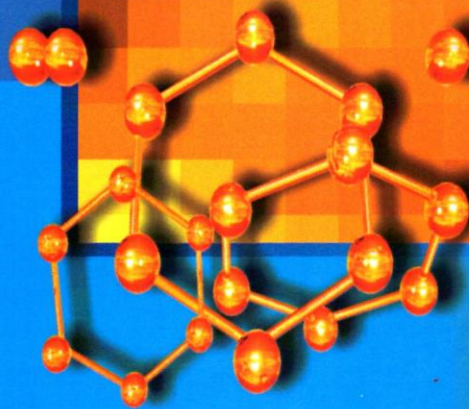


ISSN 1992-9498



KIMYO 2

VA KIMYO TEXNOLOGIYASI # (56) 2017



ХИМИЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

NOORGANIK MODDALAR VA MATERIALLAR
TEKNOLOGIYASI

Mkrtehyan R.V., Aripova M.X., Dosmukhamedov T.V. Shisha sanoat chiqindilarni asosida ko'pik shisha olish	3
Sanakulov K.S., Muxiddinov B.F., Raxmatov U.N., Abdullayev K.S., Vapoyev X.M. Angren ko'miri kukunlaridan briketlash jarayonlari tadqiqoti va texnologiyasi	7
Melikulova G.E., Arifdjanova K.S., Yusupova G.X., Xujamkulov S.Z., Mirzakulov X.Ch. Markaziy qizilkum fosforitidan olingan ekstraksiyon fosfor kislotasini sulfatsizlantirish jarayoniga texnologik parametrlarning ta'siri	11
Soddiqov F.B., Usmanov I.I., Mirzakulov X.Ch. Tyubegatan koni silvinitidan to'yingan eritma olish va tozalash jarayoni tadqiqoti	16
Sobirov M.M., Tadjiyev S.M., Sultonov B.E. Yuqori karbonatli fosforitlarni oltingugurtli aralashmasini nitrat kislota bilan parchalanishdagi ko'piklanish jarayonini o'rganish	21

ORGANIK MODDALAR TEKNOLOGIYASI VA
KIMYO

Maxsumov A.G., Saydaxmetova Sh.R., Hamrayev K.Sh. Dietilaminopirazolilferrotsenatning yuqori unimli hosilalari sintezi	28
Axmedov O.R., Shomurotov Sh.A., Muysinov N.T., Raxmanova G.G., To'raev A.S. Ksantan smolasining dialdegidi sintezi	33
Qodirov X.E., Turabjanov S.M. OEDF va uning rux komplekslari asosidagi korroziya ingibitorlari	37
Hojiyev Sh.G., Hakimov M.M. 3-Metiltio-5-amino-1,2,4-tiadiazolni qahrabo va ftal kislota angidridlari bilan atsillash	41
Raximov D.A., Malikova M.H., Xusenov A.Sh. Topinamburning "Fayz baraka" va "Mujiza" navlari turgunaklaridan olingan inulinning uglevod tarkibini tadqiqoti ..	44
Ibragimov A.A., Mahsumov A.G. 2'-(n-Difenil)-azo-4'-nitrotimol-1' ning sintezi, uning kimyoviy xossalari va bo'yovchilik faolligi	47

POLIMER VA KOMPOZIT MATERIALLAR
TEKNOLOGIYASI

Ziyamukhamedova U.A., Bakirov L.Y., Tagirova L.M., Pak K.A., Shaozimova U.X. Korroziya va eskirish sharoitlarida ishlaydigan, yirik gabaritli uskunalarning qoplamaolari uchun mo'ljallangan kompozitsion polimer materiallarning xossalari va strukturasi	49
Yo'ldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarimsoqov A.A. Mahlliy xomashyolar asosida qiyin yonuvchan, yonishga chidamli yog'och qipikli plitalar ishlab chiqarish texnologiyasi	54
Karimov M.M., Rustamov M.K., Qayumov M.B. Yangi sorbentlarni qo'llab suvni yumshatish imkoniyatlarini o'rganish	60
Barxanadjyan A.L., Xakimov R.M., Karpushkin S.I., Djalilov A.T., Vafayev O.Sh. Past haroratdagi xossalari yaxshilangan yozgi dizel yonilg'ilarini qishqi sharoitda ekspluatatsiya jarayonida qo'llash	65

JARAYONLAR, APPARATLAR, MODELLASHTIRISH

Raxmatqoriyeva F.G. NaA seolitida karbonat angidrid adsorbsiyasi differensial issiqligi	68
Nurullayev Sh.P., Aripdjanov O.Yu., Kadir X.E., Alihanova Z. Gazni qayta ishlash korxonalaridagi oltingugurt saqlovchi ikkilamchi gazlarni adsorbsiya jarayonini o'rganish	73
Azizov D.H., Norxo'jayev A.S. Split konditsionerini ekologik toza sovutish agentida tadqiqot qilish	75

YUBILEY

Kimyo fanlar doktori, professor Sharipov X.T.ga - 70 yosh ...	79
---	----

TEKNOLOGIY OF INORGANIC SUBSTANCES AND
MATERIALS

Mkrtehyan R.V., Aripova M.Kh., Dosmukhamedov T.V. Preparation of foam glass on the basis of glass waste	3
Sanakulov K.S., Muxiddinov B.F., Raxmatov U.N., Abdullayev K.S., Vapoyev Kh.M. The study of the process of briquetting technology for producing briquettes from Angren coal screenings	3
Melikulova G.E., Arifdjanova K.S., Yusupova G.Kh., Khujamkulov S.Z., Mirzakulov Kh.Ch. Influence of technological parameters to process desulfatation of extraction phosphoric acids from phosphorites of central kyzylkums ..	7
Soddiqov F.B., Usmanov I.I., Mirzakulov Kh.Ch. Research of processes of obtaining and clearing the sated solutions from sylvinit of tyubegatan deposit	12
Sobirov M.M., Tadjiyev S.M., Sultonov B.E. Study foaming process during decomposition sulfur-containing high carbonate phosphorites by nitric acid	17

CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC
SUBSTANCES

Makhsimov A.G., Saydaxmetova Sh.R., Hamraev K.Sh. Selektiv synthesis of derivative diethylaminopyrazolferrocenat ..	24
Akhmedov O.R., Shomurotov Sh.A., Muysinov N.T., Rakhmanova G.G., Turaev A.S. Synthesis of dialdehyde xanthan gum	29
Kadirov Kh.E., Turabjanov S.M. Corrosion inhibitors based HEDP and their zinc complexes	33
Khojiyev Sh.G., Khakimov M.M. Acylation of 3-methylthio-5-amino-1,2,4-thiadiazole and phthalic anhydrides with succinic acid	37
Rakhimov D.A., Malikova M.H., Khusenov A.Sh. Research of the carbohydrate composition of inulina obtained from topinambour grades "Fayz baraka" and "Mujiza"	40
Ibragimov A.A., Mahsumov A.G. Synthesis of 2'-(n-diphenyl)-azo-4'-nitrotimol-1', its chemical properties and coloring activity	43

TEKNOLOGIY OF POLYMER AND COMPOSITE
MATERIALS

Ziyamukhamedova U.A., Bakirov L.Y., Tagirova L.M., Pak K.A., Shaozimova U.Kh. Analysis of properties and structure of composition polymer coating materials of the large-dimension equipment that work in teams of wear and corrosion	45
Yuldoshov Sh.A., Shukurov A.I., Sarimsakov A.A. Production technology of hard combustible, fire-retardant wood particleboard based on local raw materials	54
Karimov M.M., Rustamov M.K., Qayumov M.B. Investigation water desalting abilities by application the new sorbents	60
Barkhanadjyan A.L., Khakimov R.M., Karpushkin S.I., Djalilov A.T., Vafayev O.Sh. The use of diesel fuels with improved low temperature properties in winter conditions ...	65

PROCESSES, APPARATUS, MODELING

Rahmatkariyeva F.G. Differential heats of carbon dioxide adsorption in NaA zeolite	68
Nurullayev Sh.P., Aripdjanov O.Yu., Kadir X.E., Alihanova Z. Study adsorption sulfur gas processing plant tail gases	73
Azizov D.H., Norkhojayev A.S. The research Split of the conditioner on environmentally friendly refrigerating agents	75

ANNIVERSARY

Doctor of chemical Sciences, Professor Sharipov H.T. - 70 years	79
---	----

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ КРУПНОГАБАРИТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ ИЗНОСА И КОРРОЗИИ

У.А. ЗИЯМУХАМЕДОВА, Л.Й. БАКИРОВ, Л.М. ТАГИРОВА, К.А. ПАК, У.Х. ШАОЗИМОВА
Ташкентский государственный технический университет

Mazkur maqolada mexanik-kimyoviy usulining, korroziya va yemirilish sharoitlarga ishlaydigan materiallarning kompozitsion polimerli qoplamalarning modifikatsiyalari ko'rib chiqilgan. Tizim hosil qilish mexanizmi o'rganib chiqilgan va ularning fizik-kimyoviy tekshiruv natijalari keltirilgan.

Рассмотрена возможность механохимического метода модификации композиционных полимерных материалов для получения покрытий, работающих в условиях коррозии и износа. Изучен механизм структурообразования и приведены результаты их физико-химических исследований.

The possibility of mechanochemical modification method of composite polymer materials for the production of coatings, working in conditions of corrosion and wear. The mechanism of structure formation and the results of their physico-chemical studies.

Наполнители играют важную роль при создании композиционных материалов с новыми свойствами. Многие свойства пластических масс могут быть существенно улучшены при введении в них разнообразных наполнителей, которые могут быть твердыми, жидкими или газообразными веществами неорганической и органической природы, которые относительно равномерно распределяются в объеме образующейся композиции и имеют четко выраженную границу раздела с непрерывной полимерной фазой (матрицей).

Таким образом, при использовании в качестве ингредиента полимерной композиции порошкообразного наполнителя в процессе переработки пластмасс приходится решать ряд сложных задач, связанных с выбором типа наполнителя, степени наполнения, степени диспергирования, режима отверждения наполненной композиции и выбором модификаторов для оптимизации структур композиционного материала.

Следует отметить, что при выборе оптимальных размеров частиц наполнителей необходимо учитывать, что влияние наполнителей на комплекс эксплуатационных свойств материала тем сильнее,

чем больше удельная поверхность порошкообразного наполнителя, т.е. чем меньше размеры его частиц.

Поверхность наполнителя влияет на свойства и структуру значительного объема связующего. Активные функциональные группы поверхности наполнителя участвуют в отверждении реактопластов. Макромолекулы в расплаве или на ранних стадиях отверждения адсорбируются на поверхности частиц наполнителя и существенным образом изменяют свою информацию.

В наполненных системах очень четко проявляется слой полимера в зоне контакта с минеральными частицами, отличающийся от основного полимера более плотной упаковкой макромолекул, надмолекулярными образованиями и другими структурными характеристиками. Это обусловлено сильно развитой поверхностью раздела фаз [1].

Активация означает, в данном случае, возбуждение молекул, атомов, приведение последних в состояние, в котором они легко вступают в химическую реакцию.

В настоящее время термин "механика" приобрел смысл "теории процессов".

Таким образом, можно сформулировать следующее общее определение термина “активационно-технологическая механика” – это совокупность научных принципов, положенных в основу технологических процессов, оптимально сочетающих механические воздействия на компоненты гетерокомпозиата и методы их физико-химической активации (поверхностной, объемной, комбинированной).

Процесс формирования прочной структуры КПП осуществляется на следующих трех технологических этапах. На первом из них (активация) создаются ненасыщенные химические связи компонентов композиций до их механического объединения друг с другом; на втором (перемешивание) образуются прочные первоначальные адгезионные контакты между компонентами за счет интенсивного структурообразования пленки полимера на поверхности частиц минеральных материалов; на третьем (уплотнение) происходит окончательное формирование структуры монолита за счет механических воздействий.

Данные аспекты технологии получения материалов были применены нами для получения композиционных материалов на основе местных минеральных и энергетических ресурсов с целью получения материалов для покрытий крупногабаритного технологического оборудования, работающего в условиях коррозии и износа, а также были изучены антикоррозионные свойства покрытий [2, 3].

Из-за больших габаритов и сложной конфигурации рабочих органов технологического оборудования по хранению и транспортировке нефти и нефтепродуктов в настоящее время не представляется возможным подвергать КПП известным методам их физической модификации на поверхности деталей рабочих органов оборудования, работающих в условиях коррозии и износа. Поэтому для исследований в качестве полимерных связующих были выбраны термореактивные полимеры – ЭД-20 и ФАЭД-20, отвержденные полиэтиленполиамином (ПЭПА) в количестве 10 и 12 мас. ч., соответственно, обеспечивающим холодное отверждение. В качестве пластификатора выбраны традиционно используемый ДБФ и вторичное сырьё гасиполовая смола (ГС) в количестве 10 мас. ч. каждого.

Исследована закономерность отверждения эпоксидных и фураноэпоксидных композиций различного состава, отвержденных на солнце и в тени. Эксперименты проводились в августе месяце в условиях города Ташкента при температуре

окружающей среды (T_{oc}) в тени 30 ± 2 и 42 ± 2 °С на открытой местности. Интенсивность естественной солнечной радиации составила $710-750 \text{ W/m}^2$.

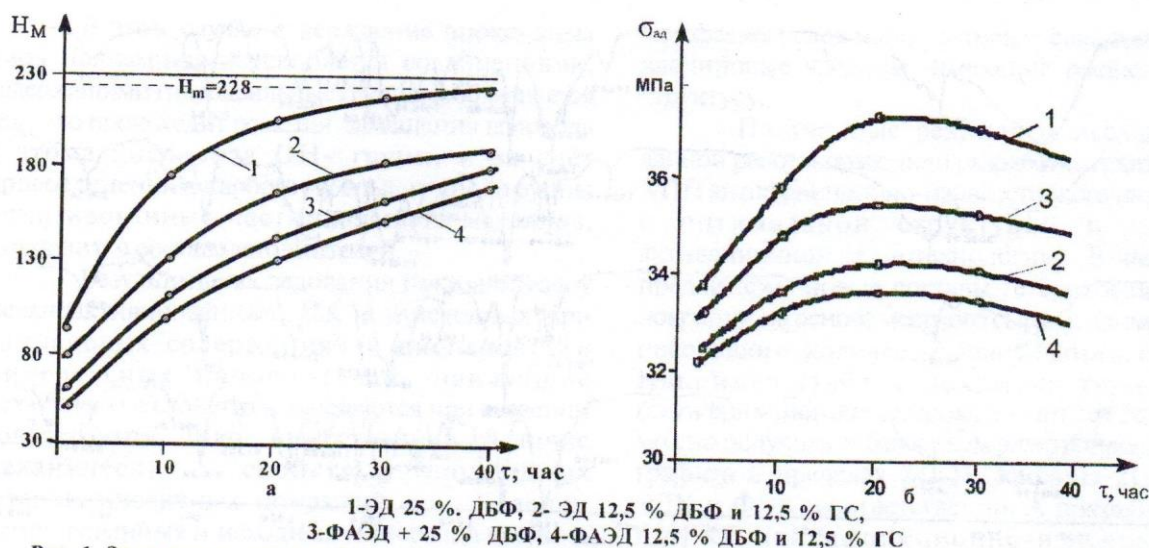
Исследования показали, что формирование гетерокомпозиционных покрытий под воздействием естественной солнечной радиации значительно (в два-три раза) ускоряет отверждение. При этом установлено, что содержание ПЭПА практически не влияет на процесс отверждения и оптимальным является 10 и 12 %. для ЭД-20 и ФАЭД-20, соответственно, что было выбрано нами в дальнейших исследованиях.

На рис. 1 показаны результаты экспериментального исследования изменения микротвердости, качественно характеризующей степени сшивки эпоксидных и фураноэпоксидных покрытий, а также адгезионной прочности от продолжительности солнечной радиации. Видно, что после 30 часового воздействия солнечной радиации микротвердость покрытия плотно приближается к микротвердости термообработанных эпоксидных ($H_{MЭ} = 228 \text{ МПа}$) и фураноэпоксидных ($H_{MФ} = 182 \text{ МПа}$) покрытий, что свидетельствует о достижении максимальной степени отверждения (рис.1 а). Частичная замена (до 50%) ДБФ с ГС несколько снижает механические свойства как эпоксидных, так и фураноэпоксидных покрытий, что, по-видимому, связано с лучшей пластифицирующей способностью. Это можно объяснить некоторым увеличением значения адгезионной прочности ЭДК и ФАЭДК, имеющих в составе ГС, не зависимо от продолжительности времени обработки (рис. 1.б).

При этом также было установлено некоторое увеличение ударной прочности эпоксидных и фураноэпоксидных покрытий, модифицированных ГС, обеспечивающее их эксплуатационную долговечность.

Наши исследования показали, что в процессе формирования покрытий в обычных условиях крупные частицы наполнителя, за счет их сравнительно меньшей удельной поверхности, оседают к подложке. В результате неравномерного распределения частиц наполнителя по объему покрытия и их чрезмерное увеличение в разделе фаз покрытие-подложка снижает адгезионную прочность. Это приводит к преждевременному отслаиванию покрытий.

С другой стороны, армирующий эффект волластонита реализуется благодаря его игольчатой форме, при коэффициенте анизотропии размеров частиц $k_{ан} = l:b \geq 2$ и выше. А выбранный нами волластонитовый концентрат $50 \leq d \leq 100 \text{ мкм}$ имеет $k_{ан} = 4,0-4,5$, что очень важно для реализации армиру-



1-ЭД 25 % ДБФ, 2- ЭД 12,5 % ДБФ и 12,5 % ГС, 3-ФАЭД + 25 % ДБФ, 4-ФАЭД 12,5 % ДБФ и 12,5 % ГС
 Рис. 1. Зависимость микротвёрдости (а) и адгезионной прочности (б) гетерокомпозиционных эпоксидных (1,2) и фураноэпоксидных (3,4) покрытий от продолжительности воздействия солнца в естественных условиях.

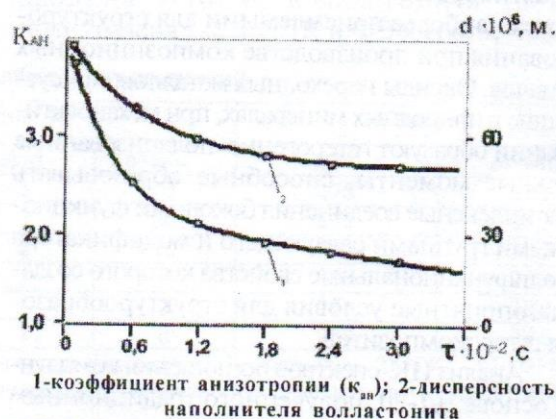
ющего эффекта игольчатой формы волластонита в эпоксидных гетерокомпозициях, приводящих к существенному повышению износостойкости, обеспечивающей требуемый срок службы покрытий.

Эксперименты показали, что при обработке на дисмембраторной установке волластонитового концентрата в течение 600 с образуется измельчённый волластонит дисперсией $d \leq 20 \mu$. При этом, значения $k_{ан}$ этих частиц находятся в пределах 1,0-1,2, что по структуре становится обычным зернистым наполнителем и не обладает армирующей способностью.

В связи с этим выбрали время механоактивации волластонитового концентрата 30-50 с, что обеспечило анизотропию размеров частиц волластонита равными 2,5-3,0 при размерах частиц $50 \leq d \leq 100 \mu$. (режим механоактивации: $n=2800$ об/мин., рабочий зазор $\Delta=0,5$ мм) рис.2.

Для достижения желаемого эффекта с использованием крупнодисперсного волластонита нами проводились специальные эксперименты совместной механоактивации волластонита на дисмембраторе в течение 40-50 с с предварительно измельчённым (0,2-0,5 мм) полиэтиленом в следующих соотношениях: 50:10, 50:8, 50:6, 50:4, 50:2 (волластонит:полиэтилен). Полученные таким способом бинарные наполнители минерально-органического происхождения не оседают и равномерно распределяются по толщине покрытия за счёт реализации «парашютного» эффекта активированными частицами полиэтилена.

Таким образом, найден эффективный способ использования органоминерального наполни-



1-коэффициент анизотропии ($k_{ан}$); 2-дисперсность (d) наполнителя волластонита
 Рис. 2. Зависимость дисперсности частиц наполнителя (d) и коэффициента анизотропии его размеров от времени механоактивации.

теля из местного сырья, обеспечивающий новые свойства материалам и структурообразование эпоксидных гетерокомпозиционных покрытий, достигаемых совместным механоактивированием минерала и полимера на дисмембраторной установке в определённых соотношениях.

Другим, не менее важным с экономической точки зрения структурообразующим минералом для композиционных полимерных материалов, является каолин. Механоактивацию ангренского первичного каолина производили на дисмембраторной установке в течение 5 минут, затем в соотношениях 20:10 добавляли ГС и перемешивали в шаровой мельнице в течение 10-15 мин., т.е. времени, достаточном для получения однородной гомогенной массы.

Полученные таким образом механохими-

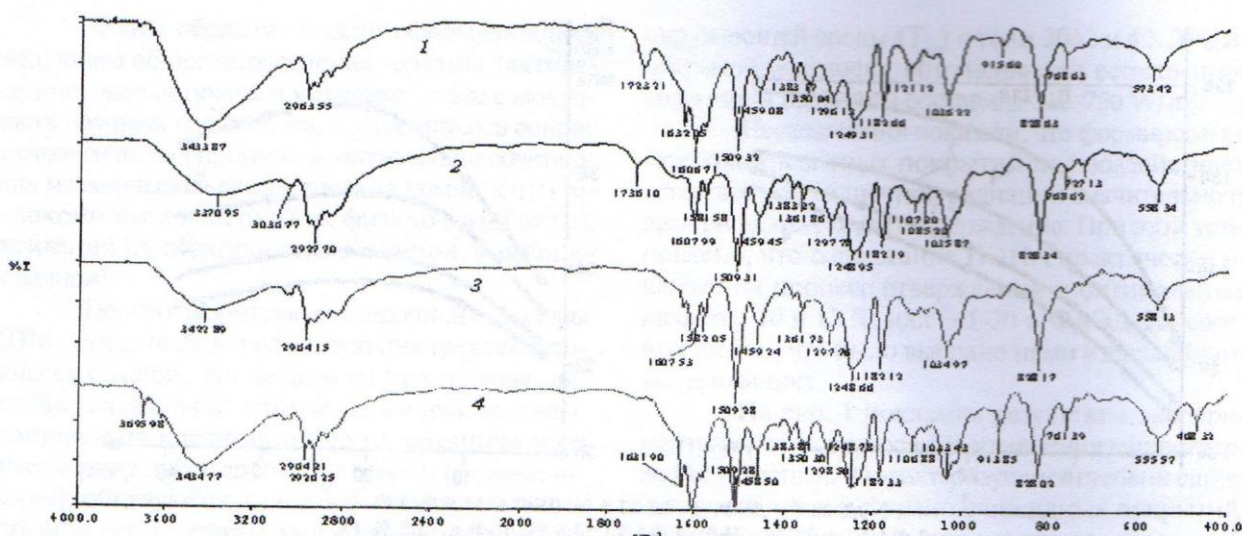


Рис. 3. ИК-спектры: 1-ЭДК, 2-ЭДК+ГС, 3-ЭДК+ГС+В, 4- ЭДК+ГС+К.

чески активированные компоненты композиции являются наиболее приемлемыми для структурообразования при производстве композиционных материалов. Оксиды переходных металлов, присутствующие в природных минералах, при механоактивировании образуют гетерогенно-поляризованные дипольные моменты, способные образовывать наноконплексные соединения боковыми функциональными группами связующего и модификатора ГС, полифункциональные свойства которого создают благоприятные условия для структурообразования гетерокомпозитивов.

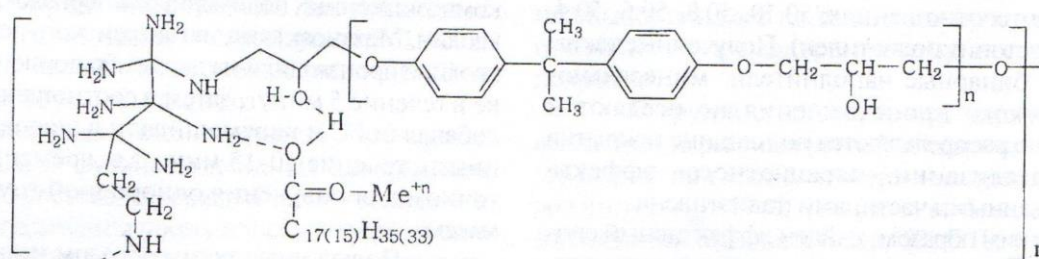
Анализ ИК-спектров поглощения компаунда на основе ЭД-20, полученного традиционным методом (рис. 3.1, 3.2), и спектров поглощения гетерокомпозитивов, полученных активационно-гелиотехнологическим методом (рис. 3.3, 3.4), свидетельствует о наличии изменений в области поглощения связей деформационных колебаний аммониевых солей.

Для раскрытия эпоксидного кольца под действием нуклеофильных реагентов необходимо электрофильное содействие, т.е. предварительная активация эпоксиды. Исходя из этих представлений, одна молекула амина ПЭПА выступает как

нуклеофильный реагент, а вторая — протонодонор.

При этом можно предположить, что ионы металлов, образованные при механоактивации, играют хорошую структурообразующую роль совместно с полифункциональными группами госсипола, присутствующими в ГС, при механоактивации минерала на дисмембраторной установке, реализующей ударно-раскалывающий истирающий эффект, способствующий повышению адгезии между наполнителем и связующим не только за счет увеличения удельной поверхности механоактивированного минерала, но и за счет роста ионизированных очагов, способных образовывать наноконплексные соединения с карбонильными, в ортоположении к гидроксильной, группам госсипола.

Обнаруженные изменения обусловлены образованием внутримолекулярных водородных связей между атомами кислорода карбонильной и карбоксильной групп госсиполовой смолы и боковых гидроксильных групп эпоксидной смолы, а также атома водорода вторичной аммониевой соли с гидроксильной группой госсиполовой смолы, что способствует увеличению и ускорению степени сшивки по предполагаемой нами схеме [4]:



В этом случае отверждение эпоксидных смол полиаминами ускоряется соединениями, содержащими гидроксильные группы и объясняется тем, что происходит реакция замещения водорода у атома кислорода ОН- групп, и за счёт присоединения к карбонилу альдегидной группы ионизированных частиц оксидов металлов, входящих в состав наполнителей.

Результаты исследования показали: как у механоактивированных, так и у исходных при одинаковых содержаниях и дисперсности минеральных наполнителей, наилучшие механические свойства наблюдаются при введении волластонита. Такое существенное различие механических свойств эпоксидных гетерокомпозиционных покрытий при введении активированных и исходных минералов каолина и волластонита, сходных по химическому составу, можно объяснить их структурным строением. Зернистые или игольчатые волластонитовые частицы образуют более сильные взаимосвязи в

межфазном слое наполнитель – связующий, чем каолиновые частицы, имеющие расщепляемую структуру.

Полученные результаты исследования данной работы позволили разработать ряд составов КПП антифрикционно-износостойкого назначения с оптимальной структурой и методом активационной гелиотехнологии. В частности, предложены новые составы гетерокомпозиционных покрытий на основе местного сырья с применением небольшого количества чешуйчатого графита. Например (табл.), покрытия типа АГКП (антифрикционное гетерокомпозиционное покрытие) можно получить добавлением электропроводящего графита в пределах 2-3 %, каолина 21-22 % к ЭДК и ФЭК, соответственно. А покрытия типа АИГКП (антифрикционно-износостойкое гетерокомпозиционное покрытие) – добавлением электропроводящего графита в пределах 2-3 %, каолина 9-10 %, волластонита 10-11 %, полиэтилена 1-2 % ЭДК и ФЭК соответственно.

Состав и свойства разработанных покрытий

Виды покрытий ¹	Содержание компонентов, %					Свойства ⁴	
	ЭДК ²	В	ПЭ ³	Графит	Каолин	Н _м , МПа	σ _в , МПа
АГКП-1	76	-	-	2	22	178	32,5
АГКП-2	75	-	-	3	20	172	34,5
АИГКП-1	77	11	1	2	10	205	30,5
АИГКП-2	76	11	1	3	9	198	29,6
ИГКП-1	77	20	0	3	0	276	38,2
ИГКП-2	76	22	0	2	0	288	39,8

Примечания: 1) А-антифрикционное, И-износостойкое, ГК-гетерокомпозиционное, П-покрытие; 2) ЭДК: ЭД-20=77 %, ДБФ=7,5 %, ГС=7,5 %, ПЭПА=8 %; 3) В:ПЭ - волластонит: полиэтилен (числовыми соотношениями в масс.ч); 4) Время выдержки на солнце (710-750 W/m²) – 8 ч., T_{ос} = 42±2 °С.

Покрытия типа ИГКП (износостойкое гетерокомпозиционное покрытие) можно получить только на основе волластонита и графита. Общее количество наполнителей обусловлено предельными значениями вязкости композиций, обеспечивающей технологичность при нанесении на поверхности крупногабаритных технологических оборудования.

Полученные результаты исследования

структурообразования композиционных полимерных материалов с применением минеральных наполнителей и модификаторов на основе госсиполовой смолы позволили предложить ряд составов для покрытий рабочих поверхностей крупногабаритных технологических оборудования, работающих в условиях коррозии и износа, с рациональным использованием местных сырьевых и энергетических ресурсов.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. Зиямухамедова У.А. Перспективные композиционные материалы на основе местных минеральных и энергетических ресурсов. – Ташкент: ТашГТУ, 2011. – 160 с.
2. Зиямухамедова У.А., Юсупходжаева Э.Н., Аширова Л., Рахмонкулов М., Каюмов Ж. Перспективы повышения долговечности нефтегазового оборудования эффективной защитой от коррозии и износа// Современные методы повышения компонентоотдачи нефтегазоконденсатных месторождений Узбекистана и новые технологии интенсификации добычи углеводородного сырья: Сб. тр. Межд. конф. – Ташкент: ТГТУ, 2014. – С. 48-51.
3. Зиямухамедова У.А., Джумабаев А.Б., Охунов А., Каюмов Ж. Проблемы коррозии в нефтепереработке и пути её решения// Вестник ТашГТУ, 2014, № 2. – С. 58-60.
4. Ziyamukhamedova U.A., Shaymardanov B. Mechano-chemical method of modification in the development of new composite materials based on epoxy binder and local minerals// Turk J. Chem., 2013, № 37. – P. 51.

