

**ТОШКЕНТ КИМЁ -ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ**

КУРБАНОВА МОХИРА АБДУВАХАБОВНА

**ИССИҚЛИККА ЧИДАМЛИ, ОЛОВБАРДОШ КРЕМНИЙ САҚЛОВЧИ
ОЛИГОМЕРЛАРНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ ВА ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2017

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по техническим наукам
Content of dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)
on technical sciences**

КУРБАНОВА МОХИРА АБДУВАХАБОВНА Иссиқликка чидамли, оловбардош кремний сақловчи олигомерларни тадқиқ қилиш ва олиш технологиясини ишлаб чиқиш.....	3
КУРБАНОВА МОХИРА АБДУВАХАБОВНА Исследование свойств термостойких, огнестойких кремнийсодержащих олигомеров и разработка технологии их получения	21
KURBANOVA MOXHIRA ABDUVAHABOVNA Research of properties heat-resistant, fire-resistant siliceous oligomers and development of technology reception.....	41
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	45

**ТОШКЕНТ КИМЁ -ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

**ИСЛОМ КАРИМОВ НОМИДАГИ ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА
УНИВЕРСИТЕТИ**

КУРБАНОВА МОХИРА АБДУВАХАБОВНА

**ИССИҚЛИККА ЧИДАМЛИ, ОЛОВБАРДОШ КРЕМНИЙ САҚЛОВЧИ
ОЛИГОМЕРЛАРНИ ТАДҚИҚ ҚИЛИШ ВА ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ
ИШЛАБ ЧИҚИШ**

02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2017

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2017.1.PhD/Т30 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Ислон Каримов номидаги Тошкент давлат техника университетида бажарилган.

Диссертация автореферати учта тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифада www.tkti.uz манзилига ҳамда «ZiyoNET» ахборот-таълим портали www.ziyounet.uz манзилига жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Исмаилов Исроил Исмаилович

кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Негматов Сойибжон Содиқович,

техника фанлари доктори, профессор, академик

Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович

техника фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Умумий ва ноорганик кимё институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.Т.04.01 рақамли Илмий кенгашнинг «___»_____2017 йил соат___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўчаси.32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz. Тошкент кимё-технология институтининг Маъмурий биноси, 2-қават, анжуманлар зали.).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институтининг Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган).

Манзил: (100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ тарқатилди.

(2017 йил «___» _____ даги ___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш котиби т.ф.д., профессор

Г. Раҳмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш қошидаги илмий семинар раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мазусининг долзарблиги ва зарурати. Бугунги кунда дунё миқёсида полимерларга бўлган эҳтиёж 300 млн.тоннадан ошди, шундан кенг қўлланилиши бўйича полиэтилен 37%, полипропилен 26%, поливинилхлорид 18% ни ташкил этади. Бу ўринда полимерлар ишлаб чиқаришнинг замонавий технологияларини яратишга алоҳида эътибор қаратилмоқда.¹

Жаҳон миқёсида полимерлар хоссаларининг сифатини ошириш ва улардан самарали фойдаланиш юзасидан мақсадли тадқиқотларни амалга ошириш муҳим бўлиб, бу борада, жумладан, қуйидаги масалаларга алоҳида эътибор қаратилмоқда: полимерларнинг оксидланиш жараёнига ва термик деструкцияга чидамлилигини ошириш учун мос келадиган олигомерларни яратиш билан бирга, уларнинг олиниши мақбул шароитларини аниқлаш; олинган полимерларнинг самарали ва иқтисодий тежамкор технологиясини яратиш; полимерларни, айниқса, қопламалар ва полиэтиленларнинг оловбардошлилигини стабиллаш учун импорт ўрнини эгалловчи маҳаллий хомашё асосида кўшимчаларни тадқиқ этиш; маҳаллий силикатлар билан карбоксил, азот, эпоксид ва фосфат гуруҳлар тутган бирикмалар асосида олинган кремний сақловчи олигомерлар олиш, полимерларнинг иссиқликка ва оловга бардошлилигини ошириш учун юқори самарали янги антипиренларнинг олиниш жараёнини ўрганиш ва мўътадил технологиясини яратиш каби долзарб йўналишларида илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Мустақиллик йилларида мамлакатимизда полиэтилен ва полипропилен олиш ва улар асосида тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқариш, шунингдек хомашё базасининг ортишига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Полимерлар ишлаб чиқаришда уларнинг мустаҳкамлиги ва сифатини ошириш жараёнида иссиқлик ва оловга бардошлилиги, чидамлилигини ошириш, ёнувчанлигини камайтирувчи арзон технологиялар асосида олинган кремний сақловчи бирикмалар асосидаги кўшимчалар ишлаб чиқариш учун илмий ишлар олиб борилмоқда. Полимер композицион материаллар сифатини ошириш ингредиентларини маҳаллийлаштириш Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича «Ҳаракат стратегияси» дастури асосида ривожланади.

Ўзбекистон Республикасининг Президенти 2009 йил 11 мартдаги ПҚ-1071-сон «Кимё саноати корхоналари қурилишини жадаллаштириш ва янги турдаги кимё маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ўзлаштириш бўйича чоратадбирлар дастури» даги ва Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2015 йил 22 январдаги 3-сон «Саноатда ишлаб чиқариш харажатларини қисқартиришга ва маҳсулот таннархини пасайтиришга доир кўшимча чоратадбирлар тўғрисида»ги, 2017 йил 6 апрелдаги Ф-4891 сонли «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш» ва Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2017 йил 7 февралдаги ПФ-4947 сон «Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича «Ҳаракатлар стратегияси» тўғрисида»ги қарор ва фармонлари, ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни

¹ www.ey.com/ru/ru/industries/oil; arpet.ru

амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологияларни ривожлантиришнинг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Органосилоксанлар, алкосиланлар ва кремний сақлаган бирикмаларнинг синтези ва хоссаларини ўрганиш, улар асосидаги антипиренлар билан модификацияланган иссиқликка ва оловга бардошли полиолефинларни олиш бўйича S.E.Denmark, J.J.Cottell, J.Montgomery, N.J.Lawrence, Jie Jack Li, Chris Limberakis, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, A.Derek Pflum, R.B.Appell, R.J.Duguid, T.Fukuyama, H.Tokuyama, H.Takayama, T.Takeda, R.Fujiwara, Y.Kasai, M.Kitajima, N.Aimi, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, R.-G.Jin, R.P.Singh, К.А.Андрианов, Е.М.Опарина, Т.С.Трубьянская В.И.Кодолов, Г.Е.Заиков, Р.М.Асеева, Я.Рабек, Н.П.Харитонов, А.А.Берлин, В.В.Коршак, С.Мадорский, М.В.Соболевский, Ю.С.Кочергин, М.А.Аскарров, А.Т.Джалилов, И.И.Исмаилов, А.С.Максумова ва бошқалар илмий изланишлар олиб боришган.

Кремний сақловчи бирикмалар, силанлар синтези ва кремний атомига карбоксил, эпоксид, амин, алкид, аллил, фосфор, борат, гидроксил группалари ва галогенларни органик ва ноорганик бирикмалар асосида бириктириш механизми кенг ўрганилган. Иссиқликка бардошли кремнийорганик бирикмаларни тадқиқ этилган, ёнувчан ва оловбардош полимер материалларни яратиш учун антипиренлар, эпоксид олигомерлар, иссиқликка бардошли органосиликат герметик материаллар, иссиқликка бардошли полимерлар яратилган, органик полимерларнинг термик парчаланиши физик хоссалари ўрганилган, полимерларни стабиллаш ва белгиланган масалалар юзасидан фундаментал тадқиқотлар олиб борилган.

Антипиренларни олиш силикатларни органик бирикмалар билан полимерлаш асосида кремний органик бирикмалар ва уларнинг полимерларини паст ҳароратда олиниш жараёнларининг илмий асослари ҳамда самарали технологияси илмий маълумотларда мавжуд эмас. Кремний сақловчи бирикмалар асосида антипиренларни яратиш бўйича тадқиқотлар саноклидир, шу жумладан, республика саноатида элементорганик кимё йўналиши ривожланмаган. Бу муаммоларнинг ечими олигомер ва полимерлар учун зарур бўлган антипиренлар асосида мамлакатимизда импорт ўрнини босадиган; маҳаллий хомашёси силикатлар асосидаги антипиренларнинг стеарин кислотаси, ЭХГ ва боратлар билан олигомерлаш йўли орқали антипиренларни олиш самарали технологиясини яратиш; антипиренларни модификациялаш асосида иссиқликка, оловга бардошли материалларни ишлаб чиқариш унумли иқтисодий тежамкор технологиясини яратиш илмий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассаси илмий-тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент давлат техника университети илмий-тадқиқот ишлари

режасининг ИОТ-2015-7-25 «Кўпфункционал хоссали импорт ўрнини эгалловчи полимер ва олигомерларни олишни янги технологиясини яратиш» (2015–2016 йй.), ДУК Тошкент кимё-технология илмий-тадқиқот институти-нинг А12-003 «Органик бўёқлар ва кремнийсақловчи полимерларни саноатда ишлаб чиқариш технологияси» (2014–2015 йй.) мавзуларидаги амалий ва инновацион лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади полиэтилен ва сувли-дисперс бўёқлар учун гетерофункционал кремний сақлаган органик бирикмалар асосида антипиренлар олиш технологиясини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

гетерофункционал гуруҳларни ўзида тутувчи кремний сақловчи бирикмалар олиш учун силикатлар, тетраэтоксисилан, силикагелларнинг мочевина аддукти билан бирга карбон (стеарин) кислоталари, эпихлоргидрин билан таъсирлашишини аниқлаш;

кремнийорганик бирикмалар асосида фосфат, амин ва галоген гуруҳлар тутган олигомерли антипиренларни олиш ва улар асосида полиэтиленнинг, лок-бўёқ қопламаларини модификациялаш усулини яратиш;

олинган антипиренлар ва улар асосида модифицирланган полиолефинлар ва қопламалар олиш технологиясини яратиш.

Тадқиқот объекти силикатлар, карбон кислоталар, галоидэпоксидлар, силоксанлар, аминлар, фосфатлар, боратлар.

Тадқиқот предмети натрий ва гексафторсиликатлари, тетраборат, эпихлоргидрин, тетраэтоксисилан, стеарин кислоталари, паст босимли полиэтилен ва сувли дисперс бўёқ қопламаларини олиш технологиялари.

Тадқиқот усуллари. Диссертацияда ИК-, ЯМР-, ЭПР- спектроскопия, дифференциал-термик таҳлили, дифференциал-сканерлаш таҳлили ва материалларнинг ёнувчанлигини аниқлаш, вискозиметрия, элемент таҳлили, гравиметрик усуллар қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

кремний сақловчи олигомерларнинг ҳосил бўлишида ҳар хил турдаги элементларни (азот-, фтор-, бор-, фосфор-) ўзида тутган углеводород радикаллари узунлигининг критик қиймати концентрация миқдори кўрсаткичига боғлиқлиги, ҳамда полиолефинларни ва қопламаларнинг термик хоссалари кремний атомининг миқдorigа боғлиқлиги асосланган;

полиолефинлар ва қопламаларнинг хоссалари кремний атомига ҳар хил радикалларни бириктириш ҳисобига самарали модификация усуллари яратилган;

асосий факторларни белгилашда, маҳаллий хомашё силикатли ресурслари асосидаги полимерлар ва композицион материалларнинг ўт олиш ва ёнувчанлик жараёнларини йўналишли бошқариш аниқланган;

кремнийсақловчи олигомерли антипиренларнинг эпоксид группалари гидроксил гуруҳлари билан нуклеофил алмашинуви реакциялари асосида галоидэпоксид мономерлар, карбон кислоталар ва амин гуруҳларининг силикатлар билан бирикиш технологияси яратилган;

азот, фосфор, фтор ва кремний сақловчи гетерофункционалли

олигомерли антипиренлар, таркибида гидрофил ва гидрофоб бирикмаларни сақлаган полиолефинлар ва сувли-дисперсион тизимларни модификациялаш технологиялари яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

силикатлар асосидаги ноорганик бирикмаларнинг карбон кислоталари, амин-, эпокси- гуруҳларини ўзида тутган гидрофил ва гидрофоб хоссаларга эга гетерофункционал кремний сақловчи олигомерли антипиренлар олинган ва маҳсулотнинг олиниш технологияси яратилди;

силикатлар ва силоксанлар асосидаги кремнийсақловчи антипиренлар билан физик модификацияланган полиакрил қопламалардан иссиқликка бардош ва оловбардош материаллар олинди;

антипиренларни сувли-дисперсион бўёқлар ишлаб чиқаришда қўлланиш технологияси яратилди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Фойдаланилган кимёвий (аналитик) ва физик-кимёвий (ИК, ЯМР-, ЭПР- спектроскопия, дифференциал-термик таҳлили, дифференциал-сканерлаш таҳлили, материалларнинг ёнувчанлигини аниқлаш усуллари, вискозиметрия усули, дилатометрик ва гравиметрик, визуал-политермик) таҳлил натижалари йириклаштирилган ҳамда тажриба-саноат қурилмаларида синовдан ўтганлиги билан тасдиқланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти.

Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти силикатлар асосида синтезланган комплекс-радикал полимерланишни нисбатан паст ҳароратда олиб борилган реакциялари натижасидаги кремний сақловчи олигомерлар ва композицияларнинг таъсирлашув механизми, комплекс ҳосил бўлиш константалари ва термодинамик параметрларининг илмий асоси яратилганлиги билан асосланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти маҳаллий хомашё асосида кимёвий модификациялаш асосида полиолефинлар ва сувли-дисперсион қопламалар макромолекулалар бўғинларига азот, фосфор, бор, фтор ва кремний сақловчи олигомерларни бириктириш орқали импорт ўрнини босувчи, физик ва механик хоссалари яхшиланган, иссиқликка бардошли ва оловбардошли полиолефинлар ва қопламалар олиниш технологиялари ишлаб чиқилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Иссиқликка чидамли, оловбардош, кремний сақловчи олигомерларни олиш технологиясини яратиш бўйича олинган илмий натижалар асосида:

ишлаб чиқилган оловбардош сувли дисперс бўёқни олиш техник шартлари «Ўзстандарт» агентлиги томонидан тасдиқланган (Ts 15125718-001:2016). Техник шарт технологик жараёнда ишлатилаётган импорт ҳисобига четдан кириб келаётган антипиренларни ўрнига кремний сақловчи олигомерлар асосида олинган антипиренларни ишлатиш имконини беради;

кремний сақловчи антипирен билан модификацияланган оловбардош сувли-дисперсион бўёқлар олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№ IAP 04813

2013й.). Натижада яратилган усул оловбардош сувли –дисперсион қопламалар олишга имкон беради;

ишлаб чиқарилган кремний сақловчи антипирен АП-1 ва у асосида олинган оловбардош сувли-дисперс бўёқларга корхона технологик регламенти ишлаб чиқилган (ООО «ORIGINAL COLOR MIX» лок-бўёқ ишлаб чиқариш корхонаси 2017 йил 27 июлдаги 131-сон маълумотномаси). Технологик регламент импорт ҳисобига четдан кириб келаётган оловбардош сувли-дисперс бўёқлар ва уларнинг қўшимча компонентлари ўрнига натрий метасиликати, стеарин кислотаси ва фосфор кислота билан мочевина аддукти асосида олинган антипиренни ишлатиш имконини беради;

ишлаб чиқарилган АП-1 маркали антипиренлар оловбардош сувли-дисперс бўёқлар ва полиэтилен қувурлар ишлаб чиқарилишида татбиқ қилинган («Ўзқурилишматериаллари» акциядорлик жамиятининг 2016 йил 6 сентябрдаги №МА-01/03-1925 сон маълумотномаси). Натижада корхонада четдан импорт эвазига олиб келинаётган антипиренни ишлаб чиқарилган кремнийсақловчи антипирен билан алмаштиришга эришилади.

Ишнинг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари, 2 та халқаро ва 6 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 23 та илмий иш чоп этилган, шулардан, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 11 та мақола, жумладан, 1 та патент, 1 та монография, 7 таси республика нашрларида, 2 таси ҳорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 120 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ишнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва асосий вазифалари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияси тараққиётининг устувор йўналишларига мослиги, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий этиш, чоп этилган илмий ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «**Кремний сақловчи бирикмаларнинг асосидаги полимерларнинг замонавий ҳолати**» деб номланган биринчи бобида адабиётлар шарҳи, жумладан, полимерларнинг кремний органик бирикмалар асосида модификациялаш муаммоларининг замонавий ҳолатини, деструкция жараёнини, кремний сақловчи бирикмалар асосидаги антипиренларни, иссиқликка бардош ва оловбардош қопламаларини ва силикон қўшимчалари назарий таҳлил қилинган, мақсадга эришиш учун уларнинг олинишининг мақбул усуллари асослаб берилган. Синтез ва физик-кимёвий хоссаларини

таҳлил қилиш бўйича адабиёт маълумотлари такомиллаштирилган, шунингдек, синтез қилинган кремнийорганик бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссалари таҳлил қилиниш усуллари билан биргаликда уларнинг қўлланиш соҳалари, афзалликлари ва долзарблиги келтирилган.

Диссертациянинг «Тадқиқ этиш усуллари ва объекти» номли иккинчи бобида тадқиқот объекти, хомашё характеристикаси ва полимерланишда гетерофункционал кремнийсақловчи бирикмаларнинг синтезлаш усуллари, уларнинг ҳосил бўлиш механизми, кинетикаси, термик хоссалари ўрганилган, полимерларни, полиолефинларни ва қопламаларни кремнийсақловчи бирикмали антипиренлар асосида модификациялаш асосий усуллари ва оловбардошликни, ёнувчанликни аниқлаш усуллари тадқиқ этилган маълумотлари келтирилган.

Синтез натижасида олинган кремнийсақловчи олигомерли антипиренларнинг структуравий таҳлили ИҚ–спектрлари ИР–20 ва ИР–75 икки нурли $400-4000\text{ см}^{-1}$ диапазонида ўтказилган, $100\text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратда, юпка пленкада спектрофотометрларда, магнит ядро спектрал таҳлили NMR-400 плюс (Varian) ICPS RUz ускуналарида кўриб чиқилди.

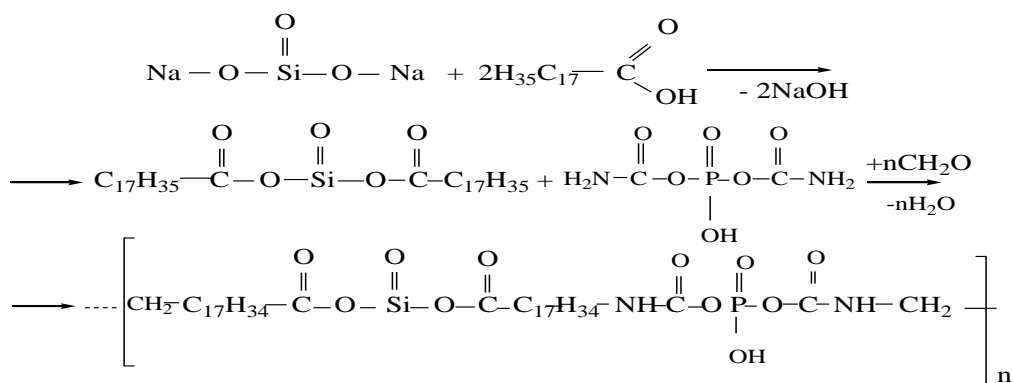
Иссиқликка бардошлиги, термодеструкция хоссаларини, ТГ-ДСК таҳлилини тажрибада алюминий тиглда К-туридаги иссиқ буғли (Low RG Silver) Netsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия) ускунасида аниқланди. Ҳарорат диапазони $20-550^\circ\text{C}$, тезлиги 5 К/мин ни ташкил этади. Ҳар бир намуна $5-6\text{ мг}$ ўлчовда олиб борилган.

Антипиренлар билан модификацияланган полиэтиленларнинг термооксидланишини, ДТА,ТГА таҳлилларини «Паулик-Паулик-Эрдей Q-1500 турдаги» дериватографида динамик шароитида олиб борилди. Эталон сифатида Al_2O_3 ишлатилган бўлиб, намуналарни динамик режим, чинни тиглда, ҳаво муҳитида 10 град/мин тезликда қиздирилди. Полимер намуналар $0,1\text{ г}$ оғирликда ҳар хил тезликда 723 К қиздирилиши билан тадқиқ этилди.

Полимер материалларнинг оловбардошлик хоссалари стандарт усулларида ҳисобланган ГОСТ 16363-98 «Ёғоч материаллари учун оловбардошлик воситалари» қўлланилди. Полиэтиленнинг ёнувчанлигини аниқлашда ГОСТ 21207-81 (СТ СЭВ 2900-81) ва UL-94 усулларида фойдаланилди.

Диссертациянинг «Кремний сақловчи бирикмалар асосида антипиренларнинг олиниш синтези ва уларни тадқиқ қилиш» деб номланган учинчи бобида бир неча хил турдаги кремний сақлаган олигомерли антипиренлар(АП-1, АП-2, АП-3, АП-4, АП-5, АП-6)нинг олиниш синтезлари тадқиқ этилган.

Кремний атомига карбоксил ва амин-фосфор гуруҳларини бириктириш ва кремний сақловчи органик бирикмаларни олиш мақсадида, АП-1 ва АП-2 кремний сақловчи олигомерларни натрий метасиликати стеарин кислотаси ва фосфор кислотаси асосидаги мочевина аддукти билан ҳар хил $1:2:1$ ва $1:1:1$ моль миқдорда синтез қилиб олинган:

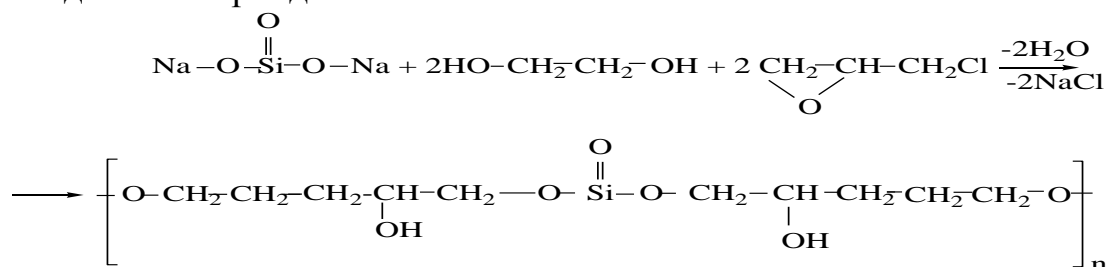


ИК-спектрал ва элемент таҳлиллари билан бу моддаларнинг тузилиши ифодаланган. Ўтказилган ИК-спектрал таҳлиллари натижасида маҳсулотларда келтирилган функционал гуруҳлари мавжудлиги кўрсатилган.

АП-1 таҳлили кўрсатдики, 3372 см^{-1} областидаги юқори частота чизиқлари, ўз навбатида, $-\text{Si}-\text{O}-$ силанли гуруҳларига, 2917 см^{-1} областидаги валент тўлқинлари иккиламчи ва учламчи амин гуруҳларига тўғри келади. $2919 - 2549 \text{ см}^{-1}$ интервалдаги полосалари ассиметрик ва симметрик валент тўлқинлари чизиқлари CH_3-CH_2 гуруҳлари боғларнинг ён занжирларига тегишли. $1700-1674 \text{ см}^{-1}$ областидаги чизиқлар $\text{C}=\text{O}$ гуруҳига тўғри келади, 1614-см^{-1} чизиқлар имин $>\text{C}=\text{NH}$ гуруҳларига, 1111-см^{-1} деформацион тўлқинлари тутувчи чизиқлари $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ боғларига ковалент қўшимча гуруҳ ва фосфат гуруҳларига тегишлидир.

Таҷрибалар ва назарий ҳисоблашларни баҳолаш натижасида аниқланган АП-1 и АП-2 структуралари, шунингдек, қовушқоқлик характеристикасини концентрацияга боғлиқлик графиги, физик-кимёвий тадқиқотларнинг натижалари билан таққосланганда, тавсия этилаётган таркибга тўғри келиши аниқланган.

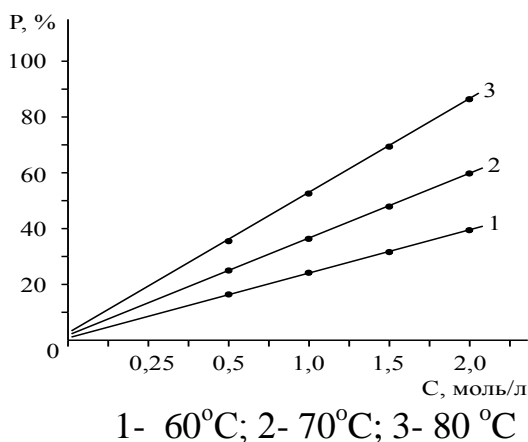
Олигомерли МНЭ АП-3 антипирен синтези натрий метасиликат билан эпихлоргидринни таъсирлашуви асосида 1:2 моль миқдорида этиленгликол эритмасида олиб борилди:



Антипирен АП-3 синтези реакциясида бошида натрий метасиликати, этиленгликол ва эпихлоргидрин (ЭХГ) кремнезем сувли гелида дегидратланиши билан бирга, кремний атомига эпоксид гуруҳини бириктириб таъсирлашади.

Диссертациянинг учинчи бобида назарий ва таҷриба тадқиқотларининг натижалари таҳлил қилинади, шунингдек, кремний сакловчи олигомерли антипиренларнинг АП-1, АП-2, АП-3, АП-4, АП-5, АП-6 механизми ва кинетик қонуниятлари ўрганилди.

Натрий метасиликатининг ЭХГ (3-расм) билан реакциясида ўзаро таъсирлашув жараёнларига ҳароратнинг таъсирини аниқлаш учун реакция турли ҳароратларда олиб борилди ва келтирилган 60,70,80 °С ҳароратлари танланди:



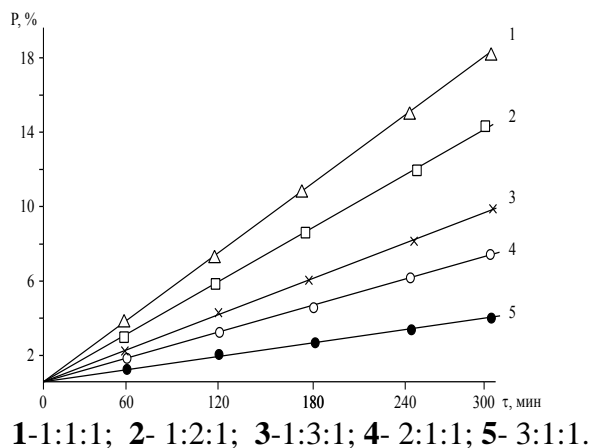
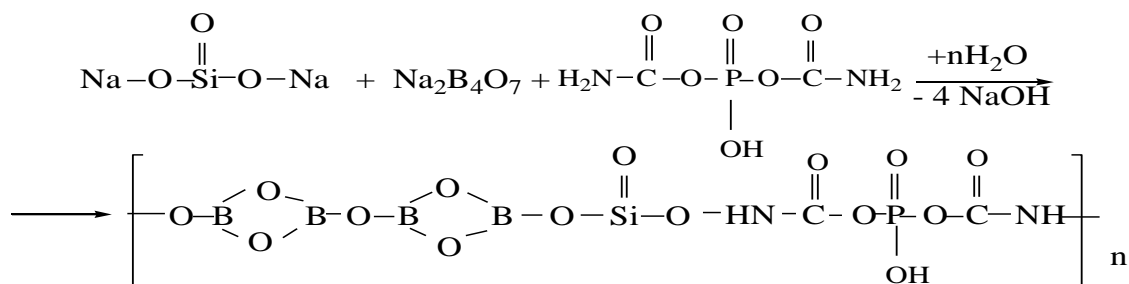
1-расм. Натрий метасиликат билан ЭХГ нинг моляр нисбати олигомерли эпоксид гуруҳларини тутган органосилоксанларнинг ҳосил бўлишида ҳароратнинг таъсири

Келтирилган 2-расмда олигомерли эпоксид гуруҳлар тутган органосилоксанларни ҳосил бўлишининг фоизи (%) ЭХГнинг моляр нисбатларига боғлиқлиги ва жараённинг ҳар хил ҳароратларда бориш шарт шaroитлари кўрсатилган.

МНТБА (АП-4) олигомерли антипиреннинг синтез реакцияси глицеринли эритмада натрий тетраборатини натрий метасиликатнинг сувдаги эритмаси ёки натрийли суюқ шиша билан 1:1 моль нисбатларида боради. Иссикликка бардошлик хоссаларини ошириш мақсадида олинган массага фосфор кислотаси мочевина аддуктининг 1:1 моль нисбатдаги миқдори қўшилади.

Натижалар асосида МНТБА (АП-4) олигомерли антипиреннинг олиниш реакциясини маъқул режими 80 °С ҳарорати аниқланиб, бир текис кўринишдаги масса ҳосил бўлгунча олиб борилади.

АП-4 нинг ҳосил бўлиш реакцияси натрий метасиликатнинг сувдаги эритмасида натрий тетроборат ва мочевина аддуктининг таъсирлашуви қуйида келтирилган:



2-расм. Бор сақловчи кремний-органик олигомерларнинг ҳосил бўлишида ҳароратнинг реагентларнинг ҳар хил нисбатларига таъсири.

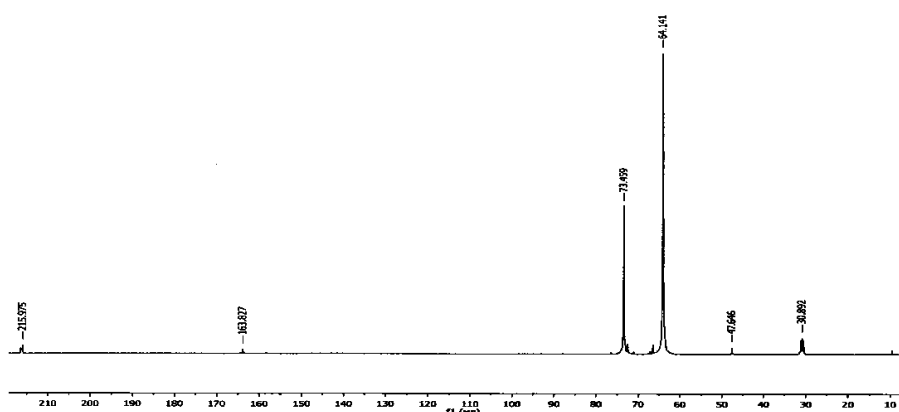
Бу реакцияларда силикатлар дегидратацияси кремнийнинг боратли ва аминли гуруҳларини бириктириш билан боради, натижада учламчи функционал гуруҳли кремний сақловчи олигомерларни ҳосил қилади.

Юқоридаги жараёнларда силикатларнинг сувсизланиши билан бирга, кремний атомларига боратли ва амин гуруҳлари ва учламчи функционал гуруҳнинг олигомерларни шаклланиши билан тўлдирилади.

Натрий метасиликатнинг сувдаги эритмасида натрий тетраборат билан фосфор кислота ва мочевина аддуктининг таъсирлашуви идентификацияси ва тасдиқланиши, шунингдек, бор структурасининг таркибида органосилоксан тутувчи, натрийнинг тетраборати ва метасиликати билан фосфор кислотаси ва мочевина аддуктларининг таъсирлашуви натижасида олинганини тасдиқлаш замонавий аналитик усулларда олиб борилган.

Ядро–магнитли резонанс (ЯМР) спектроскопияси органик бирикмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилишда жуда самарали усул ҳисобланади.

Бор сақловчи кремний органик олигомерларни ҳосил қилишда натрий тетраборати ва натрий метасиликати билан таъсирлашуви ЯМР ^{13}C -спектроскопия кўрсаткичлари асосида кўриб чиқилган.



3- расм. Кремний органик олигомерларнинг ЯМР C^{13} –спектрал таҳлили.

ЯМР ^{13}C -спектрал таҳлилида (3-расм), областдаги ($^{13}\text{C}=64\text{-}141$ ppm) кучли сигналлар шуни кўрсатдики, булар таркибида иккиламчи боғларни тутмайди. ЯМР ^{13}C - спектр кўрсаткичларидан қисман таъсир айланиши тахмин қилинган, яъни полимернинг икки турдаги макромолекулалар $-\text{C}-\text{O}-\text{CH}$ - гуруҳлар (30,8 ppm сигналда), $=\text{CH}$ -гуруҳлар (46.8 ppm да сигналлашган), облигация- $\text{CH}-\text{CH}_2$ - (47.6 ppm да сигналлашган), $\text{CH}_2 = \text{CH}$ -гуруҳлар тури (60.0 ppm ва 65.3 ppm сигналларда) ва тўртламчи углерод атоми (73.4 ppm да сигнал) мавжуд. Тўртламчи C-атоми ва метилнинг $-\text{CH}_2-\text{O}-$ гуруҳларнинг мавжудлиги шуни кўрсатдики, органосилоксанларнинг боратлар билан таъсирлашуви кимёвий механизми биз томонидан таклиф этилганлар, олигомерларнинг шаклланиши тасдиқланган.

Диссертациянинг учинчи бўлимда келтирилган «**Модификацияловчи кремний сақловчи олигомерларнинг физик-кимёвий хоссаларини тадқиқ қилиш**» деб номланган параграфда тадқиқот натижаларида модификация-

ланган полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари, модификацияланган полимерлар ва сувли-дисперсион қопламаларнинг термик характеристикалари ДТА, ТГ ва ДСК усулларида ўрганилган. Композицион полимерларни дериватографик тадқиқ қилишда, парчаланишнинг бошланиш ҳароратлари кўрсатилганда, массанинг йўқолишида антипиренларнинг полимерлар ёнувчанлигига таъсири аниқланди.

1- жадвал

Модификацияланган полимерларнинг динамик термогравиметрик таҳлили кўрсаткичлари асосида иссиқликбардош параметрлари

Полимер намуналари	Парчаланиш ҳарорати, К				Маълум бир ҳароратдаги % ҳисобида оғирликнинг йўқолиши	
	T_0	T_{10}	T_{20}	T_{50}	B_{673}	B_{783}
ПЭНП-стабилизаторсиз	613	683	703	733	9	100
ПЭНП+АП-1 (1%)	653	723	753	763	3,0	34,0
ПЭНП+АП-3 (1%)	653	753	773	803	1	21,6
ПЭНП+АП-5 (1%)	633	723	743	773	5	47,8
ПЭНП+АП-4 (1%)	653	713	753	773	3,4	46,7

Эслатма: ДТА кўрсаткичлари асосидаги кинетик параметрлари Фримен – Кэрол усулида ҳисобланган.

Бир қанча полимерларнинг иссиқликка бардошлилиги характеристикалари 1-жадвалда индекс кўрсаткичларида келтирилган. Динамик-термогравиметрик таҳлиллар ёрдамида олинган ҳарорат (T) кўрсаткичлари қўлланилаётган полимерларнинг иссиқликка бардошлилиги характеристикалари билан тўғри келади. Улар маълум бир ҳароратда, изотермик шароитдаги оғирликнинг йўқолишини (B), ҳар хил фазлардаги (T_0 , $T_{10-10\%}$, $T_{20-20\%}$) йўқолиш нуқталарини белгилайди.

Асосий полимер занжирларининг узилиши ва ён томонидаги гуруҳларнинг ажралиб чиқиши, боғловчининг термик деструкцияси етарли даражада қийин механизм бўйича бориши мумкин.

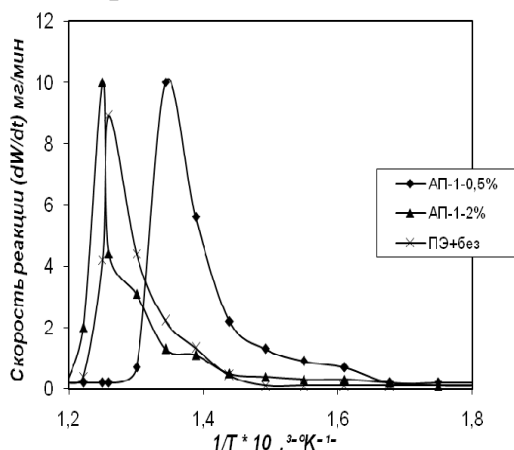
Кремний ва галоген ҳосилалари иссиқликка бардошли полимерлар бошқа органик бирикмалардан иссиқликка чидамлилиги, кимёвий ва механик мустаҳкамлиги билан ажралиб туради.

Шу билан бир вақтда фтор, борсақловчи кремний органик антипиренлар полимер материалларнинг фақатгина физик-кимёвий хоссаларигагина эмас, балки иссиқликка бўлган бардошлилигига ҳам яхши таъсир қилади.

Дифференциал-термогравиметрик таҳлили (ДТА) кўрсаткичларидан маълумки, антипирен (АП) полиэтиленга (ПЭ) қўшилганда, ҳаво муҳитида уларнинг юқори ҳароратларга чидамлилиги ошади.

Кремний органик олигомерларнинг иссиқликка чидамлилиги асосан Si-O боғларнинг барқарорлиги билан аниқланади, чунки унинг электрон характердаги модификацияси иссиқликка бардошлилигини оширади. Баъзи Si-R боғларнинг ўрин алмашиши, бу ерда R-азот ва фосфор бўлиши ҳам иссиқликка чидамлилигини оширади.

ПЭнинг пиролизи давомийлигида (4-расм) учувчи маҳсулотлар микдорининг боғлиқлик таҳлилларини ўрганишда ва 0,5-2 % АП билан стабилизацияланган ПЭнинг дастлабки кинетикасининг термооксидловчи деструкциясининг парчаланиш жараёнларини маълум бир вақтдан сўнг бошланиши кўрсатилган. Намуналарнинг келтирилган ҳароратларда микросфераларнинг парчаланиш жараёнларида доимий равишда 6 соат бардош бериш вақтининг ошиши сезиларли даражада ўзгармайди.



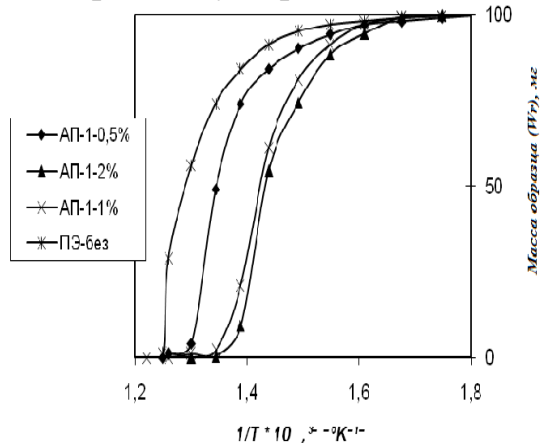
4-расм. Модификацияланган полиэтиленларнинг вакуум шароитида полиэтиленнинг деструкциясида ҳосилалли эгри чизиқлари боғлиқлигининг таққосланиши.

4-расмда учувчан моддалар микдорининг интеграл эгри чизиқлари ва қолдиқ маҳсулотнинг логарифми (пунктир чизиқлари) ПЭнинг термооксидланиш деструкциясининг давомийлигига боғлиқдир, чунки, биринчи навбатдаги реакциясида ПЭнинг деструкциясининг деярли идеал ҳолатда эканлигини кўрсатади.

Навбатда, вакуумда термик деструкцияси ўрганилган. Тажрибалардаги массанинг йўқотиш интегралли 613 – 653 К ҳарорат оралиғида пружинали тарозларда олиб борилган бўлиб, 6-расмда кўрсатилган эгри чизиқлар орқали, яъни бошланғич ПЭнинг ўртача ҳисобда 30-80% масса йўқотилиши, қачонки тезлик эгри чизиқлари абсисса ўқига ёки тезлик кўрсаткичи нолга яқинлашганида деструкция жараёни стабилизацияланади, деган хулосага келиш мумкин. Бу натижалар асосида, реакция тезлиги учувчан маҳсулотлар микдорига боғлиқлиги (5-расм), биринчи навбатдаги реакцияси ПЭнинг деструкциясида идеал ҳолатини кўрсатади. Иссиқликка бардошлиликни маълум бир ҳароратларда изотермик шароитларда масса йўқотиш характерлайди ва бир вақтда графикларнинг компактлиги кўпроқ аниқлик киритади.

Тадқиқотлар натижаси шуни кўрсатадики, полиэтиленларнинг энг катта оғирлик йўқотиш ва энг катта парчаланиш ҳарорати оптимал ҳолати таркибига 1% модификатор қўшилганига тўғри келади. Олинган натижалар 2-жадвалда келтирилган.

2-жадвалда бошланғич ва стабилизацияланган - намуналарнинг термооксидланиш деструкцияси ва жараённинг активланиш энергиясининг



5-расм. Бошланғич ва стабилизацияланган ПБПЭ массанинг йўқолишини абсолют ҳароратга боғлиқлиги.

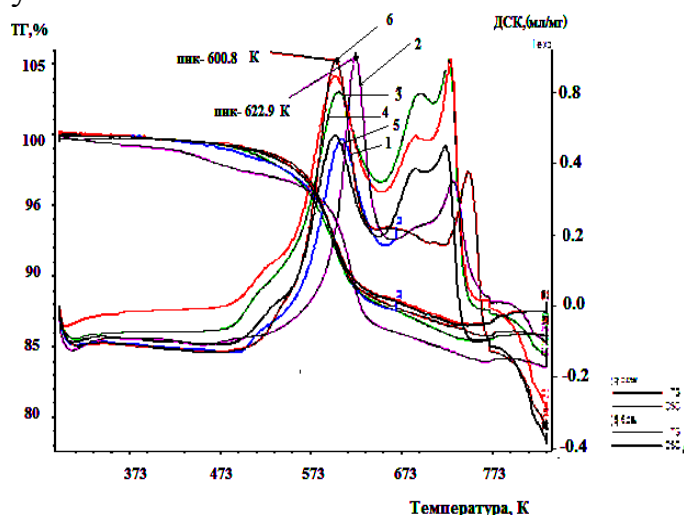
кўрсаткич натижалари келтирилган. Полимернинг оксидланиши бошланғич ҳарорат ва стабилизатор турига боғлиқлиги унинг экстремал характерини белгилайди.

2-жадвал.

Бошланғич ва стабилизацияланган ПБПЭнинг термооксидланиш натижалари

Намуналар	Антипирен микдори, %	Ҳарорат, К					n	E _a , кДж/моль	733 К даги масса йўқотиш, %
		Суюқланиш ҳарорати, К	Бошланғич		Максимал				
			Оксидланиш	Деструкция	Оксидланиш	Деструкция			
ПБПЭ	0	392	413	578	570	713	0,76	110,13	56,6
ПБПЭ + (АП-1)	1	395	424	610	603	734	0,75	142,8	45,7
ПБПЭ + (АП-3)	1	394	504	596	590	730	0,75	152,63	44,2
ПБПЭ + (АП-4)	1	394	496	598	595	732	0,91	152,66	46,7
ПБПЭ + (АП-6)	1	407	493	599	558	740	0,88	158,6	43,5
ПБПЭ + Ирганокс - 1010	1	393	420	515	610	731	0,7	154,7	49,2

Келтирилган, 2-жадвал ва 5,6-расмлардаги кўрсаткичлардан, структурасида кремний, азот и фосфор сақловчи модификаторлар (АП-1, АП-3), тоза полиэтиленга нисбатан анчагина самарали стабилизирловчи хоссаларига эгаллиги исботланган. Юқорида келтирилган натижалар асосида, шуларни айтиш жоизки, синтезланган азот- ва фосфор сақловчи кремнийорганик олигомерлар полиолефинларнинг иссиқликка бўлган бардошлилик суръатини оширади ва улар полиэтиленлар учун модификаторлар сифатида қўлланилиши мумкин.



6-расм. ДСК таҳлили усулида сувли-дисперсион бўёқлар намуналарнинг (1-СДБ+АП-1, 2-СДБ+АП-2, 3-СДБ+АП-3, 4-СДБ+АП-4, 5-СДБ+АП-5, 6-СДБ+АП-6 ва назорат намунаси) термик характеристикаларини таққослаш. 5 К/мин қиздирилган.

6-расмда ДСК – беш турдаги ҳар хил модификацияланган сувли-дисперсион бўёқларда (СДБ) келтирилган программа ҳароратида эгри чизиклари кўрсатилган. АП-1, АП-2, АП-3, АП-4, АП-5, АП-6 олигомерли антипиренлар билан модификацияланган намуналар учун, юқори ҳароратга бардошли полимерларга тегишли 600-622 К ҳароратдаги юқори нуқталари кўрсатилган.

Кремний сакловчи олигомерлар билан модификацияланган полиолефинлар ва сувли-дисперсион бўёқлар устида физик-кимёвий тадқиқотлар олиб борилган. Антипиренларни қопламаларнинг физик-механик хоссаларига таъсирини АП-4 модификацияланган бўёқлар намунасида 3-жадвалда келтирилган.

3-жадвал

Антипиренлар билан модификацияланган бўёқлар физик-техник кўрсаткичлари

№	Синов кўрсаткичлари (ТУ Уз 6,12-57-98 талаби бўйича)	Антипиренсиз сувли-дисперсион бўёқ	Оловбардош сувли-дисперсион бўёқ 1-7 %				
			АП-1, АП-2	АП-3	АП-4	АП-5	АП-6
1.	Бўёқ пленкаси ранги	оқ	оқ				
2.	Пленкани ташқи кўриниши (қуригандан сўнг бир хил текис кўринишдаги устки қоплама ҳосил қилиши керак)	Жавоб беради	Жавоб беради	Жавоб бермайди	Жавоб беради	Жавоб бермайди	Жавоб беради
3.	Учувчан эмас моддаларнинг масса улуши, % кам бўлмаган	45	47	44	46	42	43
4.	Ишқаланиш даражаси, мкм, кўп бўлмаган	60	55	66	55	68	76
5.	Шартли қовушқоқлик (сопл диаметри 4 ммда бўлган ВЗ-246 вискозиметрида, ҳароратда $(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$, кам бўлмаган)	40	62	50	67	70	63
6.	рН-краски	8-9,5	8,5	8,6	8,8	8,7	9
7.	Қуруқ пленка ҳисобида, ёпишиш ёки буркалиши, $\text{г}/\text{м}^2$, кўп эмас	120	120	120	120	120	120
8.	Қуриш вақти 3 даражагача, ҳароратда $(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$, ч, кўп бўлмаган	1	1	1	1	1	1
9.	$(20\pm 0,5)^\circ\text{C}$ ҳароратдаги сувга статистик таъсирга пленканинг бардошлилиги, соат, 24 соатдан кам эмас	24 соат	48 соатдан кўп	48 соат	48 соатдан кўп	48 соатдан кўп	48 соатдан кўп
10.	Ўз-ўзидан ўчиш вақти, с	ёнади	3	4	2	2	5
11.	Ёнишда масса йўқотилиши	7,6	4	4,6	3	3,6	4,8
12.	Қовушқоқлик мустаҳкамлиги, балларда	1	1	1	1	1	1
13.	16369-89 ГОСТ бўйича ёнувчанлик гуруҳи	III	II	II	II	II	II

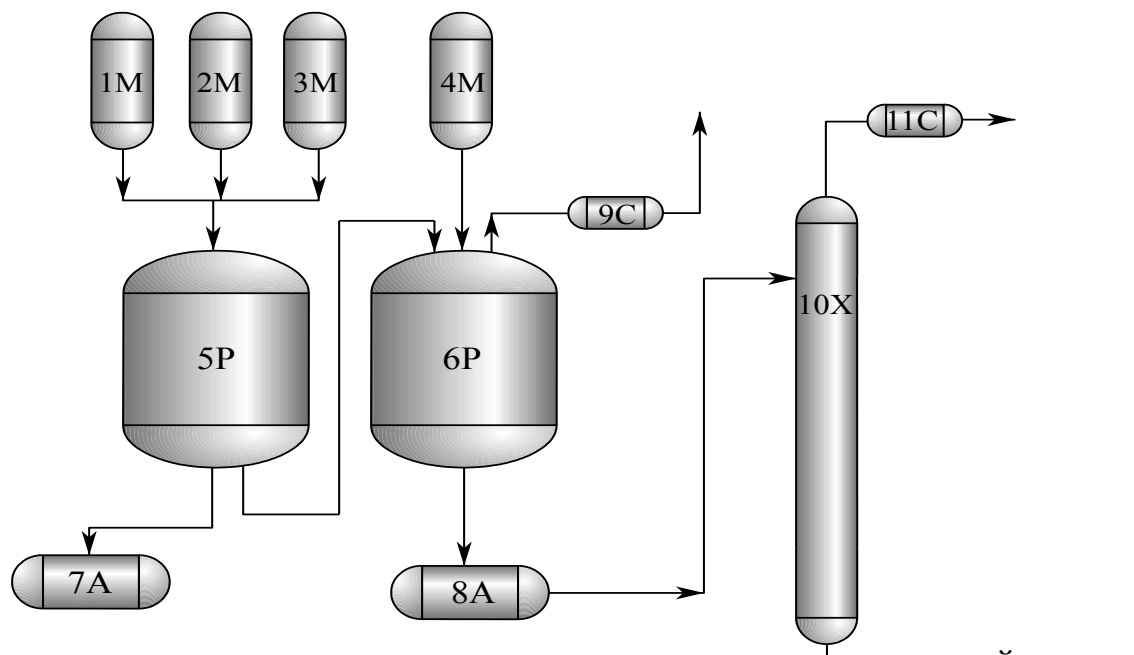
3-жадвалда келтирилганидек, тавсия этилаётган антипиренлар кўп функционал хоссага ва физик-механик хоссаларга ёмон таъсир кўрсатмайди, балки кремний атомини сақлаган антипиренлар юқори мустаҳкамликка эга ва

ташки муҳит таъсирига чидамлидир. Бу унинг кенг соҳаларда қўлланилиши мумкинлигини кўрсатади.

«Ёғочлар учун оловдан ҳимояловчи воситалар» 16363-98 ГОСТи стандарти бўйича, оловдан ҳимоялаш самараси, оловли синов ўтказилаётганда ҳимояловчи таркиб билан ишлов берилган ёғоч намуналари, массаларнинг йўқолиши билан характерланади.

Бобнинг якунида қуйидагиларни ҳисобга олиш керакки, яъни АП-1, АП-2 натрий метасиликати асосидаги кремний сақловчи антипиренлар олигомерлар кўринишида кўп вақт сақланиб қолинмайди, чунки вақт ўтиши бу антипирен полимер композиция ҳосил қилади, шунинг учун бошланғич олигомер сифатида, сувли-дисперсион лок-бўёқ материаллар ишлаб чиқаришда самарали қўлланилади.

Диссертациянинг «**Антипиренларни ва улар асосидаги композицион қопламаларнинг олиниш технологиясини яратиш**» номли тўртинчи бобида гетерофункционал кремний сақловчи олигомерларни самарали олиш технологияси ва натрий метасиликатиининг стеарин кислотаси билан мочевина, фосфор кислотаси аддукти асосида олинган антипиренлар билан модификацияланган сувли-дисперсион бўёқларнинг корхона миқёсида олиниш технологияси ишлаб чиқилган ва корхона миқёсида амалга татбиқ этилгандаги техник-иқтисодий самараси асосланган.



1М,2М,3М, 4М- реактивлар учун ўлчагичлар; 5Р,6Р - реакторлар; 7А – ортикча моддани йиғувчи аппарат; 8А – оралиқ модда йиғувчи идиш; 9С,11С – буғлатувчи (куритгичлар); 10Х-музлатгич

7 -расм. Кремнийсақловчи олигомерли, натрий метасиликатиининг стеарин кислотаси билан мочевина ва фосфор кислотаси аддуктиининг таъсири асосида олинган АП-1 антипиренининг олиниш принципиал технологик схемаси.

7- расмда натрий метасиликатиинг стеарин кислотаси билан мочевино, фосфор кислотаси аддукти таъсири асосида олинган АП-1 антипирениинг олиниш технологик схемаси келтирилган. Оловбардош сувли-дисперсион бўёқлар олинишининг асосий тамойили материалнинг тайёрланиш вақтида олдиндан тайёрланган натрий метасиликатни стеарин кислота билан мочевино ва фосфор кислотанинг аддукти таъсирида олинган антипирен қўшилади.

Келтирилган бу технологиянинг асосий афзалликларидан бири шундан иборатки, у стандарт шароитда олиб борилади ва импорт ўрнини эгалловчи, топиш қийин бўлмаган, маҳалий хомашё асосида олиб борилади. Бу ҳолат оловбардош сувли-дисперсион бўёқларнинг олиниш жараёнларига яхши таъсир қилади, натижада олинаётган маҳсулотнинг таннархи камайишига ва фойданинг эса кўпайишига олиб келади.

Модифицирланган сувли дисперсион қопламаларни иқтисодий ва техник асослашда сувли дисперсион қопламаларни тавсия этилган антипиренлар билан модификациялангандаги иқтисодий самарадорлиги келтирилган. Жумладан, кремний сақловчи олигомерли антипирен АП-1 асосида модификацияланган сувли-дисперсион бўёқларни ООО «ORIGINAL COLOR MIX» лок-бўёқлар заводида корхона миқёсида амалда қўлланилганида йилига 120 млн.сўм иқтисодий самарадорликка эришилди ва шу корхона ишлаб чиқариш шароитида техник шарти ва технологик регламенти ишлаб чиқилди.

Бу тадқиқотларнинг натижалари шуни кўрсатадики, кейинчалик шу соҳанинг ривожланишини, Ўзбекистон Республикаси саноатида кремний органик бирикмаларнинг ишлаб чиқариш кенг кўламда қурилиш материаллари ишлаб чиқаришда қўлланилишини таъминлайди.

ХУЛОСА

1. Натрийли метасиликат ёки суяқ шишани фосфор кислотаси ва мочевино аддукти билан карбон кислоталари стеарин кислота кўринишидагиси билан таъсир жараёни реагентларнинг миқдорига боғлиқлик кўрсатилди.

2. Кремний сақловчи бирикмалар асосида, ноорганик полимер силикатларнинг органик бирикмалар билан таъсири натижасида олиниб, ўзида карбон ва эпексид гуруҳларни сақлаган гетерофункционал кремний сақловчи олигомер ҳосил қилиш кўрсатилди.

3. АП-1, АП-2, АП-3 ва АП-4 олигомерларнинг физик-кимёвий хоссаларини кенгроқ оралиқдаги вақтда, ҳароратни комплекс аниқлаш F-Y 720 ва P-Y 342 маркалардаги паст босимли полиэтилен ва акрилли сувли-дисперсион бўёқларни стабилизациялашнинг энг мақбул режимини лаборатория шароитида аниқлашга имкон берди. Шунингдек, синтезланган олигомерларни антипирен сифатида ПЭ ва СД қопламалар асосидаги полимер композицияларда қўллаш мақсадга мувофиқлиги исботланди.

4. ИК-спектр, дифференциал сканерлаш калориметрия, дифференциал-термик таҳлиллари ва бошқаларни қўллаб, ПЭ ва СД қопламаларида синтезланган олигомерларнинг деструкция реакцияларида фаол ингибиторлик хоссаларини намоён қилиш ва уларни ПЭ ва СД қопламаларига қўшиш

термооксидланиш деструкцияси жараёнини тўхтатиши ва иссиқликка чидамлилигини ортиши кўрсатилди.

5. Кремний органик қўшимчаларнинг термостабилизациялаш хоссалари самаралилиги тажрибалар асосида тасдиқланиши билан бирга, микросфералар устки қисмидаги оралиқ қаватлар учун ва боғловчи, шунингдек, комплекс термостабилизаторлар сифатида ишлатилиши мумкинлиги тавсия этилди.

6. Кремний сақловчи бирикмаларнинг таҳлили натижасида антипиренли хоссаларини аниқлашда, шундай антипирен сақловчи материал ёнаётганда суюқланган пленка ҳосил қилиб, устки қатламига кислороднинг кириш йўлини беркитиб қўйиш натижасида, иссиқликнинг кўпгина қисми антипиреннинг суюқланишига кетиши кўрсатилди.

7. Полимерларнинг предметлари билан кремнийорганик бирикмаларнинг қўшилишини яхшилаш мақсадида тетраэтоксисилан билан стеарин кислотаси таъсири асосида олинган маҳсулот ўрганилиб, уни юқори оловдан ҳимояловчи характеристикалари аниқланди ва уларнинг ёнувчан қурилиш материаллари учун антипиренлар сифатида ишлатилиши тавсия этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.27.06.2017.Т.01.04
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

**ТАШКЕНТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИСЛАМА КАРИМОВА**

КУРБАНОВА МОХИРА АБДУВАХАБОВНА

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОСТОЙКИХ, ОГНЕСТОЙКИХ
КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ И РАЗРАБОТКА
ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

02.00.14– Технология органических веществ и материалы на их основе

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD)

Ташкент–2017

Тема диссертации доктора философии (PhD) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2017.1.PhD/Т30

Диссертация выполнена в Ташкентском государственном техническом университете имени Ислама Каримова.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tkti.uz. и информационно-образовательном портале «Ziyonet» по адресу www.ziyonet.uz.

Научный руководитель:

Исмаилов Исраил Исмаилович

доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Негматов Сойибжон Садилович

доктор технических наук, профессор, академик

Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович

доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Институт общей и неорганической химии

Защита диссертации состоится «___» _____ 2017 г. в ___ часов на заседании Научного совета DSc.27.06.2017.T.04.01 при Ташкентском химико-технологическом институте. (Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои 32, Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz).

Диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за №___, с которой можно ознакомиться в ИРЦ. (100011, Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-21.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2017 года.
(протокол рассылки №___ от _____ 2017 года).

С.М.Турабджанов

Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев

Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н.

Г. Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёных степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире потребление полимеров составляет более 300 млн. тонн, из них на полиэтилены приходится–37%, полипропилены–26% и поливинилхлориды–18%. Удовлетворение потребности в полимерных продуктах является одной из основных задач в различных отраслей экономики, вместе с тем особое внимание уделяется производству полимеров.²

В годы независимости в стране наблюдается расширение сферы применения и ассортимента полимеров, особенно в производстве готовых продуктов полиэтилена и полипропилена, при повышении объемов потребления в народном хозяйстве. Например, в повышении роста производства полиэтилена и полипропилена из природного газа особое место занимают добавки - антипирены, полученные на основе кремнийсодержащих соединений с доступной технологией, которые эффективно способствуют повышению термостойкости, огнестойкости и снижению горючести в процессе улучшения качества и прочности материалов. Повышение качества ингредиентов отечественных полимерных композиций, связано с основными направлениями программы Стратегических действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан.

Улучшение качества сырьевой базы полимеров промышленных предприятий и получение на их основе импортозамещающей продукции, а также насыщение внутреннего рынка необходимыми потребительскими товарами и увеличение роста экспортного потенциала являются одними из важных показателей на мировом уровне. В этой связи одной из актуальных проблем является использование в качестве сырья, вместо импортных модификаторов для полиэтилена – антипиренов, а также различных добавок для водно-дисперсионных красок, продуктов кремнийсодержащих олигомеров, полученных на основе силикатов присоединением карбоксильных, эпоксидных, боратных, аминных и фосфатных групп, с доступной технологией и на местном сырье, способствующих эффективному повышению термостойкости, огнестойкости и снижению горючести полимеров, что в результате соответствует развитию нового направления в республике - элементоорганическому синтезу. Таким образом, можно снизить производственные затраты предприятий и себестоимость готовой продукции.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан ПП-1071 от 11 марта 2009 года «О программе мер по ускорению строительства и освоению производства новых видов химической продукции» и Постановлений Кабинета Министров Республики Узбекистан №3 от 22 января 2015 года «О дополнительных мерах по сокращению производственных затрат и снижению себестоимости продукции в промышленности», №УП-4891 «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг),

² www.ey.com/ru/ru/industries/oil; arpet.ru

углубление локализации производств, направленных на импортозамещение» от 6 апреля 2017г. и №УП-4947 «О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан» от 7 февраля 2017г., а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования основным приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики VII- «Химическая технология и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. В создание и исследование синтеза, свойств огнестойких и термостойких полиолефинов, покрытий, модифицированных антипиренами на основе органосилоксанов, алкосиланов и кремнийсодержащих соединений внесли определенный вклад ученые S.E.Denmark, J.J.J.Cottell, J.Montgomery, N.J.Lawrence, Jie Jack Li, Chris Limberakis, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, A.Derek Pflum, R.B.Appell, R.J.Duguid, T.Fukuyama, H.Tokuyama, H.Takayama, T.Takeda, R.Fujiwara, Y.Kasai, M.Kitajima, N.Aimi, T.Zhang, Q.Cail, D.-Z.Wul, R-G.Jin, R.P.Singh, К.А.Андрианов, Е.М.Опарина, Т.С.Трубянская В.И.Кодолов, Г.Е.Заиков, Я.Рябек, Р.М.Асеева, Н.П.Харитонов, А.А.Берлин, В.В.Коршак, С.Мадорский, М.В.Соболевский, Ю.С.Кочергин, М.А.Аскарлов, А.Т.Джалилов, И.И.Исмаилов, А.С.Максумова и другие.

Широко изучен синтез кремнийсодержащих соединений, силанов и механизм при соединении к атомам кремния карбоксильных, эпоксидных, аминных, алкидных, аллильных, фосфорных, боратных, гидроксильных групп и галогенов на основе органических и неорганических соединений. Разработаны термостойкие кремнийсодержащие соединения для создания эпоксидных олигомеров, органосиликатные герметичные материалы и антипирены для горючих и огнестойких материалов. В проведенных фундаментальных исследованиях о получении огнестойких полимеров изучены физические свойства термического разложения в стабилизации полимеров.

Публикаций получения кремнийсодержащих антипиренов на основе полимеризации органических соединений с силикатами и сведений по научному обоснованию процесса эффективной технологии их образования при низкой температуре недостаточно. В нашей республике исследования по созданию кремнийсодержащих антипиренов также немногочисленны, и поэтому направление элементоорганики в производстве не развивается. В разработке термостойких, огнестойких полимеров и олигомеров решение этих проблем связано с созданием экономически эффективной технологии получения импортозамещающих антипиренов на основе местного сырья олигомеризацией силиката со стеариновой кислотой, ЭХГ и боратами.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами, где выполняется диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках научно-исследовательских работ и прикладных проектов Ташкентского государственного технического университета по инновационному гранту ИОТ-2015-7-25 «Создание новой технологии получения импортозамещающих полимеров и олигомеров с многофункциональными свойствами» (2015-2016 гг.) и прикладному гранту ГУП Ташкентского научно-исследовательского

института химико-технологии А12-003 “Разработка технологии в производстве органических красителей и кремнийсодержащих полимеров” (2014-2015 гг.).

Целью исследования является разработка технологии получения антипиренов на основе кремнийсодержащих органических гетерофункциональных соединений для полиэтилена и водно-дисперсионных красок.

Задачи исследования:

выявление взаимодействия силикатов, тетраэтоксисилана, силикагеля с аддуктом мочевины, карбоновыми кислотами (стеариновая) и эпихлоргидрином для получения кремнийсодержащих органических гетерофункциональных соединений;

получение олигомерных антипиренов на основе кремнийсодержащих соединений, имеющих в составе карбоксильные, эпоксидные, боратные, аминные и фосфатные группы, и создание методов модификации на их основе с полиэтиленом и водно-дисперсионными красками;

разработка технологии получения полиолефинов и покрытий, модифицированных на основе полученных антипиренов.

Объектом исследования являются силикаты, карбоновые кислоты, галоидэпоксиды, силоксаны, амины, фосфаты, бораты.

Предмет исследования- получение технологии водно-дисперсионных красок и полиэтилена низкого давления, силикатов натрия и гексафторсиликата натрия, тетрабората натрия, тетраэтоксисилана, стеариновой кислоты.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы химические методы элементного анализа, гравиметрические методы, ИК -, ЯМР-, ЭПР-спектроскопии, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующий анализ, методы определения горючести и огнестойкости материалов и др.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

обоснована количественная зависимость термических показателей свойств полиолефинов и покрытий от количества атомов кремния и критической концентрации показателей от длины углеводородного радикала с различными противоионами (азот-, фтор-, бор-, фосфор-) в образовании кремнийсодержащих олигомеров;

создан эффективный метод модификации полиолефинов и покрытий изменением свойств за счёт присоединения к атомам кремния различных радикалов;

выявление основных факторов, определяющих направленное регулирование процессов воспламенения и горения полимеров и композиционных материалов на основе местных силикатных ресурсов;

получена технология взаимодействия силикатов с галоидэпоксидными мономерами, карбоновыми кислотами и аминными группами на основе реакции нуклеофильного замещения эпоксидных групп гидроксильными группами кремнийсодержащих олигомерных антипиренов;

разработана технология модификации водно-дисперсионных систем и полиолефинов с азот-, фосфор-, фтор- и кремнийсодержащими гетерофункциональными олигомерными антипиренами, содержащими в составе

гидрофильные и гидрофобные соединения.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

получена технология продукта, образованного на основе взаимодействия силикатов с карбоновыми кислотами, содержащими amino-, эпокси- группы, с образованием гетерофункциональных кремнийсодержащих олигомеров, которые имеют гидрофильные и гидрофобные свойства;

реализована возможность получения термостойких и огнестойких материалов физической модификацией полиакрилатных покрытий кремнийсодержащими антипиренами на основе силикатов и силоксанов, также установлены возможности стабилизации полиэтилена синтезированными соединениями, исследовано их влияние на процесс огнестойкости образцов, модифицированных олигомерными антипиренами;

изготовлены водно-дисперсионные лакокрасочные композиты с синтезированными соединениями, исследованы характеристики термостойкости и горючести образцов с определением времени воспламеняемости, продолжительности горения;

установлены технологические схемы применения антипиренов в производстве водно-дисперсионных красок.

Достоверность результатов исследования обосновывается тем, что состав и строение синтезированных кремнийсодержащих олигомеров изучены и определены на основе последних достижений физико-химических методов (элементный анализ, гравиметрический метод, ИК -, ЯМР-, ЭПР- спектроскопия, дифференциально-термический анализ, дифференциально-сканирующий анализ, методы определения горючести и огнестойкости материалов и др.), полученные образцы внедрены в практику на опытно-промышленных, крупных партиях, результаты были подтверждены полномочными структурами.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов исследования состоит в том, что впервые изучены реакция и механизм взаимодействия синтезированных кремнийсодержащих олигомеров и композиций без или с инициаторами комплексно-радикальной полимеризации при относительно невысоких температурах; установлены термодинамические параметры и константы комплексообразования.

Практическая ценность работы заключается в том, что впервые методом химической модификации полиолефинов и водно-дисперсионных покрытий путем введения в их макромолекулы звеньев азота, фосфора, бора, фтора и кремнийсодержащих олигомеров и композиций получены термостойкие и огнестойкие полиолефины, покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами путем целенаправленной сополимеризации и олигомеризации силоксанов, солей силикатов со стеариновой кислотой с аддуктами мочевины фосфорной кислоты, эпихлоргидрином, тетраборатами в растворе глицерина, акрилатами с улучшенными химическими и физико-химическими свойствами. Получены модифицированные полиолефины на основе полиэтилена и водно-дисперсионного покрытия на основе эфиров акриловой кислоты, а также изучены их свойства и разработана технология получения.

Внедрение результатов исследования. По результатам исследования обосновывается разработка технологии получения термостойких, огнестойких кремнийсодержащих олигомеров:

агентством «Узстандарт» утвержден технический стандарт (Ts 15125718-001:2016) на разработку получения огнезащитных водно-дисперсионных красок. Технический стандарт позволяет применять антипирены на основе кремнийсодержащих олигомеров и их импортозамещение в технологическом процессе;

получен патент агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на метод создания водно-дисперсионных огнезащитных красок, модифицированных кремнийсодержащими олигомерными антипиренами (№IAP04813 2013г.). Создание метода дает возможность производства огнезащитных водно-дисперсионных покрытий;

разработан производственный технологический регламент на производство огнезащитной водно-дисперсионной краски, модифицированной на основе кремнийсодержащего олигомерного антипирена АП-1 (справка ООО «ORIGINAL COLOR MIX» №131 от 27 июля 2017г). Технологический регламент дает возможность замещать импортные огнезащитные водно-дисперсионные краски и добавляемые к ним компоненты с применением антипирена, полученного на основе метасиликата натрия со стеариновой кислотой и аддуктом мочевины;

разработанный антипирен марки АП-1 внедрен в производстве огнезащитных водно-дисперсионных красок и полиэтиленовых труб (справка акционерного общества «Узкурулишматериаллари» №МА-01/03-1925 от 06 сентября 2016г.). В результате предприятие имеет возможность заменить импортируемые из-за рубежа антипирены разработанными отечественными кремнийсодержащими антипиренами.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования изложены в виде лекции и прошли апробацию на 2 международных и республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 23 научные работы. Из них 1 монография, 11 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 2 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций. Получен 1 патент на изобретение.

Структура и объём диссертации. Структура диссертации состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы, приложений. Объём работы состоит из 120 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновываются актуальность и востребованность темы диссертации, формулируются цель и задачи, а также объект и предмет исследования, приводится соответствие исследований приоритетным направлениям развития науки и технологий Республики Узбекистан, излагаются научная

новизна и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, раскрываются их теоретическая и практическая значимость, приведены результаты внедрения диссертационной работы в практику, сведения по апробациям и опубликованным работам, структуре и объёму диссертации.

В первой главе диссертации **«Современное состояние полимеров на основе кремнийорганических соединений»** приведены анализ литературных материалов, состояние вопроса разработки полимеров на основе кремнийорганических соединений, современные положения теории деструкции полимеров, антипиренов, термостойких и огнезащитных покрытий на основе кремнийорганических соединений. Изучена эффективность антипиренов и их влияние на структурообразование, физико-химические свойства полимерных материалов.

Во второй главе диссертации **«Объекты и методы исследования»** приведены объекты исследования и методы синтеза олигомеризации гетерофункциональных кремнийорганических соединений и исследование их термических свойств, модификация полимеров, покрытий с антипиренами и методы модификации полиэтилена и покрытий с применением антипиренов, синтез и исследование физико-химических свойств модифицированных полимеров на основе кремнийсодержащих соединений.

Инфракрасные спектры образцов, полученных в результате синтеза, проведены на автоматическом инфракрасном спектрофотометре с двумя лучами ИК- 20 в диапазоне 400-4000 см⁻¹ тонкая пленка при температуре 100 °С; спектры, содержащие органосилоксаны были исследованы на устройстве "Bruker-300" с управляемой частотой 300 MGz и 75. Ядерный магнитный спектральный анализ был проведен на приборе NMR-единство 400 плюс (Varian), при температуре 20°С, в ацетоне растворителе (30,89 ppm).

Термостойкость, свойства термодеструкции, ТГ-ДСК анализы были проведены на приборе Netsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все измерения были осуществлены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 20-550°С, скорость нагрева 5 К/мин. Количество образца на одно измерение 5-6 мг.

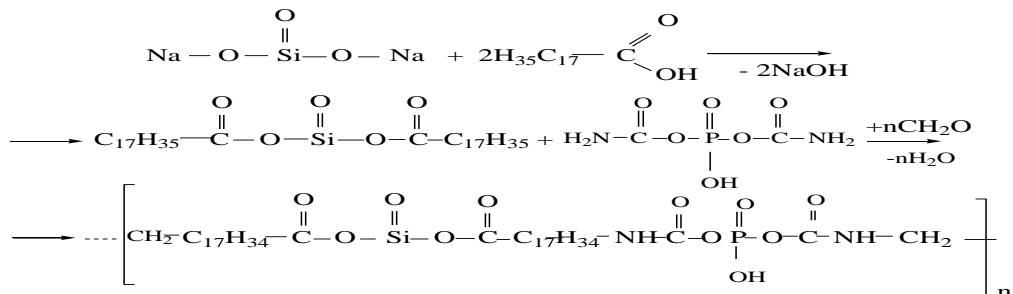
Для изучения процесса термоокислительного разложения исходного и стабилизированного полимеров в динамических условиях нагрева использовали дериватограф «Паулик-Паулик-Эрдей типа Q-1500». Исследования проводили на дериватографе с керамическими тиглями в динамическом режиме в воздушной среде при скорости нагрева образцов 10 град/мин. В качестве эталона использовали Al₂O₃.

Для определения огнестойкости образцов применяли стандартные методики по определению огнезащитных свойств полимерных материалов в соответствии с ГОСТ 16363-98. Горючесть и воспламеняемость полиэтиленов определяли в соответствии с ГОСТ 21207-81 (СТ СЭВ 2900-81) и UL-94.

В третьей главе диссертации **«Исследование и синтез получения антипиренов на основе кремнийсодержащих соединений»** приведен синтез

получения нескольких видов кремнийсодержащих олигомерных антипиренов (АП-1, АП-2, АП-3, АП-4, АП-5, АП-6).

В первом разделе второй главы представлен синтез получения кремнийсодержащего олигомера АП-1 и АП-2 метасиликата натрия со стеариновой кислотой и аддукта мочевины с фосфорной кислотой, в различных мольных соотношениях 1:2:1 и 1:1:1.

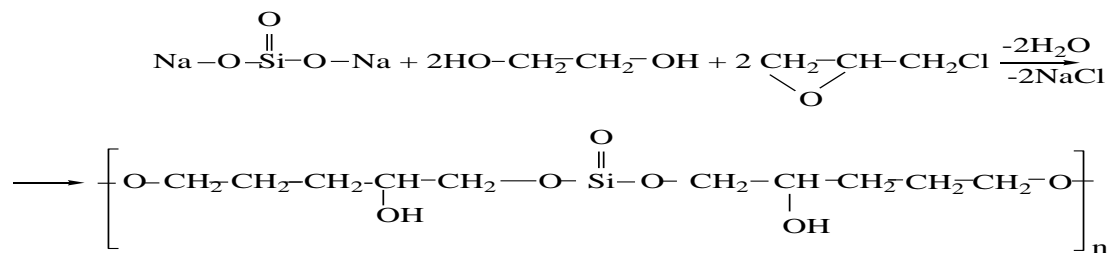


Строение этих соединений подтверждено ИК-спектральным и элементным анализом. ИК- спектральные анализы продуктов свидетельствуют о наличии ниже приведенных функциональных групп.

Анализ АП-1 показал, что высокочастотные полосы в области 3372 см^{-1} соответствуют $-\text{Si}-\text{O}-$ силановым группам, $-\text{OH}$ гидроксильным группам 3165 см^{-1} , области 2917 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям связи вторичным и третичным аминным группам. Полосы в интервале $2919 - 2549 \text{ см}^{-1}$ соответствуют ассиметричным и симметричным валентным колебаниям связи CH_3-CH_2 боковой цепи. Полосы в области $1700-1674 \text{ см}^{-1}$ согласуются с $\text{C}=\text{O}$ группами, полосы 1614 см^{-1} , согласуются $>\text{C}=\text{NH}$ с иминными группами, $1111- \text{ см}^{-1}$ полосы поглощения деформационного колебания связи $-\text{O}-\text{P}-\text{O}-$ соответственно ковалентной подгруппы и фосфатной группы. Полосы в области $1066- 956 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям $\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-$ группы силикатов, которая связана с кремнием, полосы поглощения $851-611 \text{ см}^{-1}$ относятся к группам $-\text{Si}-\text{C}$.

Результаты оценки экспериментально и теоретически вычисленного полученного состава, исходя из данных рис.2, графиков характеристической вязкости, и в зависимости от % концентрации, в сочетании с физико-химическими исследованиями свидетельствуют о правильности предложенных соотношений, структур АП-1 и АП-2.

Синтез олигомерного антипирена МНЭ АП-3 осуществляли на основе взаимодействия метасиликата натрия с эпихлоргидрином в растворе этиленгликоля в мольном соотношении 1:2:



Синтез проводится при температуре от 80 °С до образования однородной массы. Получен олигомерный продукт, содержащий основной компонент в количестве, равном 96,66 %.

В этой реакции тоже идет дегидратация силиката с присоединением кремния боратных и аминных групп, которые образуют три функциональные группы кремнийсодержащего олигомера.

Синтез был выполнен при температуре 353°С прежде, чем произошло получение гомогенной массы. Полученный олигомер содержит основной компонент - 96,66 %.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является наиболее мощным методом физико-химического исследования органических соединений.

С помощью ЯМР-спектроскопии можно решать те же задачи, что и с ИК- и УФ-спектроскопией – определять структуру органических соединений, проводить кинетические измерения, решать задачи количественного и качественного анализа. Наибольшее применение получил протонный магнитный резонанс (ПМР) – резонанс на ядрах водорода, поскольку этот вид ЯМР применяется наиболее широко.

При идентификации и подтверждении взаимодействия метасиликата натрия в водном растворе с тетраборатом натрия и аддуктом мочевины, а также содержания структуры борсодержащего органосилоксана, полученного из тетрабората и метасиликата натрия с мочевиной фосфорной кислоты, были использованы современные аналитические методы.

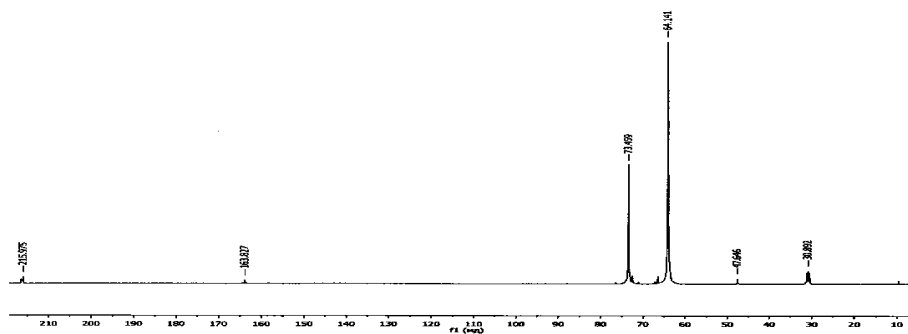


Рис.3. ЯМР ^{13}C – спектральный анализ борсодержащего кремнийорганического олигомера

Взаимодействие тетрабората натрия и метасиликата натрия получением борсодержащего кремнийорганического олигомера можно рассматривать из данных ЯМР ^1H - спектроскопии.

ЯМР ^{13}C спектральный анализ показал пики (рис.3), которые являются сигналами в сильной области ($^{13}\text{C} = 64\text{-} 141$ ppm), то есть этот состав не содержит двойных связей. По данным ЯМР ^{13}C - спектра, подразумевается частичное подавление взаимодействия вращения, то есть два типа макромолекулы полимера -C-O-CN - группы (сигнал в 30,8m.d.), =CH-группы (сигнализируют в 46.8 m.d.), -CH-CH₂-(сигнализируют в 47.6 ppm), тип 2 CH₂=CH₂-группы (сигнал в 60.0 ppm и 65.3 ppm) и углеродистый атом четверки

(сигнал в 73.4 ppm). Присутствие С-атома четверки и группы метила -CH₂-O- свидетельствует, что формирование сополимера доказывает предложенный нами химический механизм взаимодействий органосилоксанов с боратами. Сигналы протона гидроксильной группы – O- расположены в регионе слабое магнитное поле ¹³C 163 ppm на химическом изменении сигнала, что соответствует углеродистому атому в ароматических соединениях, которыми заменяют и продолжают бормирование силоксановой группы (-р положение).

В параграфе третьей главы диссертации **“Исследование влияния антипиренов на физико-химические свойства модифицированных полиэтиленов”** представлены результаты исследований физико-химических свойств модифицированных полимеров, исследование термических характеристик полиэтиленов методами ТГ, ДТА и ДСК; практическое применение результатов исследований кремнийсодержащих соединений.

В табл.1 приведены величины индексов, которые употребляются для характеристики термостойкости ряда полимеров. Получены они с помощью динамического термогравиметрического анализа, температурных (*T*) данных, соответствующих применяемым для характеристики термостойкости полимерам. Они обозначают точки потери веса в разных процентах (*T*₀, *T*₁₀-10%, *T*₂₀-20%), (*B*)- потеря веса в изотермических условиях при одной определенной температуре.

Таблица 1

Термостойкие параметры модифицированных полимеров по данным динамического термогравиметрического анализа

Образцы полимера	Температура разложения, К				Потери в весе при определенной температуре, %	
	<i>T</i> ₀	<i>T</i> ₁₀	<i>T</i> ₂₀	<i>T</i> ₅₀	<i>B</i> ₆₇₃	<i>B</i> ₇₈₃
ПЭНП-без стабилизатора	613	683	703	733	9	100
ПЭНП+АП-1 (1%)	653	723	753	763	3,0	34,0
ПЭНП+АП-3 (1%)	653	753	773	803	1	21,6
ПЭНП+АП-5 (1%)	633	723	743	773	5	47,8
ПЭНП+АП-4 (1%)	653	713	753	773	3,4	46,7

Примечание: кинетические параметры по данным ДТА, рассчитаны методом Фримена - Кэрола.

Термическая деструкция связующего, которая может протекать по достаточно сложному механизму, включающему отщепление боковых групп и разрывы основной полимерной цепи.

Термостойкие полимеры, которые содержат кремний и галогенпроизводные, отличаются от других органических соединений термостойкостью, химической и механической прочностью.

В то же время фтор, борсодержащие кремнийорганические антипирены хорошо влияют на физико-химические свойства и, в том числе, на термостабильность полимерных материалов.

По данным дифференциально-термогравиметрического анализа (ДТА), при введении антипирена (АП) в полиэтилен (ПЭ) возрастает его стойкость к действию повышенных температур в воздушной среде.

При 543 К кремнийорганические олигомеры могут эксплуатироваться в течение длительного времени, однако при более высоких температурах (643 К) они претерпевают значительную перестройку с образованием низкомолекулярных циклических соединений. Поскольку термическая устойчивость кремнийорганических олигомеров определяется в основном стабильностью связи Si-O, модификация электронного характера этой связи может приводить к увеличению термостойкости. Замена некоторых связей Si-R, где присутствует R-азот и фосфор, может привести к повышению термической устойчивости.

Появление в ПЭ кремнийорганических групп обеспечивает повышение критической температуры начала его разложения с 533 до 643 К, что коррелирует с результатами ДТА, согласно которым у стабилизированных образцов исчезает первый экзотермический пик в области 628 К.

Представляло интерес исследовать влияние АП на основе силиката на кинетику термодеструкции ПЭ с целью определения кинетических параметров его разложения и уточнения механизма действия стабилизаторов на основе кремния.

Анализ изучения зависимости количества летучих продуктов от продолжительности пиролиза ПЭ (рис.4) и кинетики термоокислительной деструкции исходного и стабилизированного ПЭ, содержащего 0,5-2 % АП (рис. 5) показал, что процесс разложения начинается через определенное время. Это может быть обусловлено перегруппировкой структурных элементов и их уплотнением.

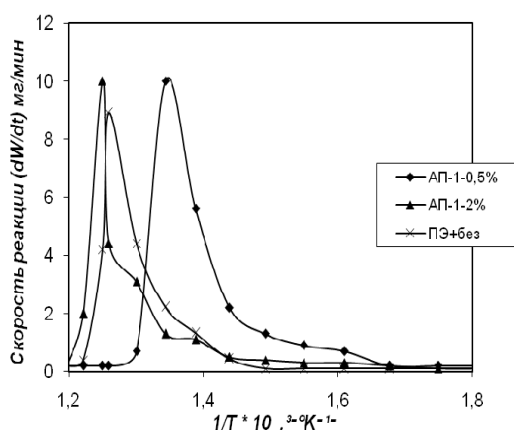


Рис.4. Сравнение зависимостей производных кривых при деструкции полиэтилена с модифицированными полиэтиленами в вакууме

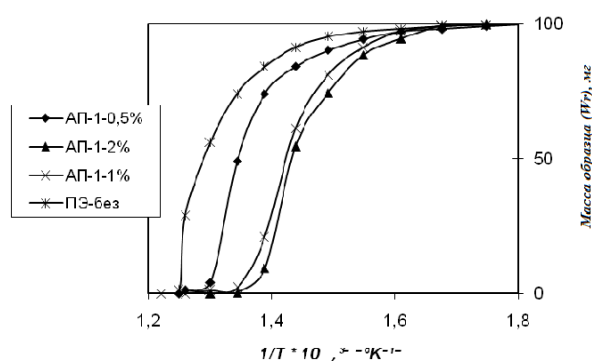


Рис. 5. Зависимость потери массы исходного и стабилизированного ПЭП от абсолютной температуры

Время интенсивного газовыделения составляет 15 – 65 мин в зависимости от температуры пиролиза. С увеличением продолжительности выдержки

образцов при определенной температуре до 6 ч интенсивность процесса разложения микросфер заметно не изменяется. При повышении температуры пиролиза процесс становится нестабильным. При этом наблюдается дополнительное выделение летучих продуктов до максимально возможного уровня при данной температуре. Затем процесс деструкции вновь стабилизируется. Такое поведение полимеров при разложении в изотермических условиях можно объяснить ограниченной подвижностью взаимодействующих сегментов сетки. В результате термодеструкции происходит накопление более термостойких структурных элементов, в частности, соединений с кремнием.

На рис.4 приведены интегральные кривые зависимости количеств летучих веществ и логарифма остатка продукта (пунктирные линии) от длительности термоокислительной деструкции ПЭ, которые отражают почти идеальный случай деструкции ПЭ по реакции первого порядка.

По наклону пунктирных кривых были вычислены константы скорости. Скорость термоокислительной деструкции ПЭ изучена при температурах 613, 643 и 633, 653 К. По полученным данным были вычислены скорости выделения летучих веществ и построены кривые зависимости скорости деструкции ПЭ от количества летучих продуктов (рис.4). На основании этих кривых вычислена скорость разложения; ее зависимость от глубины деструкции приведена на рис.5.

Далее была исследована термическая деструкция в вакууме. Интегральная потеря массы в опытах, проведенных на пружинных весах, при интервале температур 613 – 653 К, показана на рис.6 в виде сплошных кривых, по которым можно судить о стабилизации процесса деструкции, наступающей при потере приблизительно 30-80% массы исходного ПЭ, когда все кривые скоростей приближаются к оси абсцисс, т.е. к нулевым значениям скорости.

По выше приведенным показателям установленных закономерностей определен порядок реакции разложения в изотермических условиях исходного ПЭ и стабилизированных композиций. Дробный порядок реакции разложения исходного ПЭ обусловлен диффузией из него летучих газообразных продуктов. Разрыв связей и образование новых связей при воздействии повышенных температур происходит достаточно быстро по сравнению с диффузией продуктов окисления и не вносит существенного вклада в скорость процесса деструкции в целом.

Можно также характеризовать термостойкость и по потере в массе в изотермических условиях при одной определенной температуре, и при этом надо учитывать, что они имеют несомненное преимущество перед графиками из-за их компактности.

Как показали результаты исследования, наименьшая потеря веса и наибольшая температура разложения соответствовала во всех случаях оптимальному содержанию модификатора 1%. Полученные результаты приведены в табл.2.

Таблица 2

Результаты термоокислительного анализа исходного и стабилизированного ПЭНП

Образцы	Содержание антипирина, %	Температура, К					<i>n</i>	<i>E_a</i> , кДж/моль	Потери массы при 733 К, %
		Температура плавления, К	Начало		Максимальная				
			Окисления	Деструкции	Окисления	Деструкции			
ПЭНП	0	392	413	578	570	713	0,76	110,13	56,6
ПЭНП+ МНСА (АП-1)	0,5	398	425	533	590	733	0,98	159,17	42,4
	1	395	424	610	603	734	0,75	142,8	45,7
ПЭНП+МНЭ (АП-3)	1	394	504	596	590	730	0,75	152,63	44,2
ПЭНП+МНТБА (АП-4)	1	394	496	598	595	732	0,91	152,66	46,7
ПЭНП+ ГФСС (АП-6)	1	407	493	599	558	740	0,88	158,6	43,5
ПЭНП+ Ирганокс - 1010	1	393	420	515	610	731	0,7	154,7	49,2

В табл.2 даны результаты термоокислительной деструкции и значения энергии активации процесса, исходного и стабилизированных образцов. Зависимость температуры начала окисления полимера от вида стабилизатора носит экстремальный характер.

Данные, приведенные на рис. 5-6, свидетельствуют о том, что модификатор (АП-1, АП-3) содержащий в своей структуре кремний, азот и фосфор, обладает более стабилизирующим эффектом по сравнению с чистым полиэтиленом. На основе вышеприведенных данных можно отметить, что все синтезированные азот- и фосфорсодержащие кремнийорганические олигомеры повышают термостойкость полиолефинов и могут применяться в качестве модификаторов для полиэтилена.

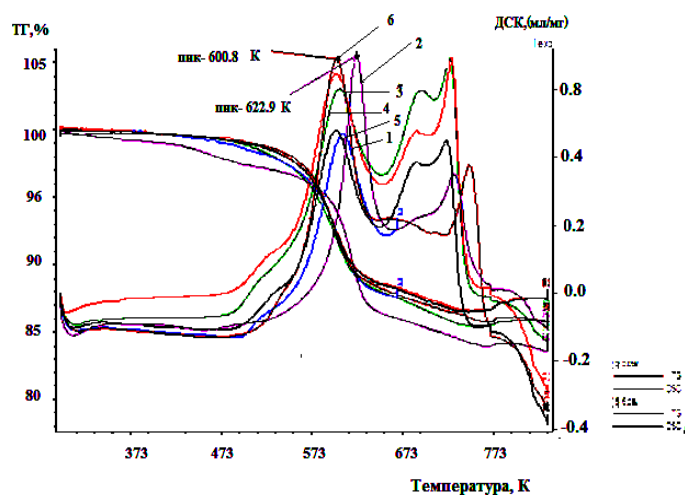


Рис.6. Сравнение термических характеристик образцов (1-СДБ+АП-1, 2-СДБ+АП-2, 3-СДБ+АП-3, 4-СДБ+АП-4, 5-СДБ+АП-5, 6-СДБ+АП-6 и контрольного образца) в водно-дисперсионной краске; нагревание 5 К/мин

На рис.6 показаны ДСК - кривые с заданной температурной программой для пяти разных модифицированных водно-дисперсионных красок. Для образца, модифицированного олигомерными антипиренами АП-1, АП-2, АП-3, АП-4, АП-5, АП-6 показаны пики максимумов при 600-622 К, соответствующие высокотемпературной стойкости полимеров.

Таблица 3

Физико-технические показатели красок, модифицированных антипиренами

№	Показатели испытаний (По требованиям ТУ Уз 6,12-57-98)	Водно-дисперсионная краска без антипирена	Огнезащитная водно-дисперсионная краска 1-7 %				
			АП-1, АП-2	АП-3	АП-4	АП-5	АП-6
1.	Цвет пленки краски	белый	белый				
2.	Внешний вид пленки (после высыхания должна образовывать ровную однородную поверхность)	Соответ- ствует	Соответ- ствует	Соответ- ствует	Соответ- ствует	Соответ- ствует	Соответ- ствует
3.	Массовая доля нелетучих веществ, % не менее	45	47	44	46	42	43
4.	Степень перетира, мкм, не более	60	55	66	55	68	76
5.	Условная вязкость по вискозимет- ру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, при температуре (20+/-0,5) °С, с, не менее	40	62	50	67	70	63
6.	рН- краски	8-9,5	8,5	8,6	8,8	8,7	9
7.	Укрывистость в пересчете на сухую пленку, г/м ² , не более	120	120	120	120	120	120
8.	Время высыхания до степени 3 при температуре (20+/-0,5) °С, ч, не более	1	1	1	1	1	1
9.	Стойкость пленки к статическому воздействию воды при темпера- туре (20+/-0,5) °С, ч, не менее 24 ч	24 час	48 час. более	48 час	48 час более	Более 48 час	Более 48 час
10.	Время самозатухания, с	горит	3	4	2	2	5
11.	Потеря массы при горении	7,6	4	4,6	3	3,6	4,8
12.	Адгезионная прочность, в бал.	1	1	1	1	1	1
13.	Группа горючести по ГОСТ у 16369-89	III	II	II	II	II	II

Интегрируя область пика, можно рассчитать количество теплоты, требуемое на плавление. Чем больше площадь пика, тем выше степень

кристалличности. Образцы или посторонние компоненты могут быть выявлены при помощи ДСК, если они показывают собственный тепловой эффект в температурном диапазоне, отличном от теплового эффекта наблюдаемого полимера. Влияние антипирена на физико-механические свойства покрытий приведено в табл.3.

Как видно из табл.3, предлагаемые антипирены обладают многофункциональным действием и не влияют негативно на физико-механические свойства, а наоборот, так как антипирен содержит атомы кремния и обладает высокими показателями прочности и атмосферостойкости. Это говорит о возможности его применения в широком диапазоне.

Многофункциональные кремнийсодержащие олигомерные антипирены, более доступны, они дешевле по сравнению с антипиренами органических олигомеров и многие из них нелетучи, образуя при разложении малотоксичные газы. Катализ реакций образования углерода осуществляется при наличии веществ, которые приводят к появлению в системе сильных кислотных агентов дегидратации, циклизации, сшивания (фосфаты, кремниевые кислоты) и выделяющиеся негорючие газы: H_2O , CO_2 , NH_3 .

Согласно стандарту ГОСТ 16363-98 – “Средства огнезащитные для древесины” – огнезащитная эффективность характеризуется потерей массы обработанного защитным составом образца древесины при огневом испытании. Для определения огнестойкости антипирена АП-6 было проведено несколько опытов по определению группы горючести.

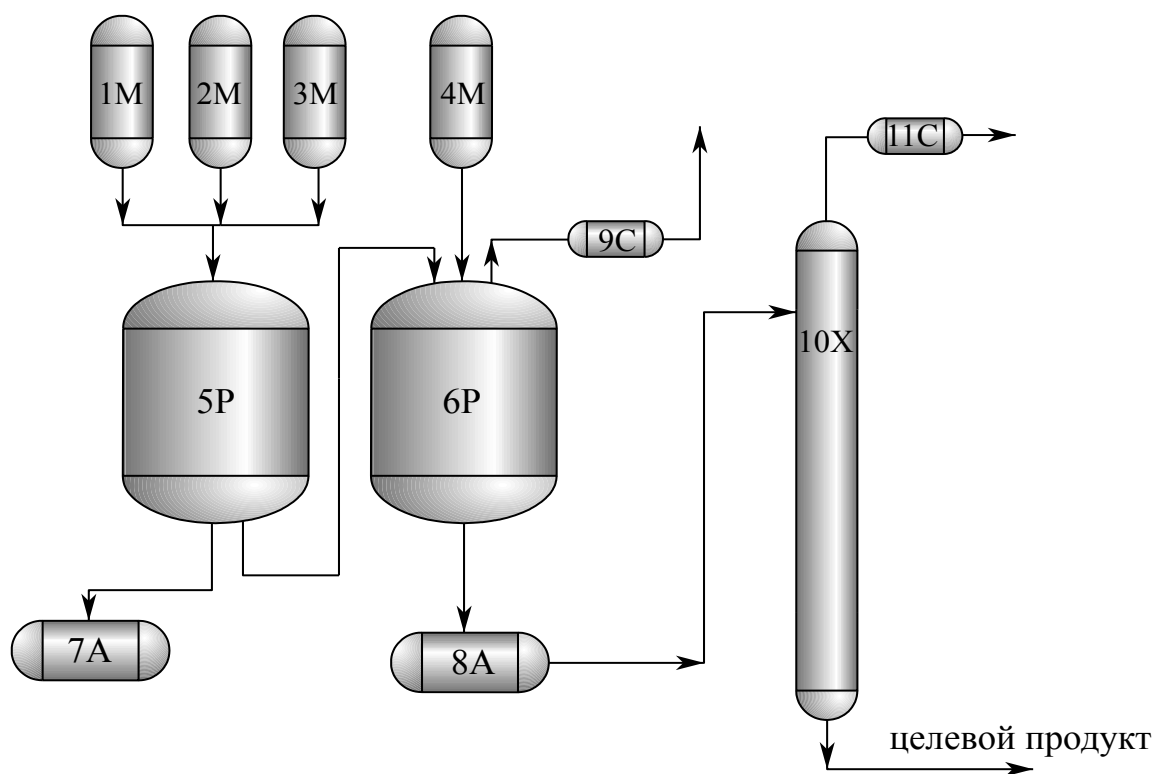
В четвертой главе диссертации **“Технология получения антипиренов и водно-дисперсионных красок, модифицированных на их основе”** приведена разработка эффективной технологии получения гетерофункциональных кремнийсодержащих олигомеров и модификации водно-дисперсионных покрытий антипиренами на основе метасиликата натрия со стеариновой кислотой, с аддуктом мочевины, с фосфорной кислотой и их технико-экономическое обоснование при внедрении в производство.

Технологическая схема получения олигомерного антипирена АП-1 взаимодействием метасиликата натрия со стеариновой кислотой и аддуктом мочевины с фосфорной кислотой представлена на рис.7.

Основной принцип получения огнезащитной водно-дисперсионной краски заключается в присоединении антипирена во время приготовления материала, заранее полученного взаимодействием метасиликата натрия со стеариновой кислотой и аддуктом мочевины с фосфорной кислотой.

Несмотря на сложность рецептуры водно-дисперсионных красок, технология их изготовления проста и принципиально не отличается от технологии производства эмалей и грунтовок, содержащих органические растворители.

До основных этапов технологического процесса предварительно выполняются подготовительные работы, в которых осуществляется подготовка составляющих компонентов по соответствующей рецептуре.



1M,2M,3M, 4M- мерники для реактивов; 5P,6P - реакторы; 7A – сборник и аппарат для отгонки избытка реактивов; 8A - промежуточная емкость; 9C,11C - испарители (сушилка); 10X- холодильник

Рис.7. Принципиальная технологическая схема получения олигомерного антипирена АП-1 на основе метасиликата натрия с карбоновыми кислотами и аддуктом мочевины.

Преимуществом данной технологии является то, что она работает при стандартных условиях, где применяется местное и доступное сырье, заменяющее импорт. Это обстоятельство положительно влияет на процесс получения огнезащитной водно-дисперсионной краски, что приводит к удешевлению себестоимости получаемой продукции и повышению прибыли. Внедрение этой работы способствует получению новой огнезащитной водно-дисперсионной краски с модификацией антипирена АП-1 кремний-органической олигомерной композиции на основе метасиликата натрия со стеариновой кислотой и с аддуктом мочевины с фосфорной кислотой.

Экономический эффект от внедрения разработки технологий производства кремнийсодержащих олигомерных антипиренов при модификации в водно-дисперсионных красках на лакокрасочном заводе ООО «ORIGINAL COLOR MIX» составил 120 млн. сум в год.

Результаты данного исследования обеспечивают дальнейшее развитие, производства кремнийорганических соединений и их широкомасштабного применения в строительных материалах Республики Узбекистан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании теоретических положений и проведенных экспериментальных исследований были получены следующие результаты:

1. Получен антипирен в процессе взаимодействия натриевого жидкого стекла с аддуктом мочевины, фосфорной кислоты и карбоновыми кислотами в виде стеариновой кислоты при различных условиях и соотношениях реагентов.

2. Определены состав и структура образующихся олигомеров методом ИК-спектроскопии, ЯМР- спектроскопии и элементным анализом.

3. Определены оптимальные условия синтеза олигомеров и исследованы их основные физико-химические свойства.

4. Выявлено, что синтезированные олигомеры на основе кремний-содержащего соединения неорганического полимера силиката взаимодействием с органическими соединениями, содержащими карбоновые и эпоксидные группы, образуют гетерофункциональный кремнийсодержащий олигомер.

5. Исследована ингибирующая активность синтезированных олигомеров в реакциях деструкции ПЭ и ВД покрытий с использованием ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифференциально-термического анализа и т.д. Показано, что их введение в ПЭ и ВД покрытия тормозит процессы термоокислительной деструкции и повышает термостойкость. Установлена эффективность их антипиренного действия на процессы термической и термоокислительной деструкции ПЭ и ВД покрытий.

6. Анализом антипиренных свойств кремнийсодержащих соединений установлено, что материал, содержащий такой антипирен, при горении образует оплавленную пленку, которая ограничивает доступ кислорода к поверхности. В результате часть тепла расходуется на плавление антипирена.

7. Разработаны новые композиции и технологические режимы получения материалов на основе исследуемых кремнийорганических добавок, определена их взаимосвязь со свойствами получаемого защитного материала. Также установлена взаимосвязь свойств получаемого водно-дисперсионного акрилового покрытия с составом композиции.

**SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD SCIENTIFIC
DEGREE DSc.27.06.2017.T.04.01 AT
TASHKEHT CHEMICAL- TECHNOLOGY INSTITUTE**

**TASHKENT STATE TECHNICAL UNIVERSITY
NAMED AFTER ISLAM KARIMOV**

KURBANOVA MOKHIRA ABDUVAHABOVNA

**RESEARCH OF PROPERTIES OF HEAT-RESISTANT, FIRE-RESISTANT
SILICEOUS OLIGOMERS AND DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY
RECEPTION**

02.00.14 – Technology of organic substances and materials on their basis

**DISSERTATION ABSTRACT
OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
ON TECHNICAL SCIENCES**

Tashkent - 2017

The title of the dissertation doctor of philosophy (PhD) on technical sciences has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic Uzbekistan with registration numbers of B2017.1.PhD/T30.

The dissertation has been carried out at Tashkent State Technical University named after Islam Karimov.

The abstract dissertation in three languages (Uzbek, Russian, English (resume)) is available online Scientific Council kimyo.nuu.uz and on the website of the «Ziyonet» Information-educational portal www.ziyonet.uz.

Scientific consultant:

Ismailov Israil Ismailovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents:

Negmatov Sayibdjon Sadikovich

Doctor of Technical Sciences, Professor,
Akademik

Sayfutdinov Ramziddin Sayfutdinovich

Doctor of Technical Sciences, Professor

Leading organisation:

Institute of General and Inorganic Chemistry

Defence of dissertation will take place in «__» _____ 2017 at __ o'clock at the meeting of the scientific council 27.06.2017. T.04.01 at the Tashkent chemical- technology institute (Address: 100011, Tashkent, A.Navoi st., 32. Ph.(998-71) 244-79-20, fax (998-71) 244-79-17; an e-mail: tsu_info@edu.uz).

Doctoral dissertation could be reviewed at the Information-resource center of Tashkent chemical- technology institute (registration number № __) (Address:100011, Tashkent, A.Navoi street, 32. Ph. (998-71) 244-79-20)

Abstract of dissertation has been distributed «__» _____ 2017.
(mailing report № __ , on «__» _____ 2017)

S.M.Turabdjanov

Chairman of Scientific Council for
award of the scientific degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

A.T.Ibodullaev

Scientific Secretary of the Scientific Council,
for awarding the degrees,
Doctor of Technical Sciences, Professor

G.Rahmonberdiev

Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of research work is in the creation of the technology for of obtaining fire retardants on the bases of heterofunctional siliconcontaining organic compounds for polyethylene and water-dispersed paints.

The object of the research work: silicates, carbon acids, haloidepoxides, siloxanes, amines, phosphates, borates.

Scientific novelty of the research work consists in the following:

It has been discovered that the critical value of length of hydrocarbon radicals wick holding various elements (nitrogen-, fluorine-, boron-, phosphorus-) in the formation of silicon-containing oligomers depends on the indicators of concentration amount, and thermal properties of polyolyphines and covers depend on the amount of silicon atom;

effective modification of methods of properties of polyolyphines and covers due to the bonding of various radicals to silicon atom have been created;

directed control of ignition and combustible processes of polymers and composition materials based on local raw material silicate resources in the determination of key factors has been established;

technology of bonding of galogenoepoxide monomers, carbon acids and amine groups with silicates on the nucleophil exchange reactions of siliconcontaining oligomer fire retardants, epoxide groups with hydroxyl groups has been developed;

modification technologies of nitrogen, phosphorus, fluorine and silicon containing heterofunctional oligomer fire retardants, hydrophil and hydrophob compounds - containing polyolyphines and water-dispersed systems have been developed.

Implementation of the research results. On the scientific results gained on the creation of the technology of obtaining thermostable, fireproof, siliconcontaining oligomers:

technical standards for obtaining developed fireproof water-dispersed paint have been approved by the agency "Uzstandart" (TS 15125718-001:2016). The technical standard allows to the replacement of the imported fire retardants being used in the technologic process by fire retardants obtained on the bases of siliconcontaining oligomers;

in agency on intellectual property the patent of the Republic of Uzbekistan (№ IAP 04813 2013y.) for the method of obtaining fireproof water-dispersed paints modified with siliconcontaining fire retardant has been received. The method offered in the patent allowed to obtain fireproof water-dispersed covers;

manufacturer technological regulations for the produced siliconcontaining fire retardant FR-1 and fireproof water-dispersed paints obtained on the basis of FR-1 has been developed (certificate № 131 by OJSC «ORIGINAL COLOR MIX» vanish and paint manufacturer , July 27, 2017.). The technological regulation allowed to the replacement of the imported fireproof water-dispersed paints and their additional components by the fire retardant obtained on the bases of sodium metasilicate, stearine acid and phosphorus acid and carbamide inclusion complex;

FR-1 brand fire retardants have been introduced into the manufacture of fireproof water-dispersed paints and polyethylene pipes (certificate № MA-01/03-1925 by JSC "Uzqurulish-materiallari", September 6, 2016). As a result, the replacement of the imported fire retardant has been attained by the produced silicon-containing fire retardant.

The structure and volume of the thesis. The dissertation structure consists of introduction, four chapters, the conclusion, the reference list and appendixes. The dissertation consists of 120 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙЎАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Исмаилов И.И., Тиллаев А.Т. Огнестойкие покрытия: Монография- Ташкент; ТашГТУ, 2015. 200с.
2. Курбанова М.А., Тиллаев А.Т., Джалилов А.Т., Исмаилов И.И. Технологии получения кремнийсодержащих олигомерных антипиренов взаимодействием метасиликата натрия с стеариновой кислотой и аддуктом мочевины. //Химия и химическая технология. –Ташкент, 2014. №3. С.39-43. (02.00.00. №3).
3. Курбанова М.А., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т. Технология получения кремнийсодержащего эпоксидного олигомера на основе эпихлоргидрина с метасиликатом натрия. //Химическая технология. Контроль и управление. - Ташкент. 2014, №5. С.13-19. (02.00.00. №3).
4. Курбанова М.А., Исмаилов И.И., Тиллаев А.Т., Джалилов А.Т., Разработка технологии получения водно-дисперсионной огнезащитной краски с применением кремнийсодержащего олигомерного антипирена АП-1. //Вестник ТашГТУ. –Ташкент, 2014. №1. С.133-138. (02.00.00. №11).
5. Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т., Исмаилов И.И. Кремнийсодержащая полимерная композиция ингибитора коррозии стали. //Композиционные материалы. –Ташкент, 2014. №3. С.48-50. (02.00.00. №4).
6. Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Исмаилов И.И., Тиллаев А.Т. Синтез олигомера на основе кремнийорганических соединений с эпихлоргидрином. //Узбекский химический журнал. –Ташкент, 2015. №2. С. 8-11.(02.00.00. №6).
7. Курбанова М.А. Получение органосилоксанов на основе тетраэтоксилана с карбоновыми кислотами. //Вестник ТашГТУ. –Ташкент, 2015. №2. С.176-181. (02.00.00. №11).
8. Курбанова М.А., Исмаилов И.И. Температурные зависимости полиолефинов на основе силикатов. //Вестник ТашГТУ. –Ташкент, 2015. Спец выпуск. С.168-174. (02.00.00. №11).
9. Курбанова М.А., Исмаилов И.И. Антипирены на основе борсодержащих кремнийорганических соединений. //Ж.Химия и химическая технология. Россия.- Иваново, 2015.Т.58.№12. С.10-14. (02.00.00, №24.).
10. Kurbanova M.A., Mirzaev U.M., Aripdjanova M.A. Spectrally analysis of siloxanes on the basis of meta silicate sodium with borate acid. //Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. Vienna(Austria).2016, №5-6.Р.38-42.(02.00.00. №2).
11. Джалилов А.Т., Тиллаев А., Курбанова М.А., Юсупов И.У. Водно-дисперсионная огнезащитная краска. //Патент РУз. № IAP 04813 31.12.2013.

II бўлим (II часть; II part)

12. Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А., Бекназаров Х., Акбарова С.Р. Огнестойкие кремнийсодержащие соединения. //Аспирант и соискатель. – Москва, 2011. №5.С.163-165. (Chemical Abstract CAS IF-0,007).
13. Kurbanova M. A, Ismailov I.I., Djalilov A.T., Tillaev A.T., Valeeva N.G. Investigation of destruction of polymers modified by nitrogen and phosphorus

- containing silicon-organical compounds. //International Journal of Chemical and Physical Sciences.-India, 2015.Vol.4, №5. P.49-55. (02.00.00,№11. ISRA IF- 1,815).
14. Курбанова М.А., Джалилов А.Т. Исследование термодеструкции полимеров, модифицированных кремнийорганическими соединениями методом ДТА и ТГА. //Технология переработки местного сырья и продуктов: Сб.трудов респ.науч.-техн.конф.-Ташкент, 2009.С.37-38.
- 15.Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т. Исследование кремний- и фосфорсодержащих олигомеров. //Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук. Респ.межвуз.сб.-Ташкент, 2009.С.147-148.
16. Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т. Физико-механические свойства покрытий с азот- и фосфорсодержащими кремнийорганическими антипиренами. //Актуальные проблемы химии высокомолекулярных соединений. Материалы Респуб. научно-прак.конф.- Бухара, 2010. С.76-78.
- 17.Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т. Исследование целлюлозных материалов, пропитанных огнезащитными антипиренами. //Химия и технология целлюлозы и её производных. Сб.труд.науч.-техн.конф. Ташкент. 2009. С.35-37.
- 18.Kurbanova M.A., Djalilov A.T., Tillaev A.T., Ismailov I.I., Mirzaev U.M. Updating agnatic-emulsion paints fluorine contain organosilicon. //5th conference “Applied sciences and technologies in the United States and Europe: common challenges and scientific finding”. -New York, 2014. p.173-176.
- 19.Курбанова М.А., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т., Валеева Н.Г. Возможности получения элементоорганических наночастиц. // Современное состояние и перспективы развития коллоидной химии и нанохимии в Узбекистане. Материалы Респуб.-науч.прак.конф.-Ташкент. 2014. С.59-60.
- 20.Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Исмаилов И.И., Валеева Н.Г. Получение огнезащитных покрытий с модификацией P,N и Si содержащими соединениями. //Материалы респ.науч.конф. «Наука полимерных композиционных материалов и перспективы их производства в Узбекистане». -Наманган. 2015. С.137-139.
- 21.Курбанова М.А., Исмаилов И.И., Тиллаев А.Т., Валеева Н.Г. Антипирены пропитки для целлюлозосодержащих материалов на основе полисилоксана. //Новое в технике и технологии в текстильной и легкой промышленности. Материалы межд.науч.-прак.конф. Беларусь,-Витебск, 2015. С.280-281.
- 22.Kurbanova M.A., Valeeva N. G., Ziyamuhamedova U.A., Miradullaeva G.B., Tillaev A.T. Obtaining siliceous organs composite poly acrylic on the basis of meta silicate of sodium with acrylic acids in the presence of initiators. //The USA Journal of Applied Sciences. -USA, 2016. №1. P.53-56.
23. Kurbanova M.A.,Tillaev A.T.,Valeeva N. G. Synthesis fire retardant of bromine-based organosiloxane. //J.European Applied Sciences. Germany.- Stuttgart. 2016. № 2. P.83-86.

Автореферат «Кимё ва Кимёвий технологияси» журнали таҳририятида таҳрир қилинди.

Бичими $60 \times 84^{1/16}$. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 2,75. Адади 100. Буюртма № 22.

«ЎзР Фанлар Академияси Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент ш., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.

