



UDK: 678.742:678.046

Asadullo OCHILOV,
Katta o'qituvchi, Termiz davlat muhandislik va agrotexnologiyalar universiteti
Panji TOJIYEV,
Professor, Termiz davlat universiteti
Baxodir SHAMAYEV,
Dotsent, Termiz davlat muhandislik va agrotexnologiyalar universiteti
O'ktam BERDIYAROV,
Katta o'qituvchi, Termiz davlat muhandislik va agrotexnologiyalar universiteti
Husan ZIKIROV,
Katta o'qituvchi, Termiz davlat muhandislik va agrotexnologiyalar universiteti

Denov pedagogika va iqtisodiyot instituti dotsenti X.Adinaev taqrizi ostida

POLIOLEFINLAR VA BA'ZI METALL DITIOKARBAMATLAR ASOSIDA POLIMER MATERIALLARNI OLISH TEKNOLOGIYASINI YARATISH

Annotsatsiya

Ushbu tadqiqotda polietilen asosidagi polimer materiallarni mis(II) va rux(II) dietilditiokarbamat komplekslari ($\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ va $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$) yordamida modifikatsiyalash texnologiyasi ishlab chiqildi. Metall komplekslar suvli muhitda natriy dietilditiokarbamat va mos ravishda mis hamda rux sulfatlarining o'zaro ta'siri orqali sintez qilindi. Olingan komplekslar eritilgan polietilen matritsasiga kiritilib, ekstruziya va inyeksion quyish usullari orqali kompozit namunalari tayyorlandi. Mexanik sinovlar natijasida modul uziluvchanlik va maksimal kuchlanish ko'rsatkichlari sezilarli oshgani aniqlandi. $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ qo'shilgan namunada modul 26,7 % ga, $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ qo'shilganda esa maksimal kuchlanish 48,9 % ga oshdi.

Kalit so'zlar: polietilen, dietilditiokarbamat, metall kompleks, modifikatsiya, mexanik mustahkamlash.

CREATION OF TECHNOLOGY FOR OBTAINING POLYMER MATERIALS BASED ON POLYOLEFINS AND CERTAIN METAL DITHIOCARBAMATES

Annotation

In this study, a technology was developed for modifying polyethylene-based polymer materials using copper (II) and zinc (II) diethyldithiocarbamate complexes ($\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ and $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$). The metal complexes were synthesized in an aqueous medium through the interaction of sodium diethyldithiocarbamate with copper and zinc sulfates, respectively. The resulting complexes were introduced into a molten polyethylene matrix, and composite samples were prepared via extrusion and injection molding methods. Mechanical tests revealed a significant increase in the modulus of elasticity and ultimate tensile strength indicators. In the sample containing $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$, the modulus increased by 26.7%, while in the sample with $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$, the ultimate tensile strength increased by 48.9%.

Keywords: polyethylene, diethyldithiocarbamate, metal complex, modification, mechanical reinforcement.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И НЕКОТОРЫХ ДИТИОКАРБАМАТОВ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В настоящем исследовании разработана технология модификации полимерных материалов на основе полиэтилена с помощью комплексов диэтилдитиокарбамата меди (II) и цинка (II) ($\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ и $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$). Комплексы были синтезированы в водной среде путем взаимодействия диэтилдитиокарбамата натрия с сульфатами меди и цинка соответственно. Полученные комплексы вводили в расплавленную полиэтиленовую матрицу, после чего методами экструзии и литья под давлением были изготовлены композитные образцы. Результаты механических испытаний показали значительное увеличение показателей модуля упругости при растяжении и максимального напряжения. В образце с добавлением $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ модуль упругости увеличился на 26,7%, а при добавлении $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ максимальное напряжение возросло на 48,9%.

Ключевые слова: полиэтилен, диэтилдитиокарбамат, металлокомплекс, модификация, механическое упрочнение.

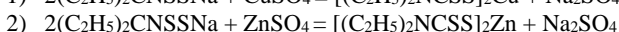
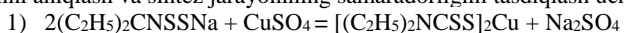
Kirish. Poliolefinlar, xususan polietilen, sanoatda eng ko'p qo'llaniladigan termoplast polimerlardan biridir. Ularning kimyoviy barqarorligi va arzonligi yuqori bo'lsa-da, issiqlikka chidamlilik, oksidlanishga barqarorlik va mexanik mustahkamlik ko'rsatkichlari cheklangan.[1-4]

So'nggi yillarda metall ditiokarbamat komplekslari polimerlar uchun antioksidlovchi va fotostabilizator sifatida qo'llanilmoqda. Biroq, $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ va $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ komplekslarining polietilen mum matritsasidagi mustahkamlovchi ta'siri yetarlicha chuqur o'rganilmagan.[5-7]

Mazkur ishning maqsadi – metall va dietilditiokarbamatli kompleks birikmalar yordamida mexanik xossalari yaxshilangan poliolefin asosidagi kompozit materiallar olish texnologiyasini ishlab chiqish va ularning strukturaviy xususiyatlarini o'rganishdan iborat.

Adabiyotlar tahlili. Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, poliolefinlar, ayniqsa polietilen, yuqori kimyoviy barqarorligi, arzonligi va qayta ishlash qulayligi sababli sanoatda keng qo'llaniladi. Biroq ularning issiqlikka chidamliligi, oksidlanishga barqarorligi va mexanik mustahkamligi yetarli darajada yuqori emas. Shu sababli polimerlarni turli metall komplekslari bilan modifikatsiyalash bo'yicha ko'plab tadqiqotlar olib borilgan [8-9]. Xususan, mis va ruxning dietilditiokarbamat komplekslari antioksidlovchi, termostabilizator va strukturani mustahkamlovchi qo'shimcha sifatida samarali ekanligi aniqlangan. FTIR, SEM-EDS va rentgen difraksiyasi usullari yordamida bunday modifikatorlarning polimer matritsasi bilan o'zaro ta'siri hamda kompozitlarning fizik-mexanik xossalari ijobiy ta'siri tasdiqlangan [10-12]. Shunga qaramay, Cu(DDTC)₂ va Zn(DDTC)₂ komplekslarining polietilen mum asosidagi kompozitlarda qo'llanilishi va ularning optimal tarkibi yetarli darajada o'rganilmagan bo'lib, mazkur tadqiqot aynan shu yo'nalishga qaratilgan [11].

Tadqiqot metodologiyasi. Cu va Zn kabi metallarning dietilditiokarbamat tuzlari olingan bo'lib, bunda dietilditiokarbamat natriyning suvli eritmasiga, CuSO₄ ZnSO₄ tuzlarining suvli eritmasining o'zaro ta'sir natijasida metallarning dietilditiokarbamat tuzlari hosil qilindi. Dastlab a) 7,44 gr natriy dietilditiokarbamat tuzi 100 ml / l suvda eritildi. 5.58 gr mis sulfat tuzi 50 ml distillangan suvda eritildi. 50 ml mis sulfat tuzi eritmasi kolbadagi 100 ml natriy dietilditiokarbamat eritmasiga quyildi. b) 5.30 gr rux sulfat tuzi 50 ml distillangan suvda eritildi. 50 ml rux sulfat tuzi eritmasi kolbadagi 100 ml / l natriy dietilditiokarbamat eritmasiga quyildi. Reaksiya davomida a) qora bulutli eritma Cu(DDTC)₂ hosil bo'ldi, b) och sariq bulutli eritma Zn(DDTC)₂ hosil bo'ldi. Natijada hosil bo'lgan eritma cho'kma hosil qildi, cho'kma filtrlandi 25-30 °C ta'sirida quritildi natijada qora kristal dietilditiokarbamat mis va och sariq dietilditiokarbamat rux tuzlari ajratib olindi. Reaksiya davomida hosil bo'lgan mahsulotda C=S, C-N, va C-H guruhlarning mavjudligi IQ spektr orqali tasdiqlandi [12-14]. Ushbu tahlil Cu(DDTC)₂, Zn(DDTC)₂ molekulasini tuzilishini aniqlash va sintez jarayonining samaradorligini tasdiqlash uchun muhimdir.

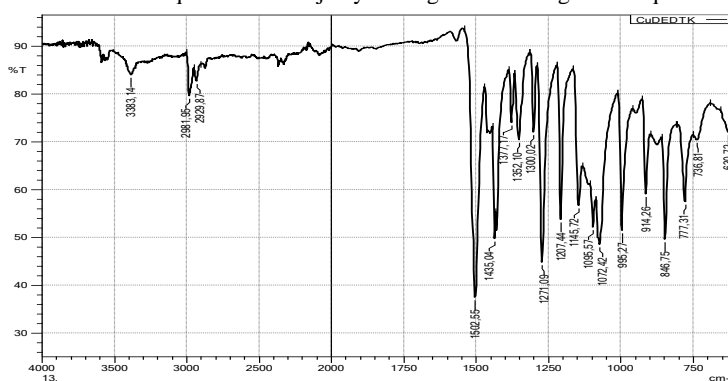


Olingan dietilditiokarbamat tuzlari yordamida polimer kompleks birikmalar olindi. Polimer kompleks birikmalar olish uchun a) 1000 gr polietilenga, 10 gr mum 6 g Cu(DDTC)₂ metall dietilditiokarbamat qo'shildi b) 1000 gr polietilenga, 10 gr mum 6 g Zn(DDTC)₂ metall dietilditiokarbamat qo'shildi. Aralastirgich yordamida 60-65 °C harorat ta'sirida 30 daqiqa orasida aralastirildi. Olingan aralashma 30-35 °C da qurutildi natijada metal dietilditiokarbamatli polimer kompleks birikmalar olindi. Olingan polimer maxsuloti eksdruder qurulmasi yordamida 160-161 °C ta'sirida polimer kompleks granula namunalari olindi.

Olingan granular Inv-18 (inyeksion) plastmassa quyish mashinasi yordamida 190-191 °C haroratda lapatkali namunalar olindi. Olingan namunalarning mustahkamligini, cho'ziluvchanligini, qovushqoqligini aniqlash maqsadida Cu(DDTC)₂ va Zn(DDTC)₂ larning SHIMADZU (Yaponiya) Mexanik tekshiruv mashinasi yordamida natijalari tahlil qilindi.

Tahlil va natijalar. Tahlil natijasida oddiy polietilen mumning modul uziluvchanligi 283.642 MPa va maksimal kuchlanishi 389.619 N tashkil etgan. Bu qiymatlar past darajada bo'lib, uning mexanik mustahkamligiga ta'sir qiluvchi omillar bilan bog'liq. Polietilen mumning kristallik darajasi past va undagi bo'shliqlar uning zichligini va mustahkamligini pasaytiradi. Polietilen mumga Cu(DDTC)₂ va Zn(DDTC)₂ dietilditiokarbamatlar qo'shilganda ularning mexanik xossalari o'zgardi masalan Cu(DDTC)₂ qo'shilgan namunada modul uziluvchanlik 322.010 MPa va maksimal kuchlanish 580.478 N bo'lgan. Zn(DDTC)₂ qo'shilgan namunada modul uziluvchanlik 359.285 MPa va maksimal kuchlanish 524.104 N ni tashkil etgan. Bu esa mumning mustahkamligiga va uning deformatsiyaga chidamliligiga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Cu(DDTC)₂ va Zn(DDTC)₂ yuqori reaktivligi natijasida polietilen mumning mexanik xususiyatlari mustahkamlandi va uning deformatsiyaga chidamliligi yaxshilandi. Namunalar tarkibi, mikro tuzilishi, qovushqoqligi va issiqlikka bardoshligi fizik-kimyoviy tahlil usullari hamda IR Tracer-100 SHIMADZU, IR-Fourier, MIRA 2 LMU SEM va elementar tahlillar yordamida o'rganildi. Natijalar metall ionlari qo'shilganda polietilen mumining mexanik xususiyatlari sezilarli yaxshilanishini ko'rsatdi. Metall dietilditiokarbamat polimer zanjirlarini mustahkamlab, modul uziluvchanligi va maksimal kuchlanishni oshiradi. Bu esa polietilen mumini yuqori mustahkamlik talab qilinadigan sohalarda qo'llash imkonini beradi.

Cu(DDTC)₂ kompleks birikma tarkibida C=S, C-N, va C-H guruhlarning mavjudligi IQ spektr orqali tasdiqlandi. Ushbu tahlil Cu(DDTC)₂ molekulasini tuzilishini aniqlash va sintez jarayonining samaradorligini tasdiqlash uchun muhimdir.

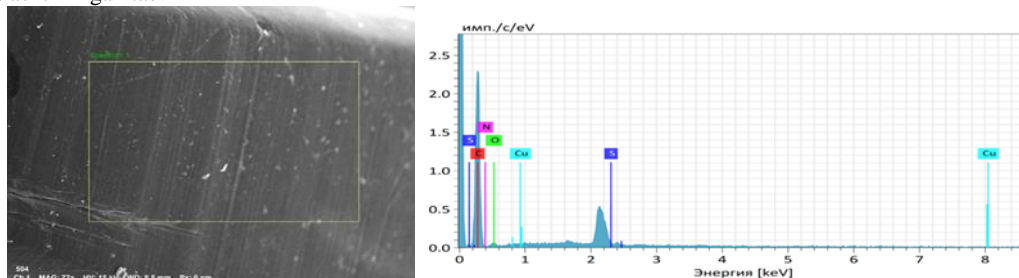


1-rasm. Cu(DDTC)₂ birikmasining IQ spektri

Cu(DDTC)₂ ning IQ-spektrida 2929.87–2981.95 cm⁻¹ cho'qqilar C–H valent tebranishlariga mos kelib, metil va metilen guruhlarni tasdiqlaydi. 3383.14 cm⁻¹ O–H guruhini, 1522.55 cm⁻¹ esa C=N bog'ini ifodalaydi. 1352.10–1371.17 cm⁻¹ diapazonlari C–H, 1271.09 va 1207.44 cm⁻¹ C–N hamda C=S, 1095.57 va 1072.42 cm⁻¹ esa C=S va C–S–C guruhlari tegishlidir. Ushbu natijalar Cu(DDTC)₂ molekulasining tuzilishi va funksional guruhlarni tasdiqlaydi.

Cu ioni bilan qo'shilgan namunada modul uziluvchanlik 322.010 MPa va maksimal kuchlanish 580.478 N bo'lgan. Bu natijalar Cu ionining polietilen mumi bilan yaxshi uyg'unlashib, unda qo'shimcha kimyoviy bog'lanishlar hosil qilishini ko'rsatadi. Cu ionining mavjudligi polietilen mumining kristall strukturasi mustahkamlab, undagi bo'shliqlarni to'ldiradi. Bu esa materialning mustahkamligini va mexanik xususiyatlarini yaxshilashga yordam beradi.

Tahlil natijasida polietilen mumi bilan qalay dietilditiokarbamat kompozit ionitining SEM tahlili (Pv-Cu(DDTC)₂) 100 marta kattalashtirilgan tasviri

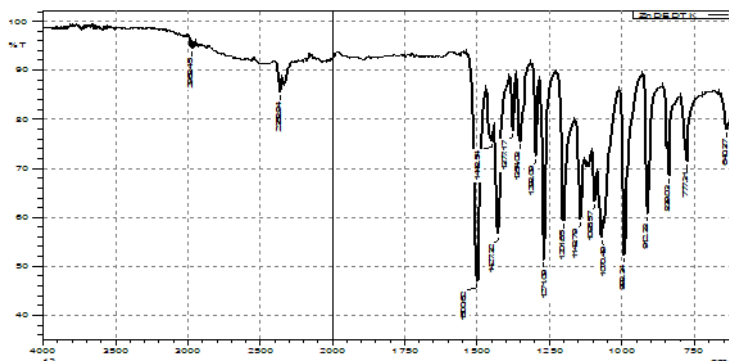


2-rasm. Mis dietilditiokarbamatning SEM-EDS analizi

Polietilen mum asosida Cu(DDTC)₂ kompleks birikmalar olingan kompozit ionitining morfologik xususiyatlari skanerlovchi elektron mikroskop (SEM) yordamida o'rganildi. 100 marta kattalashtirilgan tasvirdan ko'rinib turibdiki, material sirtining umumiy tuzilishi silliq va bir tekis bo'lib, kompozitning yuqori darajada zichlashganligini va erish jarayonining optimal kechganligini ko'rsatadi. Yuzaning silliqligi bilan birga, SEM tasvirda mayda oq nuqtachalar kuzatildi. Ular modifikator sifatida qo'shilgan Cu(DDTC)₂ kompleksining zarrachalari bo'lishi mumkin. Bu zarrachalarning polimer matritsasi bo'ylab bir tekis taqsimlanishi kompozitning morfologik barqarorligini ta'minlaydi. SEM tahlili natijalariga ko'ra, mis dietilditiokarbamat tarkibida asosiy ulushni uglerod tashkil etib, uning massa ulushi 90,28 % ni tashkil etdi. Kislorod miqdori 7,23 %, azot 1,10 %, oltingugurt 2,30 % va mis elementi esa 0,19 % miqdorda aniqlandi. Natijalar birikma tarkibida uglerodning ustunligini, qolgan elementlarning esa nisbatan kam miqdorda mavjudligini ko'rsatadi. Bu esa mis dietilditiokarbamat kompleksining organik ligandlarga boy tuzilishga ega ekanligini tasdiqlaydi.

Cu (0.9 va 8.0 keV) hamda S (0.2 va 2.3 keV) signallari Cu(DDTC)₂ kompleksi va ditiokarbamat guruhining mavjudligini tasdiqlaydi. N va C organik tarkibni, O esa oksidlangan izlar yoki namlikni ifodalaydi. EDS va SEM natijalari Pv-Cu(DDTC)₂ kompozit ionitining bir xil morfologik va elementar tuzilishga ega ekanini ko'rsatib, uning ion almashinuvi, adsorbsiya va membrana jarayonlarida qo'llash imkoniyatini tasdiqlaydi. Sintez jarayonida olingan Zn(DDTC)₂ molekulasi tuzilishi va uning funksional guruhlarini aniqlash imkonini beradi. Reaksiya davomida hosil bo'lgan mahsulotda C=S, C-N, va C-H guruhlarining mavjudligi IQ spektri orqali tasdiqlandi. Ushbu tahlil Cu(DDTC)₂ va Zn(DDTC)₂ molekulasi tuzilishini aniqlash va sintez jarayonining samaradorligini tasdiqlash uchun muhimdir. Bu shaklda Zn markazda, va ikkita ditiokarbamat ligand uning atrofini egallagan (xelat shaklida). Koordinatsiya orqali Zn ikkita liganddagi S atomlari bilan bog'langan

Zn(DDTC)₂ ning IQ spektri uning funksional guruhlarini va metall-kompleks tuzilishini tasdiqlaydi. 2956 sm⁻¹ dagi yutilish alifatik C-H valent tebranishlariga mos kelib, dietil guruhlarining mavjudligini ko'rsatadi. 1457–1485 sm⁻¹ cho'qqilar C-H egilish va C-N valent tebranishlariga, 1427 sm⁻¹ esa ditiokarbamatga xos N-C=S guruhiga tegishlidir. 1370, 1259 va 1171 sm⁻¹ dagi yutilishlar C-N, C-S va C=S-N bog'larini ifodalaydi. 1238–1020 sm⁻¹ oralig'idagi intensiv cho'qqilar kompleks hosil bo'lishini, 939–699 sm⁻¹ dagi yutilishlar esa Zn-S bog'lari mavjudligini tasdiqlab, rux ionining ikki oltingugurt atomi orqali ligand bilan chelatlanganini ko'rsatadi.



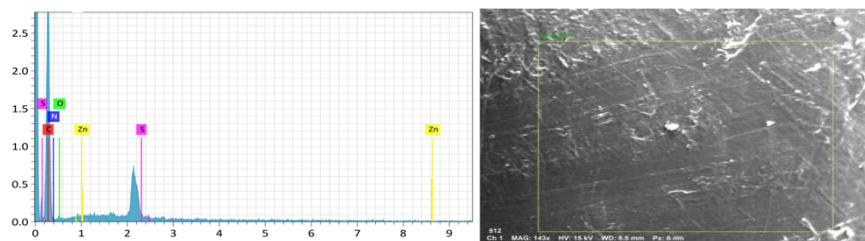
3-rasm. Zn(DDTC)₂ birikmasining IQ spektrini tahlil qilish

Tahlil natijasida polietilen mumning modul uziluvchanligi 283.642 MPa va maksimal kuchlanishi 389.619 N tashkil etgan. Zn ioni bilan qo'shilgan namunada modul uziluvchanlik 359.285 MPa va maksimal kuchlanish 524.104 N ni tashkil etgan. Zn ioni polietilen mumning kimyoviy reaksiyalariga kirishib, uning molekulyar tuzilishiga ta'sir ko'rsatadi. Bu esa mumning mustahkamligiga va uning deformatsiyaga chidamliligiga sezilarli darajada ta'sir ko'rsatadi. Zn ionining yuqori reaktivligi natijasida polietilen mumning mexanik xususiyatlari yaxshilangan.

Oddiy polietilen mumga nisbatan Cu va Zn ioni bilan modifikatsiyalangan namunalar fizik-mexanik xossalarning sezilarli yaxshilanishini namoyon qilmoqda. Xususan, Cu ioni bilan qo'shilgan namunada modul uziluvchanlik 13.52% ga, maksimal kuchlanish esa 48.96% ga ortgan. Zn ioni bilan qo'shilgan namunada esa modul uziluvchanlik 26.66%, maksimal kuchlanish esa 34.52% ga yuqori bo'lgan.

Bu natijalar, metall diyetilditiokarbamatlarining polimer matritsaga qo'shilishi natijasida modifikatsiyalovchi ta'sirga ega bo'lishi, ya'ni molekulyar darajada mustahkamlovchi va stressni bir tekis taqsimlovchi rol o'ynashi mumkinligini ko'rsatadi. Ayniqsa, Zn(DDTC)₂ bilan olingan kompozit yuqori modul bilan ajralib turadi, bu esa uning strukturaviy barqarorligini oshiradi.

Tahlil natijasida polietilen mumi bilan qalay dietilditiokarbamat kompozit ionitining SEM tahlili (Pv-Co(DDTC)₂) va Ni(DDTC)₂: 100 marta kattalashtirilgan tasviri



4-rasm. Rux dietilditiokarbomatning SEM-EDS analizi

SEM tahlili natijalariga ko'ra, rux dietilditiokarbomat tarkibida asosiy ulushni uglerod tashkil etib, uning massa ulushi 88,23 % ga teng ekanligi aniqlandi. Kislorod miqdori 4,67 %, azot 5,48 %, oltinugurt 1,44 % va rux elementi esa 0,17 % ni tashkil etdi. Natijalar birikma tarkibida uglerodning yuqori miqdorda mavjudligini hamda azot, kislorod va oltinugurtning nisbatan kam ulushda ekanligini ko'rsatadi. Ruxning aniqlanishi esa kompleks tarkibida metall markaz sifatida ishtirok etishini tasdiqlaydi.

Xulosa. Ushbu ishda polietilen va uning modifikatsiyalangan shakllari asosida, $\text{Cu}(\text{DDTC})_2$ va $\text{Zn}(\text{DDTC})_2$ ishtirokida yangi polimer materiallar olish texnologiyasi ishlab chiqildi. Tadqiqotlar natijasida metall ditiokarbamat modifikatorlari kompozitlarning termik barqarorligi, mexanik mustahkamligi va UVga chidamliligini sezilarli oshirishi aniqlandi. Ularning poliolefin tarkibidagi optimal miqdori belgilandi va maksimal samaradorlikka erishildi. SEM-EDS, FTIR hamda termik tahlil natijalari modifikatorlarning struktura hosil qiluvchi rolini tasdiqladi. Texnologik jarayonning asosiy parametrlari optimallashtirilib, ishlab chiqarishga mos sharoitlar belgilandi. Olingan kompozitlarning qurilish, elektrotexnika va avtomobilsozlikda qo'llash istiqbollari asoslandi. Natijada, poliolefinlar asosida yuqori sifatli, iqtisodiy va ekologik samarali innovatsion polimer materiallar olish texnologiyasi taklif qilindi.

ADABIYOTLAR

1. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. – Москва: Химия, 2018.
2. Askadskii A.A. Physical Properties of Polymers. – New York: Gordon and Breach, 2019.
3. Бикулов А.З. Полиолефины и их модификация. – Санкт-Петербург: Наука, 2020.
4. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. – Москва: Мир, 2017.
5. Billmeyer F.W. Textbook of Polymer Science. – New York: Wiley, 2018.
6. Odian G. Principles of Polymerization. – New Jersey: Wiley-Interscience, 2019.
7. Ахмедов К.С. Полимер материаллар технологияси. – Тошкент: Fan, 2021.
8. Юлдашев Н.Ю. Полимер композицион материаллар. – Тошкент: O'qituvchi, 2020.
9. Cotton F.A., Wilkinson G. Advanced Inorganic Chemistry. – New York: Wiley, 2017.
10. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. – New Jersey: Wiley, 2018.
11. Lever A.B.P. Inorganic Electronic Spectroscopy. – Amsterdam: Elsevier, 2019.
12. Holliday A.K., Massey A.G. Chemistry of Dithiocarbamates. – London: Butterworths, 2018.
13. Skoog D.A., Holler F.J. Principles of Instrumental Analysis. – Boston: Cengage Learning, 2020.
14. Goldstein J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. – New York: Springer, 2019.