



ORTOFOSFAT KISLOTASI, MELAMIN,
PENTAERITRIT, MOCHEVINA VA RUX
OKSIDI ASOSIDA ANTIPIRENLAR SINTEZI
VA ULARNI

FIZIK-KIMYOVIIY XOSSALARINI TADQIQ ETISH

Muzaffarova Nazokat Sharabovna,
Toshkent davlat tibbiyot universiteti Termiz filiali,

Nurqulov Fayzulla Nurmuminovich,
Toshkent kimyo texnologiya ilmiy tadqiqot instituti



Annotatsiya

Mazkur ishda ortofosfat kislotasi asosida pentaeritrit, melamin, mochevina va rux oksidi ishtirokida yangi avlod oligomer intumescent antipiren sintez qilindi hamda uning fizik-kimyoviy va termik xossalari kompleks tadqiq etildi. Antipiren sintezi uch bosqichli mexanizm asosida amalga oshirilib, eterifikatsiya, aminoliz va ZnO bilan kompleks hosil bo'lish jarayonlari orqali tarmoqlangan fosfor-azotli struktura shakllanishi ta'minlandi. Sintezlangan FB-4 antipirening tuzilishi IQ-spektroskopiya yordamida tasdiqlandi hamda fosfat efilari, P-N bog'lari va Zn-O fragmentlarining mavjudligi aniqlandi. Termogravimetrik (TGA/DTA) tahlillar antipirening uch bosqichli termik degradatsiyaga ega ekanini va yuqori haroratlarda barqaror, uglerodga boy ko'mir qatlam hosil qilishini ko'rsatdi. Olingan natijalar FB-4 antipirening yuqori termal barqarorligi, ekologik xavfsizligi va to'qimachilik materiallarining yong'inga chidamliligini oshirishdagi istiqbolliligini tasdiqlaydi.

Kalit so'zlar.

Antipiren, intumescent tizim, ortofosfat kislotasi, pentaeritrit, melamin, mochevina, rux oksidi, fosfor-azot sinergiyasi, TGA/DTA, IQ-spektroskopiya, termal barqarorlik, ko'mirlanish qatlami, to'qimachilik materiallari.

Аннотация

В данной работе на основе ортофосфорной кислоты с участием пентаэритрита, меламина, мочевины и оксида цинка был синтезирован новый олигомерный интумесцентный антипирен и проведено комплексное исследование его физико-химических и термических свойств. Синтез антипирена осуществлялся по трехстадийному механизму, включающему реакции этерификации, аминолиза и комплексообразования с ZnO, в результате чего формировалась разветвлённая фосфорно-азотсодержащая структура. Структура синтезированного антипирена марки FB-4 была подтверждена методом ИК-спектроскопии, в результате чего установлено наличие фосфатных эфиров, P-N связей и Zn-O фрагментов. Термо-гравиметрический анализ (TGA/DTA) показал, что антипирен характеризуется трехстадийной термической деградацией и образованием устойчивого углеродсодержащего коксового слоя при высоких температурах. Полученные результаты подтверждают высокую термическую стабильность, экологическую безопасность и перспективность применения антипирена FB-4 для повышения огнестойкости текстильных материалов.

Ключевые слова:

антипирен, интумесцентная система, ортофосфорная кислота, пентаэритрит, меламин, мочевина, оксид цинка, фосфорно-азотная синергия, TGA/DTA, ИК-спектроскопия, термическая стабильность, коксовый слой, текстильные материалы.

Abstract

In this study, a new-generation oligomeric intumescent flame retardant was synthesized based on orthophosphoric acid with the participation of pentaerythritol, melamine, urea, and zinc oxide, and its physicochemical and thermal properties were comprehensively investigated. The synthesis of the flame retardant was carried out via a three-stage mechanism involving esterification, aminolysis, and complex formation with ZnO, resulting in the formation of a branched phosphorus–nitrogen-containing structure. The structure of the synthesized FB-4 flame retardant was confirmed by FTIR spectroscopy, revealing the presence of phosphate esters, P–N bonds, and Zn–O fragments. Thermogravimetric analysis (TGA/DTA) demonstrated that the flame retardant undergoes a three-stage thermal degradation process and forms a stable, carbon-rich char layer at elevated temperatures. The obtained results confirm the high thermal stability, environmental safety, and promising potential of the FB-4 flame retardant for enhancing the flame retardancy of textile materials.

Key words:

flame retardant, intumescent system, orthophosphoric acid, pentaerythritol, melamine, urea, zinc oxide, phosphorus–nitrogen synergy, TGA/DTA, FTIR spectroscopy, thermal stability, char layer, textile materials.

Kirish.

Tekstil materiallarini yongʻinga chidamliligini oshi-

rish zamonaviy sanoatda eng muhim masalalardan biridir. Paxta kabi sellyuloza asosidagi tolalar past termal barqarorlikka ega boʻlib, ular tez yonuvchan toifaga kiradi. Antipirenlar yordamida tolalarning termooksidlanish jarayonlarini sekinlashtirish yoki ularning koʻmirilanish koeffitsiyentini oshirish orqali yongʻinga chidamlilikka erishiladi^{1,2,3,4}

Fosforli, azotli va rux oksidli moddalarning birgalikda qoʻllanilishi sinergik effekt hosil qilib, yuqori samaradorlikka ega antipiren tizimlarini yaratishga imkon beradi^{5,6,7,8,9}. Mazkur tadqiqotda pentaeritrit ($C_5H_{12}O_4$) – karbonlashtiruvchi agent, fosfat kislota (H_3PO_4) – kislotalik katalizatori, ZnO – oksidlovchi stabilizator, melamin va mochevina – azot donorlaridan iborat kompleks antipiren yaratildi.

Material va metodlar.

Ushbu sintez qilingan oligomer antipirenlar FB-4 markasi bilan nomlangan boʻlib, ularning tarkibi quyidagicha: ...%.

Pentaeritrit:.....	18 %
Fosfat kislota H_3PO_4 :26 %
Melamin:.....	22 %
Mochevina:.....	12 %
ZnO:	4 %

Qolgan qismi suv

Antipiren sintezi: issiqlikka chidamli kolbaga: 20.0 g suv va 32.94 g 85% li fosfat kislota H_3PO_4 solindi va magnitli aralashtirgichda aralashtirildi va asta-sekin 20.0 g pentaeritrit ni qoʻshildi. Soʻngra aralashmani 80–100° C gacha isitib, 30–40 daqiqa davomida

- 1 Huang G., Song P., Liu L., Han D., Ge C., Li R., Guo Q. Fabrication of multifunctional graphene decorated with bromine and nano-Sb₂O₃ towards high-performance polymer nanocomposites // Carbon. – 2016. – Vol. 98. – P. 689–701
- 2 Wang X., Zhou S., Xing W., Yu B., Feng X., Song L., Hu Y. Self-assembly of Ni–Fe layered double hydroxide/graphene hybrids for reducing fire hazard in epoxy composites // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 4383–4390.
- 3 Muzaffarova N., Nurkulov F. Analysis of the thermal stability and surface area of antipyrines synthesized for textile materials // Universum: Chemistry and Biology. – 2024. – Vol. 3. – No. 12 (126). – P. 15–20.
- 4 Музаффарова Н., Нуркулов Ф., Джалилов А. Синтез нового антипирена с высоким содержанием фосфора и азота и его использование в хлопковых тканях // Universum: технические науки. – 2022. – № 8-3 (101).
- 5 Muzaffarova N. S., Nurkulov F. N., Toshtemirova N. Modifikatsiyalangan tabiiy toʻqimachilik materiallarning termik barqarorligi // Journal of Chemistry of Goods and Traditional Medicine. – 2023. – Vol. 2. – No. 4. – P. 23–33.
- 6 Muzaffarova N. S., Nurkulov F. N., Jalilov A. T. Synthesis of fire retardant with phosphorus and metal for preservation and reduction of flammability of textile materials // Kimya Problemleri. – 2024. – Vol. 22. – No. 3. – P. 290–302.
- 7 Muzaffarova N. S., Nurkulov F. N., Jalilov A. T. Synthesis of fire retardant with phosphorus and metal for preservation and reduction of flammability of textile materials // Kimya Problemleri. – 2024. – Vol. 22. – No. 3. – P. 290–302.
- 8 Музаффарова Н. Ш., Нуркулов Ф. Н., Джалилов А. Т. Оловбардош тўқимачилик материаллари учун фосфор ва азот сақлаган антипиренлар // NamDU ilmiy axborotnomasi (Nauchnyy vestnik NamGU). – 2022. – В. 152–156
- 9 Muzaffarova N., Nurkulov F., Toshtemirova N. Synergic effect of fire retardants and their analogues for textile materials // Science and Innovation. – 2024. – Vol. 3. – No. A2. – P. 5–9.

doimiy aralashtirildi bu vaqtda eterefikatsiya reaksiyasi sodir bo'ladi. Reaksiya davomida suv bug'lanadi. Reaksiyada pentaeritritning—OH guruhidan bir qismi fosfofirga aylanadi. Shundan so'ng reaksiya aralashmaga 10.0 g mochevina ni asta qo'shildi va 10–15 min davomida aralashtirildi. Keyin 18.0 g melaminni kichik fraksiyalarda qo'shildi. Aralashmani 100–120° C oralig'ida 20–30 daqiqa davomida ushlab turildi. Bu bosqichda aminoliz/polimerlanish sodir bo'ladi va P–N bog'lanishlar hosil

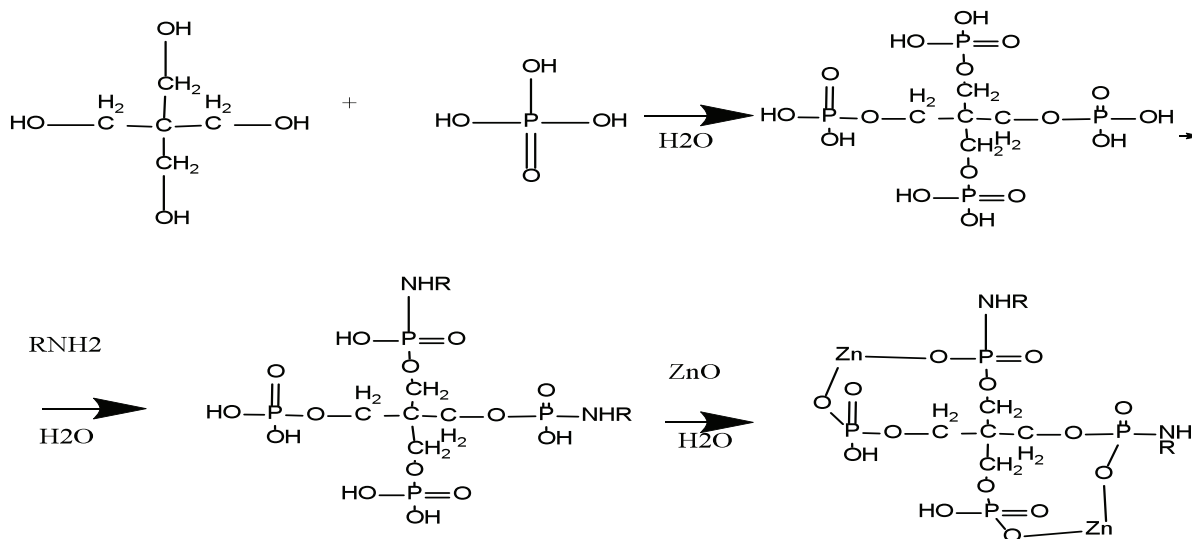
bo'ladi. Bu vaqtda P–OH guruhlari bilan amin guruhlari kondensatsiyalanib P–N bog'larini hosil qiladi; mochevina esa oraliq NH₃ chiqaradi va intumesent xususiyat uchun gaz hosil qiladi. Keyin esa aralashmani 50–60° C gacha sovutib, so'ngra 4.0 g rux oksidi ZnO qo'shildi (ZnO ni yaxshilab disperslashtirish uchun 5–10 daqiqa davomida ultratovushli aralashtirishda aralashtirildi) va 60–80° C da 10–15 daqiqa aralashtirildi, bu ZnO ning yuzasida Zn–fosfat komplekslashuvi boshlanishi uchun yetarli bo'ldi

Sintez jarayoni quyidagi 3 bosqida amalga oshdi:

Pentaeritrit bilan fosfat kislotasi orasida (eterifikatsiya) 2) Aminoliz (P–OH bilan aminlar) — P–N bog'lanishi

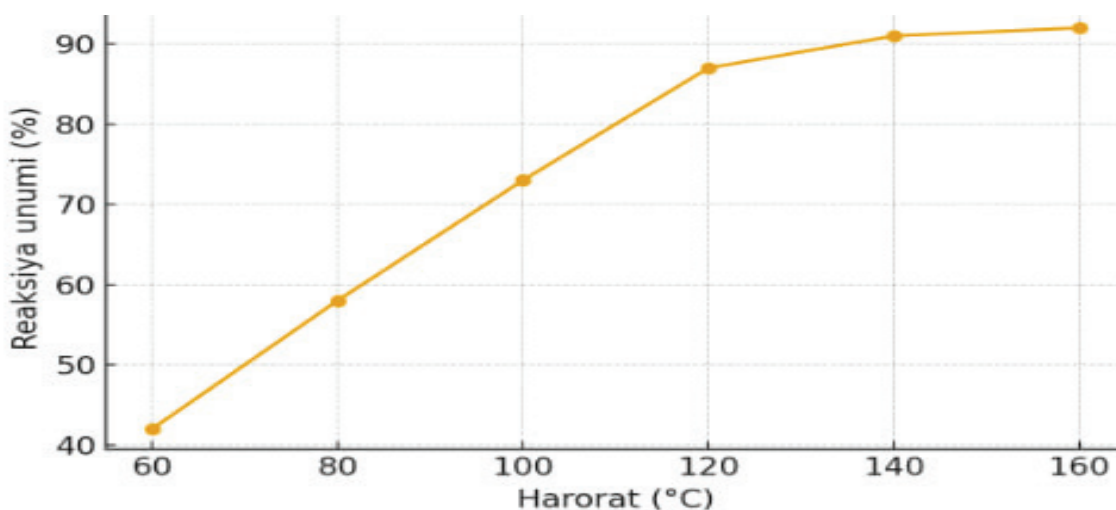
R- melamin bo'laklari; natijada P–N bog'lari va tarmoqlangan strukturalar hosil bo'ladi.

3) ZnO bilan fosfatlarning kompleks hosil qilishi va degidratatsiyasi



• 1- rasm. FB-4 antipirenining sintez sxemasi

Reaksiya jarayonining haroratga bog'ligi o'rganildi. Natijalar 2-rasmda keltirilgan.



2- rasm . Reaksiya unumining haroratga bog'liqligi

Reaksiya unumining haroratga va vaqtga bog'liqligi eksperimental nuqtalar yordamida tahlil qilindi. Harorat o'zgarishi bo'yicha 60–120° C oralig'ida unumning tez oshishini va taxminan 120° C dan so'ng maksimal holatga o'tishini ko'rsatdi. Vaqt bo'yicha esa 10–40 daqiqa orasida unum tez oshishini, 40–50 daqiqa atrofida esa maksimal darajaga yetishini tasdiqladi. Ushbu tahlillar asosida optimal sintez shartlari 120° C va 40–50 daqiqa deb belgilandi, bu sharoitlarda reaksiya unumi 87–92% atrofida kuzatildi.

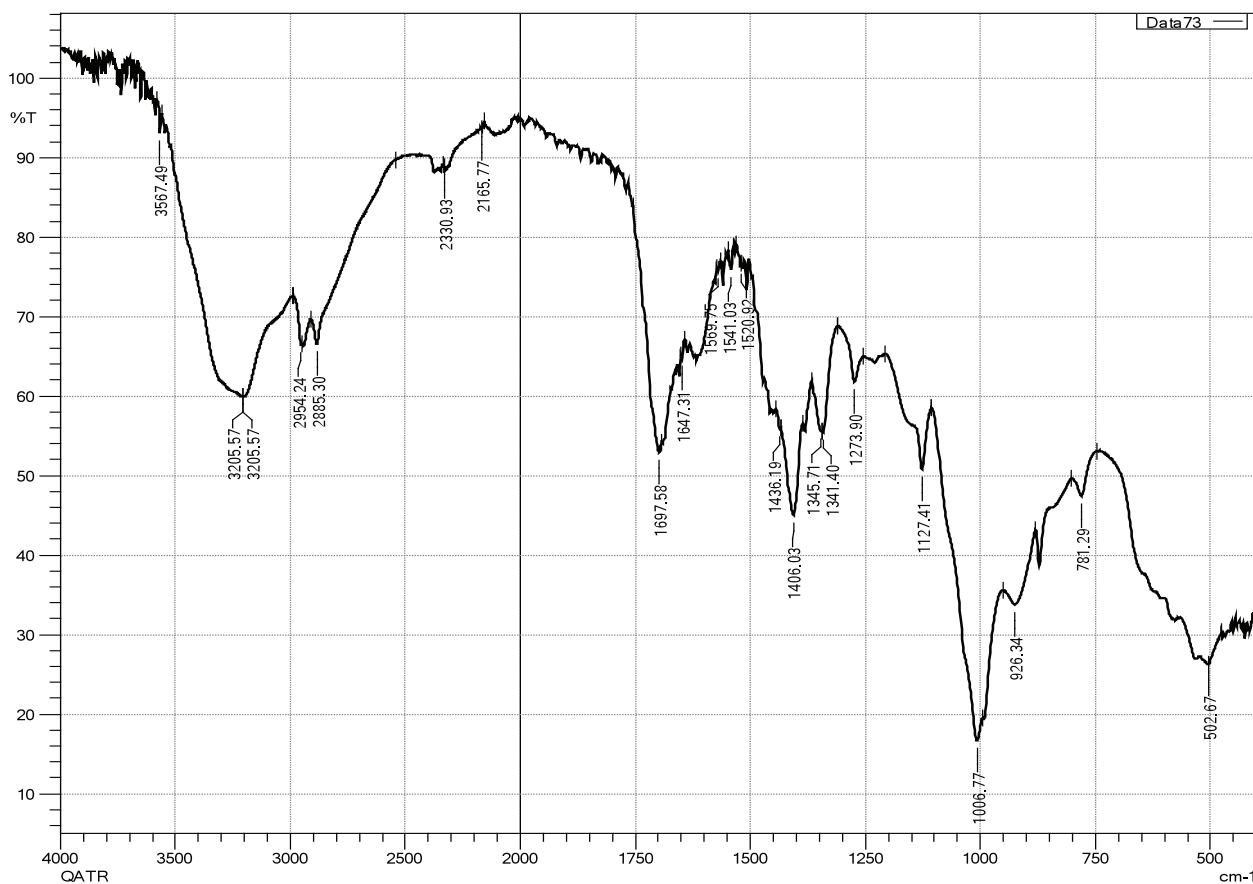
Natijalar

FB-4 markali antipiren tuzilishini o'rganish uchun IQ spektroskopiya usuli yordamida tahlil qilindi, natijalar 3-rasmida ko'rsatilgan.

IQ spektrning tahlili antipirenda bir nechta funksional guruhlarining mavjudligini tasdiqladi.

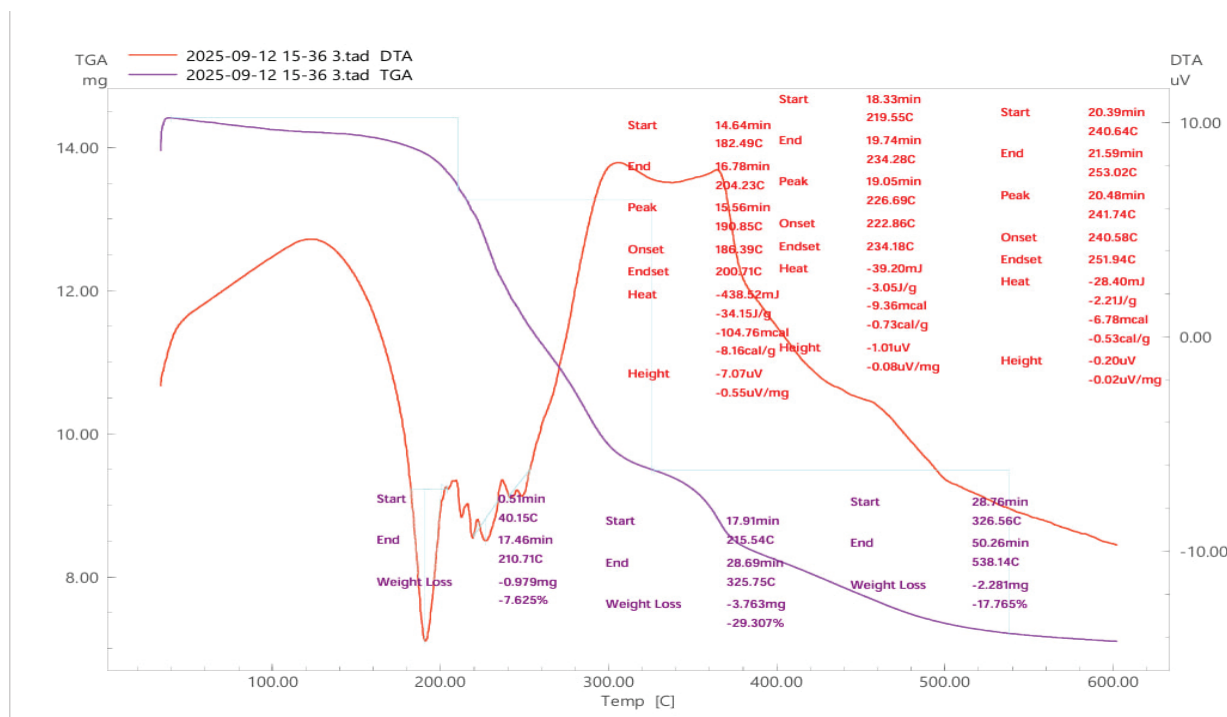
3500–3200 cm^{-1} oralig'idagi keng yutilish cho'qqilari –OH va –NH guruhlariga mansub bo'lib, fosfat kislotasi, melamin va mochevina komponentlarining ishtirokini ko'rsatadi.

1697–1647 cm^{-1} dagi intensiv cho'qqilar mochevina va melaminning karbonil (C=O) hamda imino (C=N) guruhlar bilan bog'liq amido tuzilmalarini bildiradi. 1250–1050 cm^{-1} oralig'idagi yutilishlar P=O va P–O–C bog'lariga xos bo'lib, antipiren tarkibida fosfat efirlarining hosil bo'lganini tasdiqlaydi. 1006–926 cm^{-1} zonadagi signallar selliyuloza va pentaeritrolning C–O–C tebranishlariga mos keladi. 781–502 cm^{-1} dagi past chastotali yutilishlar esa fosfat tarmog'i (P–O–P) va Zn–O bog'larining mavjudligini ko'rsatadi. Olingan natijalar pentaeritrol–fosfat–melamin tizimiga xos bo'lgan intumescent (shishuvchi) antipiren strukturasi shakllanganini to'liq tasdiqlaydi.



3- r asm. FB-4 markali antipirennig IQ spektroskopik tahlili.

FB-4 markali antipiren termik barqarorligini baholash maqsadida ularning TGA/DTA egri chiziqlari 40–600° C harorat oralig'ida o'rganildi. Olingan natijalar namunalarda uch bosqichli termal degradatsiya jarayoni sodir bo'lishini ko'rsatdi (4-rasm). Tahlil natijalari antipiren bilan ishlov berilgan tolalarning termal barqarorligi va ularning karbonlashuv xususiyatlarini baholash imkonini berdi.



4-rasm. FB-4 markali antipirenni termogravimetrik tahlili

Birinci bosqich 40–210 C oraligʻidagi oʻzgarishlar boʻlib, bu jarayonda TGA egri chizigʻi boʻyicha birinchi massa yoʻqotish bosqichi 40.15–210.71 C harorat oraligʻida kuzatildi. Bu bosqichda namunada: fizik adsorbsiyalangan suvning desorbsiyasi, bogʻlangan suvning ajralishi, antipiren tarkibidagi mochevina, boratlar yoki pentaeritritning uchuvchan past molekullari fragmentlarining chiqishi, melaminning boshlangʻich termolizi sodir boʻladi.

Bu jarayon DTA egri chizigʻidagi mayda endotermik choʻqqilar bilan tasdiqlanadi, bu esa issiqlik yutilishi (degidratatsiya) va past molekullari komponentlarning chiqib ketishini koʻrsatadi. Massaning umumiy kamayishi -0.979 mg (-7.625%) ni tashkil etdi.

Ikkinchi bosqich 215–325 C oraligʻida asosiy degradatsiya va polimer zanjirining oʻzaro bogʻlanish jarayonlari hisoblanadi. TGA spektrining ikkinchi keskin oʻzgarish sohasi 245.54–325.75 C haroratlar oraligʻiga toʻgʻri keladi. Bu bosqich namunada sodir boʻladigan asosiy termokimyoviy oʻzgarishlarni aks ettiradi: Bunda sellyuloza makromolekullarining birlamchi parchalanishi, fosfat–borat tizimidan fosforli kislotalarning ajralishi, antipiren komponentlari ishtirokida polimer zanjirining oʻzaro bogʻlanish reaksiyalari, aktiv karbonlashuv jarayonining boshlanishi sodir boʻladi. DTA grafigida 182–234 C oraligʻida kuzatilgan keng endotermik–ekzotermik kompleks choʻqqi bu jarayonlarning bir vaqtning oʻzida sodir boʻlayotganini koʻrsatadi. Issiqlik effekti -438.52 mJ (-104.76 mcal/g) ga teng boʻlib, bu sellyuloza parchalanishining energiya talab qiluvchi bosqichga ega ekanini tasdiqlaydi. Ushbu bosqichda umumiy massa yoʻqotilishi -3.763 mg (-29.307%) ni tashkil etdi. Bu esa antipiren mavjud boʻlganda polimerning

parchalanishi keskin emas, balki sekin va nazoratlangan tarzda kechishini koʻrsatadi.

Uchinchi bosqich: 326–538 C oraligʻida asosiy skelet parchalanishi va koʻmir qatlam hosil boʻlishi bosqichi hisoblanadi. Degradatsiyaning uchinchi bosqichi 326.56–538.14 C harorat oraligʻiga toʻgʻri kelib, bu sohada namunada quyidagi jarayonlar sodir boʻldi: polimerning asosiy skelet strukturasi parchalanishi, uchuvchan yonuvchi gazlar miqdorining kamayishi, antipiren taʼsirida barqaror char qatlami hosil boʻlishi, ZnO taʼsirida keramiksimon qatlam elementlarining shakllanishi sodir boʻldi.

DTA grafigida 240–253 C oraligʻida kuzatilgan ekzotermik choʻqqi karbonlashuv jarayonining jadallashganini bildiradi. Issiqlik effekti -28.40 mJ boʻlib, bu jarayonning nazoratlangan ekzotermik xarakterga ega ekanini koʻrsatadi. Massaning yoʻqotilishi -2.281 mg (-17.765%) ni tashkil etdi.

Bu bosqichdagi past massa kamayishi antipiren bilan ishlov berilgan tolalarning yuqori termal barqarorligini va koʻp miqdorda qoladigan koʻmir qatlamini hosil qilish orqali yongʻinga qarshi xususiyatlarini kuchaytirishini tasdiqlaydi.

TGA/DTA natijalari antipiren bilan ishlov berilgan matolarning termal barqarorligi sezilarli darajada oshganini koʻrsatadi. Termoliz jarayoni sodir boʻlayotgan harorat diapazonlarining siljishi, massaning bosqichma-bosqich kamayishi va yuqori haroratlarda qoladigan koʻp miqdordagi char qatlami antipirenni yuqori samaradorligini isbotlaydi.

Bundan tashqari FB-4 markali antipirenni fizik xossalari oʻrganildi, natijalar 1- jadvalda koʻrsatilgan.

FB-4 markali antipirening fizik xossalari

№	Ko'rsatkich	O'lchov birligi	Qiymati
1	Tashqi ko'rinishi	—	Oq-kremsimon viskoz massa
2	Zichligi	g/cm ³	1.32–1.38
3	pH (25 C da)	—	5.8–6.4
4	Qovushqoqlik (25 C da)	mPa·s	850–1100
5	Termal barqarorlik boshlanishi	C	215–230
6	Maksimal parchalanish temperaturasi	C	300–320
7	Qoldiq massa (600 C)	%	28–34
8	Suvda eruvchanligi	—	Qisman eriydi

Muhokama

Pentaeritrit, fosfat kislota, melamin, mochevina va rux oksidi asosida sintez qilingan yangi avlod antipireni yuqori samaradorlik, termal barqarorlik va ekologik xavfsizlik nuqtai nazaridan istiqbolli olovga qarshi modda ekanligi aniqlandi. Komponentlar o'rtasida kechadigan eterifikatsiya, fosforli kondensatsiya, melaminning endotermik parchalanishi hamda ZnO ning katalitik/barqarorlashtiruvchi ta'siri natijasida tolalar yuzasida barqaror, zich va uglerodga boy himoya qatlami hosil bo'lishi kuzatildi. Ushbu qatlam sellyulozaning piroliz jarayonini inert yo'nalishga o'tkazib, issiqlik oqimini kamaytiradi va oksidlovchi muhitga kirishni cheklaydi.

Eksperimental ma'lumotlar reaksiyaning 120° C harorat va 40–50 daqiqa davomida eng yuqori samaradorlikka erishganini ko'rsatdi. Statistik tahlil natijalariga ko'ra, harorat va vaqt bo'yicha moslamalar $R^2 \approx 0.99-1.00$ qiymatlar bilan yuqori aniqlikda mos keldi, bu optimal sintez sharoitlarining ishonchligini tasdiqlaydi. Sintezlangan antipiren tarkibidagi fosfor–azot sinerjiyasi issiqlik ta'sirida barqaror fosforli ko'mirlanish qatlamini va gaz fazasida ammiak ajralishi orqali alangani bostirish mexanizmini kuchaytirdi. ZnO esa ko'mirlanish jarayonini kuchaytiruvchi mineral stabilizator sifatida samarali ishlatildi.

Natijada olingan antipiren paxta va paxta–poliester matolariga kimyoviy bog'lanish orqali mustahkam integratsiyalandi, suvda eruvchanligi past, yuvishga chidamli va ishlov berilgan materialning fizik-mexanik ko'rsatkichlarini sezilarli darajada buzmaydi. Kompozitsiya tarkibida halogen birikmalari bo'lmaganligi sababli ekologik xavfsiz antipiroolitik modda sifatida baholanadi.

Umuman olganda, mazkur antipiren sintezi texnologik jihatdan sodda, iqtisodiy samarali va amaliy qo'llash uchun yetarlicha barqaror bo'lib, to'qimachilik sanoatida olovga chidamli va antibakterial materiallar ishlab chiqarishda keng imkoniyatlarni taqdim etadi.

Xulosa

1. Ortofosfat kislota, pentaeritrit, melamin, mochevina va rux oksidi asosida fosfor–azot–metall sinerjiyasiga ega bo'lgan yangi avlod oligomer intumescent antipiren — FB-4 sintez qilindi. Sintez jarayoni eterifikatsiya, aminoliz va ZnO bilan kompleks hosil bo'lish bosqichlari orqali amalga oshirildi.

2. IQ-spektroskopik tahlil natijalari FB-4 antipiren tarkibida fosfat efilariga xos P=O ($\approx 1250-1280 \text{ cm}^{-1}$), P–O–C ($\approx 1020-1080 \text{ cm}^{-1}$), P–N bog'lari hamda Zn–O fragmentlarining mavjudligini tasdiqladi, bu esa sintezning muvaffaqiyatli amalga oshirilganini ko'rsatadi.

3. Termogravimetrik tahlil (TGA/DTA) natijalariga ko'ra, FB-4 antipireni uch bosqichli termik parchalanish xarakteriga ega bo'lib, 600 °C gacha bo'lgan harorat oralig'ida yuqori termik barqarorlikni namoyon etdi hamda yuqori uglerodga boy qoldiq (ko'mirlanish qatlami) hosil qildi.

4. Olingan termik natijalar fosfor–azot–rux sinerjiyasi hisobiga antipirening yuqori haroratlarda himoyalovchi intumescent qatlam hosil qilish qobiliyatiga ega ekanini ko'rsatdi, bu esa to'qimachilik materiallarining yonuvchanligini sezilarli darajada kamaytirishga xizmat qiladi.

5. FB-4 antipirening fizik-kimyoviy xossalari va termik barqarorligi uni to'qimachilik materiallarini yong'indan himoyalashda samarali va ekologik jihatdan istiqbolli qo'llaniladigan antipiren sifatida tavsiya etish imkonini beradi.

6. Olingan natijalar asosida sintez qilingan antipiren kelgusida uning antiseptik (antimikrob) xossalari kompleks tadqiq etish hamda ko'p funksiyali antipiren-antiseptik tizimlar yaratish uchun ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi.

7.

