

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2021 Issue: 10 Volume: 102

Published: 28.10.2021 <http://T-Science.org>

QR – Issue



QR – Article



Baxtiyor Abdullayevich Normurodov

Termez State University
Senior researcher,
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, F.Hojayev St., 43.
normurodovbakhtiyor@gmail.com

Hayit Khudainazarovich Turaev

Termez State University
Doctor of Chemical Sciences, Professor,
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, F.Hojayev St., 43.
hhturaev@rambler.ru

Panji Jovliyevich Tojiyev

Termez State University
Senior researcher,
190111, Republic of Uzbekistan, Termez, F.Hojayev St., 43.
panjitojiyev74@gmail.com

Abdulohat Turapovich Jalilov

Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Director of the Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology, 111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District.
gup_tniixt@mail.ru

Fayzullo Nurmuminovich Nurkulov

Tashkent Scientific Research Institute of Chemical Technology
Academician of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, Director
111116, Republic of Uzbekistan, Tashkent Region, Zangiotinsky District.
nfayzulla@mail.ru

INVESTIGATION OF IMPROVING THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SEALED OLIGOMERS BASED ON POLYSULFIDES USING VARIOUS FILLERS

Abstract: It is shown that the introduction of ash and slag from TPPs into the modified thiokol leads to a significant increase in viscosity, and if the compositions filled with ash and slag behave like Newtonian liquids in the entire range of shear rates, then for compositions based on the modified thiokol sealant with crotonaldehyde at low shear rates there is a deviation from Newton's law of viscosity.

Key words: polymer, ash and slag, thiokolo, sealant, Newtonian liquids, manganese dioxide.

Language: Russian

Citation: Normurodov, B. A., Turaev, H. Kh., Tojiyev, P. J., Jalilov, A. T., & Nurkulov, F. N. (2021). Investigation of improving the physical and mechanical properties of sealed oligomers based on polysulfides using various fillers. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 10 (102), 728-733.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-10-102-74> **Doi:** [crossref https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.10.102.74](https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2021.10.102.74)

Scopus ASCC: 1600.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛУЧШЕНИЯ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕРМЕТИЧНЫХ ОЛИГОМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Аннотация: Показано, что введение в модифицированный тиokol золашлаков ТЭС приводит к существенному увеличению вязкости, причем, если наполненные золашлаком составы на основе жидкого тиокола во всем диапазоне скоростей сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости, то для составов на основе модифицированного тиokolового герметика кротоновым альдегидом при малых скоростях сдвига наблюдается отклонение от закона вязкости Ньютона.

Ключевые слова: полимер, золашлак, тиokol, герметик, ньютоновские жидкости диоксид марганца.

Введение

Введение наполнителей в модифицированных тиokolов несомненно оказывает значительное воздействие на подвижность кинетических единиц структурных, физико-химических и механических характеристиках наполненных тиokolовых полимеров, процессы формирования структур, в первую очередь в граничном слое наполнитель-полимер и влияет на кинетику и полноту отверждения полученных герметиков. Это справедливо и для тиokolовых герметиков на основе ПСО, применяемых исключительно в наполненном виде, в результате чего улучшаются комплексные свойства, особенно деформационно-прочностные свойства. [1]

При улучшении физико-механических свойств тиokolов и при введении наполнителей неизбежно происходит увеличение вязкости, что может привести к ухудшению технологических свойств полученных композиций. Следует отметить, что изменение комплекса физико-механических свойств композиций проходит, как правило, через максимум с последующим ухудшением показателей. [2;3]

В промышленности синтез жидких тиokolов осуществляется путем поликонденсации водных растворов полисульфида натрия с органическими галогенидами с получением дисперсии высокомолекулярного каучука последующим расщеплением его по дисульфидным связям и получением жидкого тиокола с концевыми SH-группами. В качестве исходных мономеров для получения тиokolовых олигомеров широко используются органические ди- и тригалогидопроизводные и полисульфиды натрия различного состава [4]. В отличие от карбоцепных каучуков тиokolовые олигомеры содержат в основной цепи значительное количество атомов серы, а в макромолекулах отсутствуют непердельные связи. Ранее в литературе, синтезированы сополимерные жидкие тиokolы на основе 2,2-дихлордиэтилформала и эпихлоргидрина [7], получены простым щелочным методом взаимодействия тиолена в одном сосуде с реакцией жидкого полисульфидного олигомера с бисфенолом-А диакрилатной смолы [8], также синтезированы

тетраakis(тиофенол)метан и гиперсшитый полидисульфид на его основе [6]. В работе [9] обобщаются результаты исследования поликонденсации элементной серы с В промышленности синтез жидких тиokolов осуществляется путем поликонденсации водных растворов полисульфида натрия с органическими галогенидами с получением дисперсии высокомолекулярного каучука последующим расщеплением его по дисульфидным связям и получением жидкого тиокола с концевыми SH-группами. В качестве исходных мономеров для получения тиokolовых олигомеров широко используются органические ди- и тригалогидопроизводные и полисульфиды натрия различного состава [3]. В отличие от карбоцепных каучуков тиokolовые олигомеры содержат в основной цепи значительное количество атомов серы, а в макромолекулах отсутствуют непердельные связи. Ранее в литературе, синтезированы сополимерные жидкие тиokolы на основе 2,2-дихлордиэтилформала и эпихлоргидрина [4], получены простым щелочным методом взаимодействия тиолена в одном сосуде с реакцией жидкого полисульфидного олигомера с бисфенолом-А диакрилатной смолы [5], также синтезированы тетраakis(тиофенол)метан и гиперсшитый полидисульфид на его основе [6]. В работе [7] обобщаются результаты исследования поликонденсации элементной серы с моно- и дизамещенными аренами: особенности синтеза и строения образующихся продуктов, их физико-химические свойства. Также предложены варианты полисульфидного полимера: получаемый поликонденсацией ди- и полигалогенидов с полисульфидом натрия в присутствии диспергатора с последующей отмывкой, расщеплением и коагуляцией расщепленной дисперсии кислотным реагентом; и получаемый взаимодействием ди- и полигалогенидов с гидросульфидом натрия и серой в присутствии галогенидов четвертичного аммония, причем в обоих вариантах в качестве дигалогенида использованы смеси хлорсодержащих мономеров: 2,2'-дихлордиэтилформала в сочетании с 1,2'-дихлорэтаном и эпихлоргидрином или 2,2'-

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJ (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

дихлордиэтилформаль в сочетании с хлорпарафином формулы $C_nH_{2n}-mCl_m$, где $n=10-20$, $m=2-6$ [8]. моно- и дизамещенными аренами: особенности синтеза и строения образующихся продуктов, их физико-химические свойства. Также предложены варианты полисульфидного полимера: получаемый поликонденсацией ди- и полигалогенидов с полисульфидом натрия в присутствии диспергатора с последующей отмывкой, расщеплением и коагуляцией расщепленной дисперсии кислотным реагентом; и получаемый взаимодействием ди- и полигалогенидов с гидросульфидом натрия и серой в присутствии галогенидов четвертичного аммония, причем в обоих вариантах в качестве дигалогенида использованы смеси хлорсодержащих мономеров: 2,2'-дихлордиэтилформаль в сочетании с 1,2-дихлорэтаном и эпихлоргидрином или 2,2'-дихлордиэтилформаль в сочетании с хлорпарафином формулы $C_nH_{2n}-mCl_m$, где $n=10-20$, $m=2-6$ [9.10].

Результаты и их обсуждение.

Следует отметить, что в литературе практически отсутствуют исследования по изучению влияния золашлаков ТЭС как наполнителя на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированных тиоколовых герметиков. Не изучено влияние золашлаков, как наполнителя в герметиках на основе тиолсодержащих полиэфиров и в герметиках на основе жидкого тиокола на протекающие процессы отверждения. В связи с этим проводились исследования изучению влияния золашлаков Ангренской ТЭС на технологические, физико-механические и эксплуатационные свойства модифицированных

тиоколовых герметиков. Также проводились исследования по изучению влияния природного зола уносов ТЭС на процессы отверждения. Исследование проводились с использованием золашлаков и золауносов Ангренского ТЭС. [2;3]

Как видно из рисунков 1. и 2. введение в модифицированный тиокол золашлаков ТЭС приводит к существенному увеличению вязкости, причем, если наполненные золашлаком составы на основе жидкого тиокола во всем диапазоне скоростей сдвига ведут себя как ньютоновские жидкости, то для составов на основе модифицированного тиоколовых герметика кротоновым альдегидом при малых скоростях сдвига наблюдается отклонение от закона вязкости Ньютона, что, по-видимому, связано с образованием связей за счет адсорбционных взаимодействий гидроксильных групп и координационных соединений с функционально-активными группами, имеющихся в составе модифицированных тиоколов с активными группировками на поверхности золашлаков. [2;4]

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

– вязкость наполненных композиций зависит от дозировки золашлаковых отходов и мало зависит от его природы;

– для композиций на основе модифицированного тиокола при малых скоростях сдвига заметен тиксотропный эффект, проявляющийся в увеличении вязкости, что связано со структурой самого тиоколовых полимера;

– композиции на основе модифицированного тиокола при одинаковом наполнении обладают более низкой вязкостью, чем на основе жидкого тиокола. Основной причиной этого является разница в вязкости самих ПСО. [2;3]

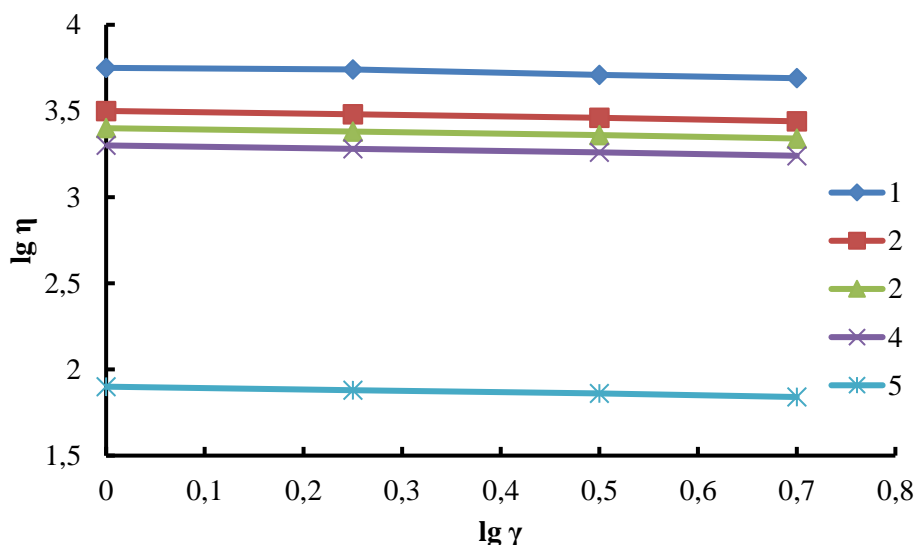


Рис. 1. Реологические кривые тиоколовых составов, наполненных различным содержанием золашлака: 1–120 масс.ч.; 2–100 масс.ч.; 3–80 масс.ч.; 4–60 масс.ч.; 5–0 масс.ч.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 9.035	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

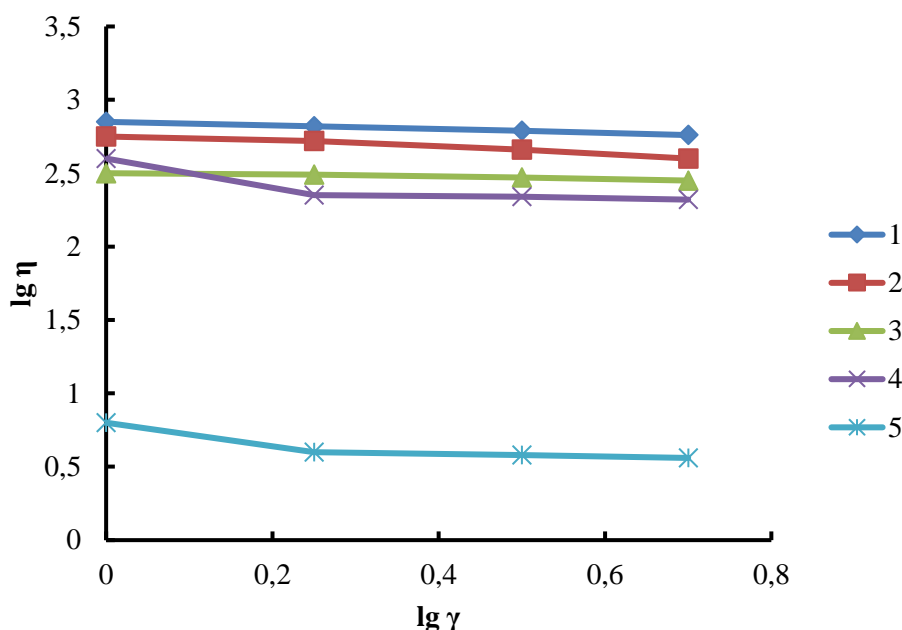


Рис. 2. Реологические кривые составов на основе модифицированного тиокола, наполненных различным содержанием золотлака:

1–120 масс.ч.; 2–100 масс.ч.; 3–80 масс.ч.; 4–60 масс.ч.; 5–0 масс.ч.

Сравнение полученных нами данных по жизнеспособности герметиков показало, что природа используемого золотлака оказывает влияние скорость отверждения (рис. 3.). Наиболее сильно снижается жизнеспособность в присутствии золотлака Ангреноского ТЭС. По-

видимому, на повышение скорости отверждения (уменьшение жизнеспособности) в первую очередь оказывает влияние уменьшение размера частиц золотлака и увеличение в связи с этим площади контакта между модифицированным тиоколом и наполнителем. [2;6]

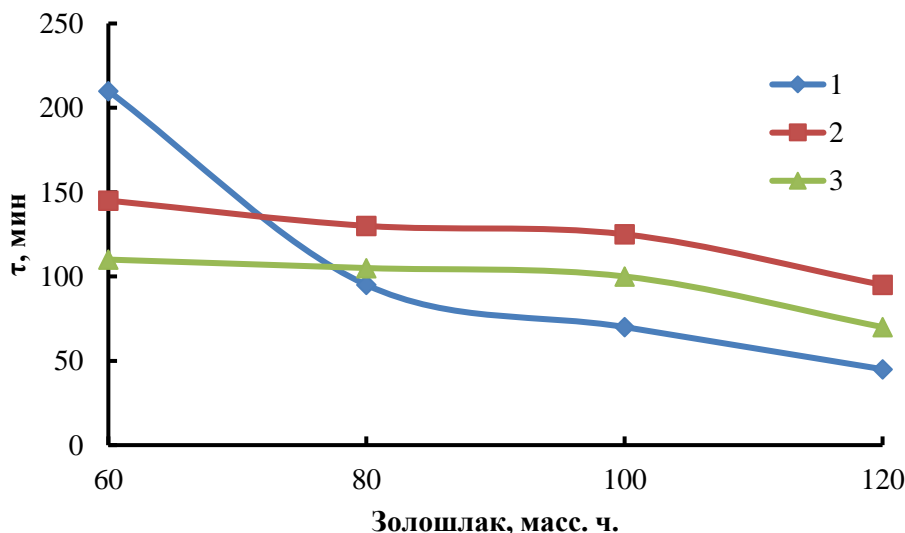


Рис. 3. Зависимости жизнеспособности тиоколовых герметиков от природы и содержания золотлака и золоуноса: 1 – Золотлак; 2– Золоунос. 3- гидрофобный мел.

Действительно, удельная поверхность золотлака зависит от способа получения. Минимальная активность (замедляющий эффект) природного мела связана с кислым характером поверхности его частиц, покрытых тонким слоем

синтетических жирных кислот (СЖК), ТУ 5743-006-05346453-96), так как известно, что СЖК могут служить эффективными замедлителями отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца [2;3]. Учитывая, что содержание СЖК в

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

гидрофобном меле может достигать 2% по массе, а также то, что содержание мела в герметике достигает 100-150 мас.ч, то влияние СЖК, как замедлителя процессов отверждения жидких тиоколов диоксидом марганца должно быть достаточно сильным, что и наблюдается на самом деле. [2;5]

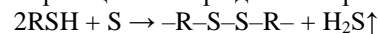
Следует также отметить, что уменьшение жизнеспособности (увеличение скорости отверждения) при увеличении в системе золошлака и золоноса независимо от его природы носит одинаковый характер. Это можно объяснить двумя причинами:

– увеличением содержания золоотходов на границе раздела в результате протекающих адсорбционных процессов, более реакционноспособных форм модифицированных тиоколов, что может быть обусловлено ориентирующим эффектом поверхности наполнителя, создающим благоприятные условия взаимодействия концевых SH-групп модифицированных тиоколов с диоксидом марганца;

– с увеличением в композиции содержания золоотходов, увеличивается вязкость композиции и в связи с этим гелеобразование, приводящее к резкому увеличению вязкости и, как правило, коррелирующее с потерей жизнеспособности, наступает, особенно в случае использования тиоколовых олигомеров с функциональностью, равной 3, на более ранних стадиях отверждения. [3;6]

Из приведенных данных можно заключить, модифицированный тиокол менее активен в реакциях окисления диоксидом марганца, чем жидкий тиокол. Это связано, по-видимому, с разницей в структуре модифицированного

тиокола, их вязкостью и с наличием всегда присутствующих в составе жидкого тиокола примесей катализирующего характера (соли металлов) и серы, способной, как известно, участвовать в реакциях отверждения по реакции:



и с высокой эффективностью их активировать. Для получения герметиков на основе модифицированного тиокола, сравнимых по жизнеспособности герметиками на основе жидкого тиокола, требуется использование более активной отверждающей системы, что и используется на практике с учетом проведенных нами исследований, в частности при производстве мастики СГ-1 М (ТУ-5772-042-05766764-01).[2;3]

Выводы

Таким образом, по результатам проведенных исследований установлено, что на вязкость композиций на основе ПСО определяющее влияние оказывает количество золоотхода, а не его природа. Вместе с тем, количество и природа золоотхода существенно влияет на жизнеспособность (скорость отверждения) и физико-механические свойства герметиков, что в первую очередь можно связать с активирующим влиянием поверхности наполнителя на процессы отверждения и созданием условий, позволяющих увеличить полноту взаимодействия концевых SH-групп ПСО с диоксидом марганца. В связи с этим введение золоотходов в отверждающиеся композиции на основе ПСО приводит к увеличению прочностных свойств.

Это свидетельствует о том, что золоотходы является не просто разбавителем, проявляет свойства слабосиливающего наполнителя.[2-4]

References:

1. Polikarpov, A.P., Shahbazov, G.M., Andreeva, G.I., & Averko-Antonovich, L.A (1987). Tiouretanovyje kompozicii, ih poluchenija i svojstva. Sintez i svojstva polijefiretanovyh jelastomerov: Sb. nauch. trudov VNIISK, (pp.128-134). Moscow: CNIITJeneftehim.
2. Hakimullin, Jy.N (2003). Vysokonapolnennye kompozicionnye materialy stroitel'no go naznachenija na osnove nasyshhennyh jelastomerov: Diss. dok. teh. nauk: 05.17.06, Kazan`.
3. Valeev, R.R (2004). Vysokonapolnennye germetiziruushhie kompozicii na osnove polisul'fidnyh oligomerov: Diss. kand. him. nauk: 05.17.06, (p.153). Kazan`.
4. Normurodov, B.A., Tozhiev, P.Zh., Turaev, H.H., Nurkulov, F.N., & Dzhililov, A.T (2017). Izuchenie fiziko-himicheskix svojstv sero-, azot- i fosforsoderzhashhih oligomerov. Tashkent: Kompozicionnye materialy, № 4, pp.8-10.
5. Normurodov, B.A., Tozhiev, P.Zh., Turaev, H.H., Dzhililov, A.T., & Nurkulov, F.N (2017). Izuchenie fiziko-mehaničeskix svojstv bazal'tosoderzhashhih polijetilenovyh kompozicij. Tashkent: Kompozicionnye materialy, № 4, pp.10-12.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
PIHII (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 9.035
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

6. Normurodov, B.A., Tozhiev, P.Zh., Turaev, H.H., & Dzhaliilov, A.T (2018). Sintez i IK spektroskopicheskoe issledovanie serosoderzhashhego oligomera. *UNIVERSUM : Himija i biologija: jelektronnyj nauchnyj zhurnal*, № 2 (44).
7. Pirayesh, A., Salami-Kalajahi, M., Roghani-Mamaqani, H., & Najafi, F. (2019). Polysulfide polymers: synthesis, blending, nanocomposites, and applications. *PolymerReviews*, T.59, №.1, pp.124-148. doi.org/10.1080/15583724.2018.1492616
8. Normurodov, B.A., Tozhiyev, P.ZH., Dzhaliilov, A.T., & Turayev, Kh. Kh. (2018). Sintez i IK-spektroskopicheskoye issledovaniye serosoderzhashchego oligomera. *Universum: khimiya i biologiya*, №. 2 (44).
9. Palyutin, F. M., Sil'chenkova, M. A., Minkin, V. S., Chistyakov, V. V., Pavel'yeva, N. P., Romakhin, A. S., Novikova, I. Z., & Khakimullin, YU. N. (2006). "Sopolimernyye tiokoly na osnove 2,2'-dikhlordietilformalya i epikhlorgidrina". *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, no.2, pp.36-40.
10. Monnereau, L., Nieger, M., Muller, T., & Bräse, S. (2014). Tetrakis-(4-thiophenyl)methane: Origin of a reversible 3D-homopolymer. *Adv. Funct. Mater.*, -I. 24, -V. 8, pp.1054-1058.