

Исследование Физико-Химических Свойств Синтезированного Тиоколового Олигомера На Основе Полисульфида Натрия, Монохлоргидрина И Фосфата Аммония

1. Нормуродов Бахтиёр Абдуллаевич
2. Тожийев Панжи Жовлийевич
3. Тураев Хайит Худайназарович
4. Джалилов Абдулахат Турапович
5. Нуркулов Файзулла Нурмунинович

Received 27th Aug 2021,

Accepted 29th Sep 2021,

Online 28th Oct 2021

¹старший научный сотрудник исследователь, Термезский государственный университет, 190111, Республика Узбекистан, г. Термез, улица Ф. Ходжаев, 43

²старший научный сотрудник-исследователь, Термезский государственный университет, 190111, Республика Узбекистан, г. Термез, улица Ф. Ходжаев, 43

³д-р хим. наук, профессор, Термезский государственный университет, 190111, Республика Узбекистан, г. Термез, улица Ф. Ходжаева, 43

⁴академик АН РУз, директор Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии,

Аннотация: Целью данного исследования является синтез и исследование тиоколовой олигомера марки NEP-13 на основе полисульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония, который предназначен для использования в качестве основного компонента тиоколовой герметика. Для достижения этой цели синтезированы и исследованы тиоколовый олигомер на основе полисульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония и определены оптимальные условия синтеза тиоколовой олигомера. Проведены исследования по влиянию мольных соотношений исходных веществ на состав и физико-химические свойства синтезированного тиоколовой олигомера. В качестве оптимальную температуру поликонденсации приняли 80оС, время реакции при этом составляет 1,5-2 часа, в результате, выход целевого продукта достигает 95%. В результате проведенных исследований тиоколовый олигомер с лучшими показателями получена при 1:1:1 мольного соотношении тетрасульфид натрия, эпихлоргидрина и фосфата аммония соответственно. На основе результатов ИК-спектроскопии и дифференциального сканирующего калориметрии предложена реакция образования тиоколовой олигомера.

Ключевые слова: тиокол, полисульфид олигомер, поликонденсация, ИК-спектроскопия, термический анализ.

111116, Республика Узбекистан,
Ташкентская обл., Зангиотинский р-
н, п/о Ибрат

⁵доктор технических наук, ведущий
научный сотрудник Ташкентского
научно-исследовательского
института химической технологии,
Республика Узбекистан, 111116,
Ташкентская обл., Зангиотинский р-
н, п/о Ибрат.

Введение. Тиоколовые олигомеры представляют несомненный интерес для разработки герметизирующих и защитных покрытий. Потребление герметизирующих материалов в строительстве на сегодняшний день достигает 50% от общего объема их производства. В последнее время широкое распространение приобретают герметизирующие материалы на основе реакционноспособных олигомеров. Особое место среди них занимают герметики на основе жидкого тиокола. В настоящее время существует множество новых методов синтеза тиоколовых олигомеров и их модифицированных аналогов [1].

Полисульфидные полимеры, как важный класс полимеров, используются в различных сферах применения в качестве герметиков, клеев и т. Д. Их обычно синтезируют реакцией полисульфидов натрия с дигалогенсодержащими соединениями с получением жидких или твердых полимеров. Их важнейшими преимуществами являются отличная адгезия к различным поверхностям, отсутствие дефектов герметика под нагрузкой и давлением, устойчивость к воздействию топлива и растворителей, очень низкая газо- и паропроницаемость, а также высокая устойчивость к озону и ультрафиолетовому излучению [2].

В промышленности синтез жидких тиоколов 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 тиоколовых олигомеров широко используются органические ди- и тригалоидопроизводные и полисульфиды натрия различного состава [3]. В отличие от карбоцепных каучуков тиоколовые олигомеры содержат в основной цепи значительное количество атомов серы, а в макромолекулах отсутствуют непредельные связи. Ранее в литературе, синтезированы сополимерные жидкие тиоколы на основе 2,2 - дихлордиэтилформаль 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 тетраакис(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'-дихлордиэтилформаль в сочетании с 1,2-дихлорэтаном и эпихлоргидрином или 2,2'-дихлордиэтилформаль в сочетании с хлорпарафином формулы $C_nH_{2n-m}Cl_m$, где $n=10-20$, $m=2-6$ [8].

Большинство авторов сегодня используют термин тиолен для описания реакции тиолов с широким спектром ненасыщенных функциональных групп, таких как малеимиды, акрилаты и норборнены, в дополнение к неактивированным углерод-углеродным двойным связям. В некоторых из этих случаев реакция может протекать по смешанному механизму, включая классическое радикальное присоединение, а также нуклеофильное присоединение по типу Михаэлю [9-14]. В статье [15] новый полисульфидный олигомер с концевыми ароматическими аминогруппами синтезированы из полисульфидного олигомера с концевыми тиольными группами и бис (4-аминофенил) дисульфида посредством механизма метатезиса дисульфидов. Авторы [16] синтезировали полисульфидных олигомеров из элементарной серы и эфиров метакриловой кислоты, также синтезированы новые полисульфидные материалы из мономеров бутадиена, стирола, изопрена и метакрилата [17]. Кроме того, новые полисульфидные полимеры были получены [18] с помощью нового процесса из виниловых мономеров, элементарной серы и металлического натрия в ТГФ. Кинетическое исследование реакций при $-40^\circ C$ показало, что весь процесс можно описать как конкуренцию между медленной реакцией (иницирование мономера щелочным металлом) и быстрой реакцией (деактивация карбаниона, образованного элементарной серой).

В последние годы некоторые новые олигомерные тиолы были синтезированы и включены в производство, что открывает новые приложения или виды улучшенных свойств. Например, дитиоловые полиэферы и его производные открывают новые возможности для тиоловых полукристаллических материалов [19, 20]. Использование олигомерных тиолов имеет явное преимущество низкой усадки и снижения стресса во время процесса деполимеризации [21] или нижнего стеклования температуры и более однородных материалов [22]. В другой работе применялись тиокарбаматные олигомеры, используемые при подготовке фотоотвержденных или термоотвержденных пленок с высокой температурой стеклования, для получения отличного значения твердости и ударопрочности [23].

Таким образом, целью данного исследования является синтез и исследование тиоколового олигомера на основе полисульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония, который предназначен для использования в качестве основного компонента тиоколового герметика.

Методы исследования. Объектом исследования является полученный тиоколовый олигомер марки NEP-13 на основе полисульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония. В работе применялись реактивы марки «ч» и «х.ч.».

ИК-спектроскопические и дифференциальное сканирующие калориметрические (ДСК) исследования олигомера проводили в центре коллективного использования уникального научного оборудования института биоорганической химии АН РУз. ИК-спектр олигомера снимали на спектрометре «Avatarsystem 360 FT-IR» фирмы «Nikolet Justment Corporation» (США) (диапазон $400-4000\text{ см}^{-1}$, разрешение 4 см^{-1}), порошкообразным методом. Интерпретация спектров проводилась с использованием базового программного обеспечения, реализующего автоматическое измерение спектров, имеющего средства графического отображения спектров и их фрагментов и формирующего работу с библиотекой спектров пользователя.

Термоаналитические исследования проводились на приборе Netzsch Simultaneous Analyzer STA 409 PG (Германия), с термопарой К-типа (Low RG Silver) и алюминиевыми тиглями. Все

измерения были проведены в инертной азотной атмосфере со скоростью потока азота 50 мл/мин. Температурный диапазон измерений составлял 25-370°C, скорость нагрева равнялась 5К/мин. Количество образца на одно измерение 5-10 мг. Измерительная система калибровалась стандартным набором веществ KNO₃, In, Bi, Sn, Zn.

При определении плотности полученного олигомера использованы ГОСТ 15139-69. Определение содержания сульфгидрильных групп в жидкого тиоколовом олигомера проводилось в соответствии с ГОСТ 12812-80 «Жидкие тиоколы». За результат испытания принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не превышало 0,20% при доверительной вероятности 0,95%.

Синтез тиоколовом олигомера марки NEP-13 на основе полисульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония. В трехгорлой колбе емкостью 500 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, растворяют 31,5 г (0,40 моля) сульфида натрия в 150 мл воды. К раствору добавляют 37,5 г (1,17 моля) серы, смесь нагревают и кипятят в течение 1 часа при перемешивании. Затем отфильтровывают раствор и добавляют 0,22 г (0.0013 моль) ионной жидкости (тетраэтиламмоний хлорид).

К этому раствору в течение 1 часа при перемешивании приливают 27,8 г (0,30 моля) – монохлоргидрина при 70°C. Затем добавляют 0,2 г (0.0013 моль) фосфата аммония и реакционную смесь выдерживают при 80°C ещё 1 час. После чего, дают охладиться и верхний слой декантируют с желтого каучукоподобного продукта, который трижды промывают кипящей водой. После высушивают под вытяжным шкафом. Получают 63,5 г олигомера (99% от теоретического). Содержание серы 50,8%. Во время синтеза тиоколовых олигомеров изучали зависимость выхода реакции от продолжительности реакции при температуре 80°C. Высокоэффективным выход реакции получился при продолжительности реакции 1,5 часа [24].

Результаты и обсуждение. Данная работа посвящена получению основного компонента тиоколовом герметика на основе сера-, азот и фосфорсодержащего олигомера. Опыты показали, что для получения высокого выхода тиоколовом олигомера необходимо, очевидно, брать эквимольное соотношение реагентов по табл.1. и рис.1.

Таблица 1: Зависимость выхода реакции получения тиоколовом олигомера от мольного соотношения исходных мономеров (80°C, τ=1,5 час)

Соотношение мономеров, моль	Выход реакции, %	Средняя молекулярная масса (криоскопически)	Внешний вид	Содержание серы, %	
				Вычислено	Найдено
1:1:1	95	3730	Вязкое вещество коричневого цвета	52,3	50,1
1:2:1	78	4610		38,6	38,1
1:2:2	67	4460		30,1	30,4

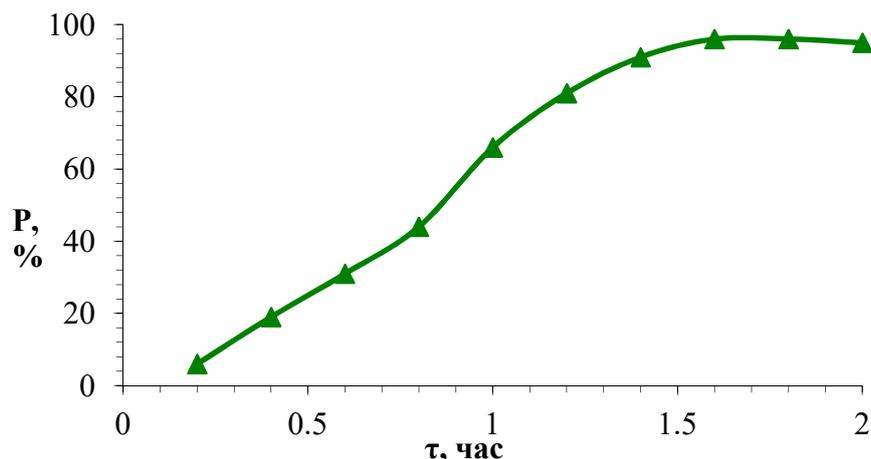


Рис. 1. Зависимость выхода тиоколового олигомера от продолжительности реакции при 80°C.

На ИК-спектре NEP-13 в областях 2852-2920 cm^{-1} имеются полосы поглощения, подтверждающие наличие $-\text{CH}_2-$ групп, и полосы поглощения в области 1651 cm^{-1} , подтверждающие наличие в свободном состоянии $-\text{CONH}_2$ группы. Деформационные колебания всех активных групп проявляются в виде сильных узких полос между обычными полосами деформационных колебаний $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ в области 1440 – 1400 cm^{-1} . Полосы поглощения в областях 1022 и 1332 cm^{-1} , подтверждают наличие $-\text{NH}_2$ групп. Наличие групп, содержащих фосфор $\text{P}=\text{O}$ и $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ в области 1165 cm^{-1} , подтверждает широкая интенсивная полоса и серасодержащие соединения в областях 900-400 cm^{-1} , 1060-1040 cm^{-1} . Кроме того, на ИК-спектроскопии в областях 450-550 cm^{-1} и 1460 cm^{-1} появляются узкие малоинтенсивные полосы, содержащие связи серасодержащего соединения (рис.2).

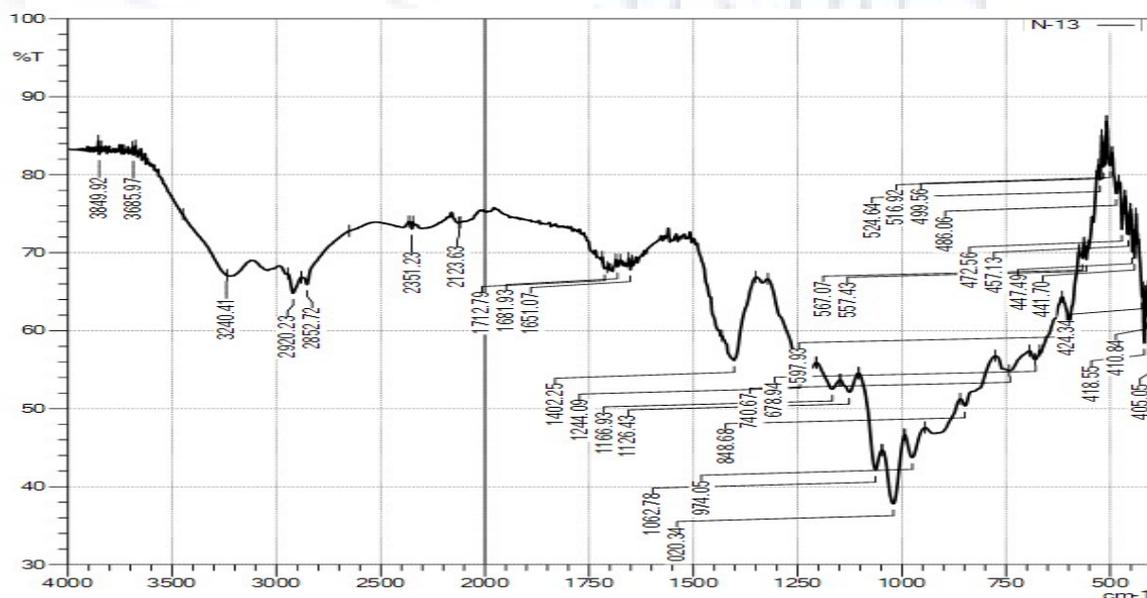


Рис.2. ИК-спектр сера-, азот- и фосфорсодержащего олигомера марки NEP-13

Изменения сера-, азот- и фосфорсодержащего олигомера марки NEP-13 в процессе термического разложения исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [25, 26]. Данные термического разложения полученного тиоколового олигомера представлены на рис.3. Из рис.3. видно, что масса образца NEP-13 не меняется до 200°C. На кривой ДСК в этом температурном диапазоне 20 -200°C наблюдаются один

исследования физико-химических характеристик олигомеров с помощью современных высокоинформативных методов анализа. Предложены реакции получения тиokolового олигомера на основе тетрасульфида натрия, монохлоргидрина и фосфата аммония по данным методами ИК-спектроскопии и ДСК.

Список литературы

1. Normurodov B.A., Turayev Kh.Kh., Nabiyev D.A., Suyunov J.R., Khayitaliyeva Kh.A. Issledovaniye sintezirovannogo azot i fosforsoderzhashchego tiokolovogo oligomera // *Universum: khimiya i biologiya*: –2019. №11(65). -pp.71-73.
2. Pirayesh A., Salami-Kalajahi M., Roghani-Mamaqani H., Najafi F. Polysulfide polymers: synthesis, blending, nanocomposites, and applications // *Polymer Reviews*. – 2019. – Т. 59. – №. 1. – С. 124-148. doi.org/10.1080/15583724.2018.1492616
3. Normurodov B.A., Tozhiyev P.ZH., Dzhalilov A.T., Turayev KH. KH. Sintez i IK-spektrskopicheskoye issledovaniye serosoderzhashchego oligomera // *Universum: khimiya i biologiya*. – 2018.– №. 2 (44).
4. Palyutin F. M., Sil'chenkova M. A., Minkin V. S., Chistyakov V. V., Pavel'yeva N. P., Romakhin A. S., Novikova I. Z., and Khakimullin YU. N. "Sopolimernyye tiokoly na osnove 2,2'-dikhlordietilformalya i epikhlorgidrina" *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, no. 2, 2006, pp. 36-40.5.
5. Zhang G.Z., Fan Z.K., Quan Y.W., Chen Q.M. The preparation and physical properties of polysulfide-based elastomers through one-pot thiolene click reaction // *Express Polymer Letters*, - 2013. -Vol.7, -No.7 –pp.577–584.
6. Monnereau L.; Nieger M.; Muller T.; Bräse S. Tetrakis-(4-thiophenyl)methane: Origin of a reversible 3D-homopolymer // *Adv. Funct. Mater.* -2014, -I. 24, -V. 8, -pp. 1054-1058.
7. Nedelkin V.I. ; Zachernyuk B.A. ; L.A. Korneeva; E. N. Solovieva Elemental sulfur as a monomer for the synthesis of polyarylene sulfides // *Abstracts of the 20th Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry, Yekaterinburg, September 26-30, 2016, T. 2b, p. 343.*
8. Patent Rossiya, №2493179, Konturov A. V.; Broyda V. M.; Pavel'yeva N. P.; Tikhonova L. M. Polissul'fidnyy polimer (varianty) // 20.09.2013, Byull. № 03.
9. Hoyle C. E., Bowman C. N.: *Thiolene click chemistry. Angewandte Chemie International Edition*, -2010. –V.49, -pp.1540–1573. Doi: 10.1002/anie.200903924
10. Kade M. J., Burke D. J., Hawker C. J.: The power of thiol-ene chemistry. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, -2010. –V.48, -pp.743–750. Doi: 10.1002/pola.23824
11. Dondoni A.: The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry. *Angewandte Chemie International Edition*, -2008. –V.47, -pp.8995–8997. Doi: 10.1002/anie.200802516
12. Kempe K., Krieg A., Becer C. R., Schubert U. S.: ‘Clicking’ on/with polymers: A rapidly expanding field for the straightforward preparation of novel macromolecular architectures. *Chemical Society Reviews*, -2012. –V.42, -pp. 176–191 Doi: 10.1039/c1cs15107j
13. Khire V. S., Yi Y., Clark N. A., Bowman C. N.: Formation and surface modification of nanopatterned thiolene substrates using step and flash imprint lithography. *Advanced Materials*, - 2008. –V.20, -pp.3308–3313. Doi: 10.1002/adma.200800672

14. Wang, X., Mu, X., Wang, H., Liao, S., Yang, H. Preparation and mechanical properties of poly (urea–formaldehyde) microcapsules containing liquid polysulfide //The Journal of Adhesion. – 2020. – C. 1-19. doi.org/10.1080/00218464.2020.1723553
15. Gao W., Xu J., Zuo P., Dong H., Quan Y., Chang P. Aromatic amine-terminated polysulfide oligomer: Synthesis and application in self-healable polyurea //Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2019. – T. 57. – №. 13. – C. 1460-1466. doi.org/10.1002/pola.29410
16. Catala J. M., Clauss M. Anionic synthesis of polysulfide oligomers from elemental sulfur and methacrylic esters //Macromolecules. – 1991. – T. 24. – №. 10. – C. 2663-2667. doi.org/10.1021/ma00010a003
17. Pujol J. M., Brossas J., Catala J. M. Synthesis of telechelic dithiol oligomers containing sulfur atoms-moisture barrier properties //Journal of applied polymer science. – 1991. – T. 42. – №. 12. – C. 3091-3100. doi.org/10.1002/app.1991.070421203
18. Catala J. M., Pujol J. M., Brossas J. New synthesis of polysulfide polymers: Kinetic study //Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics. – 1987. – T. 188. – №. 11. – C. 2517-2522. doi.org/10.1002/macp.1987.021881103
19. Takwa M., Hult K., Martinelle M.: Single-step, solvent-free enzymatic route to α,ω -functionalized polypentadecalactone macromonomers. Macromolecules, -2008. –V.41, -pp.5230–5236. Doi: 10.1021/ma800074a
20. Carioscia J. A., Lu H., Stanbury J. W., Bowman C. N.:Thiolene oligomers as dental restorative materials. Dental Materials, -2005. –V.21, -pp.1137–1143 doi: 10.1016/j.dental.2005.04.002
21. Clark T., Kwisnek L., Hoyle C. E., Nazarenko S.: Photopolymerization of thiol-ene systems based on oligomeric thiols. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, -2009. –V.47, -pp.14–24. doi: 10.1002/pola.23089
22. Li Q., Zhou H., Wicks D. A., Hoyle C. E.: Thiourethane-based thiol-ene high Tg networks: Preparation, thermal, mechanical, and physical properties. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, -2007. –V.45, -pp.5103–5111. doi: 10.1002/pola.22252
23. Usmani A. M.: Chemistry and technology of polysulfide sealants. Polymer-Plastics Technology and Engineering, -1982. –V.19, -pp.165–199. doi: 10.1080/03602558208067730
24. Normurodov B.A., Turayev KH.KH., Dzhililov A.T., Nurkulov F.N., Rasulova S.M. Izucheniye fiziko-khimicheskikh svoystv poluchennogo polisul'fidnogo oligomera na osnove tetrasul'fida natriya i fosfata ammoniya // Universum: tekhnicheskkiye nauki, -2018. -№. 7(52), -pp. 34-37.
25. Kadirov D. M., Nefed'yev Ye. S., Kadirov M. K. Differentsial'naya skaniruyushchaya kalorimetriya tiokolovogo kompozita //Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem. – 2016. – S. 55-55.
26. Ostanov U. YU., Beknazarov KH. S., Dzhililov A. T. Izucheniye metodom DTA i TGA termostabil'nosti polietilena, stabilizirovannogo proizvodnymi gossipola //Plasticheskiye massy. – 2010. – №. 8. – S. 27-29.
27. Normurodov B.A., Tozhiyev P.ZH., Turayev KH.KH., Dzhililov A.T., Kiyomov SH.N., Pardayeva N.ZH. Vysokonapolnennyye tiokolovyye oligomery dlya poliolefinovykh kompozitsiy //Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya: dostizheniya i perspektivy. – 2018. – S. 224.1-224.4.

28. Kochergin YU.S., Grigorenko M.A., Grigorenko T.I., Loyko D.P. Svoystva epoksidno-tiokolovykh smesey, podvergnutykh predvaritel'noy reaktsii tioeterifikatsii //Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii. – 2011. – №. 6. – S. 83.
29. Normurodov B.A. Sintez modifitsirovannykh tiokolovykh oligomerov na osnove mestnogo syr'ya i ikh primeneniye: dis. na soisk. uch. step. doktora filosofii (PhD) po tekhnicheskim naukam, – Termezskiy gosudarstvennyy universitet, 2019. –p.141
30. Kholboyeva A. I., Turayev KH. KH., Nurkulov F. N. Polucheniye i issledovaniye polisul'fidnykh oligomerov, sodержashchikh fosfor, azot i seru, dlya povysheniya fiziko-khimicheskoy stabil'nosti razdvizhnoy masla //Universum: khimiya i biologiya. – 2020. – №. 10-1 (76).
31. Kalae M., Abdouss M., Shakiba M. Synthesis and characterization of aliphatic polysulfides by interfacial polycondensation of sodium tetrasulfide with dichloroalkanes in the presence of quaternary onium salts //Journal of Sulfur Chemistry. – 2020. – T. 41. – №. 6. – C. 605-615. doi.org/10.1080/17415993.2020.1787413

CENTRAL ASIAN
STUDIES