёғочда маълум бир камчиликлар ҳам мавжуд бўлиб булардан энг асосийси тез алангаланувчанлик ва ёнувчанлик.

Шу нуктаи назардан, ёғоч ва полимерларни турли усуллар билан ёнғиндан ҳимоялаш муаммоси юзага келиб, шулардан самаралироғи уларни оловдан ҳимояловчи қопламалар билан қоплашдир.

Олигомер антипиренларни кенг миқёсда қўлланилиш имкониятларини уларнинг технологик ва иқтисодий самарадорлик кўрсаткичлари шу билан бирга қўлланилишдаги иқтисодий самарадорлик кўрсаткичлари белгилаб беради. Биринчилардан бўлиб ТКТТИ ДУКда эпихлоргидрин ва фосфор сақловчи бирикмалар асосида полуфункционал олигомер антипиренлар ишлаб чиқарилган бўлиб, ҳарорат, фосфор сақловчи бирикманинг ўз-ўзидан боровчи полимерланиш жараёнига таъсири, ҳосил бўлган олигомерлар хоссалари ва олинган полифункционал олигомерларнинг асосий физик кимёвий антипиренлик хоссалари тадқиқ этилган.

Ўзбекистонда биринчилардан бўлиб юқори самарали ва экологик хавфсиз полифункционал олигомер антипиренлар олиш усули ишлаб чиқилди. Юқориди кўрсатилган фосфор сақловчи бирикмаларни антипирен қўшимчалар сифатида қўллаш, улардаги бошланғич механик хоссаларни сақлаган ҳолда, зарарлиги, ёнувчанлиги, алангаланувчанлиги, тутун ҳосил қилувчанлиги паст бўлган полимер, ёғоч ва текстил маҳсулотларини олиш имконини беради. Антипиренлар ишлаб чиқариш учун Ўзбекистонда ишлаб чиқариладиган мочевина, магний оксиди, фосфор кислотаси, глицерин асосидаги эпихлоргидрин ва фосфор кислотаси ҳосилалари керак бўлади. Эпихлоргидрин билан азот, олтингугурт, фосфор, магний сақловчи бирикмалар таъсирида борадиган полимерланиш жараёнини ўрганиш, шубҳасиз, илмий ва амалий аҳамиятга эга. Аниқландики, эпихлоргидринни баъзи бир азот, фосфор сақловчи бирикмалар билан таъсирлашуви натижасида ўз-ўзидан борадиган полимерланиш жараёни юз беради. Ушбу тадқиқотлар турли гуруҳлар табиатининг ўз-ўзидан боровчи полимерланиш жараёнига таъсирини ўрганиш имконини беради.

Шундан келиб чиқиб, ТКТТИ ДУКда эпихлоргидринни фосфор сақловчи бирикмалар билан ўз-ўзидан боровчи полимерланиш жараёни ёрдамида янги олигомерлар олиш жараёни ўрганилди.

Ушбу гуруҳнинг бир вакили сифатида аммофосни карбамид, магний оксиди, суюқ шиша ва тетрасульфид натрийни кучсиз ишқорий муҳитда поликонденсацияси кейинчалик эса ортофосфор кислотаси билан нейтраллаш орқали олинган AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 ва АДж-1, АДж-2, АДж-3 каби оловдан ҳимояловчи таркблар олинди.

Антипиреларнинг оловдан ҳимоялаш самараси НПБ 251-98 «Оловдан сақловчи таркиблар ва улар асосидаги ёғоч материаллари учун бирикмалар.

21

Умумий талаблар. Синов усуллари.» (табл.9).

Жадвал 9

Ёғочлар учун олигомер антипиренларнинг оловдан ҳимоялаш самараси

Олигомер-нинг номи	Ёнишдаги масса йўқотилиши, %	Ёнишдан ҳимоялаш синфи	Суртиш технологияси	Сарфи, кг/м ²
АР-100	7,5	I	Суркаш, Валикли суркаш, сепиш орқали	0,30
АР-110	6,9	I		0,40
АР-120	8,0	I		0,30
АР-130	5,2	I		0,30
АР-140	8,2	I		0,50
АР-150	3,6	I		0,40
АДж-1	6,9	I		0,45
АДж-2	6,0	I		0,40
АДж-3	6,4	I		0,30

Жуда яхши ёнғинга қарши хоссаларни намоён қилган ишлаб чиқилган олигомерларнинг ёнғиндан ҳимоялаш самараси бўйича тадқиқотлар Ўзбекистон Республикаси ИИБ ЁХДБнинг Ёнғин техникаси лабораториясида амалга оширилди. Саноат-тажриба шароитида амалиётга тадбиқ этиш учун 50 кг ортиқроқ антипирен ишлаб чиқарилган.

Олигомерловчи агент жуда кам миқдорда қўшилади ва қулай нархи туфайли саноат миқёсидаги курилиш материалларини ишлаб чиқаришда кенг ишлатиш мумкин. Олигомер антипирен ишлаб чиқариш кўп энергия ва мураккаб технологияни талаб қилмайди. Асосий афзалликларидан яна бири реакцияни юқори бўлмаган ҳароратда (90 °Сгача) олиб борилиши. (Рис-2).



1-катализатор учун идиш; 2-фосфор сақловчи бирикма учун идиш;
3-эпихлоргидрин учун идиш; 4-реактор; 5-сушильная камера;
6-майдалагич; 7-тайёр маҳсулот

Расм 2 – Олигомер антипирен олиш технологик схемаси *Ишлаб чиқилган олтингугурт ва хлор сақловчи полимер материалларининг амалиётда қўлланилиши.* Маҳаллий хомашёлар асосида сульфохлорланган полиэтилен (Хайпалон каучуги) олиш ишлаб чиқилди. Сульфохлорланган полиэтилен республикамизда етарлича бўлган қуйи молекулали полиэтилен ёки иккиламчи полиэтиленни хлорли сулфурил ёки хлор билан олтингугурт диоксиди ёрдамида сульфохлорлаб олинади. Ушбу каучук юқори озон таъсирига, атмосфера таъсирларига чидамлилиқ юқори адгезия хоссалари билан ажралиб туриб, резинотехник

22

буюмлар ишлаб чиқаришда резина клейлари, валларни гуммировчи сифатида кенг қўлланилмоқда. Арзонлиги ва мавжудлиги билан фарқ қиладиган ушбу каучукни ишлаб чиқаришни ташкил этиш сезиларли миқдорда синтетик каучуклар ва резина клейларини импортини қисқартириш имконини берган бўлар эди.

Сульфохлорланган каучукни $60-75^{\circ}\text{C}$ ҳароратда тўртта хлорли углеродда эритилган полиэтиленни инициатор иштирокида хлор ва олтингугурт диоксиди аралашмаси ёрдамида сульфохлорлаб олинади. Иницирланган реакция натижасида полиэтилендаги водород атомлари қисман хлор ва сульфохлорид гуруҳлари билан алмашган маҳсулот ҳосил бўлади.

Полимер молекуласига хлор атомининг кириши тартибли структурани бузилишига ва кристаллик даражасини тушишига олиб келади. Полимер аморф бўлиб қолади. Хлор ва олтингугуртнинг оптимал миқдорларида полимер сиқилишга, паст ҳароратга ва агрессив муҳитларга чидамлилиқ каби хоссаларни намоён қилади.

Сульфохлорланган полиэтилен қуйидаги эритувчиларда эрийди: бензолда, бензил спиртида, декалинда, диоктилфталатда, ксилолда, метилэтилкетонда, н-бутиламинда, нитробензолда, пиридинда, тетрахлоруглеродда, тералинда, толуолда, хлороформда, фуранда этиленхлоридда, хлорбензолда, тионил хлоридда, циклогексанолда.

Умуман олганда, мамлакатимизда, синтетик сульфохлорланган полиэтиленни ишлаб чиқаришни ташкил этиш, нафақат, резинотехник буюмларни импортини қисқартиришга балки, ушбу соҳадаги кадрларни тайёрлашда ҳам муҳим аҳамиятга эга.

ТКТИТИ да мамлакатимизда ишлаб чиқариладиган хомашёлар асосида сульфохлорланган полиэтилен олиш жараёни тадқиқ этилган. «Шуртангаз» УКМ чиқиндиларидан бўлган қуйи молекулали полиэтилен асосида сульфохлорланган полиэтилен олиб кўрилди. Каучук ҳосил бўлиш жараёнига полимер табиати, сульфохлорловчи агент ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$) ва полимер компонентларининг нисбати, инициатор ва эритувчи табиати, ҳарорат ва давомийликларни таъсири шрганилди. Ушбу тадқиқотлар натижасида «Хайпалон» каучугини ишлаб чиқаришнинг оптимал шароитлари аниқланилди.

Сульфохлорланган полиэтилен асосидаги каучукларни мебеллар соҳасидаги резина клейлари сифатида ишлатиш шуни кўрсатдики, олинган клей юқори адгезион ва эластиклик хоссаларини намоён қилади.

Сульфохлорланган полиэтилен асосидаги вулканизатлар, юқори адгезион хоссалар билан биргаликда атмосфера ва озон таъсирларига юқори чидамлилики намоён қилади. Синтез қилинган сульфохлорланган полиэтилен МГ «ДБСТ» 431 км Целинник қишлоғидаги Сирдарё вилояти МГБ 13.06.2013й. да газ қувурларига антикоррозион қоплама сифатида ишлатиб кўрилди. (далолатнома илова қилинади)

Пенополиуретан ва полиолефин клейлар асосидаги икки қатламли

23

антикоррозион қопламаларни синовин олиб бориш. МГ «ДБСТ» 431 км Целинник қишлоғидаги Сирдарё вилояти МГБ 13.06.2013й.да 8 метр узунликка эга ишламайдиган газ қузури қазиб олинди. Қувурнинг маълум бир қисми эски қопламалардан тозаланиб 646 эритувчиси билан ишлов берилди. Қувур қуригандан сўнг унга 0.5-0.6 мм қалинликка эга пенополиуретанли биринчи изоляция қатлами сурилди. Биринчи қатлам қуригандан сўнг ушбу қопламанинг иккинчи қатламини суркаш орқали қалинлик 1-1.2 мм га етказилди. Ушбу қатлам ҳам қуригандан сўнг қопламанинг қалинлиги 2.5-3 мм етгунча полиолефин клейдан иборат иккинчи қатлам суртилди. Изоляция ишлари тугагандан сўнг газ қувурлари қайтадан кўмиб кўйилди.

11 ойдан сўнг 15.05.2014 й. да икки қатламли антикоррозион қопламани ҳолатини тешириш мақсадида газ қузури қайтадан қазиб олинди. Газ қузурини юзаси кўздан кечирилганда ҳеч қандай ёриқлар, тешиклар ва кўчишлар кузатилмагани аниқланди. Юзани сифатини текшириш мақсадида газ қузури юзасидаги қоплама қатлами ажратилди, қоплама қатлами адгезияси ва металл юзаси кўздан кечирилди. Бунда қоплама қатлами жуда қийнчилик билан ажратилди. Газ қузури юзаси очилгандан сўнг газ қузури юзасида ҳеч қандай коррозия аломатлари кузатилмади. (Рис-3)

Солиштириш жараёнида аниқланилдики:

1. Икки қатламли изоляцион қоплама жуда яхши антикоррозион хоссага эга ва металл билан қоплама ўртасида ҳеч қандай нам ва занглаш аломатлари кузатилмади.
2. Икки қатламли изоляцион қоплама жуда юқори адгезион хоссага эга, шунинг учун ҳам газ қувурлари очилганда ҳеч қандай ёриқлар ва кўчишлар кузатилмади.



Расм 3 - Полиолефин клейи ва пенополиуретан асосидаги икки қатламли антикоррозион қопламани синов

24

3. 4-расмдан кўришиб турибдики, газ қувурининг икки қатламли изоляцион қоплама билан ишланган қисми қопланмаган қисмидан тубдан фарқ қилади. Газ қувурининг қопланган қисмида оксидланишлар кузатилмади ва юзаси қопланмаган қисмидан анча текис эканлиги аниқланди.

Тажрибалар шуни кўрсатадики, пенополиуретан ва полиолефин клейлари асосидаги икки қатламли антикоррозион қоплама газ-, нефтқувурларини агрессив таъсирлардан ҳимоя қилиш учун етарлича юқори коррозияга чидамлилик хоссаларига эга.

Жадвал 10

Эпоксиуретан асосидаги олигомер қопламанинг хоссалари

№	Намунлар	Сув ютувчанлик ГОСТ 4650	Адгезия, Балл ГОСТ 15140	Эрувчанлик	Кимёвий чидамлилик ГОСТ 9.403
1	Эпоксизетилуретан	0,5	1	Ацетон, этанол, ДМСО,	Суюлтирилган ишқор ва кислоталар,
		0,45	1		

2	Эпоксипутилуретан	0,45	1	ДМФА.	тузларнинг эритмаларига чидамли.
		0,45	1		
3	Эпоксипутилендиуретан	0,42	1		
		0,40	1		
4	Эпоксиглицидилуретан	3	1		
		2	1		

Умуман олганда модификацияланган полиолефиннинг қалинлигини ошириб бориш мақсадга мувофиқ.

Натижалар шуни кўрсатадики, газ-, нефтқувурларини тупроқ коррозиясидан изоляция қилиш учун ТКТТИ ДУК синтез қилинган полиолефин клей ва пенополиуретанлар асосидаги икки қатламли антикоррозион қопламани ишлатиш мумкин.

Жадвал 11

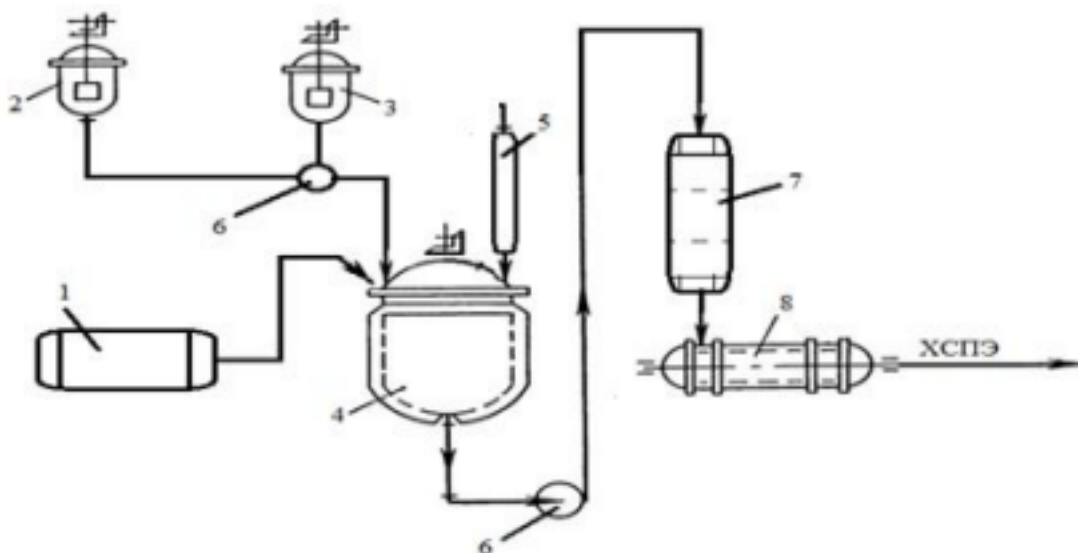
Юқори босимли полиэтилен (ЮБХСПЭ), паст молекулали полиэтилен (ПХСПЭ) ва иккиламчи полиэтилен (ИХСПЭ) асосидаги хлорсульфоланган полиэтилен асосидаги қопламалар хоссалари

№	Намуна лар	Эксплуатация харорати °С	Адгезия, балл ГОСТ 15140	Сув ютувчанлик ГОСТ 4650	Кимёвий чидамлик ГОСТ 9.403
1	ХСПЭ	- 40 + 120	1	0,42	Суюлтирилган ишқор ва кислоталар, тузларнинг эритмаларига чидамли.
2	ПХСПЭ		1	0,45	
3	ЮБХСПЭ		1	0,50	

Полиолефин клей ва пенополиуретанлар асосидаги икки қатламли қоплама металллар юзасини коррозиядан ҳимоя қилади.

Қолама ҳосил қилувчи модда металл ёки шиша юзасига 2 мм дан кам бўлмаган, металлдан коррозиядан асрайдиган, икки қаватдан иборат бўлган икки қатламли қоплама кўринишда суртилади

Синаладиган намуналар тайёрланиб, сув ютувчанлик ГОСТ 4650 бўйича, адгезия ГОСТ 15140 бўйича, эрувчанлик, кимёвий чидамлилиқ ГОСТ 9.403 бўйича аниқланилди. (Жадвал 10 ва 11).



1-полиэтилен эритмасини тайёрлаш учун қурилма; 2- хлор учун идиш; 3- SO_2Cl учун идиш; 4- реактор - полимеризатор; 5- совутгич; 6- насослар; 7- нейтрализатор; 8- куритгич.

Расм 4 - Хлорсульфоланган полиэтилен олиш технологик схемаси.

Шундай қилиб, пенополиуретан ва хлорсульфоланган полиэтилен асосидаги икки қаламли қоплама антикоррозион қопламалар ишлаб чиқаришда ишлатилиш мумкин ва техник, маиший эҳтиёжларга мўлжалланган резина буюмлари учун, кабеллар изоляциясида, ёғоч, металл, темирбетон ва б. ларни химоя қилувчи лок-бўёқ материалларида қоплама ҳосил қилувчилар сифатида, шу билан бирга клей ва герметикларга асос сифатида ишлатишга тавсия этиш мумкин. (Рис-4).

Диссертациянинг “**Ишлаб чиқарилган таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор сақловчи олигомер ва полимер материалларни ишлаб чиқаришда қўллаш ва техник-иқтисодий асослаш**» деб номланган бешинчи бобида таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор сақловчи олигомер, полимер материалларни герметиклар, ёнғиндан химояловчи ва металл коррозиясидан химояловчи қўшимчаларни амалиётга татбиқ қилишдан келадиган солиштирма ҳамда умумий иқтисодий самара муҳокама қилинган.

Таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор сақловчи олигомер ва полимер материаллари асосида олинган полисульфид каучуклари герметиклар сифатида қўллашдаги иқтисодий самарани баҳолаш импорт қилинган герметиклар таннархлари билан солиштириш орқали амалга оширилди. Полисульфид каучукларнинг тадқиқ қилиш натижалари МЧЖ «KAFOLAT REZINA» да саноат шароитда муваффақиятли синовдан ўтказилди.

Олинган таркибида фосфор-, олтингугурт сақловчи олигомер антипиренлар асосида олов бардош ёғоч ва полимер қурилиш материалларни қўллашдаги иқтисодий самарани баҳолаш импорт қилинган антипирен

антипиренларни тадқиқ қилиш натижалари МЧЖ «KAFOLAT REZINA», МЧЖ «QAYUM HOJI SERVIS», МЧЖ «Жиззах бинокор савдо»да саноат шароитда муваффақиятли синовдан ўтказилди.

Ишлаб чиқилган таркибида фосфор-, олтингугурт ва хлор сақловчи полимерлар сифатида хлорсульфурланган полиэтилен олинган бўлиб металлларни коррозиядан ҳимояловчи қопламалар сифатида қўллаш тажриба синов натижалари қўллашдаги иқтисодий самарани баҳолаш импорт қилинган антикоррозион қопламалар билан солиштириш орқали амалга оширилди. Олигомер қопламаларни тадқиқ қилиш натижалари Тошкент МГБ, МЧЖ «Муборакнефтваз», МЧЖ «KAFOLAT REZINA», ЁХОМ «Ёнғин муаммолари илмий лабораторияси», МЧЖ «QAYUM HOJI SERVIS», МЧЖ «ORIGINAL COLORMIX», да саноат шароитда муваффақиятли синовдан ўтказилди.

Шундай қилиб таркибида фосфор-, олтингугурт-, хлор сақлаган олигомер ва полимер материаллари асосидаги маҳсулотлар ишлаб чиқариш синовдан муваффақиятли ўтказилди. Ҳисоб-китоблар шуни кўрсатадики, маҳаллий хом-ашёлар асосида олинган фосфор-, олтингугурт-, хлор сақловчи олигомер ва полимерларни герметиклар, оловдан ҳимояловчи материаллар ва металлларни коррозиядан ҳимоялаш уларни ишлаш даврини узайтириш ва импорт маҳсулотларни алмаштириш натижасида иқтисодий самара ҳам ошиб боради. Қурилиш материалларини герметиклаш, оловбардошлилигини ошириш ва металлларни коррозиядан ҳимоялашда олиган олигомер ва полимерлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

ХУЛОСАЛАР

1. Ҳар хил ПСО асосидаги герметикларни қотириш, механик хоссаларини кучайтириш ва кимёвий ўзгаришлар йўли билан модификация қилиш технологияси таклиф қилинди.

2. Ишлаб чиқилган фаоллаштирувчи система иштирокида вулканланиш жараёни механизми таклиф қилинди ва юқори деформацион мустаҳкамлик ва адгезион хоссаларига эга оқ рангли герметиклар олиш имконияти кўрсатилди. Қотирувчи сифатида рух оксиди ва марганец диоксиди ишлатилган тиокол олигомерлари асосидаги герметикларнинг термик хоссалари ТГ ва ДТТ орқали ўрганилди. Қотирувчи сифатида рух оксиди ишлатилган герметикларда марганец диоксиди ишлатилган герметиклар билан солиштирилганда вулканловчи тўр ҳосил бўлишининг турли хоссаларига боғлиқ бўлган термик ва релаксация хоссалари паст эканлиги аниқланди.

3. Ёғоч ва полимерларни мақсадли янги антипиренлар синтез қилишни кенг имконини яратувчи фосфор тутган композициялар билан оловдан ҳимоя қилиш жараёнининг механизми таклиф этилди.

4. AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3, маркали олигомер антипиренлар асосида ёғоч ва полимерларни оловдан ҳимоялаш тажрибалари ўтказилди. Аниқландики, ўзининг самарадорлиги билан олинган антипиренлар чет эллик аналоглар билан бир хил хоссага эга, шу билан бирга антипиренларда кутбли функционал гуруҳлар билан боғлиқ қонуниятлар ҳам аниқландилди.

5. Ҳар хил системалар билан қотирилган ва ёғоч билан полимерни оловдан ҳимоялаш самарадорлиги юқори бўлган гуруҳлар ўтказадиган, фосфор тутган олигомерлар асосида оловдан ҳимояловчи таркиб ишлаб чиқилди. Антипиренлар сифатида AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3 таркибли олигомерлар ишлатилиши тавсия этилди.

6. Хлорсульфоланган полиэтиленни фосфор ва олтингугурт сақловчи бирикмалар асосида олинган модификаторлар билан таъсирлашуви ўрганилди. Кўрсатилдики, натижада полимер ҳар хил адгезион фаол функционал гуруҳларга эга бўлади.

7. Фосфор- азот тутган бирикмалар билан модификация қилинган хлорсульфоланган полиэтилен асосидаги таркибларнинг адгезия структура сини ҳосил қилиши ва адгезия мустаҳкамлигига таъсири аниқланди.

8. Композиция модификацияси натижасида олинган адгезив қоплама ни структураси ўрганилди. Модификация натижасида юзанинг кескин ўзга риши кўрсатилди. Ушбу структура юза билан таъсирни кучайиши натижаси да адгезион мустаҳкамликни ошишига олиб келди.

9. Маҳаллий хомашёлар асосида P, S, Cl- тутган бирикмалар олиш технологияси ишлаб чиқилди ва МЧЖ «QAYUM HOJI SERVIS», МЧЖ «KAFOLAT REZINA», Тошкент МГБ да амалиётга жорий этилди. Олинган P, S, Cl- тутган бирикмалар агрессив таъсирларга, атмосфера таъсирларига ва юқори оловбардошликка эга.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ 14.07.2016.Т.08.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК

_ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

НУРКУЛОВ ФАЙЗУЛЛА НУРМУМИНОВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ С ФОСФОР-, СЕРО-, ХЛОРСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ МЕСТНОГО СЫРЬЯ

02.00.14—Технология органических веществ и материалы на их основе
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

город Ташкент-2016 год

29

Тема докторской диссертации зарегистрирована 28.04.2016/В2016.2.Т659 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу www.tkti.uz и информационно-образовательном портале Ziyonet по адресу www.ziyonet.uz

Научный

консультант: Официальные

Джалилов Абдулахат Турапович

доктор химических наук,
профессор

оппоненты: Махсумова Ойтура Сиддиковна

доктор химический наук, профессор

Кодиров Тулкин Жумаевич

доктор технический наук, профессор

Амонов Мухтор Рахматович

доктор технический наук, профессор

Ведущая организация: Национальный Университет Узбекистана

Защита состоится «___» _____ 2016 г. в «___» часов на заседании научного совета 16.07.2013.Т.08.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; email: tkti_info@edu.uz

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре

Ташкентского химико-технологического института за № ____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтаурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21)

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 года.
(протокол рассылки №__ от _____ 2016г.)

С.М. Туробжонов

Председатель научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев

Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.т.н., профессор

Г. Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном совете по
присуждению ученой степени доктора наук д.т.н., профессор

30

ВВЕДЕНИЕ (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире более 20 % зданий и сооружений из-за пожаров становятся непригодными. Для повышения огнестойкости используемых строительных материалов производится их обработка фосфор-, серо и хлорсодержащими олигомерами. Такая обработка материалов в 2016 году повысилась на 5,4%. Обработка зданий и строительных материалов для огнезащиты и улучшения их реологических, физико-механических свойств и регулирования структурообразования композиционных материалов с использованием модификаторов на основе синтетических реакционноактивных олигомеров является актуальной проблемой¹.

За годы независимости в нашей стране по получению полифункциональных огнестойких материалов, антикоррозионных покрытий были осуществлены широко охватываемые мероприятия по использованию фосфор-, серо и хлорсодержащих олигомеров, а именно производства качественных фосфор-, серо и хлорсодержащих олигомеров, которое служат в определенной степени для повышения огнестойкости используемых строительных и полимерных материалов.

На сегодняшний день в мире, уделяется внимание исследовательским работам направленным на повышение качества и эффективности использования фосфор-, серо и хлорсодержащих олигомеров и полимерных материалов. В этом аспекте определенный научный и практический интерес представляют реакционноспособные олигомеры, содержащие функциональные группы P, Cl, S; при этом фосфор и серосодержащие олигомеры могут быть

эффективно использованы как самостоятельно, так и совместно с целью получения на их основе высокоэффективных антипиренов, герметиков, а также покрытий и для других целей. Изучение процесса синтеза этих олигомеров их физико-химические характеристики, а также возможные области применения и разработка технологии являются актуальными.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлении Президента Республики Узбекистан № 1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности республики Узбекистан в период 2011-2015гг.», постановлении Президента Республики Узбекистан № 4707 от 04 марта 2015 года «О программе мер по реализации важнейших проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению производства» и постановление Кабинета Министров РУз № 8 от 22 января 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению расходов производства и снижению себестоимости продукта», а также в других нормативно правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соот-

¹<http://www.ogneportal.ru/news/russia/7891.21.07.2016> Джон Уилсон, специальный автор.

ветствии с приоритетным направлением развития науки и технологии республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

Международный обзор научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на получение и внедрение фосфор-, серо, хлорсодержащих олигомерных и полимерных химических добавок для огнестойких герметиков и антикоррозионных композиций, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе в University of Bolton Interests (Великобритания), Stanford University, University of Massachusetts Amherst (США), Prince of Songkla University (Тайланд), Indian Rubber Manufacturers Research Association (Индия), Волгоградский государственный технический университет (Россия), Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева (Россия), Казанский национальный исследовательский технологический университет (Россия), Ташкентский химико-технологический институт (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по получению и внедрению фосфор-, серо, хлорсодержащих олигомерных и полимерных химических добавок, получен ряд научных результатов, в том числе: применен в горючести и замедлении горения полимеров, текстиля и армированных волокнистых термопластов (University of Bolton Interests, Великобритания), фотохимическим хлорсульфонированием преобразован сульфонамид (Stanford University, США), получены огнеупорные полимеры, содержащие эпоксид

ные олигомеры и диоксибензоин производные (University of Massachusetts Amherst, США), внедрены технологии получения герметиков на основе полисульфидных олигомеров и применены в качестве композиционных материалов отверждающего и не отверждающего типа на основе ненасыщенных эластомеров (Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия), разработана технология получения полифункциональных огнестойких модификаторов и промоторов адгезии различной природы, химическая технология полимеров и промышленная экология (Волгоградский государственный технический университет, Россия), разработана технология модификации полимеров и материалов на их основе с целью придания им новых комплексных свойств (Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, Россия).

В мире по получению и внедрению фосфор-, серо-, хлорсодержащих олигомерных и полимерных химических добавок, по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том числе: замедление горючести полимеров, текстиля и армированных волокон термопластика; определение процессов отверждения, структуры, свойств и разработки герметиков на основе полисульфидных олигомеров; определение свойств полифункциональных модификаторов и промоторов адгезии различной природы, а также ис-

² Обзор по теме диссертации разработано на основе зарубежных <http://www.bolton.ac.uk/IMRI/Staff/StaffPages/ProfessorBaljinderKandola.aspx>; <http://www.en.psu.ac.th>; <http://www.irmra.org>; <https://chidseylab.stanford.edu/publications>; <https://www.umass.edu/newsoffice/article/umass-amherst-scientists-create-fire-safe-plastic> <http://www.vstu.ru>; <http://www.muctr.ru>; <http://www.edu.ru/abitur/act.3/ds.1/isn.222/index.php> и других источников.

следование механизмов их взаимодействия с полимерными материалами и клеевыми составами на их основе; модификация герметика и антикоррозионной композиции полимерными добавками.

Степень изученности проблемы. Научным исследованиям по развитию синтеза и модификации каучукоподобных полимерных композиций были посвящены работы Baljinder Kandola, Robert M. Waymouth, Kenneth A. Ellzey, W. Millins, P. K. Patra, R. Kerry Rowe, De-Yi Wang, Ю. Н. Хакимуллин, А. К. Микитаев, Н. А. Кейбал, В.Ф. Каблов, А.Т. Джалилова, Н.А. Самигова, А.С. Ибодуллаева, Ф.А. Магруппова.

Основные направления в развитии технологии герметика, антикоррозионных покрытий и огнестойких материалов направлены на модификацию каучукоподобных полимеров для повышения эффективности строительных и промышленных композитов. Увеличение срока службы железобетонных, железных и полимерных конструкций, улучшение их эксплуатационных качеств неотделимы от решения общей задачи дальнейшего повышения качества строительства и промышленных железных конструкций.

Вместе с тем, приоритетным направлением по повышению качества герметиков, антикоррозионных покрытий и огнестойких материалов являются исследования в области использования органических модификаторов индивидуального и полифункционального действия. Модифицирование герме

тиков, антикоррозионных покрытий и огнестойких материалов является наиболее доступным и простым способом существенного повышения эффективности герметика, покрытия металлов и огнестойкой древесины, полимеров и может быть успешно использовано для этих целей.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных и инновационных проектов Ташкентского химико-технологического института и ГУП Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии А 12-002 «Разработка технологий производства синтетических каучуков и эпоксидной смолы на основе местных сырьевых ресурсов» (2012-2014гг.), И-2015-7-5 «Повышение огнестойкости материалов с применением новых эффективных олигомерных антипиренов» (2015-2016гг.), А 12 - 007 «Получение сульфохлорированных полиэтиленов на основе местного сырья и их применение в качестве высокоадгезионных покрытий» (2015-2017гг.), договор №7-2012/08-2012г. «Разработка технологии производства полиуретанового покрытия и полиэтиленовой пленки для изоляции газонефтепроводов от почвенной коррозии», договор №13-2015/05-2015г. «Разработка и внедрение двухслойного антикоррозионного покрытия на основе полиолефинового клея для НКТ труб», заключенного в рамках 8-Республиканской ярмарки инновационных идей, технологий и проектов и Ташкентского архитектурно-строительного института КА-14-003 «Разработка и исследование ресурсосберегающих огнестойких

33

строительных материалов обработанных антипиренами, полученных на основе отходов промышленности» (2015-2017гг.).

Целью исследования является разработка технологии получения и применение в производстве композиционных полимерных материалов новых олигомеров на основе фосфор-, серо-, хлорсодержащих соединений. **Задачи исследования:**

определение способов получения новых высокоэффективных фосфор-, сера-, хлорсодержащих олигомеров, определение оптимальных условий их синтеза;

изучение строения, физико-химические и физико-механические свойства Р-, S-, Cl- содержащих олигомеров;

изучение синтеза модификаторов для Р-, S-, Cl- содержащих олигомеров и их модификация;

исследование огнестойкости, физико-механические и антикоррозионные свойства Р-, S-, Cl- содержащих олигомеров, обоснование технико-экономической эффективности применения этих олигомеров.

Объектом исследования является полиэтилен марки F-02020, вторичный полиэтилен, низкомолекулярный полиэтилен, эпихлоргидрин, дихлор

гидрин глицерина, карбамид, уротропин, формалин, тетрасульфид натрия, ортофосфорная кислота, натрий тетраборная кислота, сера, хлор.

Предметом исследования являются хлорсульфированный полиэтилен, тиоколовый каучук, олигомерный антипирен, модификаторы. **Методы исследования.** В диссертационной работе использованы ИК спектроскопии, проведены дифференциально-термические, рентгенофазный, электрономикроскопические и элементный анализы.

Научная новизна заключается в следующем:

получены фосфор-, хлор, серо- содержащие олигомеры на основе местного сырья;

определены физико-химические свойства серосодержащих полисульфидных каучуков, фосфор и серосодержащих антипиренов и серо-, хлорсодержащих хлорсульфированного полиэтилена;

определено строение и свойства синтезированных соединений; обоснованы влияния на механические свойства и их модификации синтеза модификаторов для фосфор-, хлор-, серо- содержащих олигомеров; определены физико-механические и антикоррозионные свойства фосфор-, хлор-, серо- содержащих олигомеров, огнестойкость и определено технико-экономическая эффективность применения этих олигомеров.

Практические результаты исследования:

предложена технология производства хлорсульфированного полиэтилена, антипирена и полисульфидного каучука и применение их в полимерных композициях;

разработано покрытие, стойкое к атмосферным и агрессивным средам, на основе хлорсульфированного полиэтилена;

34

определены огне- и теплостойкость полимерных и древесных композиций с добавлением полученного антипирена на основе P, S, Cl - содержащих олигомеров;

разработана техническая документация по получению антикоррозионного покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена, антипирена и полисульфидного каучука.

Достоверность результатов исследований обосновывается тем, что состав и структура синтезированных соединений доказаны элементным анализом и ИК спектроскопией, изучены дифференциально-термическим анализом (ДТА), а также физико-химическими свойствами композиции, с добавлением синтезированных веществ, изученных ИК спектроскопией, ДТА, рентгенофазовым, элементным и электронно микроскопическим анализом.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования определяется выявлением способа получения высокоэффективных P, Cl, S- содержащих олигомеров на основе местных сырьевых ресурсов, найдены оптимальные условия синтеза.

Закономерность модификации Р, Cl, S- содержащих олигомеров может быть использована при получении новых олигомерных покрытий и антипиренов.

Практическая значимость работы заключается в проведении промышленных испытаний, показана возможность применения Р, Cl, S- содержащих олигомеров в качестве антипиренов и антикоррозионного покрытия.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов исследований, по получению олигомерных антипиренов, герметиков и антикоррозионного покрытий и технологии производства олигомеров:

способ получения олигомерного антипирена защищена патентом Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение (IAP 05216, 2016). Данное патент на изобретение даёт возможность получить высокоэффективный антипирен, который предотвращает горение;

разработанные технологии получения олигомерных антипиренов, герметиков и антикоррозионного покрытий внедрены на предприятиях АК «Узкимёсаноат» (справка АК «Узкимёсаноат» №05-2862/М от 26.08.2016 г.). Экономический эффект от замены всех перечисленных ингредиентов полимерных и эластомерных композиций за счет олигомеров и защита конструкций газо проводов превышает 12 %.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования изложены в виде лекции и прошли апробацию на международных и республиканских научно-практических конференциях, в том числе, «Современные проблемы науки о полимерах» (Ташкент, 2011), «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук» Республиканский межвузовский сборник. (Ташкент, 2012), «Актуальные проблемы науки в химической и пищевой промышленности» материалы республиканской научной технической конференции, (Ташкент, 2012), «Актуальные проблемы науки в аналитической химии» IV ая Республиканская научно-практическая

35

конференция (Термез, 2014), «Современные проблемы науки о полимерах» 7-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых. (Санкт-Петербург, Россия, 2011); «Современные проблемы науки о полимерах» 8-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых. (Санкт-Петербург, Россия, 2012); «Современные проблемы науки о полимерах» 10-ая Санкт-Петербургская конференция молодых ученых. (Санкт-Петербург, Россия, 2014), «Композицион қурилиш материаллари назарияси ва инновацион технологиялар» Республиканская научно-практическая конференция. 8-9 ноября. (Ташкент, 2012), «Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные материалы» Материалы международной научно-технической конференции (Ташкент, 2013), Труды XXII научно – технической конференции молодых ученых магистрантов и студентов бакалавриата. (Ташкент, 2013), «Новые полимерные композиционные материалы» Материалы IX международной научно-практической конференции. (Нальчик, Рос

сия, 2013), «Новые полимерные композиционные материалы» Материалы X международной научно-практической конференции (Нальчик, Россия, 2014), «Новые полимерные композиционные материалы» Материалы XI международной научно-практической конференции. (Нальчик, Россия, 2015), «НАУКА ВЧЕРА, СЕГОДНЯ, ЗАВТРА» Материалы международной научно-практической конференции (Новосибирск, Россия, 2013), «INNOVATION 2013» Международная научная конференция (Ташкент, 2013), «INNOVATION-2014» Международная научная конференция (Ташкент, 2013), «Олигомеры-2015» 5-международная конференция Волгоград – 2015, XXXVI международная конференция Новосибирск 2016.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 55 научных работ. Из них 16 научных статей, в том числе, 12 в республиканских и 4 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы, приложений. Объем диссертации состоит из 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуется объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики, излагается научная новизна и практические результаты исследования, раскрывается научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

36

В первой главе «**Современное состояние и перспективы развития фосфор-, серо- и хлорсодержащих олигомеров и технологии их получения**» изложены имеющиеся в литературе данные по синтезу и получению фосфор-, сера- и хлорсодержащих олигомеров, обоснованы наиболее приемлемые для достижения цели методы, основанные на применении фосфор-, сера- и хлорсодержащих олигомеров, и их композиций. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств, а также клеящих, огнезащитных свойств фосфор-, серо- и хлорсодержащих олигомеров. Показана актуальность получения эффективных олигомерных огнезащитных составов. Анализированы вулканизация и модификация полисульфидных олигомеров, структура и свойства вулканизатов, вулканизирующие агенты, фосфор содержащие

соединения в качестве антипиренов для полимерных материалов. Изучены механизмы понижения горючести полиолефинов безгалогенными замедлителями горения.

Во второй главе диссертации **«Исследование кинетики, химических и физических свойств, синтезированных фосфор-, сера-, хлорсодержащих олигомеров и полимеров»** проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований, в частности, изучение механизма и кинетических закономерностей синтеза фосфор-, сера- и хлорсодержащих олигомеров. Отмечено, что свойства полученных олигомеров определяются методом их синтеза, поскольку они связаны с особенностями кинетических закономерностей процесса и механизмом реакции. В связи с этим возникла необходимость синтеза и применение таких олигомеров, которые при минимальных концентрациях могли бы обеспечить полимерным и древесным материалам требуемые физико-химические и физико-механические свойства. С

целью изучения возможности расширения ассортимента различных олигомерных клеящих и огнезащитных материалов, исследованы процессы синтеза полифункциональных Cl-, S-, P- содержащих ингибиторов, на основе которых впервые осуществлен синтез более десяти новых продуктов: AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150, АДж-1, АДж-2 и АДж-3.

Исследование синтеза фосфорсодержащих олигомерных антипиренов АДж-1. Изучены оптимальные условия получения олигомерного антипирена АДж-1, зависимость выхода от температуры, времени и соотношения компонентов, а также влияние катализатора на выход. Для того, чтобы повысить выход синтеза АДж-1, изучали выход реакции при различных условиях в течение различного времени и при различных соотношениях компонентов с разными катализаторами. Определили, что выход продукта при соотношении компонентов 1:2:2, по сравнению с другими вариантами, намного выше. В результате многочисленных опытов пришли к выводу, что наиболее высоким получился выход олигомерного антипирена АДж-1 при температуре 90°C в течение 3 часов с использованием в качестве катализатора серной кислоты.

Исследование синтеза фосфорсодержащих олигомерных антипиренов АДж-2. Изучены оптимальные условия получения олигомерного антипирена

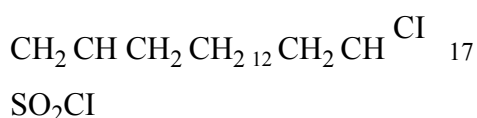
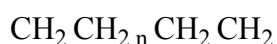
37

АДж-2, зависимость выхода от температуры, времени, соотношения компонентов, а также влияние катализатора. В процессе изучения и проведения многочисленных опытов пришли к выводу, что наиболее лучшими условиями получения АДж-2, при которых получается максимальный выход, является температура 90°C, время 4 часа, соотношение компонентов борсодержащее соединение, формалин, мела мин=1:2:1. Проведение опытов при оптимальных условиях (T= 90°C, 4 ч) с различными соотношениями компонентов, показало, что высокий выход олигомерного антипирена получается при использовании компонентов борсодержащее соединение, формалин, мела мин в соотношении 1:2:1. При этом выход составляет 76 % и полученный

олигомерный антипирен представляет собой твёрдое вещество белого цвета, растворимое в воде.

Синтез и процесс получения серо-, хлорсодержащего хлорсульфированного полиэтилена. Для синтеза хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) использован полиэтилен высокого давления (ПЭВД), низкомолекулярный полиэтилен (НМПЭ) и вторичный полиэтилен (ВП). Полученные ХСПЭ из ПЭВД, называются ХСПЭ, из НМПЭ – НХСПЭ, а из вторичного ПЭ – ВХСПЭ.

Реакция, лежащая в основе процесса получения ХСПЭ, схематически может быть представлена следующим уравнением:



Наиболее эффективным и экономически целесообразным способом защиты различных поверхностей и конструкций от разрушения под влиянием факторов окружающей среды является создание специальных покрытий. Такие материалы должны обладать высокой химической стойкостью, хорошими физико-механическими свойствами, атмосферостойкостью, стабильностью показателей, доступностью и т.д. Этим требованиям в значительной степени соответствует хлорсульфированный полиэтилен, имеющий достаточную сырьевую базу и сравнительно невысокую стоимость. Строение этого соединения подтверждено ИК спектральным анализом. Для сравнения, были сняты ИК спектры полиэтилена и его полимерные производные ХСПЭ.

На ИК спектре ХСПЭ и НХСПЭ содержатся полосы поглощения в областях: 2850- cm^{-1} соответствующие симметрическим CH_2 группам, в областях: 800-600 cm^{-1} C-S, 800-600 cm^{-1} C-Cl, 1120-1230 cm^{-1} S=O, 1370-1365 cm^{-1} R-SO₂-Cl, 1464-720 cm^{-1} -CH₂ группам.

Исследование синтеза модифицирующих добавок. Были отработаны технологические режимы получения модификаторов на основе эпихлор

гидрина и меламина, эпихлоргидрина и аддукта меламина, эпихлоргидрина и аддукта мочевины, эпихлоргидрина и мочевины. В результате проведенных исследований нами установлено, что при взаимодействии эпихлоргидрина и меламина образуется продукт ЭМЕ-1 при соотношении исходных реагентов 1:1 и ЭМЕ-2 при соотношении исходных реагентов 2:1. В результате взаимодействия эпихлоргидрина с аддуктом мочевины при соотношении исходных реагентов 1:1 образуется продукт ЭАО-1, а при соотношении 2:1 образу

ется продукт ЭАО-2.

Полосы поглощения, характеризующие образование ОН-групп, в результате приведенных реакций (валентные колебания ОН-группы), наблюдаются в областях $3600-3000\text{ см}^{-1}$. Поглощение в области $3500-3300\text{ см}^{-1}$ вызвано валентными колебаниями связей N-H. Присутствие гидроксильной группы затрудняет идентификацию полос поглощения аминогруппы. Поглощение в областях $1650-1500$ и $960-650\text{ см}^{-1}$ отнесено к деформационным колебаниям аминогруппы. Первичные амины имеют интенсивную полосу антисимметричных плоских деформационных колебаний в интервале $1650-1580\text{ см}^{-1}$. Полоса деформационных колебаний группы NH вторичных аминов, расположенная в области $1600-1500\text{ см}^{-1}$ обычно слабая и определяется трудно. В области $900-650\text{ см}^{-1}$ первичные амины имеют широкую полосу деформационных колебаний NH_2 -группы.

Также о протекании реакции свидетельствует отсутствие полосы поглощения эпокси- групп на ИК спектре продукта взаимодействия, которая должна наблюдаться в области при 917 см^{-1} (деформационные колебания эпоксидного кольца).

В третьей главе «Исследования модификации фосфор-, сера-, хлор содержащих олигомеров и полимеров и их влияние на свойства» изучено влияние оксида марганца (IV) на кинетику вулканизации жидких тиоколов.

Таблица 1.

Состав зарубежной герметизирующей пасты АМ-05, У-30М и отверждающей пасты герметика.

№	Герметизирующая паста	Отверждающая паста
1	АМ-05 Тиокол -100 Мел -60 TiO ₂ -10 Эпоксидная смола Э-40 -5 П9А -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 H ₂ O -110
2	У-30М Тиокол 2-марки -100 Технический углерод П803 -35	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 А-175 -4

При этом особый интерес представляет исследование влияния структуры оксида марганца (IV) на скорость процесса отверждения промышленных поли сульфидных олигомеров (ПСО). В процессе отверждения ПСО на практике часто встречаются вулканизирующие пасты, обладающие различной активностью, зависящих от активности диоксида марганца, находящегося в них.

Состав герметизирующей пасты на основе дихлоргидринового олигомера и отверждающей пасты герметика.

№	Герметизирующая паста	Отверждающая паста
1	ДХГО-1 Тиокол-ДХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола ЭД-20 -5	MnO_2 -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ДХГО-1 Тиокол-ДХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола ЭД-20 -5	MnO_2 -100 ДБФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4
3	ДХГО-2 Тиокол-ДХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола -Ц -5	MnO_2 -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ДХГО-2 Тиокол-ДХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола - Ц -5	MnO_2 -100 ДБФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4

В процессе вулканизации ПСО наблюдается удлинение макромолекулярной цепей и происходит их сшивание при окислении концевых тиольных групп линейных цепей и их длинноцепочечных разветвлений, создаваемых при синтезе тиоколовых олигомеров.

Анализ полученных структурных параметров дает возможность оценить ещё до стадии вулканизации активность промышленных партий диоксидов марганца в процессе вулканизации ПСО, при этом разная подвижность, локализация и концентрация подвижных ионов Mn^{4+} в вулканизирующем агенте (порошок или паста) должна привести к различию в скорости процесса вулканизации ПСО. Последняя из этих свойств, в свою очередь, определяет, в главном, жизнеспособность тиоколовых композиций. Для подтверждения выше сказанных предположений были проведены оценка влияния скорости процесса отверждения на свойства двух типов за рубежом герметиков У-30М и АМ-05, которые отличаются природой наполнителя (технический углерод П-803 и мел соответственно) и присутствием эпоксидной диановой смолы марки Э-40 в составе У-30М и АМ-05. Для процесса отверждения применялся диоксид марганца. Вулканизацию синтезированных полисульфидных каучуков проводили в присутствии диоксидом марганца, но в отличие от зарубежных аналогов использовали эпоксидные смолы марки ЭД-20 и Ц.

При сравнении процесса отверждения разработанных композиции герметизирующих паст с зарубежными аналогами У-30М и АМ-05 установлено, что при смешении герметизирующих паст с отверждающими пастами образовали однородную массу и их физико-химические, физико-механические и эксплуатационные свойства почти одинаковы с зарубежными аналогами. В таблицах 1, 2, 3, 4 приведен состав герметизирующих и отверждающих паст разработанных и зарубежных аналогов. Отверждение герметиков осуществлялось при условиях в течении 48 часов при температуре 70°C после потери жизнеспособности.

Таблица 3

Состав герметизирующей пасты на основе дихлоргидрина и эпихлоргидринового олигомера и отверждающей пасты герметика.

№	Герметизирующая паста	Отверждающая паста
1	ДЭО-1 Тиокол-ДХГО:ЭХГО -100 Мел - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола Э-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ДЭО-1 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Мел - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола Э-20 -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4
3	ДЭО-2 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Мел - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола -Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ДЭО-2 Тиокол- ДХГО:ЭХГО -100 Мел - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола - Ц -5	MnO ₂ -100 ДБФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4

Как видно из таблицы 3 и 5, активность диоксида марганца, в первую очередь, влияет на скорость процесса отверждения (жизнеспособность, твердость по Шору А через 24 и 48 часов) и практически не оказывает влияния на деформационно-прочностные свойства и конечную твердость герметика.

Даже при высоких скоростях процесса отверждения (жизнеспособность 10-12 мин.) не образуются дефектные структуры, которые приводят к ухудшению прочности.

Ионы Mn⁴⁺ характеризуются сильным отклонением от октаэдрической симметрии и имеют слабые ковалентные химические связи с шестью сосед

ними атомами кислорода. Поэтому на первой стадии процесса окисление реакционноспособных групп тиоколового олигомера протекает с высокой скоростью. Затем, с расходом и уменьшением подвижных ионов Mn^{4+} , в вулканизационном процессе начинают участвовать остальные ионы Mn^{4+}

41

вулканизующего агента, которые связаны более прочными связями. **Таблица 4**
Состав герметизирующей пасты на основе эпихлоргидринового олигомера и отверждающей пасты герметика.

№	Герметизирующая паста	Отверждающая паста
1	ЭХГО-1 Тиокол- ЭХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола Э-20 -5	MnO_2 -100 ДФФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
2	ЭХГО-1 Тиокол- ЭХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола Э-20 -5	MnO_2 -100 ДФФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4
3	ЭХГО-2 Тиокол-:ЭХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола -Ц -5	MnO_2 -100 ДФФ -50 ДФГ -10 Каолин -100 ПЭПА -110
4	ЭХГО-2 Тиокол- ЭХГО -100 Мел - TiO_2 -10 Эпоксидная смола - Ц -5	MnO_2 -100 ДФФ -76,6 Стеариновая кислота -0,4 ПЭПА -4

Таблица 5

Свойства тиоколовых герметиков с различной скоростью отверждения

№	Тиоколовый герметик	Жизнеспособность, мин	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость по Шору А		
					24ч	48ч	58ч
1	У-30М	10	2,87	275	48	51	56
2	У-30М	420	2,51	275	31	38	54
3	АМ-05	12	0,82	460	-	-	-

4	АМ-05	510	0,81	510	-	-	-
5	ДХГО-1	12	2,93	310	42	52	58
6	ДХГО-1	420	2,64	285	33	41	56
7	ДХГО-2	12	1,24	264	35	42	54
8	ДХГО-2	420	0,95	230	31	38	52
9	ДЭО-1	12	3,00	410	50	54	61
10	ДЭО-1	420	2,75	395	38	44	52
11	ДЭО-2	12	2,55	360	34	43	51
12	ДЭО-2	420	2,20	270	30	34	45
13	ЭХГО-1	12	3,50	440	52	58	62
14	ЭХГО-1	420	2,85	480	42	54	58
15	ЭХГО-2	12	1,52	375	30	44	50
16	ЭХГО-2	420	1,45	280	28	35	42

42

с соседними атомами кислорода и входящие в состав более крупных образований, при этом процесс вулканизации ПСО начинает замедляться.

Огнезащита древесины и изделий на его основе (целлюлозы, хлопчатобумажные изделия и др.) с применением АДж-1, АДж-2.

Синтезированы новые полифункциональные олигомерные антипирены на основе продуктов взаимодействия фосфор-борсодержащих соединений, при этом были изучены свойства антипиренов марок АДж-1 и АДж-2.

Методику испытания проводили следующим образом: испытываемые образцы древесины сосны подвешивали вертикально в трубе из черной кровельной стали длиной 166 мм и диаметром 50 мм. Под образец, выступающий из трубы на 5 мм, подводили пламя газовой или спиртовой горелки (в наших испытаниях применялась спиртовая горелка). Расстояние от верхней кромки горелки до образца составляло 10 мм. Время выдержки образца в пламени газовой горелки равно 1 мин., а в пламени спиртовой горелки 1 мин. 30 сек. После удаления горелки фиксировали продолжительность самостоятельного горения и тления образца.

Таблица 6

Огнезащитная эффективность АДж-1.

№ образца	Время, сек		Масса, гр		Потеря массы	
	Самостоятельн		До испытания	После	гр.	%

	ое горение		ния	испы тания		
1	Отсутствует	тствует ОтсУ	135,66	125,84	9,82	7,24
2			139,04	128,59	10,45	7,52
3			136,72	127,58	9,14	6,69
4			134,19	124,88	9,31	6,94
5			138,58	129,13	9,45	6,82
6			136,33	127,43	8,90	6,53
7			134,85	125,62	9,23	6,85
8			136,97	126,46	10,51	7,68
9			133,89	125,39	8,50	6,35
10			137,41	128,37	9,04	6,58
			В среднем			6,9

Настоящий эксперимент проводили по ГОСТ 16363-98. Сущность метода заключается в определении потери массы древесины, обработанной испытываемыми покрытиями или пропиточными составами, при огневом испытании в условиях, благоприятствующих аккумуляции тепла. Классификационный метод применяют для определения группы огнезащитной эффективности и при проведении сертификационных испытаний. Метод ускоренных испытаний применяют для контроля огнезащитной эффективности средств огнезащиты, прошедших классификационные испытания.

Действие антипиренов основано на том, что при наличии их определенной концентрации в древесине, они препятствуют ее горению без источника пламени. При воздействии огня на древесину происходят различные физико-химические процессы, на которые и оказывают огнезащитное действие антипирены.

43

Результаты исследования составов АДж-1 показали, что в среднем потеря массы образца составила 6,9 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл.6). Раствор олигомерного антипирена готовили следующим образом: в теплой (температура воды 323-333К) воде (30% сухого состава и 70% воды) тщательно растворили (растворимость олигомера до 90%) расчетное количество антипирена. Приготовленный раствор был тщательно перемешан и процежен через плотную марлю, сложенную в два слоя.

Таблица 7

Огнезащитная эффективность АДж-2

№ образца	Время, сек		Масса, гр		Потеря массы	
	Самостоятельное горение		До испытания	После испытания	гр.	%

1	тстве ^Т Отс ^У	тстве ^Т Отс ^У	155,56	145,86	9,70	6,24
2			149,44	139,70	9,74	6,52
3			156,42	147,52	8,90	5,69
4			154,39	145,22	9,17	5,94
5			148,78	140,13	8,65	5,82
6			156,23	146,86	9,37	6,00
7			154,65	145,61	9,04	5,85
8			156,97	147,21	9,76	6,22
9			153,89	144,12	9,77	6,35
10			147,41	139,19	8,22	5,58
			В среднем			6,0

Результаты исследования составов АДж-2 показали, что в среднем потеря массы образца составила 6,0 %, то есть огнезащитный состав обеспечивает I группу огнезащитной эффективности, согласно ГОСТ 16363-98 (табл.7).

В четвертой главе диссертации **«Практическое применение разработанных фосфор-, сера-, хлорсодержащих олигомеров и полимерных материалов»** исследовано практическое применение разработанных серосодержащих олигомерных материалов.

Установленные в работе закономерности легли в основу применения разработанного синтетического каучука при изготовления двух компонентных строительных герметиков темного и белого цвета. Разработано получение тиоколового герметика межпанельного, кровельного назначения и организовано их опытно - лабораторное производство.

Герметики для герметизации межпанельных стыков. Самый большой удельный вес в цепи герметика составляет ПСО. Исходя из опыта применения ПСО в мировой практике, его доля в составе мастики должна быть не менее 30-35%. Это в первую очередь относится к составам на основе жидкого тиокола. При использовании тиокол содержащего (эпоксидная смола ЭД-20) полимера возможно создание герметиков с содержанием в них олигомера в количестве 10-40 %. Это связано, как было показано в главе 4 с тем, что олигомеры такого состава могут воспринимать без ухудшения прочностных

44

свойств большие количества наполнителей и пластификаторов.

Разработанные в ГУП ТНИИХТ строительные герметики двух модификаций содержат в своем составе не более 10-40% смолы ЭД-20, при этом показатели герметиков соответствуют требованиям, предъявляемым к герметикам для герметизации межпанельных стыков. Они сравнимы с показателями всех производимых герметиков типа АМ-05, НВБ-2. Опыт работы с разработанными герметиками показал, что по технологическим и климатическим испытаниям, герметик обладает достаточно высокой эксплуатационной долговечностью таб.8.

Таблица 8.

Свойства герметиков

Показатель	Требования ГОСТ	ЭХГО	ДХГО:ЭХГО	ДХГО
Цвет	-	темный	Темный	светлый
Интервал рабочих температур, °С	От-40 до +70°С	От-40 до +70°С	От-40 до +70°С	От-40 до +70°С
Плотность, кг/куб.м., не более	1500	1450	1450	1500
Водопоглощение, %, не более	2	2	2	2
Условная прочность при разрыве, МПа, не менее	0,1	0,1-4,12	0,1-4,0	0,1-4,0
Относительное удлинение на швах, %, не менее	150	150-250	150-210	150-210

Технологический процесс производства герметиков. В производстве герметиков используются: тиоколовый герметик, вулканизующие агенты, наполнители, пластификаторы, адгезионные ускорители вулканизации и другие целевые добавки.

Технологический процесс производства герметиков на основе тиоколовых каучуков заключается в механическом смешении компонентов при комнатной температуре. Технологический процесс включает в себя следующие стадии:

прием и подготовка сырья, приготовление герметизирующей пасты, приготовление вулканизующей пасты, расфасовка и маркировка паст.

Все сырье, необходимое для производства подвергается входному контролю на соответствие требованиям ГОСТ и ТУ.

Приготовление основных паст при производстве тиоколовых герметиков. В смеситель загружается необходимое количество тиоколовых герметиков. Навески сыпучих продуктов (наполнители и т.д.) на поддоне с помощью электротельфера подаются к загрузочному люку аппарата для приготовления основной пасты и вручную при работающей мешалке через сетку загружаются на предварительно загруженный тиоколовый герметик. Для отсоса пыли из аппарата при загрузке сыпучих продуктов включается фильтровентиляционная установка. По окончании загрузки всех компонентов производится их перемешивание до получения однородной пасты. После перемешивания готовая паста пропускается через краскотерку для окончательного перетирания - получения однородного материала без видимых включений. Общее перемешивание не менее 6 часов.

Технологическая схема получения тиоколовых герметиков. Герметики на основе полисульфидных олигомеров, в первую очередь, на основе жидких тиоколов, нашли широкое применение в авиационной промышленности, машиностроении и в строительстве, благодаря уникальному комплексу свойств – выдающейся масло-бензостойкости, газонепроницаемости, атмосферостойкости и возможности долговременной эксплуатации в широком температурном интервале.

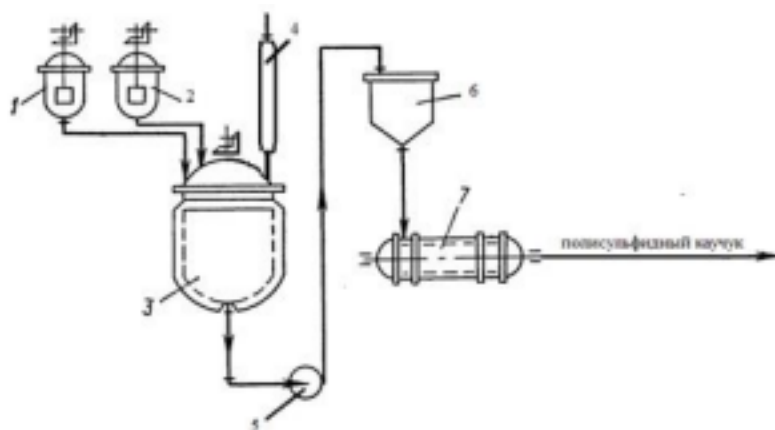
В ГУП ТНИИХТ проведены исследования процесса получения синтетических каучуков, из сырьевых ресурсов, производимых в нашей стране. Получение полисульфидного (тиоколового) каучука проводили взаимодействием бисгаллоидных соединений с тетрасульфидом натрия. При вулканизации с оксидами металлов получился вулканизат, который отличается высокой герметичностью, стойкостью к высокой температуре в пределах от 70°C до 160°C и высокими электроизоляционными свойствами. (Рис-1).

Синтетические каучуки могут быть использованы в авиационной, автомобильной, электронной промышленности, строительстве и других областях промышленности.

Впервые в Узбекистане разработан высокоэффективный и экологически безопасный метод синтеза полисульфидных каучуков.

Нами синтезированы новые полифункциональные полисульфидные олигомеры, при этом было изучено влияние на них различных факторов: растворителей, температуры, определена плотность и проведён термический анализ.

Полисульфидные каучуки являются наиболее доступными и дешевыми каучуками среди синтетических каучуков. Однако уступают им по ряду физико-механических показателей. Поэтому полученные каучуки целесообразно применять в производстве различных резинотехнических изделий специального назначения.



1-аппарат для приготовления растворов тетрасульфида натрия;

2- емкость для эпихлоргидрина; 3-реактор полимеризатор;

4- холодильник; 5- насос; 6- нейтрализатор; 7- сушилка.

Рисунок.1. Технологическая схема получения полисульфидного каучука
Практическое применение разработанных фосфорсодержащих олигомеров.

риалом, традиционно, остается древесина, полимеры и изделия из них. Однако, наряду с достоинствами, выгодно отличающих древесину от других материалов, обладает она и недостатками, главными из которых является легкая воспламеняемость и горючесть. В связи с этим возникает проблема огнезащиты древесины и полимеров различными способами, наиболее эффективными из которых является обработка их огнезащитными покрытиями.

Целесообразность применения олигомерного антипирена определяется достижением различных технологических и экономических показателей эффективности при производстве, а также экономической эффективностью при их эксплуатации.

Впервые в ГУП ТНИИХТ разработаны полифункциональные олигомерные антипирены на основе эпихлоргидрина с фосфорсодержащими соединениями, изучено влияние температуры и природы фосфорсодержащих соединений на процесс самопроизвольной полимеризации и свойства образующихся олигомеров, а также исследованы основные физико-химические антипиреновые свойства, полученных полифункциональных олигомеров.

Таким образом, впервые в Узбекистане разработан высокоэффективный и экологически безопасный метод синтеза полифункциональных олигомерных антипиренов. Использование вышеуказанных фосфорсодержащих соединений в качестве антипиреновых добавок позволило получить древесные, полимерные и текстильные материалы, обладающие пониженной воспламеняемостью, горючестью, дымообразующей способностью, токсичностью и сохраняющие при этом присущие им механические свойства. Для производства антипирена требуется мочевины, оксид магния, фосфорная кислота, эпихлоргидрин на основе глицерина, производные фосфорной кислоты, которые производятся в Узбекистане.

Изучение процесса полимеризации, протекающего при взаимодействии эпихлоргидрина (ЭХГ) с азот-, сера-, фосфор-, магнийсодержащими соединениями представляет несомненный научный и практический интерес. Установлено, что при взаимодействии ЭХГ и некоторых N, P содержащих соединений протекает процесс самопроизвольной полимеризации. Эти исследования позволяют выявить влияние природы различных групп на процесс самопроизвольной полимеризации.

В связи с этим в ГУП ТНИИХТ изучен процесс получения новых олигомеров путем самопроизвольной полимеризации эпихлоргидрина с фосфорсодержащими соединениями. (Рис-2).

В качестве одного из представителей этой группы соединений нами взят огнезащитный состав AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3, получаемый конденсацией аммофоса с карбамидом, оксидом магния, жидкого стекла и тетрасульфидом натрия в слабощелочной среде с последующей нейтрализацией реакционной смеси ортофосфорной

кислотой.

Оценку огнезащитной эффективности антипиренов проводили в соответствии с НПБ 251-98 «Огнезащитные составы и вещества для древесины и

47

материалов на ее основе. Общие требования. Методы испытаний». (табл.9).

Таблица 9

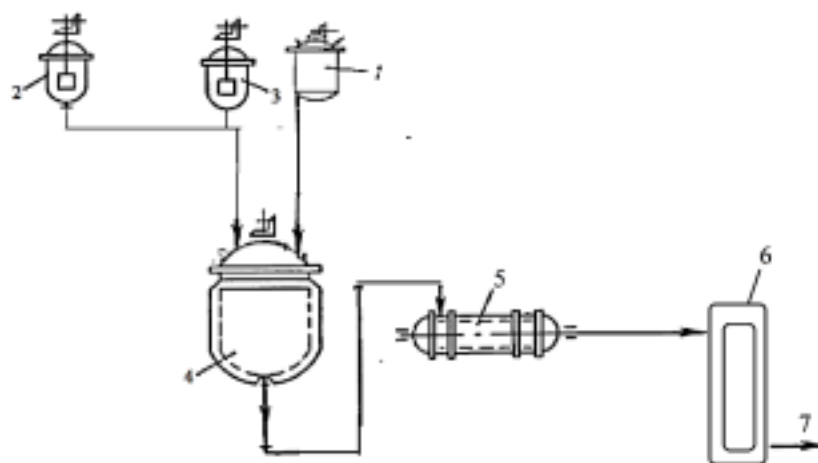
**Огнезащитная эффективность олигомерных антипиренов для
древесины**

Название олигомера.	Потеря массы при горении, %	Группа огнезащитной эффективности	Технология нанесения	Расход, кг/м ²
АР-100	7,5	I	Кистью, валиком, распылением	0,30
АР-110	6,9	I		0,40
АР-120	8,0	I		0,30
АР-130	5,2	I		0,30
АР-140	8,2	I		0,50
АР-150	3,6	I		0,40
АДж-1	6,9	I		0,45
АДж-2	6,0	I		0,40
АДж-3	6,4	I		0,30

Перед проведением испытаний образцы сосны термостатировали в течение суток при 20 - 22⁰ С и на них наносили два слоя антипирена до достижения его расхода 300 г на 1 м² поверхности.

Было установлено, что в результате обработки образцов сосны составами АР-100, АР-110, АР-120, АР-130, АР-140, АР-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3 по поверхность образцов стала более ровной. Наряду с диффузией антипирена вглубь древесины, отмечена его кристаллизация.

В результате огневого воздействия на необработанные и огнезащищенные образцы сосны (15 сек, 350 - 400⁰С) установлена следующая закономерность. Принципиально иная картина наблюдается для огнезащищенной древесины.



1. Ёмкость для катализатора. 2. Ёмкость для фосфорсодержащего соединения.
3. Ёмкость для эпихлоргидрина. 4. Реактор 5. Сушильная камера. 6. Дробилка
7. Готовый продукт.

Рис.2. Технологическая схема получения олигомерного антипирена.

48

Результаты проведенных исследований апробированы в пожарно технической лаборатории ГУПБ МВД республики Узбекистан, где проведены исследования огнезащитной эффективности разработанных олигомеров, которые проявляют лучшие антипирирующие свойства. Определены пороговые концентрации олигомерных антипиренов. В опытно-промышленных условиях было произведено более 50 кг антипиренов, которые переданы для применения в реальных условиях.

Антипиреновый агент добавляется в относительно малых количествах и из-за доступной цены олигомера можно использовать его широко масштабно, особенно в промышленности строительных материалов. Синтез олигомерного антипирена не требует сложного технологического процесса и энергетических затрат. Основные положительные результаты получаются при невысокой температуре (до 90°C).

Практическое применение разработанных сера-, хлорсодержащих полимерных материалов. Нами разработано производство сульфохлорированного полиэтилена (каучука Хайпалон) на базе местных сырьевых ресурсов. Сульфохлорированный полиэтилен получают сульфированием хлористым сульфуром или диоксидом серы и хлором (этот путь более эффективен) низкомолекулярного или вторичного полиэтилена, которые имеются в достаточном количестве в нашей стране. Этот каучук выгодно отличается высокой озоностойкостью, высокой атмосферостойкостью, высокими адгезионными свойствами и находит широкое применение в качестве резиновых клеев, для гуммирования валов, в производстве резинотехнических изделий. Организация производства этого каучука, отличающегося доступностью и дешевизной, позволит значительно уменьшить импорт резиновых клеев и синтетических каучуков.

Получают его реакцией сульфохлорирования полиэтилена, растворенного в

четырёххлористом углероде при температуре 60-75°C, воздействием смеси хлора и двуокиси серы в присутствии инициатора. В результате иницируемой реакции образуется продукт, в котором атомы водорода полиэтилена частично замещены атомами хлора и сульфохлоридными группами.

Введение атомов хлора в молекулу полимера нарушает регулярность структуры и снижает степень кристалличности. Полимер становится аморфным. При оптимальном содержании хлора и серы полимер характеризуется высокой стойкостью к сжатию, эластичностью при низких температурах и стойкостью к агрессивным средам.

Сульфохлорированный полиэтилен хорошо растворим в следующих растворителях: бензоле, бензиловом спирте, декалине, диоктилфталате, ксилоле, метилэтилкетоне, н-бутиламине, нитробензоле, пиридине, сероуглероде, тетрахлорэтилене, тетралине, толуоле, хлороформе, фуране, хлористом этилене, хлорбензоле, хлористом тиониле, циклогексаноле.

В целом, начало организации производства синтетических сульфохлорированных полиэтиленов, в нашей стране, позволит не только уменьшить импорт каучуков и резин, но и решить важную задачу - подготовку специа-

49

листов по производству каучуков и резин.

В ГУП ТНИИХТ проведены исследования процесса получения сульфохлорированного полиэтилена, используя сырьевые ресурсы, производимые в нашей стране. Так, сульфохлорированием низкомолекулярного полиэтилена, образующегося в качестве отходов при производстве полиэтилена в Шуртанском ГХК, получены каучуки типа «Хайпалон». При этом подробно изучено влияние природы полимера, соотношение компонентов полимера и сульфохлорирующего агента ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$), природы инициатора растворителя, температуры и продолжительности на процесс образования каучука. По результатам этих исследований определены оптимальные условия процесса производства каучука «Хайпалон».

Применение этого сульфохлорированного полиэтиленового каучука в качестве резинового клея в мебельной отрасли показало, что клей обладает высокими адгезионными и эластичными свойствами.

Вулканизаты на основе сульфохлорированного полиэтилена, наряду с высокими адгезионными свойствами, обладают высокой озоностойкостью и атмосферостойкостью. Синтезированный сульфохлорированный полиэтилен использовали в качестве антикоррозионного покрытия газопроводов в УМГ Сырдарьинской области, поселок Целинник, на 431 км МГ «ДБСТ» 13.06.2013г. (акт прилагается).

О проведении испытаний двухслойного антикоррозионного покрытия на основе пенополиуретанового и полиолефинового клея. В Сырдарьинской области, поселок Целинник, на 431 км МГ «ДБСТ» 13.06.2013г. был выкопан недействующий участок газ трубопровода длиной 8 метров. Участок газотрубопровода был очищен от старой изоляции, а затем обработан раство

рителем (646). После высыхания газотрубопровода, на него был нанесен первый слой изоляции пенополиэпоксидуретана толщиной 0,5-0,6мм. После высыхания первого слоя, был нанесен второй слой данного покрытия для его утолщения (1-1,2мм). Затем, по мере высыхания, было нанесено 2 слоя полиолефинового клея, после чего толщина антикоррозионного покрытия достигла 2,5-3мм. После окончания изоляционных работ газ трубопровод был вновь закопан.

После 11 месяцев 15.05.2014г. газ трубопровод был раскопан, чтобы определить состояние двухслойного антикоррозионного покрытия. После осмотра поверхности газотрубопровода не было обнаружено никаких трещин, дырок и отслоения покрытия. Для проверки качества поверхности мы отсоединили слой покрытия газотрубопровода и провели визуальный осмотр поверхности металла и адгезию слоя покрытия. При этом сложно было отсоединить слой покрытия. После очистки поверхности газотрубопровода от покрытия, признаков коррозии на поверхности газотрубопровода не наблюдалось.

В процессе сравнения выявили:

1. Использованное двухслойное изоляционное покрытие имеет хорошее антикоррозионное свойство, т.к. между слоями покрытия и металла не

50

было обнаружено ржавчины и влажности на трубопроводе. 2. Двухслойное изоляционное покрытие имеет высокую адгезионную способность, поэтому при вскрытии не было обнаружено никаких трещин и отслоения покрытия газ трубопровода.

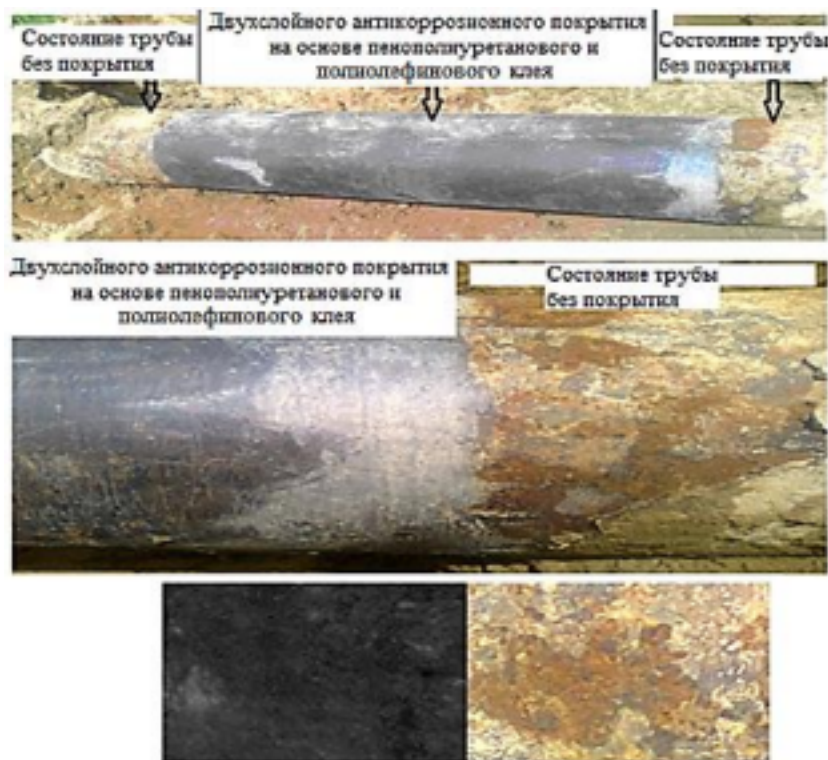


Рисунок 3. Испытание двухслойного антикоррозионного покрытия на

основе пенополиуретанового и полиолефинового клея

3. На рисунке 4. видно, что состояние части газ трубопровода, покрытого двухслойным изоляционным покрытием, отличается от необработанной части трубопровода. На покрытой части газ трубопровода не видно никаких окислений, и она отличается ровной поверхностью по сравнению с необработанной частью трубопровода.

Испытания показали, что двухслойное антикоррозионное покрытие, на основе пенополиэпоксидуретанового и полиолефинового клея, обладает достаточно высокими коррозионностойкими свойствами для защиты газ нефтепроводов от агрессивных воздействий.

Результаты показали, что для изоляции газ нефтепроводов от почвенной коррозии можно использовать двухслойное антикоррозионное покрытие на основе пенополиуретанового и полиолефинового клея, синтезированные в ГУП ТНИИХТ.

Двухслойное покрытие, на основе пенополиэпоксидуретанового и модифицированного полиолефинового клея, представляет собой вещество, защищающее металлические поверхности от коррозии. Пленкообразующее вещество наносится на поверхность металла или стекла в виде двухслойного покрытия, состоящего из двух слоёв плёнки, общей толщиной не менее 2,0 мм, предохраняющей металл от коррозии.

Были подготовлены испытываемые образцы, определено водопоглощение

51

по ГОСТу 4650, адгезия по ГОСТу 15140, растворимость, химическая стойкость по ГОСТу 9.403. (Таблица 10 и 11).

Таблица 10

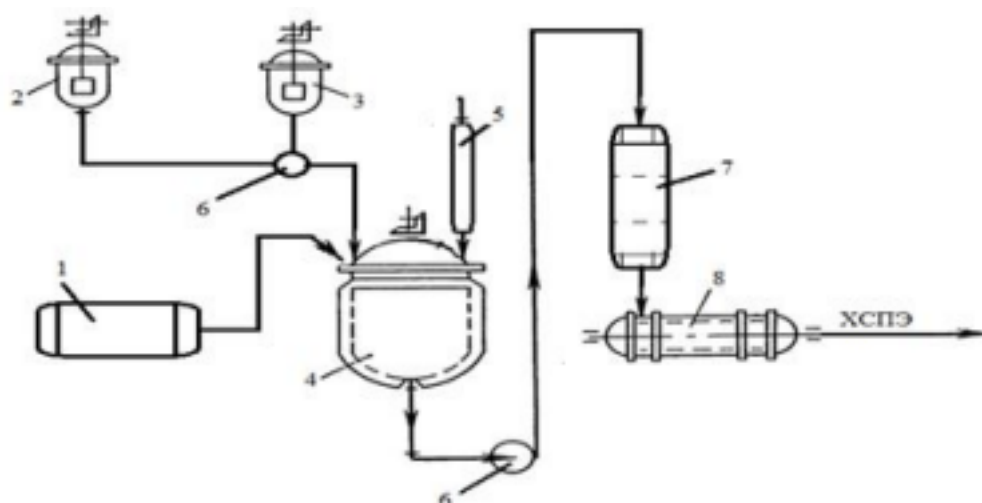
Свойства покрытия на основе олигомеров эпоксидуретана.

№	Образцы	Водопоглощение ГОСТ 4650	Адгезия, балл ГОСТ 15140	Растворимость	Химическая стойкость ГОСТ 9.403
1	Эпоксидэтилуретан	0,5	1	Ацетон, этанол, ДМСО, ДМФА.	Стоек к разбавленным кислотам и щелочам, растворам солей
		0,45	1		
2	Эпоксидбутилуретан	0,45	1		
		0,45	1		
3	Эпоксидбутилендиуретан	0,42	1		
		0,40	1		
4	Эпоксидглицидилуретан	3	1		
		2	1		

Таблица 11

Свойства покрытий хлорсульфированного полиэтилена на основе полиэтилена высокого давления (ХСПЭВД), низкомолекулярного полиэтилена (НХСПЭ) и вторичного полиэтилена (ВХСПЭ).

№	Образцы	Температура эксплуатации °С	Адгезия, балл ГОСТ 15140	Водопоглощение ГОСТ 4650	Химическая стойкость ГОСТ 9.403
1	ХСПЭ	- 40 + 120	1	0,42	Стоек к разбавленным кислотам и щелочам, растворам солей
2	НХСПЭ		1	0,45	
3	ВХСПЭ		1	0,50	



1-аппарат для приготовления растворов полиэтилена; 2- емкость для хлора; 3- емкость для SO₂; 4- реактор - полимеризатор; 5- холодильник; 6- насосы; 7- нейтрализатор; 8- сушилка.

Рис. 4. Технологическая схема получения хлорсульфированного полиэтилена.

Таким образом, двухслойное покрытие, на основе эпоксиуретана и

хлорсульфированного полиэтилена, может быть использовано в производстве антикоррозионных покрытий, может быть рекомендовано для резиновых изделий технического и бытового назначения, изоляции кабелей, в качестве плёнообразующих лакокрасочных материалов, которыми защищают дерево, металл, железобетон и др., а так же, как основу клеев и герметиков. В пятой главе диссертации **«Применение разработанных фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров и технико-экономическое обоснование»** обсуждается удельная и общая экономическая эффективность при внедрении полученных фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров. Оценка

экономической эффективности применения разработанного фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров, предполагает сравнение себе стоимости герметиков с себестоимостью аналогичных смесей. Полисульфидные каучуки прошли успешную апробацию в производственных условиях на ООО «KAFOLAT REZINA»

Оценка экономической эффективности применения разработанного фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров, предполагает сравнение себе стоимости антипиренов с себестоимостью аналогичных смесей. Антипирены прошли успешную апробацию в производственных условиях на ООО «KAFOLAT REZINA», ООО «QAYUM HOJI SERVIS», ООО «Жиззах бинокор савдо».

Оценка экономической эффективности разработанных хлорсульфированных полиэтиленов на основе фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров предполагает сравнение себестоимости покрытий с себестоимостью аналогичных смесей. Антикоррозионные покрытия прошли успешную апробацию в производственных условиях на ООО «QAYUM HOJI SERVIS», ВШПБ «Научная лаборатория по проблемам пожара», ООО «KAFOLAT REZINA», Ташкентская УМГ и ООО «Муборакнефтваз».

Таким образом, фосфор-, сера, хлорсодержащие олигомеры успешно прошли производственную проверку. Расчеты показали, что экономический эффект от применения этих олигомеров уменьшит импорт. Применение фосфор-, сера, хлорсодержащих олигомеров наиболее целесообразно для снижения пожароопасности различных строительных конструкций и композиций.

ВЫВОДЫ

1. Предложена технология модификации путем химического превращения, отверждения и усиления механических свойств герметиков на основе различных ПСО.

2. Предложен механизм процесса вулканизации полисульфидных олигомеров с помощью полученной активирующей системы и показана возможность получения тиоколовых герметиков белого цвета, обладающие высокими деформационно-прочностными и адгезионными свойствами. Изучены термические свойства герметиков на основе тиоколового олигомера, использованные в качестве отвердителей оксида цинка и диоксида марганца, мето-

53

дами ТГ и ДТА. Определено, что тиоколовые герметики с оксидом цинка обладают более низкими уровнем термических и релаксационных характеристик по сравнению с тиоколовыми герметиками с диоксидом марганца, который связан с различным характером образующейся вулканизационной сетки.

3. Предложен механизм процесса огнезащитного действия древесины и полимеров фосфорсодержащими композициями, которые открывают широкие возможности для целенаправленного синтеза новых олигомерных ан

типиринов.

4. Проведены испытания полученных олигомерных антипиринов марок АР-100, АР-110, АР-120, АР-130, АР-140, АР-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3, по огнезащитному действию на древесину и полимеров. Определено, что по своим показателям данные продукты можно сравнивать с применяемыми зарубежными аналогами, причем показанная закономерность связана с присутствием в макромолекуле антипириена полярных функциональных групп.

5. Разработаны антипириены на основе фосфорсодержащих олигомеров, отвержденных различными активаторами, которые способствуют повышению огнезащитной эффективности древесины и полимеров на высокую группу. Рекомендовано использовать полученные олигомеры марок АР-100, АР-110, АР-120, АР-130, АР-140, АР-150 и АДж-1, АДж-2, АДж-3 в качестве антипиринов.

6. Изучено влияние полученных модификаторов на основе фосфор и серосодержащих соединений на свойства хлорсульфированного полиэтилена. Показано, что в результате модификации макромолекула полимера приобретает большое разнообразие адгезионно-активных функциональных групп.

7. Установлена закономерность структурообразования клеевых композиций и их влияние на адгезионную прочность композиции на основе хлорсульфированного полиэтилена, модифицированных полученными фосфор-, азотсодержащими соединениями.

8. Изучена поверхностная структура пленок, образующаяся при модификации композиций. Показано, что при модификации происходит значительное искривление поверхности пленки. Этот структурный эффект показывает повышение прочности крепления за счет увеличения площади контактирующей поверхности.

9. Разработана технология получения Р, Cl, S-содержащих соединений на основе местных сырьевых ресурсов, которые проверены и внедрены на ООО «QAYUM HOJI SERVIS», ООО «KAFOLAT REZINA», Ташкентская УМГ. Полученные Р, Cl, S-содержащие соединения имеют высокую огнестойкость, атмосферостойкость и стойкость к агрессивным средам.

NURKULOV FAYZULLA

**TECHNOLOGY OF OLIGOMERS WITH PHOSPHORUS, SULFUR-,
CHLORINE-CONTAINING COMPOUNDS BASED ON LOCAL RAW
MATERIALS**

**02.00.14 – Technology of organic substances and materials on their
Basis
(technical sciences)**

Tashkent city – 2016

55

The subject of doctoral dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 28.04.2016/B2016.2.T659.

The doctoral dissertation has been done at Tashkent Chemical Technological Institute. The

abstract of the dissertation are given in three (Uzbek, Russian, English) languages , placed on the website of the Scientific Council www.tcti.uz and the website of the Information Educational Portal Ziyonet» www.ziyonet.uz.

Scientific Consultant: Djalilov Abdulakhat Turapovich Dr.Sc. in chemistry, Professor

Official Opponents: Makhsumova Oytura Siddikovna Dr.Sc. in chemistry, Professor
Kodirov Tulkin Jumaevich Dr.Sc. in technical, Professor
Amonov Mokhtor Rakhmatovich Dr.Sc. in technical, Professor

Leading organization: National University of Uzbekistan

The defence of the dissertation will be held at ___ on “___» _____ 2016 at the meeting of the Scientific Council 14.07.2016.T.08.01 at Tashkent Chemical Technological Institute. (Address: Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Tel.: +998-71-244-79-20, Fax: +998-71-244-79-17, e-mail: info_tkti@edu.uz at the Conference hall of the Tashkent Chemical Technological Institute).

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Tashkent Chemical Technological Institute under No__ (Address: Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, Tel.: +998-71-244-79-20.

The abstract of the dissertation is distributed on “___» _____ 2016
Protocol at the register No __ dated “___» _____ 2016.

S.M. Turobjonov

Chairman of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, Dr.Sc. in techniques, Professor

A.S. Ibodullaev

Scientific secretary of scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, Dr. Sc. in techniques, Professor

G. Rakhmonberdiev

Chairman of the scientific seminar under scientific council on award of scientific degree of doctor of sciences, Dr.Sc. in techniques, Professor

The urgency and relevance of the theme of dissertation. In a world of more than 20% of the buildings and premises of the fire will become unusable state. To improve the fire resistance of the construction materials processing phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers increased by 5.4% in 2016. Processing of buildings and building materials against fire protection and improvement of the rheological, physical and mechanical properties and the regulation of structure of composite materials and synthetic modifiers of reactive oligomer is an urgent problem¹.

During the years of independence in our country to obtain multifunctional fire-resistant materials, anti-corrosion coatings were carried out great activities in this direction, including the use of high-quality phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers and polymers are paying attention to the environmental and economic performance.

Today in the world to improve the quality and efficiency of phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers and polymeric materials to pay attention to the appropriate research, in this aspect, certain scientific and practical interest are reactive oligomers containing functional groups F, Cl, S; wherein the phosphorus and sulfur containing oligomers can be effectively used alone or together to produce on their basis highly effective flame retardants, sealants, and coatings as well as for other purposes; study of the process of synthesis of these oligomers, their physical and chemical characteristics, as well as possible areas of application and technology development are relevant.

This dissertation research is to a certain extent the tasks stipulated in the decree of the President of the Republic of Uzbekistan № 1442 of December 15, 2010 «On the priorities of industrial development of Uzbekistan for the period 2011-2015», Decree of the President of the Republic of Uzbekistan № 4707 from March 4, 2015 «About on additional measures to reduce production costs and reduce the cost of the product» and the decree of the Cabinet of Ministers № 8 of 22 January 2015 «For the implementation of important projects on modernization, technical and technological re-equipment of production» and other legal documents taken in this area.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the republic. This work was performed in accordance with the priority areas of science and technology of the Republic VII. «Chemical technology and nanotechnology».

Review of international scientific research on the topic of the dissertation². Research aimed at obtaining and introduction of phosphorus, sulfur -, chlorine-containing oligomeric and polymeric chemical additives for flame-retardant

¹<http://www.ogneportal.ru/news/russia/7891.21.07.2016> Джон Уилсон, специальный автор.

²Review of foreign scientific research by theme of dissertation was made on the base:
<http://www.bolton.ac.uk/IMRI/Staff/StaffPages/ProfessorBaljinderKandola.aspx>; <http://www.en.psu.ac.th>; <http://www.irmra.org>;
<https://chidseylab.stanford.edu/publications>; <https://www.umass.edu/newsoffice/article/umass-amherst-scientists-create-fire-safe-plastic> <http://www.vstu.ru>; <http://www.muctr.ru>; <http://www.edu.ru/abitur/act.3/ds.1/isn.222/index.php> and other issues.

and anti-corrosion sealant compositions, performed in leading research centers and higher educational institutions of the world, misrepresented the number of University of Bolton Interests (United Kingdom), Stanford University, University of Massachusetts Amherst (USA), Prince of Songkla University (Thailand), Indian Rubber Manufacturers Research Association (India), Volgograd State Technical University (Russia), Russian Chemical-Technological University named after D. I. Mendeleeva (Russia), Kazan State Technological University (Russia). As a result of research carried out in the world to obtain and implement phosphorus, sulfur-, chlorine-containing oligomeric and polymeric chemical additives, produced a number of research results, including flammability and slowness of polymers, textiles and fiber-reinforced thermoplastic (University of Bolton Interests, USA), functionalization alkyl monolayers on surfaces with various amines: photochemical chlorosulfonation followed by formation of the sulfonamide (Stanford University, USA), Refractory polymers containing bisphenol C and dihydroxybenzene derivatives (University of Massachusetts Amherst, USA), studying curing processes, structure, properties and development: sealants based on polysulfide oligomers; curing composite materials and non-curing type based on little unsaturated elastomers (Kazan State Technological University, Russia), Chemical technology of polymers and industrial ecology, the study of the properties of multifunctional modifiers and adhesion promoters of different nature, as well as the study of mechanisms of their interaction with polymer materials and adhesive compositions based on them (Volgograd State Technical University, Russia), modification of polymers and materials based on them in order to give them a new set of characteristics (Russian Chemical-Technological University named after D. I. Mendeleeva, Russia).

In a world on the acquisition and implementation of phosphorus, sulfur-, chlorine-containing oligomeric and polymeric chemical additives, on a number of priority areas of research are carried out, including: Study slowing flammability of polymers, textiles and fiber-reinforced thermoplastic; study slowing flammability of polymers, textiles and fiber-reinforced thermoplastic; Study of curing processes, structure, properties and development; sealants based on polysulfide oligomers; study of the properties of multifunctional modifiers and adhesion promoters of different nature, as well as the study of mechanisms of their interaction with a polydimensional materials and adhesive compositions based on them; modification and corrosion sealant composition polymer additives.

Degree of the problem studying. Scientific research on the development of the synthesis and modification of rubber like polymer compositions were studied by Baljinder Kandola, Robert M. Waymouth, Kenneth A. Ellzey, W. Millins, PK Patra, R. Kerry Rowe, De-Yi Wang, Yu H Khakimullin, A. K. Mikitaev, NA Keybal, V.F. Kablov, A.T. Djalilov, N.A. Samigov, A.S. Ibodullaev, F.A. Ma grupov.

The main directions in the development of technology sealants, anti corrosion coatings and fireproofing materials aimed at modification of rubber like polymers

to improve the efficiency of construction and industrial composites. In-

58

creased service life of reinforced concrete, iron and polymer structures, improving their performance characteristics are inseparable from the common objective of further improving the quality of construction and industrial iron constructions.

At the same time, the priority areas to improve the quality sealants, corrosion-resistant coatings and fire-resistant materials is the use of organic modifiers for individual and multifunctional action. Modifying sealants, corrosion-resistant coatings and fire-resistant materials is the most affordable and easy way to significantly improve the effectiveness of the sealant, coating metals and flame-retardant wood, polymers and can be successfully used for that purpose.

Relation of dissertation subject with the plans of scientific research in institutes and higher educational institutions. The dissertation research is carried out within the framework of the plan of scientific research and applied innovation projects Tashkents Chemical Technology Institute and State Unitary Enterprise Tashkent Research Institute of Chemical Technology A 12-002 «Development of production technologies of synthetic rubber and epoxy resin based on local raw materials» (2012-2014), I-7-5-2015 «Increasing fire resistance of materials using new efficient c oligomeric flame retardants» (2015-2016), A 12 - 007 «Getting chlorosulfonated polyethylene based on local raw materials and their use as coating has high» (2015-2017), the contract №7-2012 / 08-2012. «Development of the production of polyurethane coatings and plastic film technology for the isolation of gas and oil pipelines from soil corrosion», the contract №13-2015 / 05-2015 «Development and implementation of a dual layer antikorro sion-based coating polyolefin adhesive for the tubing pipes», concluded in the framework of 8- Republican fair of innovative ideas, technologies and projects the Tashkent Architecture and construction Institute KA-14-003 «Research and development of resource-saving fire-resistant building materials treated with flame retardants, derived from industrial wastes» (2015-2017).

The aim of the research is the development of technology production and use in the manufacture of composite polymeric materials of new oligomers based on phosphorus, sulfur-, chlorine-containing compounds.

In accordance with the purpose of following tasks:

the study of methods for the preparation of new high phosphorus, sulfur -, chlorinated oligomers, to determine the optimal conditions for their synthesis; study of the structure, physico-chemical and physico-mechanical properties of P, S, Cl- containing oligomers; modifiers for studying the synthesis of F, Cl-, S containing oligomers and their modifications; investigate the fire, physical, mechanical and corrosion properties of F, Cl-, S- containing oligomers, to justify the technical and economic efficiency of these oligomers.

The objects of the research are polyethylene grade F-02020, secondary polyethylene, low molecular weight polyethylene, epichlorohydrin, glycerol dichlorohydrin, urea, urotropin, formalin, sodium tetrasulfide, orthophosphoric acid,

sodium tetraborate acid, sulfur, chlorine.

The subject of the research is chlorosulfonated polyethylene, thiokol rubber, fire retardant oligomeric modifiers.

59

The methods of the research. Physico-chemical properties and chemical structure of F, Cl, S- containing oligomers were investigated by IR spectroscopy, carried out differential thermal, X-ray, elemental analysis and electron microscopy.

The scientific novelty of the research is as follows:

obtained P, Cl, S- containing oligomers based on local raw materials; is investigated a composition and properties of synthesized compounds; is investigated a composition and properties of synthesized compounds; investigated modifiers for the synthesis of P, Cl, S- containing oligomers and their modifications;

investigated the physical-mechanical and anti-corrosion properties of phosphorus, chlorine, sulfur- containing oligomers, fire, grounded technical and economic efficiency of these oligomers.

Practical results of research.

proposed chlorosulfonated polyethylene manufacturing technology, and polysulfide rubber flame retardant and their use in polymeric compositions; developed coating, resistant to weathering and aggressive environments, based on chlorosulfonated polyethylene;

identified fire and heat resistant polymer and wood composition obtained by adding a flame retardant on the basis of P, S, Cl - containing oligomers; developed technical documentation for the production of anti-corrosion coatings based on chlorosulfonated polyethylene, a flame retardant, and polysulfide rubber.

The reliability of the research results based on the fact that the composition and structure of the synthesized compounds were proved by elemental analysis and IR spectroscopy, differential studied by thermal analysis (DTA), and the physicochemical properties of the composition, with the addition of the synthesized compounds were studied IR spectroscopy, DTA, X-ray, elemental analysis and electron microscope analysis.

Theoretical and practical significance of research results. The scientific significance of the research results is determined by identifying a process for producing high-performance F, Cl, S- containing oligomers based on local raw material resources, the optimal synthesis conditions are found. The pattern modification F, Cl, S- containing oligomers can be used in the preparation of the new oligomeric coatings and flame retardants.

The practical significance of the work is to identify industrial-laboratory test shows the possibility of using P, Cl, S- containing oligomers as flame retardants and anti-corrosive coating.

Implementation of the research results. According to the results of scientific research on obtaining a two-layer anticorrosion coating based on polyurethane foam and adhesive polyolefin under UMG Tashkent, LLC «Muborakneftgaz»,

«KAFOLAT REZINA» LLC, Research Center for fire safety issues, LLC «QAYUM HOJI SERVIS», LLC «ORIGINAL COLORMIX», (JSC «Uzkiymyosanoat» certificate № 05-2862 / M, of 26.08.2016.). This makes it possible to reduce imports of coatings for structures and increase gas exploitation period.

60

The approbation of the research results. The main results were discussed in various scientific and practical conferences, «Actual problems of polymer subject» (Tashkent, 2011); «Current issues in the field of technical and socio economic sciences» Republican Interuniversity collection. (Tashkent, 2012); «Actual problems of science in analytical chemistry» IVth Republican scientific practical conference (Termiz, 2014); «Modern problems of polymer science» 7th St. Petersburg Conference of Young Scientists. (St. Petersburg, 2011); «Modern problems of polymer science» 8th St. Petersburg Conference of Young Scientists. (St. Petersburg, 2012); «Modern problems of polymer science» 10th Saint Petersburg conference of young scientists. (St. Petersburg, 2014); «Composite building materials theory and innovative technologies» Republican Scientific and Practical Conference. 8-9 November. (Tashkent, 2012); «Resource and energy-saving, environmentally friendly composite materials» Proceedings the International Scientific and Technical Conference (Tashkent, 2013); XXII scientific - technical conference of young scientists and graduate students undergraduate. (Tashkent, 2013); «New polymer composite materials» Proceedings of the IX International scientific practical conference. (Nalchik, 2013); «The new polymer composite materials» Materials of the X International scientific-practical conference (Nalchik, 2014) «The new polymer composition materials» XI international scientific conference. (Nalchik, 2015) «SCIENCE YESTERDAY, TODAY, head-TPA», «INNOVATION-2014» International Conference (Tashkent, 2013); «Oligomers-2015» 5th International Conference Volgograd - 2015, XXXVI International Conference Novosibirsk 2016.

Publication of the research results. On the theme of the work were published totally 55 publications, including 16 articles in journals, recommended at Higher Attestation Commission of the Republic of Uzbekistan, 12 of them in national journals and 4 in foreign journals.

The structure and volume of the dissertation. The dissertation consists of introduction and 5 chapters, conclusions, bibliography and appendix. The volume of dissertation is 200 pages.

THE MAIN CONTENT OF DISSERTATION

In the introduction the actuality and relevance of the carried out dissertation were proved, the purpose and objectives of the study were characterized by the object and the subject, indicated the relativity in priority areas of Science and Technology of the Republic was researched, the scientific novelty and practical results of the study revealed the scientific and practical significance of the results, the im

plementation of the results research, the information on published works and the structure were outlined.

In the first chapter of the dissertation, «**The current state and prospects of development of phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers and technology of their obtaining**» outlines the data available in the literature on the synthesis and production of phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers,

61

proved the most appropriate methods to achieve the goal, based on the use of phosphorus-, sulfur- and chlorine-containing oligomers and their compositions. Systematically and in a critical aspect considered published data on the synthesis and study of physical and chemical properties, as well as adhesives, flame retardant properties of phosphorus, sulfur and chlorine-containing oligomers. The urgency of obtaining effective oligomeric - flame retardants. And analyzed by vulcanisation polysulfide oligomer modification, the structure and properties of the vulcanizates, vulcanizing agents, phosphorus-containing compounds as flame retardants for polymeric materials. The mechanisms of reducing the flammability of halogen-free flame retardant polyolefin.

In the second chapter of the dissertation «**Investigation of kinetics of chemical and physical properties of the synthesized phosphorus, sulfur-, chlorine-containing oligomers and polymers**» analyzed the results of theoretical and experimental studies, particularly the study of the mechanism and kinetics of synthesis of phosphorus, and chlorine-containing oligomers. It is noted that the properties of the oligomers are determined by their synthesis, as they relate to the peculiarities of the kinetics of the process and mechanism of the reaction. In this regard, there was a need of synthesis and the use of such oligomers which at minimum concentrations could provide other polymeric materials and wood materials required physical, chemical and physico-mechanical properties. In order to study the possibility of expanding the range of different oligomeric adhesives and flame-retardant materials, studied the synthesis processes polyfunctional Cl-, S-, P- containing inhibitors, on the basis of which for the first time the synthesis of more than a dozen new products: AP-100, AP-110, AP 120, AP-130, AR-140, AR-150, ADj-1, ADj-2 and ADj-3.

Research synthesis of phosphorus-containing flame retardants oligomeric ADj-1. The optimal conditions for obtaining oligomeric flame retardant ADj-1, dependent on the temperature, time and the ratio of components, as well as a catalyst effect on the output. To increase the yield of ADj-1 synthesis, the reaction yield was studied under various conditions for different times and with different proportions of components with different catalysts. We determined that the component ratio 1: 2: 2, as compared with other variants, is much higher. As a result of numerous experiments we have concluded that the highest yield of oligomer flame retardant turned ADj-1 90 °C temperature for 3 hours using sulfuric acid as a catalyst.

Research synthesis of phosphorus-containing flame retardants oligomeric

duct of melamine, urea adduct of epichlorohydrin and epichlorohydrin and urea. The studies we have found that the reaction of epichlorohydrin and melamine product formed EME-1 at a ratio of starting reagents and 1:1 EME-2 at a ratio of starting reactants 2:1 The reaction of epichlorohydrin with an adduct of urea with a ratio of the initial reactants 1:1 product formed EAO-1 and at a ratio of 2: 1 - EAO 2.

The absorption bands, characterizing the formation of OH groups in the result of re-listed reactions (stretching vibrations of OH groups), observed, are in the areas of 3600-3000 cm⁻¹. Absorption in the 3500-3300 cm⁻¹ due to the stretching vibrations of N-H bonds. The presence of the hydroxyl group makes it difficult to

63

identify the amino group of the absorption bands.

Absorption in the areas of 1650-1500 and 960-650 cm⁻¹ attributed to deformation vibrations of the amino-insulating. The primary amines are of an intense band antisymmetric planar deformation vibrations in the range of 1650-1580 cm⁻¹. The band bending vibrations of the NH group of secondary amines, located in the area of 1600-1500 cm⁻¹ is generally weak and it is difficult to determined. In the area of 900-650 cm⁻¹ primary amines have a broad band of deformation vibrations of the NH₂ group.

Also on the course of the reaction indicates the absence of the epoxy group absorption bands in the infrared spectrum of the reaction product, which should be observed in the area at 917 cm⁻¹ (deformation vibrations of the epoxide ring).

In the third chapter, «**Studies phosphorus modification sera-, chlorine containing oligomers and polymers and their influence on the properties**» to study the effect of manganese (IV) oxide on the kinetics of curing liquid thiokols. Currently, of particular interest is the study of the influence of the structure of the manganese (IV) oxide on the rate of cure of industrial polysulfide oligomers (PSO). When cured PSO in practice often have to deal with different activity curing paste that is primarily due to the activity of manganese dioxide present in them.

When curing PSO observed lengthening of the chains and their rare cross linking in the oxidation of the terminal thiol groups of linear chain and long chain branching produced by the synthesis of oligomers.

Analysis of the structural parameters to evaluate before vulcanization activity of commercial batches of manganese dioxide curing reactions PSO, with a different mobility, localization and concentration of mobile ions Mn⁴⁺ in the curing agent (powder or paste) should lead to a difference in the speed of the vulcanization process PSO. The latter, in turn, defines a substantially viability thiokol compositions.

Table 1.

The composition of foreign sealing AM-05 paste, U-30M and hardener paste sealant.

№	sealing pastes	A curable paste is
---	----------------	--------------------

1	AM-05 Thiokol -100 Mel -60 TiO ₂ -10 an epoxy resin Э-40 -5 P9A -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 H ₂ O -110
2	U-30M Thiokol 2 brand -100 Technical carbon P803 -35	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 A-175 -4

64

Table 2.

Composition sealing paste dichlorohydrin based oligomer and hardener
paste sealant.

№	sealing pastes	A curable paste is
1	DXGO-1 Thiokol - DXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin ЭД-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110
2	DXGO -1 Thiokol - DXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin ЭД-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4
3	DXGO -2 Thiokol - DXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 Эпоксидная смола -Ц -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110
4	DXGO -2 Thiokol - DXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin - S -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4

Table 3.

Sealing composition based paste dichlorohydrin and epichlorohydrin oligo
mer and hardener paste sealant.

№	sealing pastes	A curable paste is
---	----------------	--------------------

1	DEO-1 Thiokol –DXGO:EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin Э-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110
2	DEO-1 Thiokol - DXGO:EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin Э-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4
3	ДЭО-2 Thiokol - DXGO:EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin -S -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110
4	ДЭО-2 Thiokol - DXGO:EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin - S -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4

65

Table 4.

**Composition sealing paste based on epichlorohydrin oligomer and hardener
paste sealant.**

№	sealing pastes	A curable paste
1	EXGO-1 Thiokol - EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin E-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110
2	EXGO-1 Thiokol - EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin E-20 -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4
3	EXGO-2 Thiokol -: EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin -S -5	MnO ₂ -100 DBF -50 DFG -10 Kaolin -100 PEPA -110

4	EXGO-2 Thiokol - EXGO -100 Mel - TiO ₂ -10 an epoxy resin - S -5	MnO ₂ -100 DBF -76,6 stearic acid -0,4 PEPA -4
---	--	---

Table 5.

Properties Thiokol sealants with various curing speed

№	thiokol sealant	Viability, min	Strength at break MPa	relative elongation at break, %	Shore A hardness		
					24ч	48ч	58ч
1	U-30M	10	2,87	275	48	51	56
2	U-30M	420	2,51	275	31	38	54
3	AM-05	12	0,82	460	-	-	-
4	AM-05	510	0,81	510	-	-	-
5	DXGO-1	12	2,93	310	42	52	58
6	DXGO -1	420	2,64	285	33	41	56
7	DXGO -2	12	1,24	264	35	42	54
8	DXGO -2	420	0,95	230	31	38	52
9	DEO-1	12	3,00	410	50	54	61
10	DEO-1	420	2,75	395	38	44	52
11	DEO -2	12	2,55	360	34	43	51
12	DEO -2	420	2,20	270	30	34	45
13	EXGO-1	12	3,50	440	52	58	62
14	EXGO -1	420	2,85	480	42	54	58
15	EXGO -2	12	1,52	375	30	44	50
16	EXGO -2	420	1,45	280	28	35	42

To confirm the above assumptions evaluated the effect of the cure rate on the properties of the two types of foreign sealants U-30M and AM-05, different filler nature (carbon black F-803 and chalk, respectively) and the presence of E-40 epoxy bisphenol resin composed of U-30M and AM-05. To cure the manganese dioxide used. Vulkanitsiyu synthesized polysulfide rubbers conducted with man

ganese dioxide, differences from the foreign analogues using epoxy resin E-20 and S-Epoxy.

The comparison process curing sealing paste developed with foreign counterparts U-30M and AM-05 found that by mixing germitiziruyuschih pastes with curing paste forms a homogeneous mass, and their properties are almost the same with foreign counterparts. Tables 1, 2, 3, 4 shows the composition and curing pastes germitiziruyuschih developed and foreign counterparts. Curing sealants was carried for 48 hours at 70°C after loss of viability.

Presented in Table 5 can be concluded that manganese dioxide activity, first of all, as expected, the influence on the curing rate (viability Shore A hardness of 24 and 48 hours) practically no influence on the deformation and strength properties and the final hardness. Even at high curing speeds (viability 10-12 min.) Is the formation of defect structures leading to deterioration in strength.

These ions Mn^{4+} are characterized by a strong deviation from octahedral symmetry and have a weaker covalent bonds with six neighboring oxygen atoms. Therefore, the first step of the process the oxidation of the reactive groups of the oligomer takes place at high speed. Then, as the consumption of mobile ions Mn^{4+} + during vulcanization begin to participate and other ions Mn^{4+} + curing agent related stronger ties with neighboring oxygen atoms and are part of a larger entity, while JI vulcanization process begins to slow down.

Fire and wood-based products (cellulose, hlochatobu mazhnye-products, etc.) With ADj-1 ADj-2. Synthesized new multifunctional oligomeric flame retardants based on reaction products of phosphorus-boron compounds with flame retardant properties were studied brands ADj-1 and ADj-2. Test procedure was performed as follows: Testing of pine wood samples were suspended vertically in a tube of black steel roofing length of 166 mm and a diameter of 50 mm. Under the sample protruding from the tube at 5 mm summed flame gas burner or an alcohol (alcohol burner used in our tests).

Distance from the top edge of the burner to the sample was 10 mm. Dwell time in the sample gas flame is 1 min., and the alcohol in the flame of the burner for 1 minute. 30 sec. After removing the burner fixed duration independent of combustion and smolder sample.

This experiment was carried out in accordance with GOST 16363-98. The essence of the method is to determine the loss of mass of wood treated with test coating or impregnating composition, when firing tests under conditions conducive to the accumulation of heat.

The classification method is used to determine the group of fire-resistance rating and certification testing. accelerated test method used for the control of fire retardant effectiveness of fire protection, passed classification test.

Action retardants based on the fact that the presence of defined Universe concentration in wood, they prevent its combustion without flame source. When exposed to fire on the wood there are various physical and chemical processes,

which are fire resistant and have dei Corollary retardants.

Table 6

Fire-retardant efficiency ADj-1

№ sample	Time, in seconds		Massa g		weight loss	
	self-combustion	Smoldering	Before the test	After the test	gr.	%
1	Is absent ^t	Is absent ^t	135,66	125,84	9,82	7,24
2			139,04	128,59	10,45	7,52
3			136,72	127,58	9,14	6,69
4			134,19	124,88	9,31	6,94
5			138,58	129,13	9,45	6,82
6			136,33	127,43	8,90	6,53
7			134,85	125,62	9,23	6,85
8			136,97	126,46	10,51	7,68
9			133,89	125,39	8,50	6,35
10			137,41	128,37	9,04	6,58
			Average			6,9

Table 7

Fire-retardant efficiency ADj-2

№ sample	Time, in seconds		Massa g		weight loss	
	self-combustion	Before the test	Before the test	After the test	gr.	%
1	Is absent ^t	Is absent ^t	155,56	145,86	9,70	6,24
2			149,44	139,70	9,74	6,52
3			156,42	147,52	8,90	5,69
4			154,39	145,22	9,17	5,94
5			148,78	140,13	8,65	5,82
6			156,23	146,86	9,37	6,00
7			154,65	145,61	9,04	5,85
8			156,97	147,21	9,76	6,22
9			153,89	144,12	9,77	6,35
10			147,41	139,19	8,22	5,58
			Average			6,0

Results of the study formulations ADj-1 showed that the average loss of weight of the sample was 6.9%, that is flame retardant provides fire-resistance group I, according to GOST 16363-98 (see Table 6). A solution of oligomer flame retardant was prepared as follows: warm (temperature 323-333K) water (30% of the dry composition and 70% water) was thoroughly dissolved (the solubility of

the oligomer and 90%) the calculated amount of flame retardant. The prepared solution was thoroughly mixed and protsezhn through dense gauze folded in two layers.

Results of the study formulations ADj-2 showed that the average loss of weight of the sample was 6.0%, that is flame retardant provides fire-resistance group I, according to GOST 16363-98 (Table 7).

68

In the fourth chapter of the dissertation «**Practical application of the developed phosphorus, sera-, chlorine-containing oligomers and polymers**» studied the practical application of the developed sulfur-containing oligomeric materials.

Installed in the patterns formed the basis for the manufacture of synthetic rubber developed two-component building sealants dark and white colors. Developed getting Thiokol sealant bulkhead, roof appointment and arrange them experimental - laboratory manufacturing.

Sealants for sealing inter-panel joints. The largest share in the hermetic chain of

PSO. Based on the experience of the PSO in the world, its share in the composition of the mastic should be at least 30-35%. This primarily relates to compositions based on liquid thiokol. By using the thiol-containing (epoxy resin E-20) can create polymer sealants content of the oligomer in an amount of 10-40%. **Table 8.**

Properties of sealants

Index	Standard Requirements	EXGO	DXGO:EXGO	DXGO
Colour	-	Dark	Dark	Light
Operating temperature range, °C	От-40 до +70°C	От-40 до +70°C	От-40 до +70°C	От-40 до +70°C
Density, kg / cu.m., No more than	1500	1450	1450	1500
Water absorption,%, not more	2	2	2	2
Tensile strength at break MPa, not less than	0,1	0,1-4,12	0,1-4,0	0,1-4,0
Elongation at the seams,%, not less	150	150-250	150-210	150-210

This is due, as shown in Chapter 4 that oligomers may perceive such a composition without impairing the strength properties of large quantities of fillers and plasticizers.

Developed in SUE TRICT Tashkent Research Institute of Chemical Technology construction sealants two modification contain in its composition is not more than 10-40% of the resin E-20, with indicators sealants meet the requirements

of the sealant for sealing inter-panel joints. They are comparable to the rates of all types of sealant made of AM-05, UXO-2. Experience from developed sealants showed that technological and climatic tests, the sealant has a sufficiently high operational durability tab.8.

The technological process of the production of sealants. In the manufacture of sealants used: Thiokol sealant, curing agents, fillers, plasticizers, adhesion accelerators and vulcanization additives other target.

The technological process of production of sealants based Thiokol rubbers is mechanically mixing the components at room temperature. The technological process includes the following steps: reception and preparation of raw materials, the preparation of a sealing paste, vulcanizing paste preparation, packaging and labeling of pastes.

All the raw materials needed for production is subject to incoming inspection for compliance with GOST and TU.

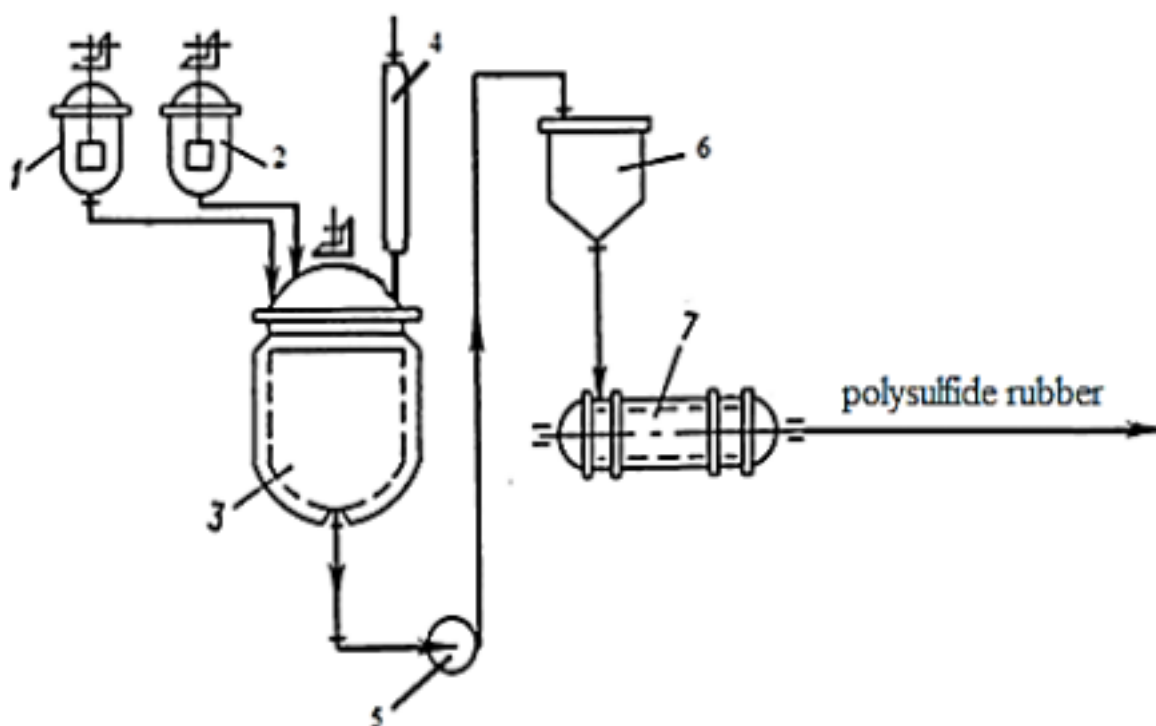
69

Preparation of the basic pastes in the manufacture of hermetic Thiokol-ticks. The mixer is loaded the necessary amount of Thiokol sealants. Hinges bulk solids (fillers, etc.) on a pallet using a hoist supplied to the charging port device for the preparation of the main paste and manually operated mixer through the grid are loaded on a pre-loaded Thiokol sealant. For dust extraction from the device when loading of bulk products is included for filtering. After downloading all of their components are stirring until a smooth paste. After stirring the finished paste is passed through kraskoterke for final grinding - a homogeneous material with no visible inclusions. Total mixing at least 6 hours.

Technological scheme of the Thiokol sealants. Sealants based on polysulfide oligomers, primarily on the basis of thiokols liquid, widely used in the aircraft industry, mechanical engineering and construction, thanks to the unique combination of properties - outstanding-petrol-resistant oil, gas tightness, weather and the possibility of long-term operation in a wide temperature range.

In SUE TRICT studied the process of obtaining Synthetic rubbers, iCal, from raw materials produced in our country. Getting polysulfide (Thiokol) rubber compounds bisgaloidnyh reacted with sodium tetrasulfide. When curing with metal oxides turned vulcanizate that has high integrity, resistance to high temperatures ranging from 700C to the 1600s and high electrical insulating properties.

Synthetic rubbers can be used in aircraft, aB-tomobilnoy, electronic industry, building and other industries.



- 1 apparatus for the preparation of sodium tetrasulfide;
 2 tank of epichlorohydrin; 3 polymerizer reactor;
 4- refrigerator; 5- pump; 6 converter; 7- dryer.

Picture 1. Technological scheme of the polysulfide rubber

70

Practical application of the developed phosphorus-oligomers. Currently, the most common building material, traditionally, are wood, polymers and products made of them. However, along with the advantages, favorably distinguishes wood from other materials, it has and disadvantages, the main of which are easy flammability and combustibility.

In this regard, there is a problem of fire protection of wood and polymers in various ways, the most effective of which are processing their fire-retardant coating.

The usefulness of an oligomeric flame retardant is determined by the achievement of various technological and economic performance in the production and economic efficiency in their operation. For the first time in SUE TRICT designed multifunctional oligomeric flame retardants based on phosphorus containing compounds with epichlorohydrin, studied the effect of temperature and the nature of phosphorus-containing compounds in the process of spontaneous polymerization and the properties of the oligomers, as well as studied the basic physical and chemical properties of the flame retardant prepared multifunctional oligomers.

Thus, for the first time in Uzbekistan designed high efficiency and environ

mentally safe method of synthesis of multifunctional oligomeric flame retardants. Using the above phosphorous compounds as flame retardant additives gave, wood, plastics and textile materials having reduced ignitability, combustibility, smoke forming ability, toxicity, and thus preserve the inherent mechanical properties. For the production of flame retardant required, urea, magnesium oxide, phosphoric acid, glycerol epichlorohydrin-based, phosphoric acid derivatives, which are produced in Uzbekistan.

The study of the polymerization process occurring in the interaction of epichlorohydrin (ECH) with nitrogen, sera-, phosphorus, magnesium-containing compounds is of considerable scientific and practical interest. It was found that the interaction of the ECG and some N, P-containing compounds proceeds spontaneous polymerization process. These studies reveal the influence of the nature of different groups on the process of spontaneous polymerization.

In this regard, the SUE TRICT studied the process of obtaining new oligomers by spontaneous polymerization of epichlorohydrin with phosphorus containing compounds.

As one of the representatives of this group of compounds we have taken flame retardant AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 and ADj-1, ADj-2, 3-ADj, obtainable by condensation of urea with ammonium phosphate, magnesium oxide, water glass and sodium tetrasulfide in a weakly alkaline medium followed by neutralization of the reaction mixture of orthophosphoric acid.

Table 9**Fire protection effectiveness oligomeric flame retardants for wood**

The name of the oligomer.	The weight loss during combustion, %	Group retardant effectiveness	Coating technology	Consumption, kg/m ²
AP-100	7,5	I	Brush, roller, spray	0,30
AP-110	6,9	I		0,40
AP-120	8,0	I		0,30
AP-130	5,2	I		0,30
AP-140	8,2	I		0,50
AP-150	3,6	I		0,40
ADj-1	6,9	I		0,45

ADj-2	6,0	I		0,40
ADj-3	6,4	I		0,30

Evaluation of the effectiveness of the flame-retardant flame retardants were performed in accordance with NPB 251-98 «Fire-proof compounds and substances for wood and materials based on it. General requirements. Test Methods. (Table 9).

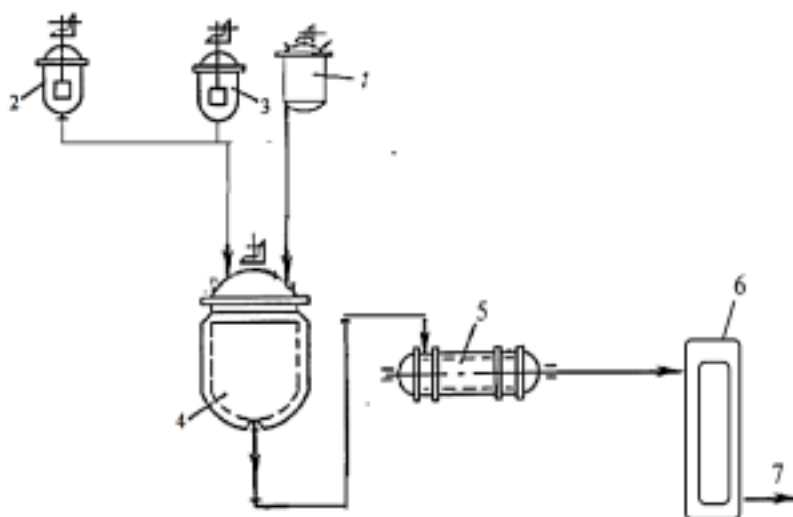
Before testing pine samples incubated overnight at 20 - 220 °C and are applied to two layers of the flame retardant to achieve its rate of 300 g per 1 m² surface. It has been found that by processing compounds pine samples AP-100, AP 110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 and ADj-1 ADj-2, ADj-3 over of the samples has become more equal. Along with the diffusion flame retardant planks, marked by its crystallization. As a result of fire effects on flame retardancy and raw pine samples (15 seconds, 350 - 400 °C) following a pattern set. In principle, a different picture is observed for ognegaschishënnoy wood.

The results of the research have been tested in the fire-technical laboratory GUPB Ministry of Internal Affairs of the Republic of Uzbekistan, which studied the effectiveness of fire retardant designed oligomers that exhibit the best properties. The threshold concentration of oligomeric flame retardants.

The experimental-industrial conditions, it produced more than 50 kg of flame retardants, which are transferred for use in the real world. Oligomerized agent is added in a relatively small and because of the affordable prices of the oligomer can use its wide-scale, particularly in the building materials industry. Synthesis of oligomeric flame retardant does not require a complex process and energy costs.

Main positive results are obtained at low temperatures (up to 90 °C).

Practical application of the developed sulfur -, chlorine-containing polymers. We have developed the production of chlorosulfonated polyethylene (Hypalon rubber) on the basis of local raw materials. Chlorosulfonated polyethylene is produced by sulfonation with sulfuryl chloride or sulfur dioxide and chlorine (this way is more effective) or the secondary low-molecular polyethylene, which are available in sufficient quantities in our country.



1. The capacity of the catalyst. 2. Capacity for phosphorus-containing compound. 3. Capacity for epichlorohydrin. 4. Reactor 5. The drying chamber. 6. Crusher finished product.

Figure 2. Technological scheme of the oligomeric flame retardants.

This rubber has a high ozone resistance is advantageous, high weather resistance, high adhesion properties and is widely used as rubber adhesives, for gumming rollers in the manufacture of rubber products. The organization of manufacture of rubber, characterized by affordability and low cost, will significantly reduce the import of rubber adhesives and synthetic rubber.

Receive it sulfochlorination reaction of polyethylene dissolved in carbon tetrachloride at a temperature of 60-75 °C, exposure to chlorine and sulfur dioxide mixture in the presence of an initiator. In initiated resulting reaction produces a product in which hydrogen atoms of polyethylene are partially replaced by chlorine atoms and chlorosulfonate groups.

Introduction of chlorine atoms in the polymer molecule gives regularity of the structure and reduces the degree of crystallinity. Polymer becomes amorphous. At the optimum content of sulfur and chlorine polymer has a high resistance to compression, elasticity at low temperatures and resistance to aggressive media.

Chlorosulfonated polyethylene is soluble in the following solvents: benzene, benzyl alcohol, decalin, dioctylphthalate, xylene, methyl ethyl ketone, n butylamine, nitrobenzene, pyridine, carbon disulfide, tetrachlorethylene, tetralin, toluene, chloroform, furan, methylene ethylene, chlorobenzene, thionyl chloride, cyclohexanol. In general, the beginning of the organization of production of synthetic chlorosulfonated polyethylenes, in our country, will not only reduce the import of rubbers and rubber, but also to solve the important task - training of specialists for the production of rubber and rubber.

In TashRICT studied the process of obtaining chlorosulfonated polyethylene, using raw materials produced in our country. For example, low molecular weight polyethylene sulfochlorination formed as waste in the production of polyethylene in the Shurtan Gas Chemical Complex, obtained rubbers «Hypalon». At the same time studied in detail the effect of the nature of the polymer, the ratio of

polymer components and chlorosulfonated agent ($\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$), solvent nature of the initiator, the temperature and duration of the process of rubber formation. As a result of these studies, the optimal conditions for the manufacturing process of rubber «Hypalon».

Application of chlorosulfonated polyethylene rubber as the rubber adhesive in the furniture industry has shown that the adhesive has high adhesion and elastic properties. Vulcanizates based on chlorosulfonated polyethylene, along with high adhesion properties, have high weather resistance and ozone resistance. Synthesized chlorosulfonated polyethylene is used as a corrosion-resistant coating in the pipelines UMG Syrdarya region, Tselinnik village, 431 km MG «DBST» 13.06.2013 (Act is attached).

About testing a dual-layer anticorrosion coating based on polyurethane foam and polyolefin adhesives. In Syrdarya region, Tselinnik village, 431 km MG «DBST» 13.06.2013g. It was dug inactive portion of the gas pipeline with a length of 8 meters. The pipe was gas purged from the old insulation and then treated with solvent (646). After drying, the gas pipeline, it first layer of foam insulation thickness 0,5-0,6mm been done. After drying the first layer was applied a second layer of coating for its thickening (1-1,2mm). Then, as the drying of the polyolefin adhesive layer 2 has been applied, and then the thickness of the corrosion-resistant coating 2,5-3mm reached. After the insulation works gas pipeline was re-buried. After 11 months of 15.05.2014g. gas pipeline was excavated to determine the status of a dual-layer anti-corrosion coating. After inspection of the surface of the pipeline gas, there was no cracks, holes, and peeling of the coating. To check the quality of the surface coating layer, we disconnected the gas pipeline and performed a visual inspection of the metal surface and the adhesion of the coating layer. Thus it was difficult to detach the coating. After opening the gas pipe surface signs of corrosion on the surface of the pipeline gas is not observed.

In the process of comparison identified:

1. Use a double-layer insulation coating has anti-corrosion properties, as between coating layers and metal rust was not found on the pipe and humidity.
2. The two-layer insulating coating has high adhesion, so at autopsy did not show any cracks and delamination gas pipeline coating.
3. Figure 4 shows that part of the state of the gas pipe coated with insulating double-layered coating differs from the untreated portion of the pipeline. On the coated portion of the pipeline gas shows no oxidations, and it is characterized by a smooth surface, compared with untreated part of the pipeline.
4. Tests have shown that a two-layer anticorrosion coating based on polyurethane foam and adhesive polyolefin, has a sufficiently high corrosion resistant properties to protect the gas pipeline from aggressive influences.
5. In the following we consider it expedient to increase the thickness of the modified polyolefin.
6. The results showed that for the insulation of soil gas pipelines corrosion can use

a two-layer anti-corrosion coating based on polyurethane foam and adhesive poly olefin synthesized in SUE TRICT.

74

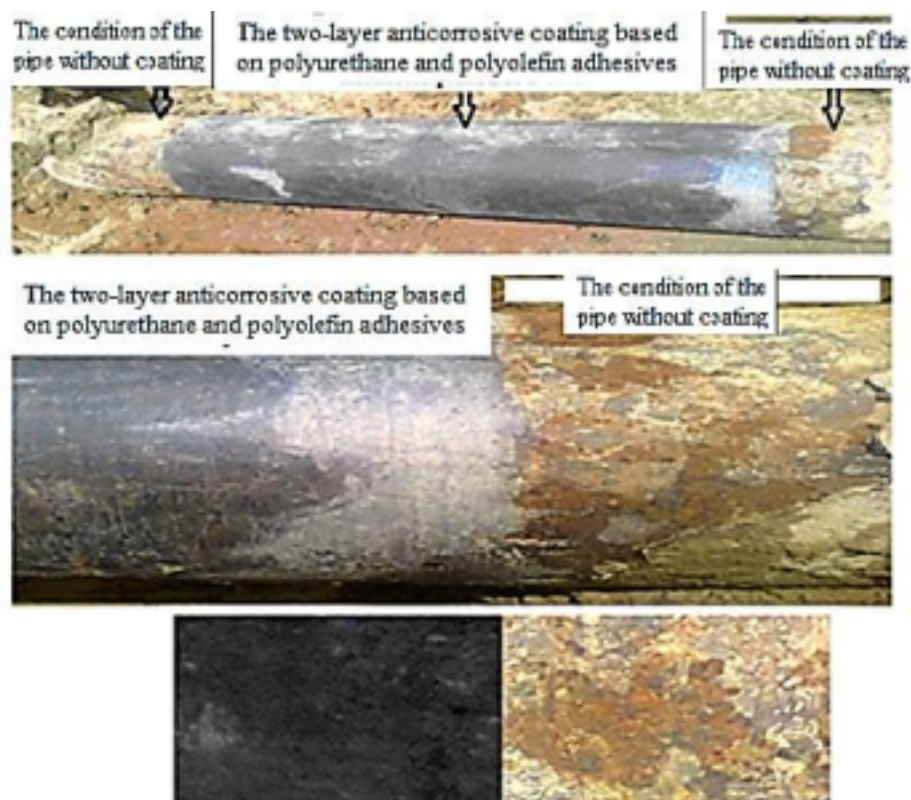


Figure 3. Test double-layer anticorrosion coating based on polyurethane foam and polyolefin adhesive

The two-layer coating based on polyurethane foam and polyolefin adhesive is a substance that protects metal surfaces from corrosion. The film-forming agent is applied to the metal or glass surface in the form of two-layer coating consisting of two layers of film, a total thickness of not less than 2.0 mm, which protects the metal from corrosion.

Table 10

Properties of coatings based on epoxyurethane oligomers.

№	Samples	Water absorption GOST 4650	Adhesion, mark GOST 15140	Solubility	Chemical durability GOST 9.403
1	Epoxyethylurethane	0,5	1	Acetone, ethanol, DMSO, DMF.	Resistant to dilute acids and alkalis, salt solutions
		0,45	1		
2	Epoxybutylurethane	0,45	1		
		0,45	1		
3	Epoxydibutylurethane	0,42	1		
		0,40	1		

4	Epoxyglycidyl ret hane	3	1		
		2	1		

Test samples were prepared, determined by water absorption of GOST 4650, GOST 15140 adhesion, solubility, chemical resistance according to GOST 9,403. (Table 10 and 11).

Thus, the two-layer coating, based epoxyurethane and chlorosulfonated polyethylene, can be used in the production anticorrosive coatings, can be recommended for rubber products for technical and household products, cable insulation,

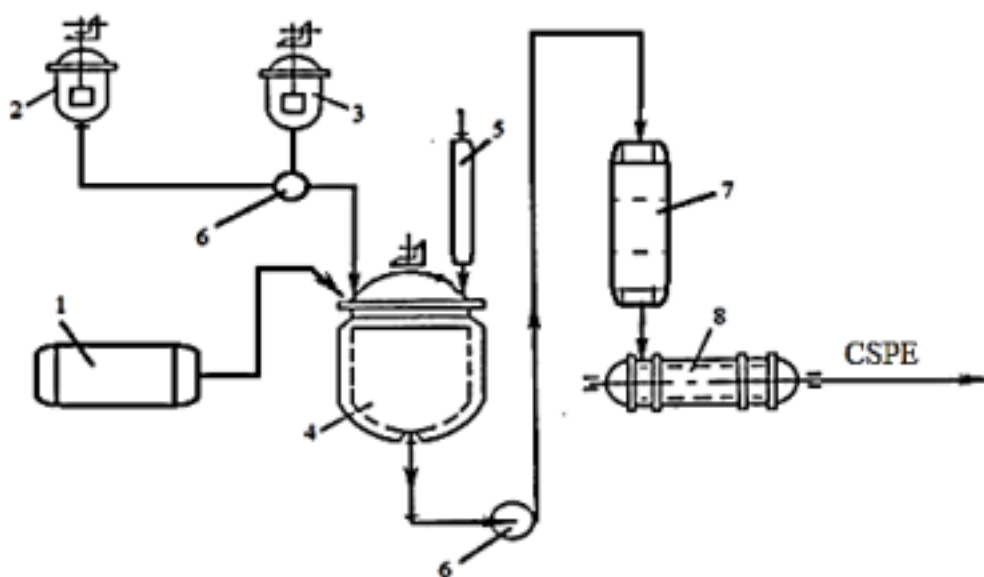
75

as a film-forming paints, which protect wood, metal, concrete et al., as well as the base of adhesives and sealants.

Table 11

Properties chlorosulfonated polyethylene coatings based on high density polyethylene (HSPEVD), low-molecular weight polyethylene (NHSPE) and recycled polyethylene (VHSPE).

№	Samples	Service temperature °C	Adhesion, mark GOST 15140	Solubility	Chemical durability GOST 9.403
1	HSPEVD	- 40 + 120	1	0,42	Resistant to dilute acids and alkalis, salt solutions
2	NHSPE		1	0,45	
3	VHSPE		1	0,50	



1.

apparatus to prepare a polyethylene solution; 2. The container of chlorine; 3. capacity for SO_2Cl ; 4. Reactor - polymerizer; 5. refrigerator; 6. pumps;

7. The converter; 8. dryers.

Figure 4. Technological scheme of the chlorosulfonated polyethylene

In the fifth chapter of the dissertation «**The application developed by phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers and feasibility substantiation**» discusses specific and overall economic efficiency in the implementation of derived phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers.

Estimation of economic efficiency of the developed phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers, involves comparing the cost of sealants with the cost of similar mixtures. Polysulfide rubber have been successfully tested in a production environment on «KAFOLAT REZINA» LLC.

Estimation of economic efficiency of the developed phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers, involves comparing the cost of flame retardants at a cost similar mixtures. Flame retardants have been successfully tested in a production environment on LLC «KAFOLAT REZINA», LLC «QAYUM HOJI SERVIS», LLC «Jizzakh Binokor savdo».

76

Estimation of economic efficiency of the developed chlorosulfonated poly ethylenes based on phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers involves comparing the cost of the coatings to the cost of similar mixtures. Anti-corrosion coatings have been successfully tested in a production environment on «QAYUM HOJI SERVIS» LLC, VSHPB «Scientific laboratory for fire problems», «KAFOLAT REZINA» LLC, Tashkent UMG and «Muborakneftgaz».

Thus, phosphorus, sulfur, chlorine-containing oligomers successfully passed production test. Calculations showed that the economic effect of these imports has decreased in numbers of oligomers. The use of phosphorus, sulfur, chlorine containing oligomers is most advisable to increase the different structures and compositions.

CONCLUSIONS

1. Proposed a modification technology by chemical transformation, hardening and strengthening the mechanical properties of sealants based on the various polysulfide oligomers

2. Proposed the mechanism of the process of curing polysulfide oligomers via the obtained activation systems and the possibility of obtaining white thiokol sealants, having high deformation-strength and adhesion properties. Studied the thermal properties of sealants based thiokol oligomer used as curatives zinc oxide and manganese dioxide, with methods TG and DTA. Was determined that the Thiokol adhesives with zinc oxide have a lower level of thermal and relaxation characteristics compared with Thiokol sealants manganese dioxide, which is associated with a different nature produced vulcanite network.

3. Recommended the mechanism of action of the process retardant wood and polymers based phosphorus-containing compositions, which offer ample op

portunities for purposeful synthesis of new oligomeric flame retardants.

4. Conducted the tests of the obtained oligomeric flame retardant grades of AP-100, AP-110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 and ADj-1 ADj-2, ADj-3, when the flame-retardant action of wood and polymers. Was determined that in their performance, these products can be compared with the applicable foreign counterparts, the pattern shown is associated with the presence of a flame retardant in the macromolecule polar functional groups

5. Developed flame retardants based phosphorus containing oligomers cured various activators which raise high group of the efficiency of fire retardant wood and polymers. It is recommended to use the stamps oligomers AP-100, AP 110, AP-120, AP-130, AP-140, AP-150 and ADj-1, ADj-2, 3-ADj as hardeners.

6. Studied the effect obtained modifiers based on phosphorus and sulfur containing compounds in the physic-chemical and physico-mechanical properties of chlorosulfonated polyethylene. It is shown that by the interaction of a large variety of polymer becomes adhesively-active functional groups. It is shown that the modified polymer macromolecule becomes active adhesively wide variety of functional groups.

77

7. Established the regularities of structure formation of adhesive compositions and their influence on the adhesive strength of the composition based on a chlorosulfonated polyethylene modified obtained phosphorus - nitrogen compounds.

8. Studied the surface structure of the films formed in the modification of the compositions. It is shown that when there is a significant modification of the curvature of the film surface. This structural effect showing an increase fixing strength by increasing the area of the contact surface.

9. Developed the technology of P, Cl, S- containing compounds based on local raw materials and implemented LLC «QAYUM HOJI SERVIS», «KAFOLAT REZINA» LLC, Tashkent UMG. The resulting P, Cl, S- containing compounds have a high fire resistance, weatherability and resistance to aggressive environments.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть, I part)

1. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С. Синтез хлорсульфированного полиэтилена и исследование его свойств // Universum: Химия и биология: Электронный научный журнал. 2014. № 1(2). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/844>. Москва-2014. (02.00.00.№2).
2. Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение физико-химических свойств синтезированного полисульфидного каучука // Узбекский химический журнал. -Ташкент, Специальный выпуск, -2011г. –

С.7-10. (02.00.00; №6)

3. Нуркулов Ф.Н., Бекназаров Х.С., Нуралиев У.М., Джалилов А.Т. Синтез и свойства полисульфидного каучука // Химия и химическая технология»- Ташкент, №3, 2012. –С. 49-51. (02.00.00; №3)

4. Нуркулов Ф.Н. Изучение стойкости синтезированного хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) к химическим веществам // Журнал Узбекский химический журнал, Ташкент, №5, 2012. -С.21-24. (02.00.00; №6)

5. Нуркулов Ф.Н. Исследование ИК-спектров синтезированного хлорсульфированного полиэтилена // Узбекский химический журнал, -Ташкент, №6, 2012. -С.27-29. (02.00.00; №6)

6. Нуркулов Ф.Н. Химические стойкие композиционные материалы на основе хлорсульфированного полиэтилена // Химия и химическая технология. -Ташкент, №1, 2013. –С. 50-52. (02.00.00; №3)

7. Нуркулов Ф.Н., Вафаев О.Ш., Джалилов А.Т. Синтез некоторых уретановых олигомеров и изучение физико-химических свойств // Узбекский химический журнал. –Ташкент, №5, 2013. -С.24-27. (02.00.00; №6)

8. Нуркулов Ф.Н. Исследование термоокислительной деструкции олигомеров на основе полисульфидов // Узбекский химический журнал. –Ташкент, №4, 2013. -С.33-35. (02.00.00; №6)

9. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Получение полимерных покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена // Узбекский химический журнал. –Ташкент, №6, 2013. -С.29-32. (02.00.00; №6)

10. Нурмухамидов М.З., Караев Ш.Т., Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Исследование термоокислительной деструкции азот- и борсодержащих олигомерных антипиренов // Химия и химическая технология. –Ташкент, №1, 2014. –С. 30-32. (02.00.00; №3)

11. Nurkulov F. N., Jalilov A. T., Eshkurbonov F.B. Developing adhesive formulations based on chlorosulfonated polyethylene with phosphorus, boron and amine-containing modifiers.// Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. May-June, №5-6, 2016. –P.48-51. (02.00.00.№2).

79

12. Nurkulov F.N. Jalilov A.T., Tadzhikhodzhaev Z.A. New environmentally safe flame retardant phosphorus-based organic compounds // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. №5-6, 2016. -P.52-56. (02.00.00.№2).

13. Сиддиков И.И., Жумаев С.К., Самигов Н.А., Джалилов А.Т., Махкамов С.М., Нуркулов Ф.Н. Современное состояние норм и правил пожарной безопасности в области огнезащиты строительных материалов и конструкций.// Архитектура. Строительство. Дизайн. –Ташкент, №2, 2015. –С. 38-41. (05.00.00;№4).

14. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Исследование строения и свойств термоэластопластов на основе хлорсульфированного полиэтилена и

вторичного полиэтилена // Узбекский химический журнал. –Ташкент, №1, 2016. -С. 30-33. (02.00.00; №6)

15. Нуркулов Ф.Н. Исследование огнезащитной эффективности олигомерных антипиренов для древесины и полимерных материалов // Universum: Технические науки: Электронный научный журнал. №10(31). URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/3776>. Москва-2016. (02.00.00.№2).

16. Джалилов А.Т., Нуркулов Ф.Н., Вафаев О.Ш., Каримов М.У. Способ получения олигомерного антипирена. //Патент РУз.№ IAP 05216.- Ташкент. Патентный бюллетень Узбекистана.-28.04.2016.

II бўлим (II часть, II part)

17. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А.Т. Изучение огнезащитной эффективности олигомерных антипиренов AP-110 и AP-120 для древесных материалов // Журнал. Известия. Серия (Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов) Волгоградского государственного технического университет. №7(164), 2015.- С. 175-177

18. Самигов Н.А., Сиддиқов И.И., Нуркулов Ф.Н., Жумаев С. К. Ёғоч ва полимер материалларидан ташкил топган бино ва иншоотларни ёнғиндан химоялашда олигомер антипиренларнинг ишлатилиши. // Пожарная безопасность. –Ташкент, №8, 2016. –С. 32-34.

19. Нуркулов Ф.Н., Джалилов А. Синтез и свойства композиционных материалов на основе полисульфидных каучуков// «Новые полимерные композиционные материалы» Материал IX- Международной научно практической конференции. Нальчик, -2013г. -С. 22

20. Нуркулов Ф.Н., Вафаев О.Ш., Джалилов А.Т. Применения двухслойного антикоррозионного покрытия на основе эпоксиполиуретана и хлорсульфированного полиэтилена // «INNOVATION-2013» Междуна родная научно-практическая конференция. Сборник научных статей. – Ташкент, 2013. -С. 116-117.

21. Нуркулов Ф.Н., Вафаев О.Ш., Джалилов А.Т. Получение химически стойких покрытий на основе хлорсульфированного полиэтилена // Междуна родной научно-технической конференции «Ресурсо- и энергосберегающие,