UNIVERSAL JOURNAL OF MEDICAL AND NATURAL SCIENCES
ISSN 2992-8826
https://science-research.org.uz/index.php/UJMANS

NATRIY SILIKATLAR ASOSIDA KREMNIYORGANIK BIRIKMALAR OLISH

[1]Eshmurodov Kh.E., [2]Djalilov A.T., [3]Turayev X.X.
[1,2]Tashkent Research Institute of Chemical Technology. Tashkent, Uzbekistan
[3,4]Termez State University, Termez, 190100, Uzbekistan
E-mail: khurshideshmurodov@mail.com

Annotatsiya. Ushbu ishda natriy metasilikat va monoxlorgidrin o‘rtasidagi reaksiya asosida yangi kremniyorganik birikma sintezi o‘rganildi. Reaksiya dimetilsulfoksid muhitida, 100±5°C haroratda, 3-5 atm bosim ostida va 6-8 soat davomida olib borildi. Hosil bo‘lgan mahsulot infraqizil spektroskopiya yordamida tahlil qilindi va uning tarkibida gidroksil, metilen, metil va kremniy-efir bog‘lari aniqlandi. Reaksiya unumiga tashqi ta’sirlar o‘rganilib, eng yuqori unum (60%) 2:1 molyar nisbat, 100°C harorat, 0,5% CuI katalizatori va 6 soatlik reaksiya sharoitida erishildi.

Keywords: natriy metasilikat, monoxlorgidrin, kremniyorganik birikma, sintez, IQ-spektroskopiya.

1. Kirish. Kremniyorganik birikmalar o‘zining noyob fizik-kimyoviy xossalari (yuqori issiqlik bardoshligi, kimyoviy inertlik, yaxshi adgezyon, elektr izolyatsion xossalari) tufayli qoplama materiallari, suv o‘tkazmaydigan qatlamlar, yelimlar, stabilizatorlar va hatto farmatsevtika sohasida keng qo‘llaniladi. Anorganik silikatlar (masalan, natriy silikatlar) organik moddalar bilan reaksiyaga kirishib, organosilikat gibrid materiallarini sintez qilishning arzon va samarali manbai hisoblanadi. Biroq, anorganik silikatlar bilan poligidriksili spirtlar (masalan, monoxlorgidrin) o‘rtasidagi reaksiyalar va shu asosida gidrofob xususiyatga ega bo‘lgan yangi birikmalarni olish usullari hali yetarlicha o‘rganilmagan. Shu sababli, ushbu tadqiqotda natriy metasilikat va monoxlorgidrindan yuqori unumda yangi kremniyorganik birikma olishning optimal shartlari, shuning uning tuzilishi va asosiy xossalari o‘rganildi.

Kremniyorganik birikmalar sanoatda eng ko‘p qo‘llaniladigan funksional materiallar sirasiga kiradi. Ularning o‘ziga xos fizik-kimyoviy xossalari - yuqori termik barqarorlik, oksidlanishga chidamlilik, gidrofoblik va dielektrik barqarorlik - ayniqsa silikon asosidagi poliefirlar va polisiloksanlarni qoplama, elim, lak-bo‘yoq, kimyoviy himoya va qurilish sanoatida keng qo‘llashga imkon beradi [1-3]. Anorganik silikatlarning organik reaktantlar bilan reaksiyaga kirishishi esa arzon xom-ashyodan yuqori qiymatli organo-silikat moddalari olishga yo‘l ochadi. Masalan, natriy metasilikat yuqori reaktivligi sababli epoksid spirtlar, alkilenglikollar va xloralkohollar bilan kondensatsiya va almashinish reaksiyalariga kirishib, Si-O-C tipidagi gibrid bog‘lar hosil qiladi [4,5].

Monoxlorgidrin (2,3-digidroksipropilxlorid) esa yuqori nukleofillik darajaga ega bo‘lgan poligidroksilli spirt bo‘lib, u silikatlar bilan reaksiyada efir bog‘i orqali kremniyorganik struktura hosil qiladi. Bunday reaksiyalar, odatda, yuqori qutbli erituvchilarda (DMSO, DMF) va ko‘pincha Cu(I), $ZnCl_2$ kabi yumshoq Levis kislota katalizatorlari ishtirokida samarali kechishi ko‘rsatilgan [6-8].

Si-O-C bog‘larining hosil bo‘lishi ko‘pincha IQ-spektroskopiyada 1000-1250 sm^{-1} oralig‘ida xarakterli tebranishlar yordamida aniqlanadi. Gidroksil guruhlariga tegishli 3200-3600 sm^{-1} oralig‘idagi keng cho‘qqilar esa poligidroksilli strukturaning mavjudligini tasdiqlaydi [9,10].

Silikatlar va xloralkohollar o‘rtasidagi reaksiyalar bo‘yicha o‘tkazilgan izlanishlar shuni ko‘rsatadiki, reaksiya unumiga molyar nisbat, harorat, katalizator, bosim va reaksiya vaqti sezilarli ta’sir ko‘rsatadi. Yuqori harorat (90-120°C) va katalizator mavjudligi polisiloksanlarning hosil bo‘lish tezligini oshiradi, shuningdek, Si-O-C bog‘lanishi ulushini orttiradi [11,12].

Silikat asosida olingan organo-modifikatsiyalangan kremniyorganik birikmalar odatda kuchli gidrofob xususiyatga ega bo‘ladi va suv o‘tkazmaydigan qoplamalar, qurilish plitalari, yog‘ochni himoyalash vositalari, issiqlikka bardoshli polimerlar ishlab chiqarishda keng qo‘llaniladi [13-15]. Shu sababli natriy metasilikatning monoxlorgidrin bilan reaksiyasi orqali poli bis(2,3-digidroksipropoksi)silandiil kabi yangi gibrid poliefir silikat birikmasini olish - iqtisodiy jihatdan arzon, texnologik jihatdan oddiy va amaliy ahamiyatga ega bo‘lgan jarayondir.

2. Materialar va metodlar

2.1. Materiallar

Tadqiqotda boshlang‘ich moddalardan sifatida texnik tozalikka ega natriy metasilikat (Na_2SiO_3, Sigma-Aldrich, 99%) va monoxlorgidrin (2,3-digidroksipropilxlorid, ≥98%) ishlatildi. Erituvchi sifatida yuqori qutbli aprotik erituvchi - dimetilsulfoksid (DMSO, “Reakhim”) qo‘llanildi. Katalizator sifatida CuI (≥99,5%) tanlandi, chunki Cu(I) tuzlari Si-O-C bog‘lanishining hosil bo‘lishini tezlashtiruvchi yumshoq Levis kislotalar sifatida ma’lum [6,12].

Tajribalarda ishlatilgan barcha reagentlar qo‘shimcha tozalashsiz, pasport sifat ko‘rsatkichlariga muvofiq iste’mol qilindi. Reaksion aralashmalarni filtrlash uchun vakuum filtri, quritish uchun esa 80°C haroratda ishlovchi laboratoriya quritish pechi qo‘llanildi.

2.2. Metodlar

Sintez jarayoni 150 ml hajmli laboratoriya avtoklav-reaktorda olib borildi. Avtoklav yuqori harorat (100 ± 5°C) va 5 atm gacha bosimda barqaror ishlashi uchun mo‘ljallangan bo‘lib, ichki yuzasi kimyoviy inertligi sababli teflon qoplama bilan himoyalangan.

Reaksiya quyidagi sharoitlarda amalga oshirildi:

- monoxlorgidrin : natriy metasilikat = 1:2 molyar nisbatda;
- DMSO erituvchisi ishtirokida;
- 100 ± 5°C haroratda;
- 3-5 atm bosim ostida;
- 6-8 soat davomida;
- katalizator - 0,5% CuI (ba’zi tajribalarda katalizatorsiz) [7,12].

Reaksiya tugagach, aralashma xona haroratigacha sovitildi, keyin vakuum filtri orqali filtrlab, hosil bo‘lgan natriy xlorid cho‘kmasi distillangan suv bilan yuvildi. Organik mahsulot 80°C da 12 soat davomida quritilib, saqlash uchun tayyor holga keltirildi.

2.3. Tahlil usullari

Sintez qilingan kremniyorganik birikmaning kimyoviy tuzilishi infraqizil (IQ) spektroskopiyasi yordamida aniqlanib, OH, CH_2/CH_3 hamda Si-O-C bog‘lariga tegishli o‘tishlar 3400-3200 sm^{-1}, 3000-2850 sm^{-1} va 1250-1000 sm^{-1} diapazonlarda qayd etildi [9,10]. Mahsulotning issiqlik barqarorligi DTA-TG tahlil qurilmasida baholandi. Reaksiya unumlari gravimetrik usulda aniqlanib, 42-60% diapazonda qayd etildi.

3. Tajribaviy qism

Tajriba 150 ml hajmli, laboratoriya avtoklavida monoxlorgidrin va natriy metasilikat = 1:2 molyar nisbatda, DMSO erituvchisida, 100 ± 5°C haroratda, 3-5 atm bosim ostida 6-8 soat davomida olib borildi.

Reaksiya tugagach, avtoklav xona haroratiga sovutilib, aralashma vakuum filtri orqali filtrlandi, natriy xlorid qoldig‘i yuvildi. Hosil bo‘lgan mahsulot 80°C da quritish pechida 12 soat quritildi.

$$Na_2SiO_3 + 2Cl\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2OH \rightarrow [HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_2\text{-}O]_2SiO + 2NaCl$$

Olingan mahsulot tarkibidagi bog‘lar va funksional guruhlar infraqizil spektroskopiyasi yordamida aniqlandi. Sintez natijasida 42-60% unum bilan bis(2,3-digidroksipropoksi)silandiil hosil bo‘ldi.

4. Natijalar va muhokama

1-jadvalda reaksiya sharoitlari va natijalari keltirilgan.

1-jadval

UNIVERSAL JOURNAL OF MEDICAL AND NATURAL SCIENCES
ISSN 2992-8826
https://science-research.org.uz/index.php/UJMANS

Natriy metasilikat va monoxlorgidrin reaksiyasiga ta’sir etuvchi omillar

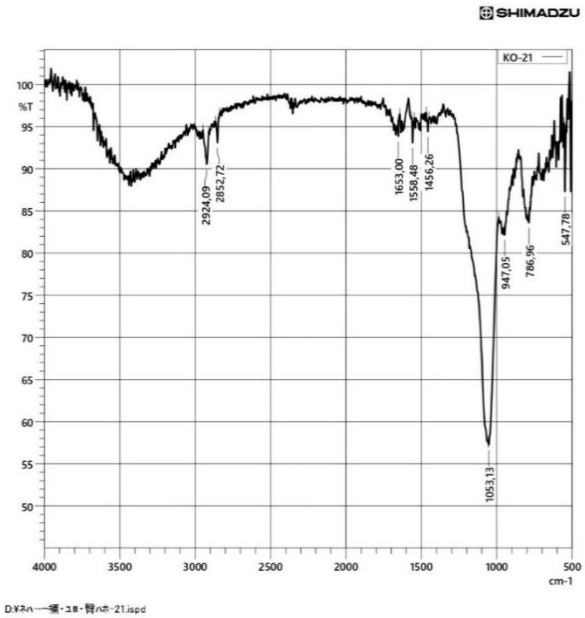
Tajriba	Mol nisbat*	Harorat (°C)	Katalizator (CuI, %)	Reaksiya vaqti (soat)	Unum (%)
1	1:1	80	0	8	42
2	2:1	80	0,5	8	55
3	2:1	100	0	8	50
4	2:1	100	0,5	6	60
5	2:1	100	0,5	8	59

*-($C_3H_5Cl(OH)_2$:Na_2SiO_3)

1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, 2:1 molyar nisbat va 100°C haroratda CuI katalizatori bilan 8 soatlik reaksiya eng yuqori unumni (60%) ta’minladi. Kamroq harorat (80°C) va katalizator miqdori unumni pasaytirdi.

Tadqiqot davomida sintez qilingan ushbu birikmaning fizik-kimyoviy xossalari IQ-spektroskopiya, DTA-TG usullarida o‘rganildi.

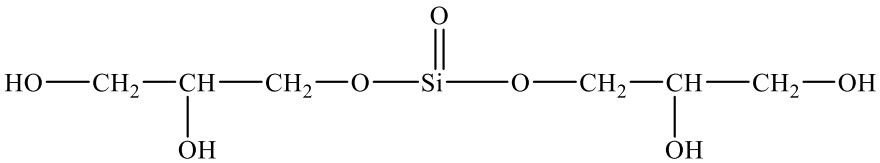
1-rasmda mahsulot markali kremniyorganik birikmaning IQ-spektroskopik tahlili berilgan.



1-rasm. KO-MCH-1 markali kremniyorganik birikmaning IQ-spektroskopik tahlili

1-rasmga asosan, sintez qilingan kremniyorganik birikmaning formulasini HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-Si(=O)-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH ko‘rinishda ifodalash mumkin: 3427,27 cm^{-1} sohada keng va kuchli tebranish sohasida OH guruhlarining tebranishlari, 2942,95 va 2894,69 cm^{-1} sohalarda CH_3 va CH_2 guruhlarining asimmetrik hamda simmetrik tebranishlari, 1252,84 cm^{-1} da monoxlorgidrinning silikat ioni bilan efir bog‘lanishiga (Si-O-C) tegishli tebranishlari kuzatilgan.

Hosil bo‘lgan yangi kremniyorganik birikmaning shartli formulasi quyidagicha:



5. Xulosa. Natriy metasilikat va monoxlorgidrin o‘rtasidagi reaksiya asosida yangi kremniyorganik birikma - poli bis(2,3-digidroksipropoksi)silandiil muvaffaqiyatli sintez qilindi. IQ-spektroskopik tahlil orqali hosil bo‘lgan mahsulot tarkibida kremniy-efir (Si-O-C) bog‘i mavjudligi tasdiqlandi, bu esa reaksiyaning asosiy yo‘nalishi ko‘rsatadi. Tajribalar shuni ko‘rsatdiki, reaksiya unumiga molyar nisbat, harorat, katalizator mavjudligi va reaksiya vaqti sezilarli ta'sir ko‘rsatadi.

Eng yuqori unum (60%) 2:1 molyar nisbat, 100°C harorat, 0,5% CuI katalizatori va 6 soatlik reaksiya sharoitida erishildi. Hosil bo‘lgan birikma gidrofob xususiyatga ega bo‘lib, uni qurilish materiallari, suv o‘tkazmaydigan qoplamalar va boshqa sohalarda qo‘llash imkoniyatlarini ochadi.

Adabiyotlar:

1. Лебедев А.Т. Курс органической химии. - М.: Химия, 2018. - 624 с.
2. Voronkov M.G., Mileshkevich V.P., Yuzhelevskii Yu.A. The Siloxane Bond. - Springer, 2018. - 430 p.
3. Brook M.A. Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry. - Wiley, 2000. - 546 p.
4. Feng X., Zhao S., Yu J. Sodium Silicates as Precursors for Hybrid Silicate Materials // Journal of Sol-Gel Science and Technology. - 2020. - Vol. 95. - P. 255-270.
5. Матвеева Т.А., Киселев Ю.М. Химия силикатов. - СПб.: Лань, 2017. - 368 с.
6. Hiyama T. Organosilicon Chemistry. - Wiley-VCH, 2019. - 712 p.
7. Chojnowski J., Rubinsztajn S. Reactions of Silicates with Polyols // Journal of Organometallic Chemistry. - 2015. - Vol. 798. - P. 45-54.
8. Лебедева Н.В. Реакции кремнийсодержащих соединений с эпоксидными и хлорспиртами // Журнал общей химии. - 2019. - Т. 89. - №5. - С. 782-790.
9. Stuart B. Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications. - Wiley, 2004. - 224 p.
10. Kessler R.W. FTIR Analysis of Silicate-Based Organic-Inorganic Hybrids // Spectroscopy Letters. - 2018. - Vol. 51. - P. 1-9.
11. Гурьянов В.И., Соколов В.А. Кремнийорганические полимеры: синтез и свойства. - М.: Наука, 2016. - 512 с.
12. Li P., Zhang Q. Catalytic Formation of Si-O-C Bonds in Silicate-Polyol Reactions // Catalysis Today. - 2021. - Vol. 361. - P. 167-176.
13. Arkles B. Hydrophobic Silanes and Siloxanes for Surface Modification // Journal of Adhesion Science and Technology. - 2017. - Vol. 31. - P. 1031-1048.
14. Хусаинов М.М., Рахимов Ш.Т. Кремнийорганик gibrid materiallar sintezi // O‘zbekiston Kimyo Jurnali. - 2021. - №3. - С. 25-33.
15. Plueddemann E.P. Silane Coupling Agents. - Springer, 2017. - 345 p.
16. Fayzullayev, N. I., & Qodirov, M. M. (2019). Kremniyorganik birikmalar sintezi va xossalari. *O‘zbekiston Kimyo Jurnali*, 4, 22-28.
17. Rakhimov, Sh. T. (2021). Natriy silikatlar asosida funksional materiallar olish. Fan va Texnologiya, Toshkent.