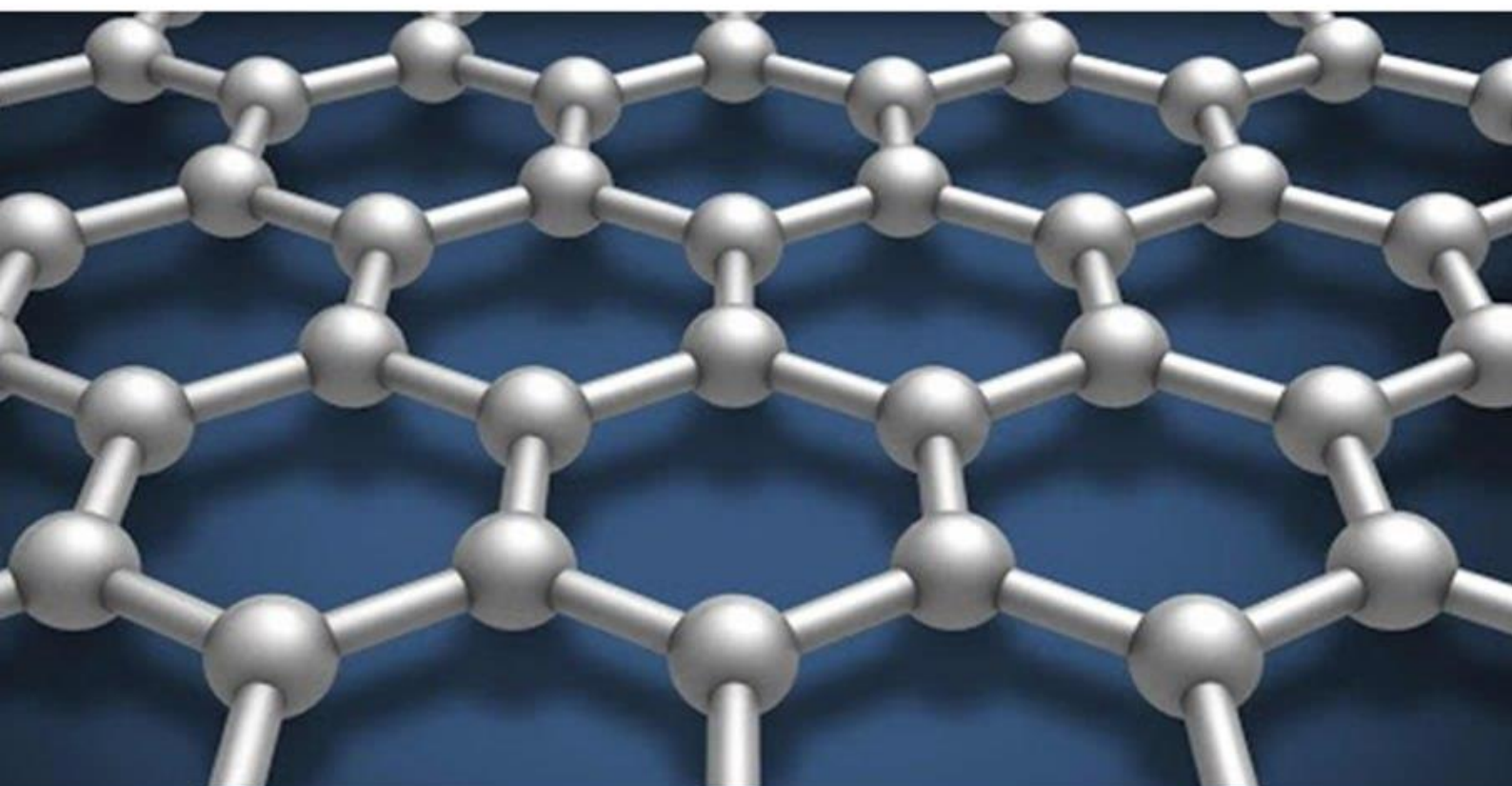


O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал

Композиционные материалы

Kalit so'zlar: oksidlovchi kuydurish, sulfat kislota yordamida tanlab eritish, sementasiyalash, rux elektroliz, rux ferriti, rux silikati, Waeltz jarayoni, ammoniy xloridlik tanlab eritish, ammoniy xlorozinkat, ammoniy geksaxloroplubat.

Ushbu maqolada gidrometallurgiya jarayonlari yordamida qimmatbaho komponentlarni kompleks ajratib olish imkoniyatini o'rganish uchun o'rganilayotgan sulfat kislota bilan yuvishdan keyin rux kekining kimyoviy tarkibi keltirilgan. Bu Waeltz jarayonining o'rnini bosishi mumkin. Ishning maqsadi - rux, mis va boshqa qimmatli komponentlarni gidrometallurgiya usulida ajratib olish, Vaelts jarayoniga qaraganda iqtisodiy va ekologik jihatdan foydali bo'lgan holda va uning o'rnini bosish imkoniyatlarini o'rganishdir.

Ключевые слова: окислительный обжиг, сернокислотное выщелачивание, цементация, электролиз цинка, феррит цинка, силикат цинка, вельцевание, хлоридно-аммиачное выщелачивание.

В данной статье представлен химический состав цинкового кека после сернокислотного выщелачивания, который исследуется на изучение возможности комплексного извлечения ценных компонентов с помощью гидromеталлургических процессов, который может, служить заменой процесса вельцевания. Целью работы является, изучение возможности получения цинка, меди и других ценных компонентов, экологическим и экономически выгодным путем в отличии от процесса вельцевания. В статье рассматривается метод извлечения полезных компонентов гидromеталлургическим способом.

Keywords: oxidative roasting, sulfuric acid leaching, cementation, zinc electrolysis, zinc ferrite, zinc silicate, Waeltz process, ammonium chloride leaching, ammonium chlorozincate, ammonium hexachloroplubate, selectivity, extraction.

This article presents the chemical composition of zinc cake after sulfuric acid leaching, which is being studied to study the possibility of complex extraction of valuable components using hydrometallurgical processes. Which may serve as a replacement for the Waeltz process. The goal of the work is to study the possibilities of obtaining zinc, copper and other valuable components by hydrometallurgical method, while being economically and environmentally beneficial than the Waeltz process and replacing it.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЗАИМОПРОНИКАЮЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК-ВПС НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ И ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

С.С. Негматов¹, К.С. Негматова¹, Н.С. Абед¹, Т.У. Улмасов¹, С.С. Жовлиев¹, Б.Б. Хамин¹,
Ж.Н. Негматов¹, Ф.М. Наврузов¹, Р.Х. Пирматов², Б.Б. Эшмуратов³

¹ГУП "Фан ва тараккиёт" ТГТУ, ²АО «Узметкомбинат», ³АО «Худугазтаъминот»

Введение. В последнее годы в мире на сегодняшний день в большом количестве разрабатываются и широко применяются вибропоглощающие-вязкоупругие композиционные полимерные материалы и покрытия на их основе для использования в металлургии, машиностроении и других отраслях промышленности [1-9].

Особое место в исследованиях свойств вибропоглощающих-вязкоупругих материалов занимают работы, посвященные взаимопроникающим полимерным системам ВПС [10-14].

Создание ВПС открывает широкие возможности модификации свойств сетчатых и линейных полимеров, что имеет важное практическое значение. Применение для получения ВПС различных по строению полимеров перспективно тем, что комбинация различных систем или сетки с линейными макромолекулами удастся на основе существующего крупнотоннажного сырья и

решать многие принципиально новые технические задачи [10, 15].

Идеальная ВПС - это система, в которой взаимопроникновение разнородных цепей осуществляется на молекулярном уровне. Частично взаимопроникающие полимерные системы являются результатом неполного смешения компонентов и характеризуется одним широким максимумом механических потерь при температуре стеклования [2, 3, 10, 15, 16].

ВПС на основе несовместимых полимеров отличаются четким разделением максимума механических потерь, составляющих систему компонентов.

При разработке многокомпонентных взаимопроникающих систем прежде всего возникает вопрос о выявлении термодинамических и структурных характеристик ВПС, а также термодинамической несовместимости составляющих компонентов на основе термореактивных и термопластичных

полимеров [17].

Целью исследования является изучение термодинамической совместимости и структурных характеристик взаимопроникающих полимерных систем применительно к разработке эффективных вибродемпфирующих композиционных полимерных материалов для применения в машиностроении.

Объект и методика исследования.

Объектами исследования является ВПС на основе эпоксидных олигомеров ЭД-16, ЭД-20 (ГОСТ 10587-76), ЭИС (ТУ38-103-76), дибутилфталат-ДБФ, полиэтиленполиамин-ПЭПА, термопластичный полиуретан УК-1 и термоэластопласт марки ПР (ТУ38-103-185-92).

Вибродемпфирующие-вязкоупругие свойства определили на экспериментальной установке (ТУ02-123-92) путем определения механических потерь полимера или взаимопроникающих систем [17]

$$\eta = \frac{\omega_1 - \omega_2}{\sqrt{\lambda^2 - 1} \omega_p}$$

где, ω_p – резонансная частота, Гц; ω_2 – частота колебаний в резонансной области на уровне в возмущающей силы $P_{\min}$, ω_1 – частота колебаний в резонансной области на уровне в возмущающей силы $P_{\min}$, равном $\lambda R_{\min}$, Гц; λ – уровень возмущающей силы $P_{\min}$, при котором

определяется ω до и за резонансных областях.

Результаты исследования и их анализ. При исследовании и формования вибродемпфирующих-вязкоупругих свойств двух компонентных систем, в том числе взаимопроникающих полимерных систем, прежде всего, возникает вопрос о термодинамической совместимости составляющих компонентов [9, 10].

Термодинамическим критерием совместимости полимеров в смесях является отрицательное значение свободной энергии смешения Гиббса (ΔG) или же энтальпии смешения полимеров. Величину свободной энергии смешения Гиббса взаимопроникающих полимерных систем на основе ЭД-16 + ПУ, ЭД-20 + ПУ и ЭИС 1 + ПУ рассчитывали согласно известной теории термодинамической совместимости расплавов полимеров теории Флори-Скотта при температуре 373 К [18].

Результаты расчетов приведены в таблице 1 на примере системы ЭД 16 + ПУ.

Видно (табл.1), что в интервале соотношений ЭД16: ПУ от 80:20 до 30: 70 энергия смешения Гиббса имеет отрицательное значение. Это показывает, что в этом интервале соотношений термопластичный полиуретан растворяется в эпоксидном олигомере ЭД 16.

Таблица 1

Термодинамическая совместимость компонентов смеси ЭД 16 + ПУ		
Состав ВПС (в об. долях, %)		Свободная энергия смешения Гиббса ΔG , Дж/см ³
ЭД16	ПУ	
90	10	+0,026
80	20	-0,416
70	30	-0,694
60	40	-0,823
50	50	-0,800
40	60	-0,610
30	70	-0,225
20	80	+0,408

Далее была изучена термодинамическая совместимость системы эпоксидный олигомер-полиуретан малеиновый ангидрид. Последний является общим растворителем для обоих компонентов системы. Расчет термодинамической совместимости данной трехкомпонентной системы также производили согласно теории Флори-Скотта для случая в присутствии в системе общего растворителя.

В отличие от системы эпоксидный олигомер - полиуретан в системах ЭД 16+ПУ+МА, ЭД-20 + ПУ+МА и ЭИС-1 + ПУ+МА термодинамическая совместимость компонентов проявляется до содержания полиуретана в системе до 77 %. Видно (рис. 1), что молекулярная масса олигомеров оказывает

значительное влияние на совместимость компонентов системы. С увеличением молекулярной массы олигомеров величина энергии смешения Гиббса несколько раз уменьшается до определенной значений.

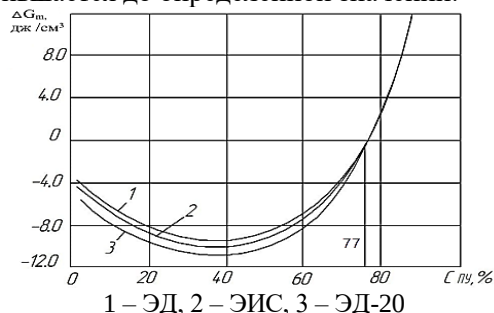


Рис. 1. Зависимость свободной энергии смешения Гиббса от содержания полиуретана в смеси

Изучение термодинамической совместимости вышеуказанных пар полимеров позволило определить интервал соотношения компонентов, подлежащих исследованию.

В работе для выяснения возможности образования химической связи между макромолекулами гомополимеров, составляющих систему, были изучены структурные характеристики и получены инфракрасные спектры гомополимеров и ВПС на их основе, где соотношение компонентов был равен. ЭД: ПУ 75;25.

Далее для выявления структурных характеристик проведены ИК-спектроскопические исследования. В ИК-спектре отвержденного эпоксидного олигомера ЭД-16 с малеиновым ангидридом (рис. 2) присутствовали: малоинтенсивная полоса при 2970 см^{-1} от валентных колебаний C-C связей в СН-СН группах в ароматическом кольце; полосы при 1710 , 1600 , 1500 см^{-1} от валентных колебаний C=O, C=C, C-CH связей в структуре ангидридного кольца, бензельного кольца и структура ароматического кольца; полоса при 1230 см^{-1} от деформационного колебания C=O связей; малоинтенсивная полоса поглощения при 1030 см^{-1} от деформационных колебаний C-O-C связей и полоса при 830 см^{-1} от внеплоскостных колебаний СН-связей, замещенного бензельного кольца и колебаний структуры C-(CH) связей.

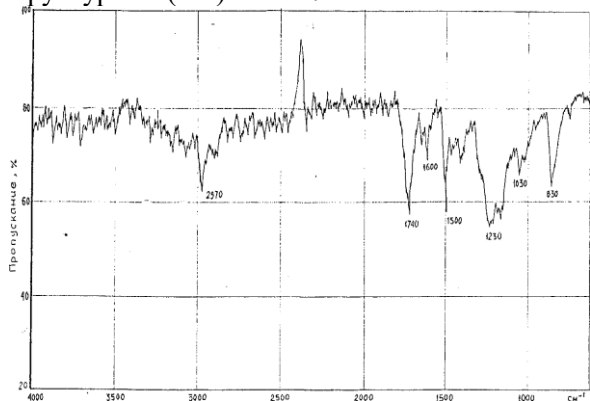


Рис. 2. ИК - спектры эпоксидного олигомера ЭД-16, отвержденного малеиновым ангидридом

В ИК-спектрах полиуретана УК-1 (рис. 3) присутствуют: интенсивная полоса при 3350 см^{-1} от валентных колебаний амидных групп =NH связей, полоса при 2950 см^{-1} от валентных колебаний C-C связей в метильных группах; интенсивные полосы при 1730 , 1600 и 1530 см^{-1} от валентных колебаний C=O, C=C, C=CH связей в уретановой группе и бензольном кольце; полосы при 1460 , 1410 см^{-1} от деформационного колебаний C=C связей в ароматическом кольце; интенсивная полоса при 1370 см^{-1} от деформационных колебаний

гидроксильных групп; широкие интенсивные полосы при 1250 и 1150 см^{-1} от деформационных колебаний C-O-C сложноэфирных, связей; интенсивная полоса при 950 см^{-1} от колебаний СН- связей; и полосы при 770 и 730 см^{-1} от внеплоскостных колебаний СН-СН связей замещенного бензельного кольца.

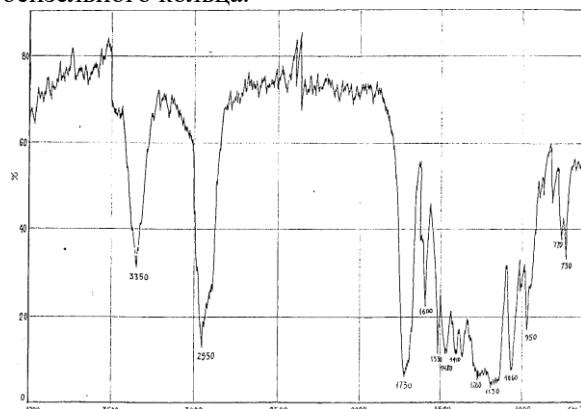


Рис. 3. ИК - спектры полиуретана УК 1

Рассмотрим ИК-спектры ВПС на основе эпоксидного олигомера ЭД-16, отвержденного малеиновым ангидридом и полиуретана УК I. Из полученных спектров (рис. 4) видно, что полосы поглощения связей в функциональных группах гомополимеров полностью повторяются с некоторыми их смещениями. При этом интенсивность полос поглощения значительно уменьшается.

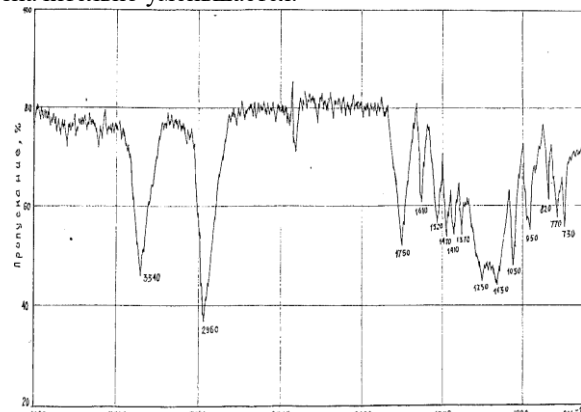
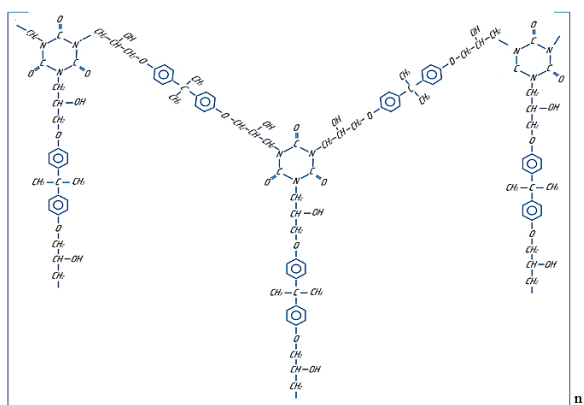


Рис. 4. ИК - спектры ВПС на основе ЭД-16 и полиуретана УК 1 (ЭД:ПУ 75:25)

Предполагаемый механизм взаимодействия эпоксидного олигомера ЭД-16 с полиуретаном приведено ниже:



Как видно из механизма взаимодействия, олигомеры связываются между собой ковалентной связью, образуя взаимопроникающие полимерные системы (ВПС).

Таким образом, в ИК-спектрах исследуемой ВПС интенсивность полос поглощения значительно уменьшается, что позволяет сделать вывод о том, что между макромолекулами гомополимеров, составляющих систему, происходит донорно-акцепторный механизм ковалентной связи за счет неподелённого электрона атома азота и образуется сшитая структура взаимопроникающих полимерных систем.

Были исследованы рентгеновские дифрактограммы гомополимеров и взаимопроникающих систем ВПС на их основе. На рентгеновской дифрактограмме эпоксидного полимера при угле скольжения рентгеновских лучей, равным 22° , наблюдается только один максимум, соответствующий аморфному полимеру (рис. 5).

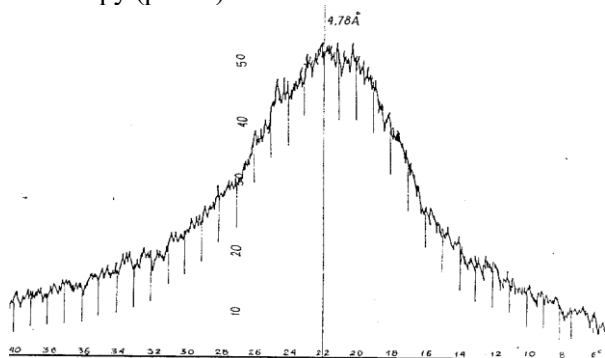


Рис.5. Рентгеновская дифрактограмма эпоксидного олигомера, отвержденного малеиновым ангидридом

Анализ рентгеновской дифрактограммы термопластичного полиуретана УК-1 показал, что структура линейного полимера состоит из кристаллических и аморфных областей (рис. 6). Массовая степень кристалличности полиуретана достигает до 20 %. При этом наблюдается четыре области кристалличности с различными межплоскостными расстояниями,

равными $3,68 \text{ \AA}$ при 28° , $3,97 \text{ \AA}$ при 26° , $4,10 \text{ \AA}$ при $25^\circ 30'$ и $5,0 \text{ \AA}$ при $20^\circ 45'$.

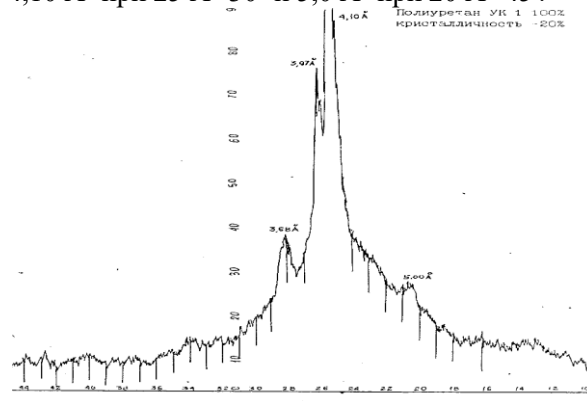


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма полиуретана УК 1

В рентгеновских дифрактограммах ВПС на основе вышепересмотренных составляющих - олигомера ЭД-16 и полиуретана до соотношения компонентов равной 50:50 (рис. 7) кристаллические области термопластичного полимера не наблюдается, вся структура смеси состоит из аморфных областей. Сферолитная надмолекулярная структура полиуретана разрушается и переходит в фибриллы и ламели. Эти изменения в структуре полиуретана дают основание считать, что взаимно проникновение в данном ВПС осуществляется на надмолекулярном уровне.

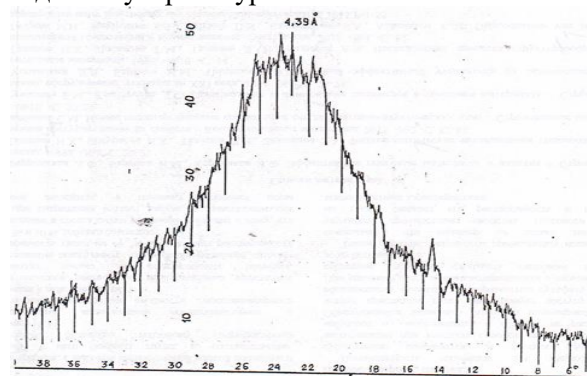
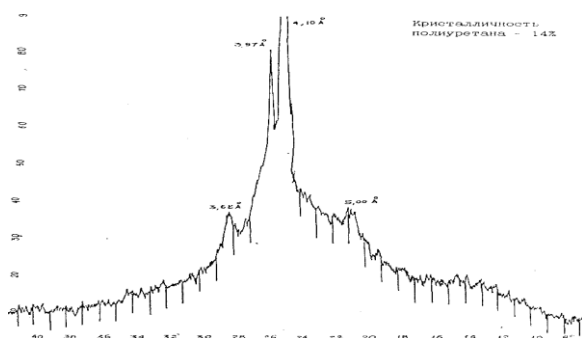


Рис. 7. Рентгеновская дифрактограмма взаимопроникающих систем- ВПС (ЭД: ПУ 50:50)

В ВПС, где дисперсной средой является полиуретан, а фазой эпоксидный полимер, в рентгеновской дифрактограмме (рис. 8) вновь проявляется кристаллические области в термопластичном полимере при повышении температуры. Это, по-видимому, обусловлено тем, что образующая сетчатая структура эпоксидного полимера недостаточно для оказания сопротивления, в котором происходит образование кристаллических областей в полиуретане.



**Рис. 8. Рентгеновская дифрактограмма
взаимопроникающих систем-ВПС (ЭД: ПУ 30:70)**

Полученные результаты указывают на развитие существенной гетерогенности в ВПС и подтверждает выводы о том, что ВПС нельзя рассматривать как гомогенную двухфазную систему с равномерным распределением фаз в объеме смеси.

Причина того, как уже отмечалось в термодинамической несовместимости компонентов, которая ведет к расслоению составляющих фаз, происходящей в процессе формирования ВПС. Вследствие медленной кинетики разделения фаз в процессе формирования ВПС из-за большой вязкости полимерной системы полное разделение фаз не происходит, в результате этого образуется переходная область.

Выводы. Таким образом, с помощью рентгенографии установлено, что в ВПС образуются переходные области, за счет сферолитной надмолекулярной структуры компонентов.

Были исследованы термодинамические и структурные характеристики взаимопроникающих систем – ВПС на основе эпоксидных полимеров и полиуретана. Расчет термодинамической совместимости данной

трехкомпонентной системы произведен согласно теории Флори-Скота для случая в присутствии в системе общего растворения. Исследование термодинамической совместимости указанных пар полимеров позволило определить интервал соотношения компонентов, подлежащих исследованию.

ИК-спектроскопическим исследованием установлено, что между макромолекулами полимеров происходит реакция поликонденсации и образуют ковалентные связи между молекулами, которые обосновывают существование взаимопроникающих полимерных систем.

Выявлено, что термодинамическая несовместимость компонентов, которая ведет к расслоению составляющих фаз, происходящему в процессе формирования ВПС, зависит от надмолекулярной структуры композиции. Вследствие медленной кинетики разделения фаз в процессе формирования ВПС из-за большой вязкости полимерной системы полное разделение фаз не происходит, в результате этого образуется переходная область системы из аморфного состояния в кристаллическую.

Установлен предел совместимости олигомера ЭД-16 с пластификатором дибутилфталатом до 25 массовых частей, позволяющих снижению внутренних напряжений в покрытиях и улучшению механических свойств. При температуре 330 К коэффициент механических потерь имеет максимум, соответствующий релаксационному процессу, связанному сегментальной подвижностью цепи, а модуль динамической упругости композиции монотонно уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Negmatov, S., Ulmasov, T., Navruzov, F., & Jovliyev, S. (2021). Vibration damping composition polymer materials and coatings for engineering purpose. /In E3S Web of Conferences (Vol. 264, p. 05034). EDP Sciences.
2. Javliyev Sirojiddin, Komila Negmatova, Nodira Abed, Sayibjan Negmatov, Tulkin Usmanov, Vasila Tulyaganova, Ahmedjan Yusupbekov, Surayo Yulchiyeva, Mukhiba Babahanova, Muqaddas Ikramova. Research of vibration-absorbing properties of epoxy composite materials on the basis of epoxy resin and powdery elastomer // Advanced Materials research, 2019, 108-112 pp
3. Улмасов, Т.У., Негматов, С.С., Абед, Н.С., Наврузов, Ф.М., Бозорбоев, Ш.А., Жавлиев, С.С., & Махаммаджонов, З.У. (2021). Вибродемпфирующие-вязкоупругие свойства взаимопроникающих полимерных систем (ВПС). /Universum: технические науки, (10-4 (91)), 52-57.
4. Негматов, С.С., Абед, Н.С., Саидахмедов, Р.Х., Улмасов, Т.У., Григорьев, А.Я., Сергиенко, В.П., .. & Наврузов, Ф.М. (2020). Исследование вязкоупругих и адгезионно-прочностных свойств и разработка эффективных вибропоглощающих композиционных полимерных материалов и покрытий машиностроительного назначения. /журн. Пластические массы, (7-8), 32-36.
5. Sperling, L. H., & Hu, R. (2014). Interpenetrating polymer networks. /In Polymer blends handbook (pp. 677-724). Springer, Dordrecht.
6. Sperling, L. H., & Mishra, V. B. A. T. (1996). The current status of interpenetrating polymer networks.

5. Методы исследования, приборов и оборудования композиционных материалов

B.Sh. Bektemirov, Sh.A. Karimov, M.Kh. Abdurakhmonova. Key requirements on obtaining high-performance aluminum oxide-based ceramics.....	211
С.С. Негматов, Ю.К. Рахимов, Н.Б. Эрннйёзов, М.Э. Икрамова, Х.Ю. Рахимов, Т.О. Камолов, Д.Н. Раупова, Д.К. Рахмонов. Проведение лабораторно-производственных испытаний разработанных композиционных химических флотореагентов-вспенивателей.....	213
T.R. Yuldashev. Tabiiy gazlarni nordon komponentlardan absorbsion usulda tozalanish darajasining gaz va aminning haroratiga bog'liqligini tadqiqotlash.....	217
Ж.Н. Садыков, Л.В. Гальперин, З.Д. Эрматов, Н.С. Дуняшин. Исследование и разработка классификационной схемы компонентов, входящих в состав керамических флюсов для автоматической дуговой сварки.....	221
M.G. Abdukhaliyeva, H.A. Babakhanova. Effect of the composition of the fountain solution on gradation and color coordinates.....	224
H.A. Zikirov, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev, G.E. Meyliqulova. Markaziy qizilqum fosforitlaridan nitrat va sulfat kislotali qayta ishlash asosida NPKCa o'g'itini olish jarayoni tadqiqoti.....	227
O'D. Raxmatjanov, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev. Natriy sulfat va magniy sulfat tuzlari asosida astraxanit sintezi jarayoni tadqiqoti.....	231
М. Мирсаидов, Б.Х. Эшматов, Р.А. Абдикаримов. Изгиб анизотропной армированной прямоугольной консольной пластины.....	237
B.A. Muratov, X.X. Turaev, I.A. Umbarov. Mass-spektrometrik usul asosida Zn(II) va Co(II) ning atsiklovir (2-amino-((2-gidroksietoksi)metil)-1,9-digidro-6H-purin-6-OH) bilan hosil qilgan kompleks birikmalarini o'rganish.....	240
X.P. Valiev, S.H. Fayzulloev, J.B. Gulomov, S.Z. Imomnazarova. Исследование комплексного извлечения ценных компонентов из цинковых кеков аммиачным методам.....	242
С.С. Негматов, К.С. Негматова, Н.С. Абед, Т.У. Улмасов, С.С. Жовлиев, Б.Б. Хаимнов, Ж.Н. Негматов, Ф.М. Наврузов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Исследование термодинамических и структурных характеристик взаимопроникающих полимерных сеток-впс на основе термореактивных и термопластичных полимеров.....	245
С.С. Негматов, К.С. Негматова, В.С. Туляганова, Н.Х. Талипов, О.Х. Панжиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Нефть ва газ кудукларини бурғилаш жараёнида деворларни маҳкамлаш мақсадида микрокремнезем ва органоминерал ингредиентлар асосида енгил цементлаштирувчи кукунли композицион материалларни ишлаб чиқишнинг долзарблиги ва уларни амалга ошириш усуллари.....	250
З.З. Яхшиева, Х.Б. Жураев, А.З. Залов, А.А. Бакахонов. Применение цифрового цветометрического анализа в определении ионов кадмия (II).....	253
С.И. Номозова, Н.И. Файзуллаев, Д.Р. Ҳамидов. Пропандан ароматик углеводородлар олиш учун танланган модификацияланган катализаторларнинг текстур ва физик-кимёвий характеристикалари.....	256

6. Проблемные обзоры

Ж.Н. Садыков, Л.В. Гальперин, З.Д. Эрматов, Н.С. Дуняшин. К вопросу разработки математической модели формирования химического состава литого металла шва при автоматической дуговой сварке под слоем керамического флюса.....	259
С.С. Негматов, Б.А. Мамедов, Н.С. Абед, М.Э. Икрамова, Р.Х. Солиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Исследование закономерности формирования эпоксисилоксановых полимерных материалов, применительно в рельефных элементах технологической оснастки железобетонных конструкций и керамзетобетонных панелей.....	262
O.A. Mixliyev, X.Ch. Mirzaqulov, R.Ch. Yorboboyev. Dolomit xomashyosini azot kislotali parchalash jarayonida hosil bo'lgan ko'piklanishni bartaraf etish tadqiqoti.....	266
С.С. Негматов, Б.А. Мамедов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, Р.Х. Солиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Состояние и анализ фазовых структур и физико-механические свойства композиции из смесей эпоксидных и других полимеров и их взаимосвязи.....	269
М.А. Каримов, Р.Р. Ешмуратова, З.А. Мухамедбаева. Применение техногенных отходов для производства портландцемента.....	273

7. Вести из лаборатории

Б.Б. Полатов, К.И. Юнусалиева, М.Ю. Рахимов. Технология получения износостойкого покрытия методом газопламенного напыления.....	276
С.С. Негматов, К.С. Негматова, В.С. Туляганова, Н.Х. Талипов, О.Х. Панжиев, Ж.Н. Негматов, Р.Х. Пирматов, Б.Б. Эшмуратов. Нефть ва газ кудукларини бурғилаш жараёнида деворларни маҳкамлаш мақсадида микрокремнезем ва органоминерал ингредиентлар асосида енгил цементлаштирувчи кукунли композицион материалларни ишлаб чиқишнинг долзарблиги ва уларни амалга ошириш усуллари.....	278
К.С. Негматова, Д.Н. Раупова, З.А. Анварова. Исследование и разработка эффективных и технологически приемлемых катализаторов для получения ацетатов целлюлозы.....	280
К.С. Негматова, Д.Н. Раупова, З.А. Анварова. Разработка эффективной технологии получения композиций и пленочных материалов на основе ацетата целлюлозы.....	282