

O'zbekiston

Kompozitsion **M**ateriallar

Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali



Узбекский научно-технический и производственный журнал
Композиционные материалы

При увеличении концентрации ионов кальция, магния в исходном растворе и увеличения температуры возрастает их сорбция. Это показывает, что процесс сорбции сопровождается с образованием химических связей – хемосорбцией [6].

По проведённым исследованиям можно сделать вывод о том, синтезированные иониты КП-1 снизили жёсткость воды до 1,0 мг-экв/л.

Проведены производственно-промышленные испытания сорбентов на разработанной пилотной установке. Внедрены сорбенты и технология в производственных условиях Мубарекского ГПЗ при очистке производственных сточных вод для повторного их использования, которые отвечают всем требованиям ГОСТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шумяцкий Ю.И. Промышленные адсорбционные процессы. М.: Колос. 2009. 183 с.
2. Талипов, Р.А. Комплексная технология умягчения природных вод на основе аэрационных и электрохимических методов обработки / Р.А. Талипов // Нефтегазовое дело. Электронный научный журнал. - 2006. - №5. - С. 15-20.
3. Е.Г. Филатова \ Обзор технологий очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, основанных на физико-химических процессах \ *известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2015, № 2 (13) 97-105с.
4. Ф.М. Юсупов, Д.З. Нуриддинова, Р.К. Ахмедов, С.К. Юсупов, Г.А. Байматова Очистка полифункциональными фильтрующими композициями (ПФК) производственных сточных вод газоперерабатывающих предприятий \ O'zbekiston KOMPOZITSION MATERIALLAR Ilmiy-texnikaviy va amaliy jurnali №3/2021
5. Основы процессов и классификация методов умягчения воды [Электронный ресурс] 2007. - Режим доступа: <http://airheating.ru/> Заглавие с экрана. Дата обращения 26.11.2012 г.
9. Farkhod Yusupov Elyor Berdimurodov, Normahmat Yodgorov, Murod Mamanazarov, Nuriddinova D.Z \ Adsorption Equilibrium, Kinetics, Thermodynamics and Dynamic Separation of Magnesium and Calcium Ions from Industrial Wastewater by New Strong Acid Cation Resin of SPVC \ National Centre of Excellence in Analytical Chemistry Pakistan 2021.

Аннотация. При разработке технологии производства катионитов и анионитов используются синтетические сырьё для очистки промышленных сточных вод. В результате проведённых исследований разработана технология получения ионообменных материалов КП-1, которые можно использовать в производственных предприятиях страны. Определены оптимальные условия синтеза получения катионита. Изучены физико-химические свойства полученных ионообменных материалов.

Ключевые слова: сточные промышленные воды, поливинилхлорид, иониты, кальций, магний, ионный обмен, сульфирование, регенерация.

Ф.М. Юсупов	- ИОНХ АН РУз
Н. Ёдгаров	- ИОНХ АН РУз
Д.З. Нуриддинова	- ИОНХ АН РУз
Г.А. Байматова	- ИОНХ АН РУз
Б.Ш. Хурсандов	- ИОНХ АН РУз
Ю.Р. Яхшиева	- ИОНХ АН РУз
Р. Ёлдашев	- ИОНХ АН РУз

УДК:. 678.686:547.781

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

С.С. Самадов, Б.Ф. Мухиддинов, С.С. Негматов, Д.Т. Ахтамов

Введение. Эпоксидные полимерные материалы широко применяются в различных отраслях реальной экономики, таких как самолётостроении, ракетостроении, судостроении, электроники, машиностроении, в строительстве и других отраслях. Одной из важнейших задач в этом направлении является

значительное улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик эпоксидных полимерных материалов и изделий на их основе путем физико-химической модификации [1-5].

Однако ряд ценных показателей может быть достигнут только при использовании изоцианатных отвердителей. Перспективным

направлением в этой области являются блокированные диизоцианаты (БДИ). Применение БДИ позволяет снизить летучесть и плотность, ликвидировать токсичность диизоцианатов, а самое главное - воспрепятствовать взаимодействию изоцианатных групп с аминным отвердителем эпоксидной смолы. Тем самым достигается возможность совмещенного отверждения эпоксидных смол, т.е. БДИ способны к образованию дополнительных сшивок, по гидроксильным и непрореагировавшим к тому моменту эпоксидным группам.

Известно [6,7], что если процесс гелеобразования проводить при повышенных температурах (до 90°C), то наблюдается экзотермический максимум порядка 160-170°C. Обменное разложение БДИ протекает в интервале температур 80-170°C.

Таким образом, к моменту гелеобразования в реакционной системе создаются температурные условия для

"расщепления" БДИ.

На основании работ авторов [8-10] можно предположить, что процесс обменного разложения БДИ в реакционной системе эпоксидная смола - отвердитель, происходит в процессе гелеобразования.

Объект и методы исследования.

Объектом исследования были выбраны эпоксидиановые олигомеры, имеющие в своем составе как эпоксидные, так и гидроксильные группы, и тем самым, дающие широкие возможности для проведения модификации. Для отверждения эпоксидиановых олигомеров был использован вторичный ароматический амин - пиперидин.

Используемые для модификации модификаторы-блокированные диизоцианаты представляют собой аддукты смеси 2,4- и 2,6-толуилendiизоцианата (в соотношении 60:40) со следующими блокирующими агентами, название и их структурные формулы приведены в табл.1.

Таблица 1

Блокированные диизоцианаты

Условное обозначение	Структурная формула	Название по системе [7,8]
1.		2,4-бис(N,N'-диэтилуридо)-1-метилбензол
2.		2,4-бис(фенилуридо)-1-метил-бензол
3.		2,4-бис (п – нитрозофенилуридо) -1-метилбензол
4.		2,4-бис(ε-капролактамоуридо)-1-метилбензол
5.		2,4-бис(фурфурилиденаминоэтанолуридо)-1-метилбензол

Спектры ЯМР ¹H регистрировались на спектрометре С 60-NL (фирма "Jeol", Япония). Рабочая частота - 60 МГц. Площади пиков измеряли электронным интегратором спектрометра с точностью до 2%. Для определения химических сдвигов и относительных площадей сигналов в ампулу с образцом помещали коаксиальный запаянный капилляр с гексаметилдисил-аксаном ((CH₃)₃-Si-Si-(CH₃)₃) (ГМДС). Отверждение исследуемых систем проводилось в ампулах непосредственно в датчике спектрометра, в термоста-тированной камере, с регулируемой температурой.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировались на

спектрометре WH - 90 (фирма "Bruker " ФРГ). Рабочая частота - 90 МГц. Были использованы метод Фурье - преобразования с применением широкополостной развязки от спин-спинового взаимодействия, а также режим "неполной развязки от протонов". Внутренним эталоном был использован ГМДС, химический сдвиг которого, относительно тетраметилсилана принят нами равным 2,4 м.д.

Полученные результаты и их обсуждение. Исследованы зависимости времени жизни τ_д и интенсивности J_д долгоживущего компонента спектра ВЖ от времени отверждения эпоксидного олигомера

ЭД-20 пиперидином, результаты которых представлены на рис.1 (кривая 1). Количество отвердителя бралось из соотношения 0,22 моля на один эпоксиэквивалент [6, 11]. Температура отверждения 363 К. На рис. 1 показано также изменение характеристик времени жизни в процессе отверждения в присутствии БДИ (показаны БДИ-2 (кривая 2) и БДИ-4 кривая 3); концентрация модификаторов 2 и 4 - 0,15 г/гидрооксиэквивалент).

Анализ результатов исследования (рис.1а) кривую изменения J_d для всех исследованных систем можно разделить на два участка. На первом участке в период времени от начала отверждения до 14,4 кс происходит резкое уменьшение J_d , а затем, вплоть до истечения

28,8 кс отверждения изменения величин J_d не наблюдается.

По характеру взаимного положения кривых 1-3 следует отметить, введение громоздких молекул модификаторов в эпокси-пиперидиновую систему приводит к разрыхлению структуры композиций. Видимо этим объясняется то, что точки кривых 2 и 3 располагаются выше точек кривой 1, соответствующих для чистой эпокси-пиперидиновой композиции. Но, если характер взаиморасположения кривых 1 и 2 сохраняемая вплоть до завершения процесса отверждения, то наклон кривой 3 более значителен и к моменту времени 18 кс, ее уменьшение перекрывает кривую 1.

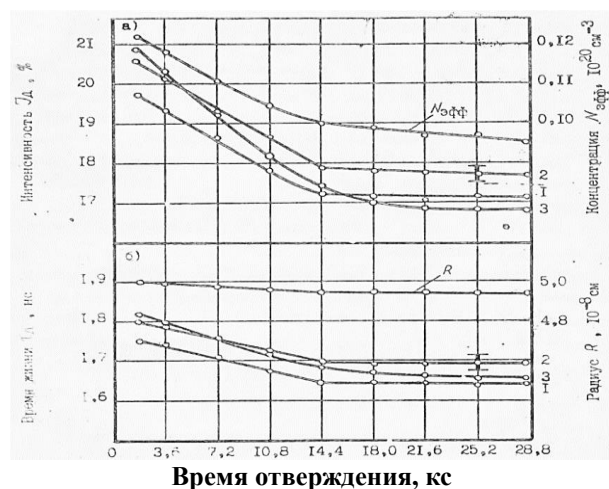


Рис. 1. Изменение интенсивности J_d (а) и времени жизни τ_d (б) долгоживущего компонента спектра времени жизни позитронов в процессе отверждения эпоксидного олигомера ЭД-20 пиперидином (0,22 моля на эпокси-эквивалент) при 363 К в присутствии модификаторов, а также расчетные параметры, микродефектов R и $N_{эфф}$: 1- без модификатора; 2- с модификаторами 1 и 2 (концентрация модификатора 0,15 г/гидрооксиэквивалент); 3 - с модификаторами 4 и 5 (концентрация - 0,45 г/гидрооксиэквивалент)

Заметное уменьшение величин J_d (рис.1а) в процессе отверждения свидетельствует об уменьшении концентрации микропор, вследствие роста цепей макромолекул образующегося полимера и если, модификатор БДИ-2 не оказывает существенное влияние на процесс отверждения (кривая 2), то характер кривой 3 с БДИ-4, указывает на обратное. Поскольку БДИ-2 отличается, в основном, от БДИ-4 существенным различием в $T_{ор}$, то можно предположить, что блокированные диизоцианаты с низкой температурой обменного разложения (соизмеримой с температурой отверждения композиции) начинают проявлять себя уже на стадии отверждения.

Что касается характера изменения величины τ_d (рис. 1 б), то она слабо уменьшалась

почти до конца проведения отверждения, хотя какую-то корреляцию между изменениями величин J_d и τ_d сделать можно.

Также исследованы кинетики термообработки эпоксидных полимеров отвержденных пиперидином, результаты которых приведены на рис.2. Из результатов анализа (рис.2 а) видно, что отвержденных пиперидином (кривая 1) и модифицированных БДИ (БДИ-2 (кривая 2) и БДИ-4 (кривая 3); концентрация модификаторов 2 и 4 - 0,15 г/гидрооксиэквивалент).

Заметное уменьшение величины τ_d , (рис.2,б) в процессе термообработки при температуре 443 К свидетельствует об уменьшении размеров микропор в сшитых композициях, в результате перехода линейного полимера в густосетчатый трехмерный полимер.

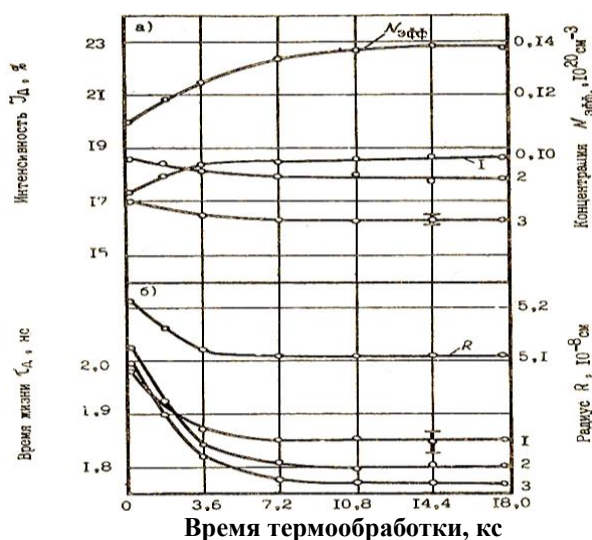


Рис.2. Изменение интенсивности J_d (а) и времени жизни τ_d (б) долгоживущего компонента спектра времени жизни позитронов в процессе термообработки при 443 К эпокси-пиперидиновых полимеров, содержащих модификаторы, а также расчетные параметры микродефектов R и $N_{эфф}$: 1 без модификатора; 2 - с модификатор 1 и 2 <0,18 г/гидрооксиэквивалент); 3 - 4 и 5 (0,45 г/гидрооксиэквивалент)

Характер изменения τ_d для модифицированных систем аналогичен (кривые 2,3) немодифицированной системе (кривая 1). Однако относительное изменение величины τ_d для модифицированных систем больше. Это говорит о еще более значительном уменьшении размеров микропор, причем эффективность модификатора 4 (кривая 3) выше модификатора 2 (кривая 2).

Изменения J_d в процессе термообработки для различных систем различны (рис.2, а). В немодифицированной композиции J_d на начальной стадии термообработки слабо возрастает и в дальнейшем не изменяется (кривая 1). Подобный эффект увеличения концентрации микродефектов был получен и в работе [12], и связывается с образованием жесткой сеткой с гетерогенной по плотности структурой.

При термообработке эпоксидных полимеров, модифицированных БДИ величина τ_d не только не возрастала, но, наоборот, несколько уменьшается со временем термообработки (кривые 2 и 3). Большее увеличение получено в случае использования модификатора 4 (кривая 3),

Учитывая характер изменения кривой 2, можно предположить, что только при достижении более высокой температуры начинают себя проявлять БДИ-2, т.е. блокированные диизоцианаты с высокой температурой обменного разложения (соизмеримой с температурой термообработки) оказывают модифицирующее воздействие на эпоксидные полимеры только при термообработке.

Заметное изменение величин τ_d и J_d для модифицированных систем показывает, что при достижении определенной температуры, модификаторы очень существенно влияют на формирование эпоксидного полимера. В результате такого воздействия образуется структура с меньшей концентрацией (изменение величины J_d) и размером (изменение величины τ_d) микрополостей-дефектов. Большей активностью по данным метода аннигиляции позитронов обладают модификаторы имеющие более низкую температуру обменного разложения.

Известно, что в надмолекулярной структуре образовавшегося эпоксидного полимера, учитывая принятую структуру аморфного полимера можно выделить несколько областей. Глобулы полимера, образованные укладкой вокруг центров полимеризации цепей макромолекул простого полиэфирного типа. И межглобулярное пространство, состоящее из концов макроцепей и низкомолекулярных продуктов. В концевые группы

полимеризационно отвержденных эпоксидных полимеров, авторы считают также [13-15] входят двойные связи винилиденового типа, гидроксильные и непрореагировавшие эпоксидные группы. Таким образом в межглобулярном пространстве создаются условия для расщепления БДИ. И при достижении определенной температуры происходит процесс переэтерификации. При этом, как показали проведенные исследования методом позитронной диагностики, происходит уменьшение как концентрации, так и размера микрополостей дефектов. Что можно объяснить образованием плот-носшитых областей за счет получения дополнительных мостиков.

Однако для БДИ, образованные с помощью блокирующих агентов диэтиламина или фенола, вероятность образования таких мостиков мала. Видимо поэтому, изменение аннигиляционных характеристик τ_d и J_d , незначительно и находится в области низких концентраций.

Как видно из результатов исследования при модификации эпокси-пиперидиновых полимеров с БДИ, для некоторых концентраций, происходит уменьшение радиуса R_0 и концентрации $N_{эфф}$ микропор-дефектов. Соответственно, происходит и уменьшение доли свободного объема $f_{св}$ эпоксидного полимера.

Закключение. Методом аннигиляции позитронов исследовано влияние количества модификаторов (БДИ) на аннигиляционные характеристики отвержденных эпоксидных полимеров. Показано, что при оптимальных концентрациях модификаторов происходит уменьшение радиуса и концентрации микропор-дефектов, а также общее уменьшение доли свободного объема.

Методом аннигиляции позитронов исследованы процессы отверждения эпоксидных полимеров и их термообработка в присутствии модификаторов.

Установлено, что БДИ с низкой температурой обменного разложения оказывают существенное влияние на формирование структуры эпоксидного полимера уже на стадии отверждения, в то время как БДИ с высокой температуры обменного разложения только при термообработке.

Интенсивность влияния модификаторов на характеристики аннигиляции позитронов эпоксидных полимеров уменьшаются с увеличением температуры обменного разложения БДИ. Методом аннигиляции позитронов установлены оптимальные концентрации модификаторов, а также эффективное время отверждения и термообработки эпоксидных полимеров в их присутствии.

СОДЕРЖАНИЕ

1. Химия и физикохимия композиционных материалов и нанокмпозитов

С.С. Негматов, Н.Б. Эрниеов, К.С. Негматова, М.Э. Икрамова, А.Н. Бозоров, Д.Н. Раупова. Извлечение драгоценных металлов (золота и серебра) в процессе цианирование и сорбции.....	3
Д.Й. Хакимова, С.С. Негматов, М.Э. Икрамова, Ж.Н. Негматов, Н.С. Абед. Извлечение марганцевого концентрата из руд месторождения Дауташи	5
З.З. Яхшиева, Р.М. Калонов, Х.Б. Жураев, Г.Б. Карабаева, Н.К. Мадусманова, З.Х. Асророва, А.А. Бакахонов, Ф.А. Умаров. Электрохимическое поведение ионов сурьмы(III) и висмута(III) при одновременном их присутствии в растворах.....	7
С.Я. Инагамов, У.А. Асроров, А.М. Эшматов, Г.И. Мухамедов, Ф.Ж. Абед. Структура и свойства поликомплексов и поликомплексных гелей на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы с различными поликатионами и их применение.....	9
F.F. Fayzullayeva, Q.T. Siddiqova, B.Yu. Ruziyeva, Sh.Sh. Daminova. Kamyob-yer elementlarining 2-aminobenzimidazol asosidagi kompleks birikmalar sintezi va tadqiqoti.....	15
M.E. Ziyadullayev, R.K. Karimov, Sh.Sh. Sagdullayev. 2-metil- 3(h)-6-aminoxinazolin-4-onni atsillash reaksiyalari.....	20
Э.Э. Машаев, А.Г. Махсумов, Б.Ф. Мухиддинов, О.О. Кодиров. Изучение ИК-спектров бис-карбамата МЭЭ-1.....	26
С.Э. Кораев, Р.И. Муяссарова, Ж.А. Рахмонов, Н.Т. Каттаев, Х.И. Акбаров. Структурно-капиллярная характеристика нового бентонит-кремнеземного композита.....	29
А.Ш. Хусенов, Д.С. Камалова, Б.У. Зокиров, Г. Рахманбердиев. Химическое включение аминогрупп в структуру производных инулина	32
М.Н. Мейлиева, З.А. Сманова, У.Г. Ахмаджонов, А.А. Эрматова. Сув ресурсларидан нефть махсулотларини колонкали хроматография ёрдамида ажратиш олиш усулини баҳолаш.....	35
D.Q. Adinaeva, D.O'. Alimova, X.I. Akbarov, N.T. Kattayev. Divinilbenzol va akrilonitril asosida olingan sopolimerning turli xil aminlar bilan modifikatsiyalangan anionitlarning sorbsion xossalari.....	38
Ш.Т. Адизова, М.Р. Амонов, Н.Р. Очилова. Бентонитларни термик ва кимёвий фаоллаштириш орқали сорбцион хossalарини ўзгариши.....	40
Д.К. Назарбекова, А.А. Юсупов. Зависимости кинетики деформации расширения от физико-химических процессов, происходящих в тампонажных смесях.....	42
Н.Ш. Ражабалиев, Ж.А. Рахмонов, М.Ж. Нигматиллаева, Ю.Н. Ражабов, Э.Т. Бердимуродов, Х.И. Акбаров. Термодинамическое и кинетическое исследование антикоррозионных свойств дициандиамида.....	46

2. Физико-механика и трибология композиционных материалов

Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Д.К. Холмуродова, Ш.Н. Жалилов. Технология производства трудногорючих композиционных плитных материалов из стеблей хлопчатника и модифицированных мочевиноформальдегидных полимерных связующих с антипиренами.....	48
Д.Н. Ходжаева, С.С. Негматов, Н.С. Абед, К.С. Негматова, Ш.Н. Жалилов. Организация выпуска и проведение опытно-производственных испытаний и внедрение в ООО «Dinex» созданных трудногорючих композиционных древесно-пластиковых плитных материалов.....	50
С.Р. Отаджонов, Ж.А. Рахмонов, Х.И. Акбаров, Н.Т. Каттаев. Исследование термостойкости электропроводящих полимеров на основе поливинилимидазола.....	53
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Спектрометрическая идентификация сырьевых материалов для амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	56
М.Р. Содикова, З.А. Таджиходжаев. Синтез, исследование и спектрометрическая идентификация амфотерных ионитов на основе вторичного сырья	58

3. Разработка и технология получения композиционных материалов

С.Р. Гелчинова, Г.Н. Шарифов, У.О. Худанов, И.С. Седалова. Свойства ПАВ и получения новых поверхностно-активных добавок на основе госсиполой смолы в качестве интенсификаторов помола цемента.....	63
Ф.М. Юсупов, Н. Ёдгаров, Д.З. Нуриддинова, Г.А. Байматова, Б.Ш. Хурсанов, Ю.Р. Яхшиева, Р. Ёлдашев. Разработка технологии ионитов для очистки промышленных сточных вод на основе местного сырья.....	68
С.С. Самадов, Б.Ф. Мухиддинов, С.С. Негматов, Д.Т. Ахтамов. Исследование термического отверждения эпоксидных полимеров.....	70
Т.О. Камолов, К.М. Рузикулов. Хомаки вельц оксиди фракцияси ўлчамларининг қиздирилиш таъсирида ўзгаришини ўрганиш	74