

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ
ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**“ЁҚИЛҒИ ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАР КИМЕВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ”
ФАКУЛЬТЕТИ**

“ЦЕЛЛЮЛОЗА ВА ЁҒОЧСОЗЛИК ТЕХНОЛОГИЯСИ” КАФЕДРАСИ

**ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ ФАНИДАН
ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУАСИ**

Билим соҳаси:	300 000 – Ишлаб чиқариш ва техник соҳа
Таълим соҳаси:	320 000 – Ишлаб чиқариш технологиялари
Таълим йўналиши:	5320300- Технологик машиналар ва жихозлар (целлюлоз-қоғоз)

Тошкент – 2018

Тузувчилар: “Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси” кафедраси мудири
доц. Акмалова Г.Ю.

“Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси” кафедраси доценти
Абдумавлянова М.К.

Такризчи: ТТЕСИ “Кимёвий технология” кафедраси мудири Набиева
И.А.

Маърузалар матни «Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси»
кафедрасининг 20 йил “_____” _____ - сонли мажлисида муҳокама қилинган ва
факультет илмий услубий кенгашига тасдиқлаш учун тавсия этилган.

Маърузалар матни «Ёқилғи ва органик бирикмалар кимёвий
технологияси» факультетининг 20 йил “_____” _____ - сонли мажлисида
муҳокама қилинган ва институт илмий услубий кенгашига тасдиқлаш учун
тавсия этилган.

1-МАЪРУЗА. КИРИШ

Дарс режаси

1. Полимерлар ҳақида тушунча
2. Полимерларни қўлланилиши
3. Янги полимер материаллар яратиш муаммолари

Қадим замонлардан одамлар турли моддаларнинг пластик хоссаларидан фойдаланиб келганлар. Масалан сопол ва чиннидан буюм олиш лойнинг пластик хоссасига асосланган. Табиий асфальт, тропик смолалар ва тўлдиргичлардан олинадиган прессловчи материаллар, битумнинг тошларни бир-бирига бириктирувчи сифатида ишлатилиши бизнинг эрамиздан 3000-2500 йил аввал маълум бўлган.

Пластмассаларнинг пластмасса кўринишида ишлатилиши 1820 йилда бошланган. Масалан, 1827 йилда дунё бўйича 3 т табиий каучук ишлаб чиқарилган бўлса, 1929 йилда табиий каучук олиш 890 минг т га етади. 1830 йилда Англияда каучук, пробка порошоги ва минерал краска асосида *камптуликон* номи билан ҳозирги линолиумга ўхшаш материал ишлаб чиқарила бошлаган.

1865 йили Паркер томонидан нитроцеллюлоза (100 оғ.қ.), камфора (40 оғ.қ.) ва этил спирти асосида *целлулоид* номли пластмасса кашф этилди. Целлулоиднинг саноатда ишлаб чиқарилиши 1877-1878 йиллари Англияда, кейинчалик эса Франция, Германия мамлакатларида йўлга қўйилади.

1877 йили Эдисон томонидан фонографнинг кашф этилиши овозни ёзиб олувчи пластмасса граммпластинкаларга эҳтиёж туғдирди ва 1897 йилда грамофонлар учун пластинкалар эбонитдан, кейинчалик эса шеллак ва минерал тўлдиргичлар — оғир шпат, каолин асосида озгина майдаланган целлюлоза қўшиб валцлаш усулида олинадиган пластмасса асосида ишлаб чиқарила бошланди.

Пластмассаларни замонавий турларини ишлаб чиқариш фенолни алдегидлар билан конденсатланиши натижасида ҳосил бўладиган смолалардан қуйма ва прессланган фенопластлар олишдан бошланган.

Бундай пластмассалар 1900 йилларда Англияда ишлаб чиқарила бошланди. Электротехника, галантерея ва кимё саноати учун фенопластларини кўплаб ишлаб чиқариш 1909 йилдан бошлаб Бэколанд ва Лебахлар томонидан кўплаб ўтказилган илмий ишлар асосида амалга оширила бошланди.

Россияда фенопластлар 1918 йилдан бошлаб Охта кимё комбинатида ишлаб чиқарила бошланган.

Ўзбекистонда полимерлар кимёси ва технологияси 1958 йилдан бошлаб ривожлана бошлади. 1958 йили "Пахта целлюлозаси кимёси ва технологияси илмий текшириш институти", Тошкент политехника институтида "Пластмассалар технологияси" кафедраси ва полимерлар муаммолари лабораториялари, Тошкент тўқимачилик институтида қошида Юқори молекуляр бирикмаси кафедраси ва муаммолар лабораториялари ташкил этилган. 1960 йилда Фарғона гидролиз заводида фуран смолалари (ФА, ФАМ мономерлари, ФМ - смоласи ва б.) ишлаб чиқарила бошланди ва фуран бирикмалари лабораторияси ташкил этилди. Ҳозирги вақтда шу корхонада мочевина-формалдегид смолалари, полиуретанлар олиш учун турли хил полиэфирполиоллар ҳам ишлаб чиқарилмоқца. Чирчиқ "Электрохим" комбинатида чиқарилаётган капролактдан поликапролакт (Полиамид -6) ундан тола олиш Фарғона кимёвий толалар заводида йўлга қўйилди. Шу заводда ацетат толалари ҳам ишлаб чиқарилади. "Навоиазот" ишлаб чиқариш бирлашмасида эпоксид смолалари, полиакрилонитрил ва унинг асосида кимёвий тола ишлаб чиқарилади. Фарғона "Азот" корхонасида ацетилцеллюлоза, Наманган кимё заводида карбоксиметилцеллюлоза олиш йўлга қўйилган.

Ўзбекистоннинг кўп корхоналарида асосан полимерларни қайта ишлаш билан шуғулланадилар. Бундай корхоналарнинг энг катталаридан "Совпластитал", Ангрендаги "Ўзбекрезинатехника", Жиззах пластмассани қайта ишлаш, Қарши пластмассаларни қайта ишлаш, Самарқанд полимер трубалари ва пластмассалардан эшик-ром ишлаб чиқариш заводи, Андижондаги пластмассалардан автомобил деталлари ишлаб чиқариш ва лок-

бўёк корхоналари, Тошкент ва Фарғонадаги синтетик тери ишлаб чиқариш корхоналари, Оҳангорон ва Сергелидаги пластмассалардан қурилиш материаллари ишлаб чиқариш корхоналари, Тошкент лок-бўёк ишлаб чиқариш корхонаси кабилар ҳисобланади. Ундан ташқари Ўзбекистонда бирон-бир катта корхона йўқки унда пластмассаларни олиш ёки қайта ишлаш цехи ишлаб чиқарилмаса.

Таркиби асосан табиий полимер — целлюлозадан ташкил топган ёғоч ва ёғоч материалларидан 36 та мебель ишлаб чиқариш корхоналарида ва 100 дан ортиқ ёғочни қайта ишлаш корхоналарида маҳсулот ишлаб чиқарилади.

Ҳозирги кунда қурилатган Шўртонгаз комплексида 125 минг т чизиқли полиэтилен, Фарғона, Тошкент шаҳарларида қурилган 3 та целлюлоза ишлаб чиқарувчи корхоналари эса 2000 йилдан ўз маҳсулотларини ишлаб чиқара бошладилар.

Айтилганлардан шу нарса аён бўлиб турибдики, ўзида полимер сақловчи моддалар ва полимерларни ишлаб чиқариш уларни тайёр маҳсулотларга айлантириш Ўзбекистонда кундан - кунга ривожланмоқда.

2-МАЪРУЗА. ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Дарс режаси

1. Полимерларни синфланиши
2. Полимерларни ўзига хослиги
3. Полимер физик хусусиятлари

Полимерлар, яъни юқори молкулали бирикмалар табиатда учраши келиб чиқиши ва олиниши бўйича 3 турга бўлинади: табиий, сунъий ва синтетик ёки биологик ва нобиологик полимерлар. Бевосита табиатда учрайдиган полимерлар табиий полимерлар, синтез усулида олинadиган полимерлар синтетик полимерлар дейилади. ЮМБ синтетик ва табиий полимерга бўлинади. ЮМБ тирик табиатнинг асосини ташкил этади. Ўсимликлар

организмларнинг асосий таркибий қисмлари - целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин ва ҳайвон организмидаги оксил, гармон, фермент кабилар ЮМБ лардир. Мускул, тери, соч, шох, тирноқ ва шу кабилалар аминокислоталардан синтез қилинган оксиллар, яъни полимерлардир. Шундай қилиб ўсимлик ва ҳайвон организмларнинг ҳаёти ЮМБ ларнинг ҳосил бўлиши, уларнинг турдан-турга ўтиши ва парчаланиши жараёнлари билан боғлиқ экан. Техникада кўплаб ишлатиладиган табиий полимерлардан яна бири табиий каучукдир. Ҳозирги замон техника тарақиётида каучук ва ундан олинадиган резинасиз ҳеч бир соҳани ривожлантириб бўлмайди. Фақат сўнги 60-70 йил ичида ўз хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайдиган синтетик каучуклар ишлаб чиқарила бошланди. ЮМБ техникада кенг ишлатилиши билан бир қаторда инсон ҳаёти ва фаолиятида ҳам ишлатилади. Кийим-кечак, жун, тери, пахта, ёғоч, озиқ – овқатлардан гўшт, сут, дон , сабзавотлар целлюлоза, оксил ҳамда крахмал каби полимерлардан ташкил топган.

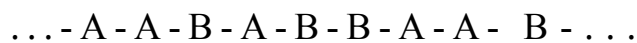
Табиий полимерларнинг хоссалари ва структураларини ўрганиш синтетик полимерлар кимёси ва технологиясини ҳам тез суръатлар билан ривожланишига олиб келади. Юқорида айтганимиздек табиий полимерларнинг турли турлари узок даврлардан ишлатилиб келсада, синтетик полимерларни олиш ва ишлатиш асосан 1900 йилларда, кенг ривожланиши эса 1930-1940 йиллардан бошланади.

Синтетик ва табиий полимерларнинг ўзига ҳослиги. Юқори молекулали бирикмалар (ЮМБ) ўз хоссалари жиҳатидан қуйи молекулали бирикмалардан тубдан фарқ қилади. Бу ҳол юқори молекулали бирикмалар молекулаларининг жуда узунлиги ва, демак молекула массасининг катталиги билан тушунтирилади.

Одатда молекула массаси (ММ) 5000 дан бир неча миллионгача бўлган бирикмалар ЮМБ лар ҳисобланади. ММ 500 дан 5000 гача бўлган, хоссалари қуйи молекулали бирикмаларга ҳам, юқори молекулали бирикмаларга ҳам ўхшайдиган бирикмалар *олигомерлар* деб аталади.

ЮМБнинг молекулалари бир неча юз, ҳатто минглаб атомларидан тузилганлиги сабабли- *макромолекулалари* деб аталади.

ЮМБ нинг асосий тушунчалари. Полимерлар деб акромолекулалари бир хил атомлар группаси — элементар ҳалқа (звено) лардан ташкил топган моддаларга айтилади. (Масалан: полиэтилен). $\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \sim$ ёки $[\sim\text{CH}_2 - \text{CH}_2\sim]_n$ Полимерларни синтез қилишда ишлатиладиган қуйи молекулали бирикмалар *мономерлар* дейлади. Формуладаги "n" индекси макромолекуладаги элементар ҳалқалар сонига тенг бўлиб, одатда, ЮМБ нинг полимерланиш даражаси "P" ни ифодалайди. Таркиби турлича бўлган элементар ҳалқалардан ташкил топган полимерлар ҳам кўплаб ишлатилади:



Табиий полимерлар - оксил, пектин, нуклеин кислота ва баъзи полисахаридлар шундай тузилишга эга. Булар *сополимерлардир*. Полимерларнинг хоссаларини **қуйи** молекулали бирикмалардан кўплаб фарқи бор. Масалан, қуйи молекулали қаттиқ бирикмалар мустаҳкам бўлиб, бирозгина қайтар деформацияли бўлади. Суюқ жисмлар эса, аксинча, мустаҳкамликка эга бўлмай чексиз (қайтмас) деформацияланади. Полимерлар қаттиқ ва суюқ жисмларнинг хоссаларини ўзида намоён қила олади. Бу фарқларнинг асосий сабаби полимер макромолекулаларининг узунлигини энига нисбатан мингларча катталиги, яъни макромолекулаларнинг *эгиловчанлигидир*. Полимер макромолекулаларининг эгиловчанлиги макромолекулаларининг молекула группаларининг ўзаро ички ва молекулалараро таъсирига боғлиқдир.

Чизиқсимон полиуглеводородлар макромолекуласи энг катта эгиловчанликка эга, чунки $\text{CH}_3 -$ ва $\text{CH}_2 =$ группаларида бир-бирига таъсир кучи озлигидан айланиш потенциал тўсиқ кўрсаткичи унча катта бўлмайди. Полиэтилен, полипропилен, табиий дивинил каучуклар, полиизобутилен шулар жумласидандир. Иккинчи ўринда ён занжирдаги кутбли группалари бир-биридан узоқ турган карбозанжирли полимерлар (полипропилен, нитрил

каучуклар) турадилар.

Агар макромолекула таркибида - C1, - OH, - CN, - COOH каби кутбли ўринбосарлари ўзаро яқин жойлашган бўлса, бу ўринбосарларнинг ўзаро таъсиридан энергетик тўсиқ кўрсаткичи ошиб кетади. Кутбли ўринбосарлар молекуланинг ички энергетик тўсиғини оширибгина қолмай, қўшни макромолекулалар кутбли группаларининг бир-бирига таъсирини ҳам оширади. Буларнинг ҳаммаси полимер занжири эгиловчанлигини камйтириб, полимернинг катталигини оширади. Ўринбосарларни занжир бўйлаб тақсимланиш характери ҳам макромолекула эгиловчанлигига таъсир қилади. Масалан, поливинилхлорид ва полихлоропрен хлорли полимерлар бўлсада, хлоропренда хлор атомлари бир-бирига таъсир эта олмайдиган масофада жойлашганлигидан унда потенциал тўсиқ кичик демак макромолекуланинг эгиловчанлиги катта.

Макромолекуланинг тармоқланганлиги ҳам эгиловчанликка таъсир этади. Ён тармоқ қисқа бўлиб, тез-тез такрорланса, алоҳида ҳалқаларнинг энергетик тўсиғи ортади, натижада макромолекуланинг эгиловчанлиги камаёди. Ён тармоқлар узун бўлиб, кам такрорланса, макромолекуланинг эгиловчанлиги ортади. Бир полимернинг ўзида макромолекуланинг эгиловчанлиги уларнинг молекула массасига қараб ўзгаради. Ҳалқалар сони ортиши билан макромолекулаларнинг конформацион шакл ўзгаришлари ортади. Демак, узун занжирнинг эгиловчанлиги худди шундай кимёвий тузилишга эга бўлган қисқа занжир эгиловчанлигидан катта бўлади.

Ўз-ўзидан маълумки, полимернинг молекуласи катта бўлгани учун унинг қайнаш температураси жуда юқори бўлади. Мавжуд полимерларнинг қайнаш температураси парчаланиш температурасидан юқори бўлади, Шунинг учун бу ҳолига ўтказиш мумкин эмас. Демак, полимерлар ўз физик агрегат ҳолатининг икки кўринишида - қаттиқ ва суюқ ҳолатда бўлади.

Маълумки, қаттиқ модда кристалл ёки аморф ҳолатда бўлиши мумкин.

Полимернинг аморф ҳолати. Оддий жисмларнинг аморф ҳолати яхши ўрганилган. Эритилган шакарнинг тез совутиб олинган аморф ҳолати ёки қуйи

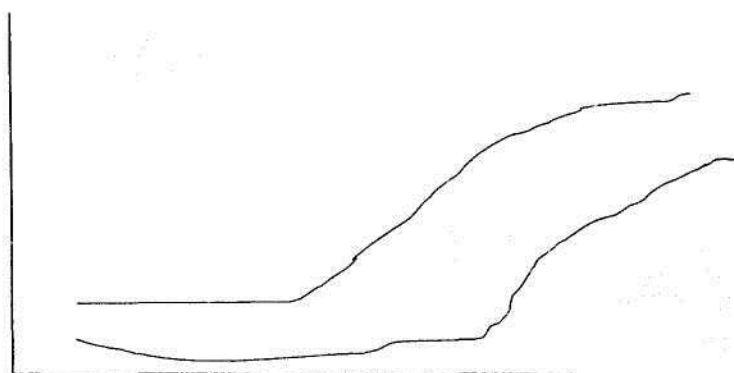
температурадаги глицеринни ҳолатларини аморф жисмларга мисол қилиб келтириш мумкин. Булар тиниқ ва мўрт бўлади ва шишани эслатади. Қаттиқ жисмларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

Аморф жисмлар ҳам бир қатор физик хоссалари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар куч таъсиридан фақат озгина деформацияга учрайди, маълум шароитда (паст температурада) мўрт шунинг учун полимернинг бу физик ҳолати *шишасимон ҳолат* дейилади.

Суюқ ҳолатдаги полимер ҳам аморф тузилишда бўлиб, кўп хоссалари билан оддий суюқликларни эслатади. Улар ҳам озгина механик куч таъсирида шаклини қайтмас даражада ўзгартиради. Аммо оддий суюқликларга қарама-қарши ўлароқ ЮМБлар суюқликларининг қовушоклиги жуда катта бўлади. Шунинг учун ҳам полимерларнинг оқувчанлиги оддий суюқликлар оқувчанлигидан тубдан фарқ қилади. Полимерларнинг бундай ҳолати қовушоқ - оқувчанлик ҳолати дейилади.

Аморф полимерлар юқорида келтирилган икки ҳолатдан ташқари оддий жисмларда учрамайдиган учинчи ҳолатга ҳам эга. Бу ҳолат полимернинг юқори эластиклик ҳолати дейилади. Юқори эластик ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлмаган куч таъсиридан катта қайтар деформацияга учрайди. Бу ҳолат полимернинг қовушоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади. Шундай қилиб, аморф жисмларга уч физик ҳолат: шишасимон, юқори эластиклик ва қовушоқ-оқувчанлик ҳолатлари ҳос. Юқори эластиклик ҳолат фақат полимердагина учрайди.

Бир ҳолатдан иккинчи ҳолатга ўтиш температураси оралиғи термомеханик усул билан аниқланади.



Температура

Чизиқсимон аморф (1) ва кристалл (2) полимернинг термомеханик эгри чизиғи, яъни полимер деформациясининг температурага боғликлиги.

Аморф полимерлардан ташқари кристалл полимерлар ҳам мавжуд. Макромолекуланинг тузилиши билан кристалланиш орасида маълум боғланиш бор. Молекуласи чизиқсимон бўлган полимерлар кристалл полимерлардир. Масалан, полиэтилен, полиэтилентерефталат:

- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COO} -$

Макромолекула тузилишининг чизиқсимонлигининг озгина бузилиши, масалан, полиэтилен занжирининг озгина тармоқланиши, полимернинг кристалланишини бирмунча чегаралаб қуяди. Масалан, юқори босимда олинган полиэтилен макромолекулалари паст босимда олинган полиэтилен макромолекулаларига нисбатан тармоқланганроқ бўлганлиги сабабли юқори босимда олинган полиэтиленнинг кристалланиш даражаси пастроқ бўлади. Шунинг учун ҳам юқори босимда олинган полиэтилендан плёнкалар, паст босимда олинган полиэтилендан трубалар ишлаб чиқарилади.

Полимер макромолекулаларининг жуда катта бўлиши, уларнинг турли конформацияларга эга бўлиши улардаги деформациянинг ўзига хослигини аниқлайди. Масалан, улардаги деформацияланиш вақтидаги қайтар жараёнлар анча вақтни талаб қилади.

Биламизки, вақт оралиғида мувозанатга келувчи жараёнлар релаксацион жараёнлар деб аталади.

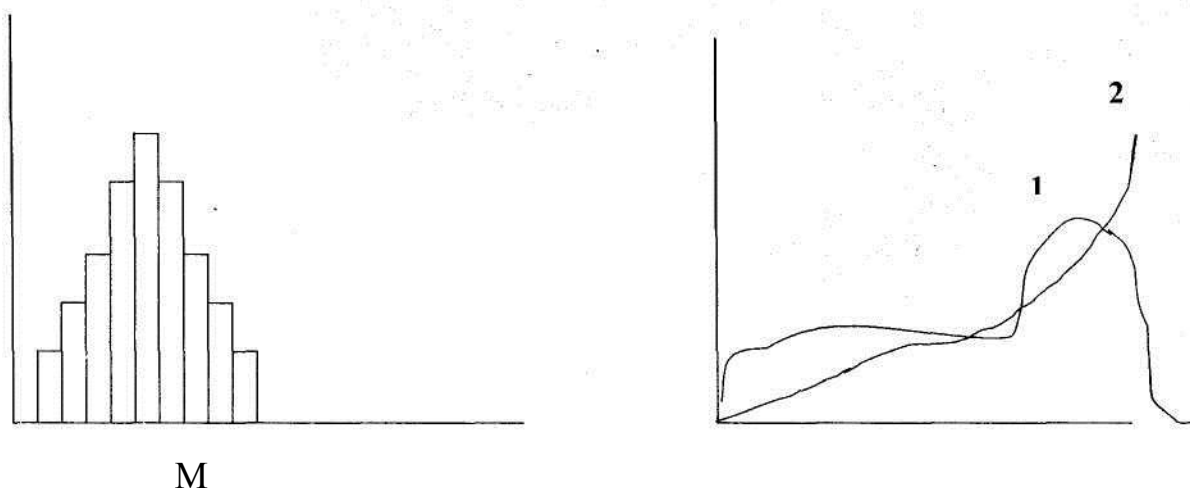
Полимерларнинг ўзига хос хоссаларидан бири яна шундан иборатки, агар қуйи молекулали моддаларнинг макромолекулаларининг катталиги, яъни молекула массаси бир хил бўлса полимерларда макромолекулалар ҳар хил катталикка ва молекула массасига эга бўладилар. Яъни бирорта полимер бўлакчасини олиб ундаги макромолекулаларни бир-бири билан солиштирсак, макромолекулаларнинг ҳар хил молекула массасига эга бўлиши уларни полидисперслиги деб аталади.

Полидисперслик тажрибада полимерни фракцияларга ажратиб аниқланади. Полимерни фракцияларга ажратишда молекула массасининг ортиб бориши билан эрувчанликнинг камайишидан фойдаланилади. Яъни полимерга маълум миқдорда эритувчи қўшилса, биринчи навбатда молекула массаси кичик бўлган полимер гомологлари эрийди. Аксинча, полимер эритмасига чўктирувчи қўшилса, энг аввал молекула массаси юқори бўлган фракциялар чўкмага тушади. Шу сабабли полимерларни фракциялашда фракциялаб чўктириш ҳамда фракциялаб эритиш усулларидан фойдаланилади. Масалан, фракциялаб чўктириш усулида полимер кўп миқдордаги эритувчида яхшилаб эритиб олинади. Полимер эритмасига озгина эритувчи қўшилади ва бунда энг юқори ММ га эга бўлган фракция чўкмага тушади. Чўкма филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади. Эритма таркибида қолган фракцияларнинг энг юқори ММ га эга бўлгани чўкмага тушади. Бу фракция ҳам филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади ва ҳ.к. шу жараён 20-30 марта такрорланиб полимер ҳар хил ММ га эга бўлган 20-30 хил фракцияга бўлинади. Эритиш ёки чўктириш жараёнлари орқали таркибида бир хил узунликка эга бўлган молекула фракцияларини ажратиб олиш мумкин эмас, чунки занжирлар узунлиги орасидаги фарқ камайиши билан эрувчанликнинг бу фарққа сезилувчанлиги жуда пасайиб кетади. Полимерларнинг полидисперслиги одатда графиковий ифодаланади.

Фракциядан олинган маълумотлар асосида молекула - массавий тақсимланиш графиги чизиш учун ордината ўқига ҳар хил фракция

массасининг полимер массасига нисбати $\bar{M}^0/\bar{M}$; абсцисса ўқиға эса шу фракциянинг молекула массаси қўшилади (M). Бунда ҳар алоҳида фракцияга тўғри тўртбурчак ифодаси тўғри келади. У $\bar{M}_n$ дан $\bar{M}^0$ гача бўлган молекула массасига эга макромолекулаларнинг нисбий оғирлик қисмини билдиради.

$\bar{M}^0/\bar{M}$



Молекула массовий тақсимлашнинг дифференциал (1) ва интеграл (2) эгри чизиклари

Шу сабабли ЮМБ нинг ММ и ҳақида гап бўлганда уларни ўртача ММ нинг қиймати назарда тутилади. Одатда икки хил: ўртача рақамий $\bar{M}_n$ ва ўртача массавий $\bar{M}_w$ молекула массаси аниқланади. Полимернинг маълум концентрацияли эритмасидаги макромолекулалар сонини аниқлаш билан ўртача рақамий ММ топилади. Осмотик босим ва кимёвий усуллари ёрдамида топилган ММ ўртача рақами ММ кўрсаткичларидир, чунки топилган катталиклар маълум эритма концентрациясидаги макромолекулалар сонига боғлиқ.

Ёруғлик сочилиши ва седиментация мувозанати ёрдамида аниқланган ММ полимернинг ўртача массавий ММ тўғрисида маълумот беради, чунки бу катталиклар фақат концентрациягагина боғлиқ бўлмай, балки полимер молекулаларининг массасига ҳам боғлиқ.

Демак ҳамма усулларда ҳам ММ нинг ўртача қиймати икки хил ифодаланади. Аммо полидисперс моддалар, яъни полимерлар учун ҳам

вақт ўртача рақамий қиймат ўртача массавий қийматдан кичик, чунки ўртача массавий қиймат ММ полидисперслик ортиб бориши билан кўтарилади. Алоҳида фракцияларнинг ММ лари бир-биридан қанча кўп фарқ қилсава фракцияларнинг ўзаро нисбатлари қанча катта бўлса, ўртача рақамий ва ўртача массавий ММ лар орасидаги фарқ шунча катта бўлади

Таянч сўзлар

Юқори молекуляр бирикмалар. Молекула массаси. Олигомерлар, полимерлар, макромолекула. Элементар ҳалқа, гтолимер, полимерланиш даражаси. Сополимер. Макромолекулаларнинг эгилувчанлиги. Шишасимон, юқори эластик ва қовушоқлик оқувчанлик. Молекула масса бўйича полидисперслик.

Қайтариш учун саволлар

1. Пластмассалар қачондан амалий ҳаётда ишлатилиб келинади?
2. Пластмассаларни замонавий турлари қачондан ва қандай полимер ишлаб чиқаришдан бошланган?
3. Ўзбекистонда қаерда ва қандай пластмасса ишлаб чиқариш ҳамда қайта ишлаш корхоналари бор?
4. Полимерларнинг молекула массаининг катталиги нима билан белгиланади?
5. Полимер макромолекулаларининг нима учун макромолекулалар деймиз?
6. Полимерлар нима сабабдан газ ҳолатида бўлмайдилар?
7. Полимерларнинг юқори эластиклик ҳолати унинг қандай хоссаларига ва катталикларига боғлиқ?
8. Молекула массаси бўйича полидисперслик деганда нимани тушунамиз?
9. Полимерни молекула массаси бўйича полидисперслиги сабабларини гушунтиринг.
10. Молекула масса бўйича полидисперслик полимерларни қайта ишлашда қандай таъсир кўрсатади?

Адабиётлар

- 1 Асқаров М. А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Т."Ўзбекистон", 2004.
2. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. "химия», 1985, с. 13-

3-МАЪРУЗА. СИНТЕТИК ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

Дарс режаси

1. Полимернинг бўқиши.
2. Синтетик полимерларни олиш.
3. Синтетик полимерланишни босқичли механизми.

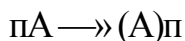
■ 4. Радикал полимерланиш

Бўқиш. Бўқиш жараёнида полимер эритувчини ўзига ютади, полимер намунасининг ҳажми ва оғирлиги ортади, ўзининг микроскопик бир хиллигини йўқотмаган ҳолда намуна юмшоқ, чўзилувчан бўлиб қолади. Бўқиш нимадан иборат? Икки суюқликнинг бирининг молекулалари иккинчисининг молекулалари орасида тарқалишидан иборат. Полимер модда паст молекуляр моддада эриётганда суюқлик молекуласи полимер макромолекуласига нисбатан ҳаракатчан бўлганлигидан кичик молекулаларнинг фақатгина макромолекулалар орасига киришиб, яъни диффузияланиши рўй беради, натижада, полимер намунаси бўқади. Бу ҳол макромолекулаларнинг ўзаро ўзоқлашишига, яъни ғовакларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳосил бўлган ғовакларни эритувчи молекулалари келиб тўлдиради.

Полимерларнинг чексиз бўқиши билан бирга чекли бўқиши ҳам учрайди. Яъни, полимер маълум даражагача бўккач, жараён тўхтади ва эриш содир бўлмайди. Бунинг сабаби юқори молекуляр модда билан эритувчининг ўзаро чекли аралаша олишидандир. Бунинг натижасида жараён охиригача бориб, системада икки фаза - полимернинг эритувчидаги тўйинган эритмаси ва эритувчининг полимердаги тўйинган эритмаси (бўккан

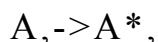
полимер) ҳосил бўлади. Бўкиш миқдорини аниқлаш мақсадида полимернинг бўкиш даражаси деган тушунчадан фойдаланилади. Бўкиш даражаси полимерни тўлиқ бўккандаги вазнини унинг дастлабки вазнига нисбати билан аниқланади.

ЮМБ лар бир неча усул билан ҳосил қилиниши мумкин. Бунинг учун дастлабки маҳсулот сифатида қуйи молекулали табиий ва синтетик бирикмалардан фойдаланилади. Дастлабки маҳсулот **мономерлар** деб аталади. Полимерланиш реакциясини умумий ҳолда қуйидагича ифодалаш мумкин:



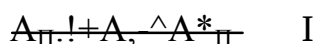
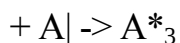
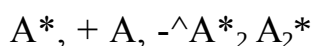
таркибида бўш боғ бўлган ёки циклик тузилишдаги кўпчилик моддалар полимерланиш реакциясига кириша олади. Ҳар қандай занжирсимон полимерланиш уч элементар реакциялардан: актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва занжирнинг узилишидан иборат.

1. Актив марказнинг пайдо бўлиши анчагина энергия талаб қилади ва секинлик билан боради. Ташқаридан берилган энергия ёрдамида активлаштирилган мономерлардан бир қисми ўсиш қобилиятига эга бўлади, бир қисми эса бошланғич ҳолатга қайтади:



Актив марказнинг келиб чиқишига караб, реакциялар радикалли ёки ионли полимерланиш реакцияларига бўлинади.

2. Полимер занжирининг ўсиши жуда ҳам оз активлаштириш энергияси талаб қилади ва жуда катта тезлик билан боради:

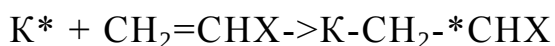


бу ерда A — мономер молекуласи; A^* — мономернинг актив маркази; A_2^* , A_3^* ; A_n^* — полимер молекуласи.

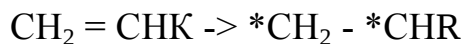
3. Макрорадикал занжирнинг узилиши катта активлаш энергияси талаб қилмайди ва нисбатан катта тезликда боради.

Радикал полимерланиш. Радикал полимерланишда актив марказ

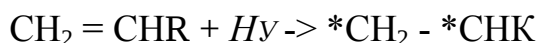
эркин радикаллар таъсирида вужудга келади.



Полимерланиш реакцияси температура таъсирида олиб борилганда актив марказнинг пайдо бўлиши кўшбоғ узилиши ҳисобига содир бўлади. Бундай полимерланиш **термик** полимерланиш деб аталади.



Бироқ термик полимерланиш жуда суст боради. Кўпгина мономерлар (винилацетат, винилиденхлорид, акрилонитрил) фақат температура таъсирида умуман полимерланмайди. Стирол, метилметакрилат қиздирилганда полимерланади. Ёруғлик нури таъсирида полимерланиш **фотокимёвий** полимерланиш деб аталади. Бундай мономер молекуласига квант нур энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади.



Ну - нурнинг бир квант энергияси бўлиб, у Планк доиймийси (h) ни тўлқин тебраниш тезлиги (ν) га кўпайтмасига тенг.

Таркибида голоид атоми бўлган мономерларнинг ушбу усул билан актив марказ ҳосил қилиш осон. Масалан, иссиқлик таъсирида мутлақо полимерланмайдиган винилхлорид ультрабинафша нур таъсирида — 35°C да ҳам поливинилхлорид ҳосил қилади. Кўпинча фотополимерланиш тезлигини ошириш мақсадида системага нур таъсирида осон парчаланиб, радикал ҳосил қилувчи *сенсабилизаторлар* қўшилади.

Мономер молекулаларини ИҚ-нурлар, рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачалар ёрдами билан ҳам радикалга айлантирилиб полимерлаш мумкин. Бундай полимерлаш *радиацион полимерланиш* дейилади.

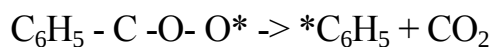
Ҳарорат ва нурлар таъсирида полимерланиш жараёнларидан **инициаторли полимерланиш** ўзининг осонлиги ва кам энергия талаб қилиши билан ажралиб туради. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар иштирокида олиб борилади. Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг осонлик билан парчаланиб, эркин

радикал ҳосил қилишидир. Реакцияни бошлаб берган инициатор заррачалари полимер молекулаларининг таркибида кимёвий боғ билан уланиб қолади. Инициаторларга мисол қилиб бензол пероксид, водород пероксид, азо-бис-изобутиронитрил ва натрий-, калий-, аммоний персулфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш жараёнини бошлаб юбориш учун реакция муҳитига мономер оғирлигининг 0,1 - 1% -и миқдорда инициатор қўшиш кифоя.

Масалан, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O}) - \text{O} - \text{C}(\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_5 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C}(\text{O})^*$



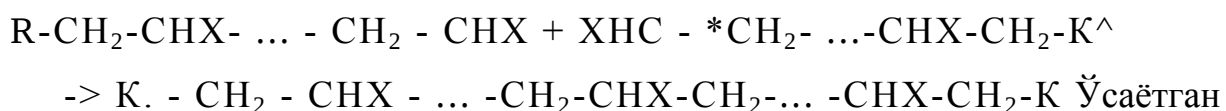
Бензоат радикаллар парчаланиши давом этиб, фенил группали эркин радикаллар ҳосил қилиши мумкин:



Ҳар иккала радикал мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларни ҳосил қила олади.

Баъзи полимерланиш реакцияларини паст ҳароратларда олиб боришнинг муҳим аҳамияти бор, чунки ҳарорат қанчалик паст бўлса, полимер сифатини пасайтирувчи қўшимча реакциялар шунчалик кам содир бўлади. Бу мақсадда оксидловчи-қайтарувчи инициаторлардан фойдаланилади, чунки уларнинг активлаштириш энергияси кичик бўлиб, 40-60 кДж/моль га тенгдир. Оксидловчи сифатида водород пероксид ва персулфатлар олинса, қайтарувчи сифатида икки валентли темир тузлари ва тиосульфатлар ишлатилади. Системада реакцияни бошлаб берувчи агент сифатида ҳосил бўладиган эркин радикал — гидроксил группанинг аҳамияти муҳимдир.

Демак, актив марказ ҳосил қилишнинг турли-туман усуллари бор экан. Полимерланиш жараёнида ўсаётган эркин радикал йўқолса занжир узилади, яъни полимерланиш тўхтади. Масалан, ўсаётган икки полимер занжири ўзининг эркин радикаллари билан учрашиб, ўсишдан тўхташи мумкин (рекомбинация).



макрорадикалларнинг биридан иккинчисига бир водород атомининг ўтиш ва бир макрорадикалда қўшбоғ ҳосил бўлиши ҳам занжир узилиши мумкин.

Занжирнинг ўсишидан тўхташи - актив марказ ёки ўсаётган макрорадикалларни реакция муҳитидаги иккиламчи бирикмалар билан тўқнашиб, ўсиш марказини беҳуда узиб юбориши натижасида ҳам содир бўлиши мумкин. Масалан, муҳитда тўйинган модда молекуласи АВ бўлсин. Агар полимер радикали етарли энергияга эга бўлсаю, АВ билан тўқнашса, уни парчалаб юбориши мумкин. Натижада макрорадикал тўйинган модданинг бир қисмини ўзига бириктириб сўнади. У яна мономерга таъсир қилиб, уни ўсиш марказига айлантиради.

Натижада полимерларнинг ўсаётган молекуласи бир неча занжирга бўлинади ва унинг ММ си камаяди.

Агар муҳитдаги тўйинган АВ молекуладан ҳосил бўлган эркин радикал V^* қайтадан ўсиш марказини ҳосил қила олмаса, бунинг натижасида полимерланиш реакцияси секинлашади ёки маълум вақтгача бутунлай тўхтаб қолади. Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар **ингибиторлар** деб аталади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўлади олади. У ўсиб бораётган полимер занжиридан ёки ҳосил бўлган мономернинг радикалланишдан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўшбоғ ҳосил бўлади. $K - CH_2 - CHX - CH_2 - *CHX + O = C_6H_4 = O \rightarrow R - CH_2 - CHX - CH = CHX + O = C_6H_4 - OH$

Қосил бўлган семихинон группа бир макрорадикал ёки марказ билан бирикиб, уларни ҳам ўсишдан тўхтатади, яъни занжир узилади. $R - CH_2 - CHX - CH_2 - *CHX + *O - C_6H_4 - OH \rightarrow K - CH_2 - CHX - CH_2 - CHX - O - C_6H_4 - OH$

Ингибиторлар сифатида кўп атомли феноллар - гидрохинон, пирокатахин, ароматик аминлар, нитробирикмалар ишлатилади. Мономерларни сақлашда, узоқ жойларга жўнатишда ингибиторлар қўлланилади. Мономерларнинг ўз-ўзидан полимерланишини олдини олиш учун 0,5-1,5 % ингибитор қўшиш кифоя.

Радикал полимерларнинг бориши ҳароратга боғлиқ. Ҳароратнинг

кўтарилиши муҳитда актив марказларни кўпайтиради ва бинобарин, улар ҳарорат таъсирида серҳаракат бўлиб қолганларидан полимерларнинг ўсиш тезлиги ортади. Демак, бир томондан полимерланиш тезлиги ортади, иккинчи томондан, занжирнинг узилиш тезлиги ошиб, молекула массанинг қисқаришига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланиш жараёни юқори температурада ўтказилганда актив марказлар кўпайиб полимерларнинг ММ си камаяди. Реакция муҳитида актив марказлар қанча кўп бўлса, макромола ўлчами шунча киска бўлади, аксинча актив марказлар қанча кам бўлса макромолекулаларнинг сони шунча кам бўлади ва улар узатишига анча имконият яратилади.

Полимерларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ва ММси радикал полимерланишда инициатор миқдорига боғлиқ. Инициаторларнинг миқдори ортганда унинг парчаланиши натижасида актив марказлар сони кўпайиб, полимерланиш тезлашади, полимернинг ММси эса камаяди.

Таянч сўзлар

Макромолекула катталигининг эришга таъсири. Бўкиш, чегарали бўкиш ва чегарасиз бўкиш. Чизиқли ва тўрсимон полимерлар. Полимерланиш, занжирли полимерланиш. Актив марказ, занжирни ўсиши, занжирни узилиши. Радикал полимерланиш, термик фотохимёвий, радиацион, инициаторли полимерланиш. Оксидланиш-қайтарилиш инициаторлари.

Қайтариш учун саволлар

1. Полимер нима сабабдан паст молекулали эритувчида бўкади?
2. Полимерни эритувчида эриш жараёни қандай босқичларда амалга ошади?
3. Чегарали ва чегарасиз бўкиш деганда нимани тушунасиш?
4. Занжирли полимерланиш босқичларини ёзиб кўрсатинг.
5. Радикал полимерланиш.
6. Оксидланиш-қайтарилиш инициаторлари нима сабабдан полимерланишни тезлатади?
7. Ростлагич ва инициаторлар қандай моддалар ва улар қандай вазифани

бажарадилар?

8. Полимерни ҳосил бўлиш тезлиги ва молекуляр массасига инициатор миқдори қандай таъсир кўрсатади.

Адабиётлар

1. Асқаров М. А., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Т. "Ўзбекистон", 2004.

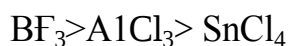
4-МАЪРУЗА. ИОНЛИ ВА КАТАЛИТИК ПОЛИМЕРЛАНИШ

Дарс режаси:

1. Катионли полимерланиш.
2. Анионли полимерлаш.
3. Сополимерланиш

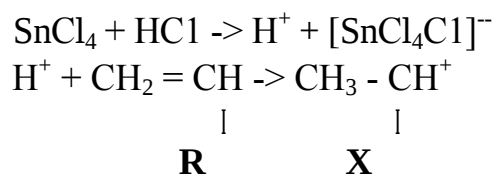
Мономерларнинг каталитик ёки ионли полимерланиши катализаторла^и иштирокида боради. бу турдаги полимерланишда ўсаётган занжир учид; катиён ёки анион бўлади. Улар ўзининг мусбат ёки манфий зарядларинин занжир бўйлаб узатиши орқали молекуланинг ўсишига имконият туғдирадз Ионли полимерланиш занжир учида катализаторларнинг қандай ион ХОСР қилишига қараб катионли ва анионли полимерланишга бўлинади.

1 Катионли полимерланиш. Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель-Крафтс катализатори иштирокида боради, бундай катализаторл электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади. Фридель-Крафтс катализаторларнинг полимерланиш жараёнидаги активлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

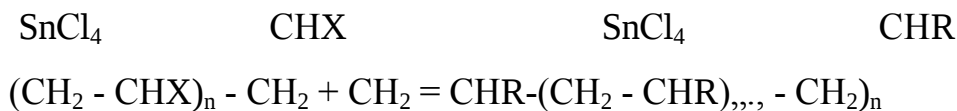


Катион полимерланишни паст ҳароратда амалга ошириш учун баъзан катализаторларни активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар - сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталардан яхши натижалар беради. Бунда катализатор билан сокатализатор реакцияга киришиб, водород протони ажралиб чиқади. Протон мономер молекуласи билан бирикиб, катионли полимерланишнинг актив

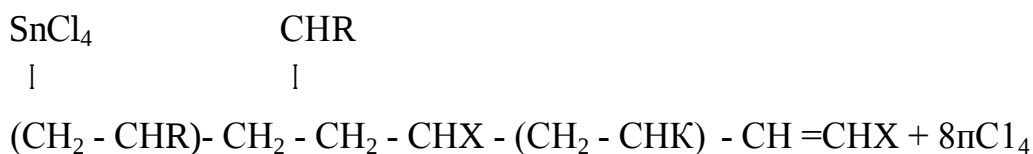
марказини, яъни карбонил ионини ҳосил қилади.



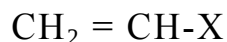
Кейинги мономер молекулалари билан бирикиш натижасида занжир ўсади:



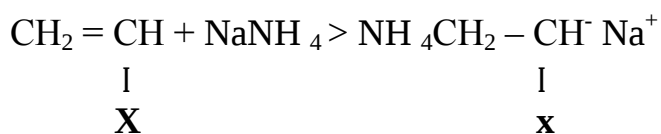
Занжирнинг узилиши:



Келтирилган схемадан кўриниб турибтики, катионли полимерланишда макроионга бирикувчи мономер молекуласидаги қўш боғлар электрон булутларнинг зичлиги ортган бўлиши лозим



Анионли полимерланиш. Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари, метал-органик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлари ва электронодонор хоссаларига эга бўлган бошқа моддалар ишлатилади. Катализатор ва мономер молекулалари ўзаро реакцияга киришиб анион комплексини ҳосил қилади:



Бу анион комплекси янги мономер молекулалари билан бирикиб, ўзининг манфий зарядини яна шу мономер молекуласига узатади.

Бу реакцияда занжирнинг узилиши бирор водород атомининг макроионига бирикиши натижасида содир бўлади.

Стереоспецифик катализаторлар Менделеев даврий системасининг II ва III группасидаги металлларнинг органик бирикмалари билан IV, V ва VI группа металлларнинг галогенли тузлари аралашмаларидан иборат. Бундай

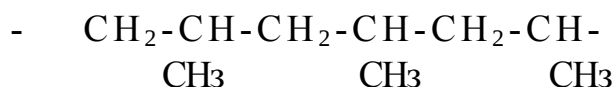
катализаторлардан энг кўп тарқалгани триалкилалюминий ва титан хлориднинг ҳар хил молляр нисбатдаги аралашмаларидир. Аллюминий ва унинг органик бирикмалари титан хлорид билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Полимерланувчи мономер бу комплекдаги Al — C боғи билан координацияланиб, занжирнинг ўсиши реакцисини бошлайди.

Комплекдаги актив Al-C боғ катализатор сиртида бўлади ва шу сиртда хемосорбланган мономер молекулалари билан учрашади. Ўсаётган занжир келиб бирикаётган янги-янги мономер молекулаларининг ҳолати ўзидан илгари бириккан мономерларнинг ҳолатига ўхшаш бўлади. Бу ҳодиса изо-ва синдиотактик тузилишидаги макромолекулалар ҳосил бўлишида катта роль ўйнайди.

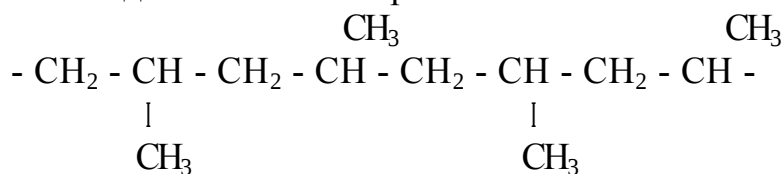
Полипропилен, полистирол ва бошқа баъзи полимерларга бўлинишини юқорида айтиб ўтган эдик.

Қуйида полимер занжирининг уч фазовий жойланишини кўрамиз:

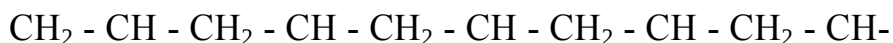
1. Изотактик полипропилен:



2. Синдиотактик полипропилен:



3. Атактик полипропилен:

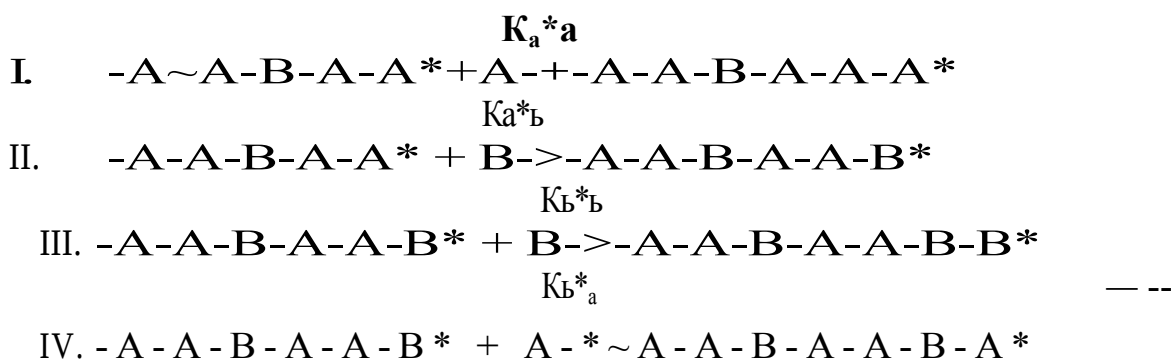


Сополимерланиш. Икки ва ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда полимерланиш реакцияси **сополимерланиш** реакцияси деб, ҳосил бўлган полимер эса **сополимер** деб аталади. Сополимерланиш

реакцияси, керакли талабга жавоб бера олувчи полимерлар синтез қилишнинг асосий усулларида бири ҳисобланади, чунки бунда полимерланувчи мономерларнинг сони ва турларини ҳамда уларнинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзгартириб, турли хоссаларга эга бўлган сополимер олиш мумкин.

Полимерланиш қобилияти ҳар хил бўлган икки мономер аралашмасининг сополимерланишдан ҳосил бўлган макромолекула таркибида ҳар иккала мономер ҳалқаларини учратиш мумкин, яъни бунда ўсаётган занжир реакцияда иштирок этувчи мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган бўлади. Демак, макрорадикалнинг хоссаси, асосан, унинг учидаги мономер ҳалқаси хусусияти билан характерланади.

Мисол учун сополимерланиш жараёнида А ва В мономерлардан эркин радикал ҳосил бўлиш тезлиги K_a ва K_b билан белгилансин. Уларнинг қиймати А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш ($U_{;a}$ ва $U_{;b}$) тезлигига боғлиқ. Сополимерланиш жараёнида занжирнинг ўсиши оддий полимерланишдан фарқ қилади. У ҳар бири ўзига ҳос тезлик константасига эга тўрта реакция билан характерланади. Бу реакциялар қуйидагича ифодаланади:



Бу реакцияларда системада содир бўлаётган ҳар бир реакциянинг тезлик константаси K билан белгиланган, жумладан:

K_a^*a — учида А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан А мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси; K_a^*b — учида А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан В мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси; $K_{,,}^*b$ ва

$K_{п*а}$ - учиди актив В мономерли макрорадикалнинг В ва А мономер молекулалари билан реакциялари тезлиги константалари.

$K_{ра}$ — учиди А мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигининг константаси;

$K_{ри}$ - учиди В мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган икки макрорадикал ўзаро учрашганида занжирнинг узилиши тезлигининг константаси;

$K_{раи}^{тм}$ учиди актив А ва В мономерлар бўлган икки хил макрорадикалнинг ўзаро учрашиб, ўсаётган занжирни узиш тезлиги константаси.

Сополимерларнинг бошланғич даврида V, VI, VII узилиш реакциялари ўсиш реакцияларига қараганда шунчалик суст борадики, улар макромолекуланинг ҳосил бўлишига шартли равишда таъсир кўрсатмайди дейиш мумкин. Шунинг учун ҳам А ва В мономерларнинг макрорадикалга бирикиш тезлигини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$a(A)/<H = K_{aa}(A^*)(A) + K_{ba}(B^*)(A) \quad (1)$$

$$4(B)/I = K_{ю}(B^*)(B) + K_{ab}(A^*)(B) \quad (1)$$

Агар системада вақт бирлиги ичида пайдо бўлаётган ва сарфланаётган А радикаллар миқдори ўзаро тенг бўлса, яъни А радикаллар сони муаян вақт ичида ўзгармас, бу радикал учун стационарлик тенгламаси қуйидагича ёзилади:

$$U_{Ja} + K_{ba}(B^*)(A) = K_{ab}(A^*)(B^*) + K_{pa}(A^*)(A^*) + K_{pab}(A^*)(B^*) \quad (3)$$

Худди шундай шарт билан В радикалнинг стационарлик тенгламаси тузилади:

$$U_{Ib} + K_{ba}(A^*)(B) = K_{ba}(B^*)(A) + K_{ab}(B^*)(B^*) + K_{pba}(A^*)(B^*) \quad (3)$$

Бутенгламаларда:

$U_a > U_b$ - А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш тезлиги.

Макрорадикал ўсаётганда актив марказнинг А радикалдан В радикалга ва В радикалдан А радикалга ўтиши эҳтимоллиги (II ва IV реакцияларга биноан) шу занжирларнинг узилиши эҳтимоллигидан анча устун.

Шунингучун ҳам стационарлик тенгламалари (3) ва (4) даги занжирнинг узилишини ифодаловчи қисмларни тушириб қолдириш мумкин.

Шунингдек, актив А радикалдан В га ва В радикалдан А га ўтиш тезлиги А ва В мономерлардан актив марказ пайдо бўлиши тезлигига қараганда анча устун; бошқача айтганда А мономернинг В радикалга, В мономернинг А радикалга бирикиши тезлиги ташаббусланиш реакцияси (инициатор парчаланиши натижасида ҳосил бўлган актив радикаллар таъсирида мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиши реакцияни ташаббусланиш реакцияси дейилади) тезлигидан анча ортиқдир.

$$U_m \ll K_{ba}(B^*)(A) \quad U_{IB} \ll K_{ab}(A^*)(B)$$

Шу мулоҳазалардан кейин (3) ва (4) тенгламалардан ташаббусланиш тезликлари U_m ва U_{IB} ни тушириб қолдирсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

$$K_{ba}(A^*)(B) = K_{ba}(B^*)(A) \quad (5)$$

Бу тенгламада $A^* \leftrightarrow B$ ва $B^* \leftrightarrow A$ га ўтиши тезликлари ўзаро тенг деб қабул қилинган ва бу тенглик сополимерланиш реакциянинг асосий шартларидан биридир. Агар бу шарт сакланмаса, яъни (3) в (4) тенгламалар (5) тенглама ҳолига келтирилмаса, унда физик маънода, сополимерланиш реакцияси содир бўлмай, балки полимерланувчи бир мономер иккинчисига ингибитор бўлиб хизмат қилади, яъни полимерланиш тўхтайди.

Шундай қилиб, (5) тенгламадаги ўзаро тенгликни назарда тутган ҳолда (1) ва (2) тенгламаларни ўзаро нисбатини топсак, ҳосил бўлган сополимерлар таркибини аниқлаш имкониятини берувчи янги тенгламага эга бўламиз:

$$a(A)III = K_{aa}(A^*)(A) + K_{ab}(B^*)(A)$$

$$A(B)III = K_{bb}(B^*)(B) + K_{ab}(A^*)(B) \text{ бундан}$$

Г

$$\frac{a(A)}{A(B)} = \frac{|A| \cdot (|A^*| + |B^*|) K_{aa} K_b}{|B| \cdot (|B^*| + |A^*|) K_{bb} / K_{ba}} \quad (6)$$

Демак, мономерларнинг нисбий реакцион қобилятини унинг ўзаро реакцияга киришиш тезлиги константалари нисбати орқали ифодалаш мумкин. Масалан, А мономернинг нисбий реакцион қобилятини қуйидаги

нисбатдан

$$1 \cdot 1 = K_{aa}/K_{ab}$$

В мономерники эса: $r_2 = K_{bb}/K_{ba}$ нисбатдан топилади ва бу ифода сополимерланиш константаси деб аталади.

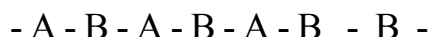
Сополимерланиш константалари ёки мономерларнинг нисбий реакцион қобилияти r_1 ва r_2 лар ҳар ўсаётган радикалнинг қандай тезлиги "ўз" мономерни ва "бегона" мономер билан бирика олишини характерлайди. Бу константалар бир хил системалар учун ўзгармас қийматга эга.

Қуйида r_1 ва r_2 лар турли қийматларга бўлиқ 4 хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

1 - ҳол. $r_1 = 1$; $r_2 = 1$; бунда учиди иккала мономердан тўғри келган бирини тутган, ўсаётган макрорадикал ҳар икки мономер молекулаларини бир хил тезлик билан бириктириб олади. Демак, реакция давомида ҳар бир мономернинг эркин радикали "ўз" мономерини ҳам "бегона" мономерни ҳам бир хил тезлик билан бириктиради. Сополимернинг таркиби дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилмайди.



2-ҳол. $r_1 < 1$ $r_2 < 1$ иккала сополимерланиш константаси бирдан кичик бўлганда ҳар иккала мономер радикали фақатгина "бегона" мономер молекуласини осон бириктиради. Сополимер занжирида А ва В мономерлар • халқаларининг сони бир хил бўлади. Бунда сополимернинг таркиби мономерлар дастлабки аралашмасининг таркибига бўлиқ бўлмайди, мономерлар халқаларнинг макромолекула таркибидаги такрорлануви қуйидаги тартибда бўлади:



3- ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 0$; яъни $A^{\bullet}$ ва $B^{\bullet}$ билан туговчи макромолекулалар фақатгина А мономер молекулаларини бириктиришга ишлатилади. Бу ҳолда мономерларнинг дастлабки аралашмасида В мономернинг миқдори ортиқ бўлса ҳам сополимер занжири А мономер халқалари билан бойиган бўлади.



4 - ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$; яъни ҳар иккала хил макрорадикал "бегона" мономер молекуласига қараганда "ўз" молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бунда иккала мономер ўзининг гомополимерини ҳосил қилади ва система иккала гомогюлимерларнинг оддий аралашмасидан иборат бўлади.

Баъзи моддалар оддий шароитда полимерланмаса ҳам сополимерланиш реакциясига кириша олади. Жумладан, шу вақтгача малейин ангидридининг оддий усулда олинган гомополимерлари маълум эмас. \

Таянч сўзлар

Полимер, макромолекула, элементар звено, мономер, полимерланиш даражаси, сополимер, гомополимер.

Қайтариш учун саволлар

1. Макромолекула структурасини қандай параметрлар характерлайди?
2. Юқори молекуляр бирикмалар қандай таснифланади?
3. Юқори молекуляр бирикмага таъриф беринг.
4. Юқори молекуляр бирикмаларини саноатда ва турмушда тутган ўрни ҳақида гапириб беринг.

Адабиётлар

1. Асқаров М. А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Тошкент, "Ўзбекистон", 2004.
2. Стrepихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М. «химия», 1976. 437 с.

5-МАЪРУЗА. ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Дарс режаси

1. Полимераналогик ўзгаришлар
2. Массда полимерланиш усули
3. Эритувчи муҳитида полимерланиш
4. Эмулсион полимерлаш

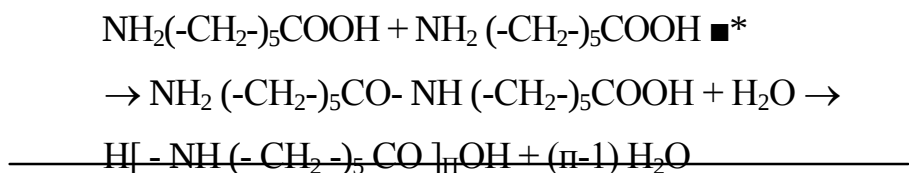
Ҳар бочқич реакциядан сўнг сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва шунга ўхшар вуйи молекулали моддалар ажралиб чиқиш билан борадиган

ЮМБ ҳосил бўлиш реакцияси поликонденсатланиш дейилади.

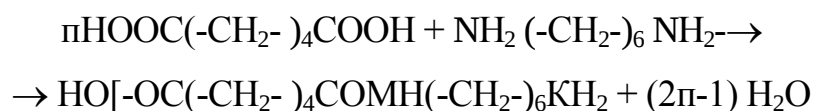
Реакция натижасида ҳосил бўлган ЮМБ лар элементар таркиби реакция давомида қуйи молекулали моддалар ажралгани сабабли, дастлабки олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалари бор моддалар кириша олади. Агар бир модданинг ўзида икки хил функционал группа бўлса-ю, улар ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараёни куйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



бунда $\text{a} - \text{A} - \text{b}$ - мономер; $\text{a} \text{b}$ - мономернинг функционал группалари; ab - реакцияда ажралиб чиққан қуйи молекулали бирикма. Мисол тариқасида аминокaproн кислотада поликапролактама ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:

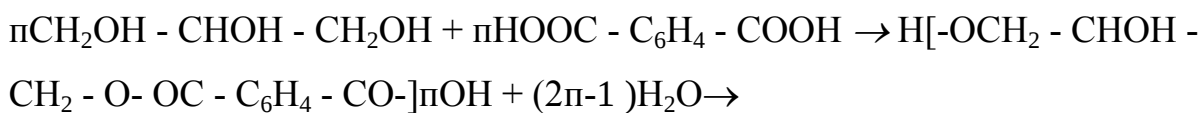


Ҳар қайси элементар реакциядан сўнг икки хил функционал группали барқарор оралиқ модда ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддани реакция муҳитидан ажратиб олиш мумкин. Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган бифункционал группали икки хил модда қатнашса, бу реакция *гетерополиконденсатланиш* дейилади. Гексаметилендиамин билан адипин кислотанинг поликонденсатланиш реакцияси бундай реакцияга мисол бўлади:



Бифункционал бирикмаларни поликонденсатланиши натижасида фақат чизиксимон поликонденсатлар ҳосил бўлади. Бундай реакциялар чизиксамон поликонденсатланиш дейилади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группалар бўлиши

поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва фазовий тўрсимон тузилишга эга макромолекулалар ҳосил қилади. Бундай реакциялар фазовий *поликонденсатланиш* деб аталади. Мисол тариқасида глицерин ва пара-фтал кислотанинг конденсатланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда глицерин аввал бифункционал группали модда сифатида қатнашиб чизикли поликонденсат - глифтал ҳосил қилади.



Правардида, юқори температура таъсирида глицериннинг учинчи функционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тўрсимон тузилишга эга полимер ҳосил қилади:

Поликонденсатланиш реакциясининг ўзига ҳос хоссаларидан бири, унинг босқичли бориши ва қайтар хоссаларга эгадирлар. Поликонденсатланиш реакциянинг ҳар бир босқичи бир тартибдаги ўрин алмашилиш реакциясидан иборат бўлиб, ҳар бир босқичнинг содир бўлишида бир хил миқдорда энергия сарфланади. Шунинг учун ҳам поликонденсатланиш реакциясининг тезлигини реакция муҳити температурасини ошириш ёки камайтириш орқали ўзгартириш мумкин. Исталган босқичда реакцияни секинлаштириш учун реакцион идишни совутиш кифоя. Поликонденсатланиш реакциясининг асосий қонуниятларидан яна бири шундаки, компонентлардан (мономерлардан) бирининг моляр нисбати иккинчисиникидан ортиқ бўлганда поликонденсатланиш реакциясига киришувчи функционал группалар миқдорий нисбатларининг тенглик шарти бузилиб, реакция тез орада тўхтаб қолади ва паст молекулали моддалар ҳосил бўлади.

Эквимолекуляр нисбатдаги мономерлар аралашмасидан синтез қилинган чизиксимон полимерларнинг ўртача поликонденсатланиш даражаси P қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $P = 1/(1 - P)$, бунда P — реакциянинг тугалланиш даражаси.

Полимераналогик ўзгаришлар. Барча юқори молекулали

бирикмалар ўз макромолекуласининг тузилишига қараб, органик кимёдаги қуйи молекулали моддалар каби гидрогенлаш, хлорлаш, сулфолаш, нитролаш, алкиллаш ва бошқа реакцияларга кириша олади. Бундай реакция асосида полимернинг хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ўз навбатида бир тур полимердан, хоссалари саноат талабларига жавоб берувчи иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради. Масалан, поливинилацетатни ишқорий муҳитда (KOH) гидролизлаб, поливинил спирти олинади:

Олинган поливинил спиртининг полимерланиш даражаси поливинилацетатаникидан фарқ қилмайди.

Полимерларни синтез қилишнинг технологик усуллари. Техникада полимерларни синтез қилишнинг уч хил усули, яъни массада полимерланиш, эритувчи муҳитида полимерланиш ва эмульсион полимерланиш усуллари кенг тарқалган.

Массада полимерланиш усули. Суюқ ҳолдаги мономерларни ҳеч қандай эритувчисиз ўз ҳолида полимерланиш усули *массада полимерланиш* дейилади. Бу усулда яхлит ва қаттиқ полимер блоки ҳосил бўлади, унинг шакли эса реакция олиб борилган идишнинг шаклига киради.

Одатда, массада полимерланиш реакцияси, кўпинча органик пероксидлар иштирокида, қисман, иссиқлик ва нур таъсирида олиб борилади.

Бу усулнинг асосий камчилиги шундаки, бунда реакция натижасида ажралиб чиқаётган иссиқликни ҳосил бўлган полимер блокидан ўз вақтида йўқотиш қийин. Бунинг натижасида полимерланиш реакцияси системанинг ҳар хил нуқталарида турли ҳарорат ва турлича тезлик билан давом этади. Температуранинг ҳаддан ташқари ортиб бориши, айниқса, идишнинг ўрта қисмида полимер занжирларини деструкциялайди (парчалайди) ва уларнинг ўртача молекула массасини камайтиради. Усулнинг яна бир камчилиги шуки, реакция натижасида ҳосил бўлган қаттиқ ва яхлит полимер намуналарини ажратиб олиш ҳамда уларни қайта ишлаб буюм олиш анчагина технологик жараёнларни қўлашни талаб қилади. Шунинг учун ҳам блок усулидан полимерни қайта ишлаш талаб қилинмайдиган ҳоллардагина фойдаланилади.

Жумладан, метилметакриатдан полиметилметакрилат (органик шиша) олишда, стиролни полистиролга айлантиришда бу усул қўлланилади. Масалан, самолётсозликда кўп қўлланиладиган материал - органик шиша массада полимерлаш усули билан ҳосил қилинади.

Эритувчи муҳитида полимерланиш. Эритувчи муҳитида полимерланиш икки хил бўлади. Биринчи усулда олинган эритувчида мономер ҳам ва ҳосил бўладиган полимер ҳам яхши эрийди (лок усули).

Иккинчи усулда, олинган эритувчида мономер эрийди, аммо ҳосил бўлган полимер эрмайди ва, натижада, полимер чўкмага тушади.

Эритувчи муҳитида олиб бориладиган полимерланиш жараёнида температуранинг рослаш имконияти бор. Шундай бўлса ҳам, амалда бу усул унчалик кўп ишлатилмайди, чунки биринчидан, бунда эритувчи молекулалари реакцияда қатнашиб, занжирнинг тез узилишига ёки актив марказни узатилишига олиб келади. Натижада ҳосил бўлган полимернинг ўртача молекула массаси камаяди. Иккинчидан, ҳосил бўлган полимер таркибидан эритувчи моддани йўқотиш анча қийин.

Эмульсион полимерланиш. Бу усул синтетик полимерлар саноатида кўп қўлланиладиган усулдир. Унинг афзаллиги шундаки, эмульсион полимерланиш реакцияси паст температурада ҳам катта тезлик билан бораверади. Ҳосил бўлган полимер молекулавий тақсимланиши бошқа!> усуллар билан олишгандагига қараганда монодисперсроқ бўлади. Бундай полимерланиш жараёнида дисперсион муҳит сифатида, асосан, сув ишлатилиб, унда мономернинг 7-50% ли эмульсияси тайёрланади. Мономернинг сувдаги эмульсиясини барқарор қилиш учун ўша эмульгаторлар қўшилади. Мономернинг сувдаги эмульсион заррачалари шаклига ва катталигига қараб система латекс ёки суспензион бўлади. Эмульгаторлар сифатида деярли барча совунлар, жумладан ишкорий металлларнинг олеат, палмитат, лаурат тузлари, ароматик сулфокислоталарнинг натрийли тузи, айниқса, натрий изобутилнафталин моносулфат кўп ишлатилади. Эмульгаторлар углеводород (мономер) билан сув чегарасидаги сирт таранглик

кучини камайтиришда ва мономернинг сувда эмулсияланишини осонлаштиради. Мономер томчиларини юпқа эмулгатор пленкалар билан ўралиш эмулсиянинг стабиллигини оширади. Эмулсион полимерланишнинг инициаторлари сифатида сувда эрувчан персульфат, перборат, водород пероксид ва шунга ўхшаш моддалар ишлатилади. Жараённинг регулятори сифатида (яъни муҳитнинг pH турғунлигини ва эмулсиянинг стабиллигини оширувчи моддалар сифатида) бикарбонатлар, фосфатлар ва ацетат тузлари ишлатилади. Юқорида айтиб ўтилганларга биноан, полимерланишдан аввал мономернинг сувдаги эмулсияси ҳосил қилинади. Сўнгра полимерланиш натижасида полимер латекси ҳосил бўлади. Латекслар техникада тўғридан-тўғри ишлатилиши ҳам мумкин (ПВА нинг сувдаги эмулсияси) латексдан полимерни ажратиб олиш учун унга махсус моддалар - электролитлар қўйилади.

Эмулсион полимерланиш усулининг тури *суспензион полимерланиш* деб аталади, латекс полимерланиш усулидан ҳосил бўладиган полимер заррачаларининг йириклиги билан фарқланади. Бундай реакцияларда инициатор сифатида ишлатиладиган бензол пероксид ва диазобирикмалар айна мономерда эритилган ҳолда ишлатилади. Суспензиянинг стабиллигини ошириш учун сувда эрувчан стабилизаторлар, жумладан, поливинил спирти ёки желатина қўлланилади.

Таянч сўзлар

Гомополиконденсатланиш, гетерополиконденсатланиш, функционал группалар. Чизикли поликонденсатланиш, тўрсимон поликонденсатланиш. Полимерланиш - блокда, эмулсияда, суспензияда, эритувчида.

Қайтариш учун саволлар

1. Поликонденсатланиш реакцияларида полимердан ташқари паст молекулали моддалар ҳосил бўлишининг сабабани тушунтириб беринг.
2. Поликонденсатланиш реакцияларида турли хил функционал группаларнинг сақлаган бир хил мономерларни реакцияга киришиши натижасида содир бўлса, қандай поликонденсатланиш дейилади?

3. Поликонденсатланиш реакцияларида бир хил функционал группаларнинг сақлаган бир хил мономерларни реакцияга киришиши натижасида содир бўлса, қандай поликонденсатланиш дейилади?

4. Чизиқли поликонденсатланиш ва тўрсимон поликонденсатланиш қандай мономерлар иштирокида амалга ошади?

Адабиётлар

Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. «химия», 1985?

6-МАЪРУЗА. ТҶЙИНМАГАН АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОССАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР

Дарс режаси

1. Полиэтилен
2. Юқори босимли полиэтилен
3. Паст босимли полиэтилен
4. Ўртача босимда олинадиган полиэтилен
5. Полиэтиленнинг хоссалари
6. Полиэтиленни қайта ишлаш ва ишлатиш
7. Полипропилен
8. Полипропиленни полимерланиши
9. Полипропиленни хоссалари ва ишлатилиши
10. Этиленни сополимери
11. Этиленни пропилен билан сополимери

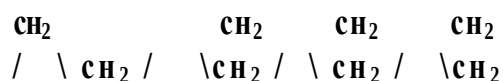
Бу группа полимериға полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен уларнинг сополимерлари ва бошқа - олефинларнинг полимерлари киради. Бу полимерлар катта саноат аҳамиятиға эға.

Ҳозирги пайтда дунё бўйича ва шу жумладан Ўзбекистонда катта қувватли саноат корхоналарини ишға тушириш орқали полиолифенлар ишлаб чиқариш бошланган.

Полиэтилен. - $\text{CH}_2 - \text{CH}_2$ - алифатик тўйинмаган углеводород -

этиленнинг карбозанжирли полимеридир. Полиэтиленнинг макромолекулалари бироз тармоқланган чизиқли тузилишга эга бўлади. Полимерланиш усулига қараб полиэтиленнинг молекуляр массаси ўнги минглардан бир неча миллионларгача бўлиши мумкин.

Полиэтилен - кристалл полимер бўлиб, унинг кристаллик даражаси 50-90% ни ташкил этади. Полиэтиленни макромолекулалари, кристалл қисмида қайтариш даври $2.53 \cdot 10^{-8}$ мкм бўлган текс зигзагсимон конформацияга эга бўлади.



Полиэтилен бошқа термопластлардан ўзининг турли — туман комплекс хоссалари билан ажралиб туради. Полиэтилендан олинган маҳсулотлар юқори мустаҳкамликка, яхши диэлектрик хоссасига, тури хил агрессив муҳитлар ҳамда радиация таъсирига чидамли бўлиши билан бир хаторда одам организмга зарарли таъси ўтказмайди. Полиэтилен термопласт полимерини қайта ишлаш усуллари хамма усуллари ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

Полиэтилен паст температурада (110 - 130°C, юмшайдиган термопластик ва хлорланган углеводородларда 70°C дан юқорида бўкади ва эрийди. Полиэтилен концентрланган кислота ва ишқорлар, тузларнинг сувдаги эритмалари таъсирига ҳам чидамли. Атмосфера таъсирига ҳамда иссиқликда оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида полимер таркибига турли хил *стабилизатор* — *антиоксидантлар* қўшилади. Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда электроизоляция материали сифатида, коррозияга чидамли копламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи пленкалар сифатида, коррозияга чидамли копламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи пленкалар, идишлар олишда, қоғоз, ёғоч, матоларни шимдиришда ва ҳ.к. ишлатилади. Механик ва физик-кимёвий хоссаларининг яхшилиги, қайта ишлашнинг осонлиги ҳамда арзонлиги дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган синтетик полимерлар орасида полиэтиленни

биринчи ўринга чиқиб олишига сабаб бўлди.

Юқори босимли полиэтилен. Саноатда юқори босимли полиэтилен (ЮБПЭ) этиленни 200-280°C да 150-300 МПа босим остида конденсирланган газ фазасида радикал, полимерланиш инициаторлари иштирокида, полимерлаб олинади. Олинган полимер 920-930 кг/м зичликка, 80-500 минг ўртача массавий молекуляр оғирликка ва 50-65 % кристаллик даражасига эга бўлади. Полиэтиленнинг зичлиги ҳамда занжирнинг узунлигини полимерланиш шароитини ўзгариш ва реакция кетаётган муҳитга ҳар хил қўшимча моддалардан (водород, пропан, изобутан, спиртлар, алдегидлар, кетонлар) киритиш билан ўзгартириш мумкин.

Катта босим таъсирланаётган молекулаларни яқинлашишига ва реакция кетаётган муҳитни гомогенлигини оширишга олиб келади. Полимерланиш реакцияси катта миқдордаги иссиқликни ажратиб чиқиши билан кетади (96,4 кДж/моль ёки 3,7 МДж/кг); адиабатик қиздиришда этилен конверсиясининг 1% га ортиши реактордаги ҳароратнинг 12 - 13°C ортишига олиб келади. Юқори молекулали полиэтилен фақат этиленнинг юқори концентрацияси муҳитида ҳосил бўлганлигидан полимерланиш реакцияси этиленни зичлигини ва концентрациясини атмосфера босими шароитидагига нисбатан 450-500 баравар катта бўлинишини таъминлаб берадиган юқори босимда олиб борилади. Полимерланиш жараёни мономерни конденсирланган фазасида кислород ёки радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида ўтказилади.

Этилен кислород билан ўзаро таъсирланганда унинг пероксид ёки гидопероксид бирикмалари ҳосил бўлади.

Иссиқлик таъсирида беқарор пероксид боғи -О - О - гомолитик парчаланиб *ОСН" - CH₂O* ва CH₂ = СНО* ни ва монорадикалларни ҳосил қилади. Ҳосил бўлган эркин радикаллар этиленни полимерланишини тезлатадилар. Инициаторлар сифатида органик пероксидлар ишлатилса, муян ҳароратларда улар парчаланиб, иккита эркин радикал ҳосил бўлади.

Инициаторларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар

мономерлар билан реакцияга киришиб фаол марказ ҳосил қилганликларидан, улар полимер макромолекуласи таркибига кирадилар ва, демак полимерланиш жараёнида сарф бўладилар. Шунга қарамасдан этиленни полимерланиш реакциясини бошлаб бериш учун жуда кам миқдорда инициатор керак бўлади. Масалан, инициатор сифатида ишлатиладиган кислородни концентрацияси реакция муҳитида 0,002 - 0,008% ни ташкил этади. Этиленнинг полимерланиши самарадорлиги полимерланиш реакциясини тез кетишда, ҳосил бўлаётган полиэтиленнинг хоссалари ва мономерни бир мартабалик реакция муҳитидан айланишидаги гполимерга айланиш даражаси билан боғлиқ. Полимерга айланиш даражаси эса, ўз навбатида ҳарорат, босим, инициатор концентрацияси ва мономерни реакторда бўлиш вақтига боғлиқ. Ҳароратнинг кўтарилиши билан полимерланиш тезлиги ва мономерни полимерга айланиш даражаси ортади, лекин полимернинг молекула массаси камаяди. Ҳароратнинг кўтарилиши билан полиэтилен макромолекуласи таркибидаги қўшбоғларнинг миқдори ва уларнинг тармоқланиши ортади.

Босимнинг оширилиши эса, полимерланиш тезлигини ва мономерни полимерга айланиш даражасини, полимерни молекула массаси, зичлиги ҳамда физик-механик хоссаларини ортиради.

Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражасини ошириш мақсадида бирқанча реакция кетаётган муҳитга озгина инициатор қўшилса, реакцион ҳажмдаи олинаётган полиэтилен миқдорини оширишга эришиш мумкин.

Паст босимли полиэтилен. Саноатда паст босимли (ПБ) полиэтилен газ ва суюқ фазаларда ионли ёки координацион ионли полимерлаш оркали олинади. Жараённи (0,3 - 0,5) (2 - 2,5) МПа босимда (70-80)°С ҳароратда, Циклер-Натта ёки хроморганик, хром оксидлари каби катализаторлар иштирокида олиб борилади. Бу усулда олинган полиэтиленнинг молекула массаси, олиш усули ва ишлатилган катализатор хилига боғлиқ бўлади. Циглер - Натта катализаторлари иштирокида молекула массаси 2 - 3 мин га тенг полимерлар олиш мумкин. Саноатда асосан 80-500 минг молекула

массага эга полиэтилен ишлаб чиқарилади. Молкула массаси жуда юқори бўлган полиэтиленни қайти ишлашни махсус усуллари ишлаб чиқилган.

Ўртача босимда олинадиган полиэтилен. Ўртача босимда полиэтилен, этиленни 130 - 150°C да, 3,5 - 4 МПа босимда эритувчи муҳитида алюмосиликат юзасига ўтказилган ўзгарувчан валентли металл (хром, молибден, вольфрам) оксидларидан иборат катализаторлар иштирокида полимерлаб олинади. Катализатор ташувчиси сифатида ишлатиладиган алюмосиликатни 75-90% ли кремнийни икки оксиддан иборат. Хром оксиди асосидаги катализатор, алюмосиликат ташувчини хром уч оксидини сувдаги эритмаси билан шимдириб тайёрланади. Хром оксиди билан шимдирилган ташувчи 100-200°C да қурилади. хром оксидларини оптимал миқдори 5-6% ни ташкил этади. Катализаторни фаоллигини ошириш мақсадида ишлатишдан аввал уни 500-550°C да 5 соат давомида қурук ҳаво билан қиздирилади. Бу шароитда ишлов берилган катализатор таркибидаги 80-90% хром олти валентли ҳолда бўлади. Фаоллаштирилган катализатор совутилиб яхшилаб беркитилган идишда сақланади.

Ўртача босимда полиэтилен олишни ютуқлари сифатида ишлатилаётган металл оксид катализаторларни кам захарлилиги ва хавфсизлиги ҳамда бу катализаторларни регенерация қилиш мумкинлигини кўрсатиш лозим. Усулнинг камчилиги - полимерни ажратиб олиш ва тозалаш билан боғлиқ қўшимча жараёнларни ортиши, ҳамда эритувчини кўп сарф бўлиши ва уни регенерацкялаш билан боғлиқ янги жараёнларни мураккаблиги ҳисобланади.

Полиэтиленнинг хоссалари. Полиэтилен зичлиги 910-970 кг/м³, юмшаш ҳарорати 110 - 130°C бўлган термопластик полимер. Саноатда ишлаб чиқарилаётган полиэтилен бир-биридан зичлиги, молекула массаси ва кристаллик даражаси билан фарқланади.

Кўрасткичлар	Қуйи зичлик полиэтилен	Юқори зичлик полиэтилен
--------------	---------------------------	----------------------------

Зичлик, к/м	910-930	950-970
Молекула массаси	80-500 минг	80-500 минг
Кристаллик даражаси, %	50-65	75-90

Хоссалари ва ишлатилиш жойига қараб полиэтилен бир биридан сифат кўрсаткичлари билан фарқ қилади. Қуйида полиэтиленнинг физик-механик хоссалари келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Қуйи зичлик полиэтилен	Юқори зислик полиэтилен
Бузилиш кучланиши, МПа	9,8-16,7	21,6-32,4
Чўзилишда Эгилишда	11,8-16,7	19,6-39,2
Узилишдаги нисбий узайиш, %	500-600	300-800
Чўзилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	147-245	540-981
Эгилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	118-255	636-735
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	13,7-24,5	44,2-63,8
180°С га эгилиш сони	3000	1500-2000

Доимий (статистик) оғирликни узок таъсири натижасида полиэтилен деформацияланади. Қуйи зичликли полиэтиленни узок вақт бақувватли чегараси 2,45 МПа, юқори зичлик полиэтиленники эса 4,9 МПа га тенг. Узок вақт кучланиш ҳолатида ишлатиладиган полиэтилен маҳсулотларини ёрилиш эҳтимоли бор. Молекула массасини ортиши, кристаллик даражасини ва полидисперсликни камайиши билан полиэтиленни ёрилишга чидамлилиги ортади. Полиэтиленни иссиқлик хоссалари қуйида келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Қуйи зичлик полиэтилен	Юқори зислик полиэтилен
--------------------	---------------------------	----------------------------

Суюкланиш температураси, °C	105-108	120-130
Температурага чидамлик, °C	108-115	120-135
Иссиқлик ўтказувчанлик, Вт/(м.К)	0,29	0,42
Иссиқлик таъсирида коэффициенти 0-100°C	чизиқли кенгайиш ! ўртасида, 1 /град (2,2-5,5). ю ⁻⁴	(5-16,5) ю ⁻⁴
Иссиқлик таъсирида коэффициенти 50-100	ҳажмий кенгайиш °C ўртасида, 1/град -80 дан -120 гача	-70 дан -150 гача

Полиэтилен зичлигини ортиши билан унинг суюкланиш температураси ортади. Қуйи зичликли полиэтилендан олинган маҳсулотлар 60°C гача, юқори зичликли полиэтилендан олинганлари эса 100°C гача ишлатилиши мумкин. Полиэтилен -70°C да мўрт бўлади ва шунинг учун ундан олинган маҳсулотлар қаттиқ совуқ шароитларида ҳам бемалол ишлатилиши мумкин.

Полиэтилен юқори чидамлик ҳоссаларини намаён этади. Қуйи зичликли полиэтилен 20°C да 30 кун давомида 0,04%, юқори зичликли полиэтилен эса 0,01-0,04% сув шимади. У яхши диэлектрик ҳисобланади. Қуйида унинг электрик хоссалари келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Қуйи зичлик полиэтилен	Юқори зичлик полиэтилен
1 МГц да диэлектрик сингдирувчанлик	2 2-2 3	2,1-2,4
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги (1 МГц ва 20°C да)	(2-3). 10 ⁻⁴	(2-5).10 ⁻⁴
Солиштирама электр қаршилиги: Сирт, Ом Ҳажмий, Ом.м	<10 ¹⁴ 10 ¹⁵	<10 ¹⁴ 10 ¹⁵
1 мм қалинликдаги буюмни ўзгарувчан токка нисбатан электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	45-60	45-60

Бу маълумотларга қараганда. полиэтилен зичлиги унинг электр хоссаларига сезиларли таъсир кўрсатмайди. Полиэтилен оддий шароитда

органик эритувчиларда эримади. Факат 70°C дан юқорида ва ароматик эритувчиларда бўкади ҳамда эрийди. У концентрланган кислота, ишқор ва туз эритмалари таъсирига чидамли. Концентрланган сульфат ва хлорид кислоталари полиэтиленга умуман таъсир этмайди. Азот кислотаси ва унга ўхшаш кучли оксидловчилар полиэтиленни парчалаб ташлайди. Атмосфера, қуёш нурлари таъсирига ва иссиқлик таъсирида оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида, полиэтиленга турли хил стабилловчилар қўшилади.

Полиэтиленни қайта ишлаш ва ишлатилиши. Полиэтилен термопластик полимерларни қайта ишлаш усуллари хаммаси билан қайта ишлаши мумкин: пресшлаш, экструзиялаш, босим остида куйиш ва х.к. юқори босимда ишлаб чиқарилаётган полиэтиленни ярми плёнка олишда ишлатилади. Полиэтилен асосан уй-рўзғор буюмлари, ўйинчоқлар, сантехникада ва бошқа жойларда ишлатиладиган қувурлар, конструкцион деталлар ишлаб чиқарилади. Радиотехника ва телевидениеда, кабел саноатида, қурилишда, электротехникада, мато, қоғоз ва ёғочни шимдиришда ишлатилади. Барча маркали полиэтиленлар физиологик зарарсиз бўлганлигидан, улар медицинада, уй-дой қурилишида, турли халқ истимол моллари ишлаб чиқаришда қўлланилади.

Полипропилен. Полипропилен – $\text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3$ саноатда турли хил

Катализаторлар ва эритувчилар муҳитида Циглер - Натта катализаторлари $(\text{AlC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ / TiCl_3 ҳамда экстракцион бензин ва енгил эритувчи - пропан-пропилен фракцияси муҳитида ўта фаол каталитик жуптлик, TiCl_3 , ва Люис асослари иштирокида н-гептан муҳитида, мономер массасида) пропиленни полимерлаб олинади.

Пропиленни полимерланиши суспензияда, эмулсияда, эритмада, массада ва газ фазасида олиниши мумкин. Эритмада полимерлаш жараёни, суспензиядагига караганда юқорироқ ҳарорат ва босимда ўтказилади. Газ фазасида полимерланганда полипропиленни изотактиклик даражаси,

полимерланиш тезлиги суюқ фазадагига нисбатан пастрок бўлади. Суюқ фазада атактик полипропилен миқдори 10% дан ортмайди, газ фазада эса бу катталиқ 25% ни ташкил этади.

Полипропилен хоссаларига катализаторларни салбий таъсир этиши сабабли, уларни парчалаб полимер таркибидан чиқариб ташлаш, полипропилендан атактик қисмини ажратиш, оқава суюқликларни тозалаш, эритувчиларни регенирлаш, полипропилен олиш жараёнларини асосий камчиликларидир.

Ишлаб чиқарилаётган полипропилен асосан уни кристаллик даражасини юқори бўлиши билан боғлиқ бўлганидан, уни олишда ишлатиладиган катализаторлар юқори стереоспецификликка эга бўлишлари керак.

Полипропиленни полимерланиши. Пропилен Циклер-Натта катализаторлари иштирокидаги полимерланиш ион-координацион механизм бўйича ўтади. Пропиленни полимерлаганда, ҳосил бўлаётган полипропилен макромолекулалари тартибли қайтарилаётган иккиламчи ва учламчи углерод атомларини бирикишидан ҳосил бўлган ҳалқалардан ташкил тоаган бўлади. Ҳар бкр учламчи углерод атоми асимметрик бўлиб, О- ёки Ь - стерик конфигурациялардан бирига эга бўлади. Полимерланиш шароитлари ва катализаторларни ўзгартириш натижасида, аввалдан мўлжалланган структурага эга бўлган полипропилен олиш мумкин. Бундай полимерлар *изотактик полимерлар* деб аталади. Занжирида Т)- ва Ь - конфигурацияли ассиметрик атомлар навбатма-навбат қайтариладиган полимерлар *синдиотактик полимерлар* деб аталади. ўзгариш натижасида, аввалдан мўлжалланган қандайдир. Атактик полипропиленда О - ва Ь - конфигурацияли ассиметрик атомлар тартибсиз жойлашган бўлади. Изотактик ва синдиотактик полимерлар, умумий ном — стереорегуляр полимерлар номи билан аталадилар. Булардан ташқари полипропилен макромолекуласи стереоблок структурали қисмлардан, яъни изотактик ва атактик тузилишга эга бўлган структуралардан ташкил топиши ҳам мумкин.

Саноатда ишлаб чиқарилаётган полипропилен, полимерланиш шароитларига қараб турли хил структураларнинг ҳар хил нисбатда бирикишидан ҳосил бўлган. Атактик ва стереоблок структуралари миқдори камайиши билан полипропиленни хоссалари яхшиланади.

Молекула массасига ва изотактик қисмига қараб полипропиленни хоссалари кенг чегарада ўзгариши мумкин. Молекула массаси 80-200 мин, изотактик қисми 80-95% бўлган полипропилен катта амалий аҳамиятга эга. Полимер таркибидаги изотактик қисмини кўп-кам бўлиши полимерлашда ишлатилаётган катализаторга боғлиқ. Стереорегуляр полимерлар фақатгина элементар ҳалқаларни аввалги бириккан ҳалқаларга нисбатан маълум ҳолатда йўналтириш хусусиятларига эга катализаторлар иштирокида ҳосил бўлади. Бунда мономер молекулалари аввалига қаттиқ катализатор юзасига абсорбцияланиб маълум тартибда йўналтирилади ва ундан кейин полимер занжирига бирикади. Пропиленни полиерлаш асосан $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ / TiCl_3 , катализатор комплекслари ва шунга ўхшаш катализаторлар иштирокида олиб борилади. Катализатор компонентларини нисбати, уларни стереоспецифик хоссасига ва полимерланиш тезлигига таъсир кўрсатади. $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ / TiCl_3 , ни нисбати 2:1 бўлганда катализаторнинг фаоллиги, 3:1 ва ундан юқори бўлганида эса стереоспецификлиги ўта кучли намоён бўлади. Титан уч хлориди бир неча кристаллик кўринишида бўлиши мумкин (α, (3, γ, δ). Титан уч хлоридини алфа-шакли (фиолет рангли) иштирокида изотактик полипропилен миқдори 80-90% бўлса, жигарранг бета шакли иштирокида фақатгина 40-50% ни ташкил этади.

Полкпропиленни хоссалари ва ишлатилиши. Изотактик полипропилен зичлиги $900-910 \text{ кг/м}^3$, суюқланиш температураси $165-170^\circ\text{C}$ га тенг бўлган қаттиқ термопластик полимер. Қуйида унинг асосий физик-механик хоссалари келтирилган:

Молекула массаси	80000-200000
Чўзилишдаги узилиш кучланиши, МПа	245-392
Узилишдаги нисбий узайиш, %	200-800

Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	78,5
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	59-64
НИИПП усули бўйича иссиққа чидамлилиқ, оС	160
Юксиз ишлатиш мумкин бўлган температура, оС	150
Мўртланиш температураси, оС	-5дан-15гача
Сув шимиши, (24 соатда), %	0,01-0,03
Солиштира ҳажмий қаршилиқ, Ом.м	10 ¹⁴ -10 ¹⁵
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги,	0,0002-0,0005
50 Гц да диэлектрик синдирувчанлик	2,1 -2,3

Полипропилен полиэтиленларга нисбатан анча юқори иссиққа чидамликга эга. Диэлектрик хоссалари кенг температура чегарасида сақланади. Жуда кам сув шимганлигидан уни диэлектрик хоссалари нам муҳитда ҳам ўзгармайди. Хона ҳароратида органик эритувчиларда эримади; 80°С дан юқорида ароматик (бензол, толуол) ва хлорли углеводородларда эрийди. Полипропилен кислота ва ишқорлар таъсирига юқори ҳароратда ҳам тузларни сувдаги эритмасига 100°С дан юқорида, минерал ва ўсимлик ёғлари таъсирига чидамли. Полипропилен полиэтиленга нисбатан секинроқ ўз хоссаларини йўқотади ва агрессив муҳит таъсирида ёрилишга чидамлироқ бўлади. Унинг камчиликлари: совуққа чидамсиз (-30°С).

Термопластларни қайта ишлаш усуллари хаммаси билан полипропиленни қайта ишлаш мумкин.

Полипропилен изобутилен билан модификациялаш (5-10%) материални қайта ишланишини яхшилади, эгилувчанлигини, ва бошқа механик кўрсаткичларини оширади. Полипропилен плёнкалари ўта тиниқ ва иссиққа чидамли. Полипропилен толалари бақувват бўлиб, улардан техник матолар, арқонлар, қоплар олинади. Полипропилендан кўпик пластиклар ҳам олинади.

Этилен сополимерлари. Этиленни винилацетат билан сополимери (севилен): $[-CH_2 - CH_2]_n - [-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH -]_t$



Мономерларни қувурли реакторда юқори босимда, радикал полимерланиш

инициаторлар иштирокида сополимерлаб олинади. сополимер 5 дан 50% гача винилацетат ҳалқаларидан иборат бўлади. Севилен тиниқлиги ва эластиклиги бўйича полиэтилендан устун туради.

Этиленни винилацетат билан сополимерлари плёнка, лок, елим олишда ишлатилади. Улар полиграфияда, оёқ кийим ва мебел ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Этиленни пропилен билан сополимери. Сополимер металорганик катализаторлар иштирокида суюқ фазада олинади. қаттиқ сополимер олиш учун таркибида 3-10% пропиленни бўлган аралашма сополимерланади. Бундай сополимер кристалл структурага ва юқори техник хоссаларга эга бўлади. Сополимерда пропилен ҳалқалари миқдорини 20% дан ортиб кетиши сополимерни механик мустаҳкамлигини камайтириб юборади.

Этилен билан пропиленни стереоблок - *сополимерлари полиалломерлар* деб аталади ва улар гомополимерларга ўхшаб юқори кристаллик даражасига эга бўладилар ва этилен ҳамда изотактик полипропиленни ижобий хоссаларини ўзларида намоён этадилар.

Таянч сўзлар

Юқори босимли полиэтилен. Инициатор - ҳаво кислороди, қувурли реакторлар, этиленни пероксид ёки гидропероксидлари, тармоқланиш. Паст босимли полиэтилен. Циглер - Натта катализаторлар. Ўртача босимли полиэтилен. Полипропилен, кристаллик даражаси, суюқланмага ўтиш.

Қайтариш учун саволлар

1. Полиэтиленни қандай усулларда ишлаб чиқариш мумкин?
2. Нима сабабдан полиэтилен юқори босимда олинганда зичлиги паст бўлади?
3. Циглер-Натта катализаторлари иштирокида олинган полиэтиленни зичлигини ҳамда кристаллик даражаси юқори бўлишини сабабини тушунтириб беринг.

Адабиётлар

1. Технология пластических масаа. Под ред. В. В. Коршака, М.

"химия", 1985, с 32-61.

2. Голосев А. П. Денцес А. И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М. "химия", 1978, 263 с.

7-МАЪРУЗА. ТЎЙИНМАГАН АРОМАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР

Дарс режаси

1. Полистирол
2. Стиролни полимерланиши
3. Эмулсияда полистирол олиш
4. Полистиролни хоссалари ва ишлатилиши
5. Стиролнк сополимерлари
6. Кўпик сополимер
7. полистирол ишлаб чиқаришда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳофазаси

Бу синф полимерларига полистирол ва унинг сополимерлари киради. Ишлаб чиқариш ҳажми бўйича полистирол ва унинг сополимерлари учинчи ўринда туради . Охирги 20 йил да уни ишлаб чиқариш ҳажми дунё бўйича 2 мартадан кўпроқ ошди. Ҳозирги кунда стирол асосида ишлаб чиқарилган пластикларни ҳажми 25% ни ташкил этади.

Полистирол. Полистирол $[-CH_2 - CH -]_n$ стиролни полимерлаб C_6H_5 олинади.

Полистирол термопластик полимер бўлиб у юқори диэлектриклик хоссасига эга. Кимёвий таъсирлар, сув таъсирига чидамли, рангсиз, тиниқ, ароматик ва хлорланган углеводородларда, оддий ва мураккаб эфирларда яхши эрийди. Аммо полистиролни механик мустаҳкамлиги ва иссиққа чидамлиги анча паст. Ҳаво кислороди иштирокида узоқ вақт 200°C температурадан юқорида ишлов бериш полистиролни деструкцияга учрашига олиб келади. Унинг хоссаларини яхшилаш мақсадида полистиролни турли хил винил мономерлари билан сополимерлари олинади.

Стиролни полимерланиши. Стирол радикал ва ион полимерланишига учраши мумкин. Радикал полимерланиш механизми бўйича ҳосил бўлган полимер атактик структурага эга бўлиб аморф полимердир; ион-координацион механизми бўйича олинган полимер, катализаторларни ҳилига қараб аморф ёки кристалл (изотактик) полимер дейилади. Полистирс» суспензия усулида ҳам олинади. суспензион тюлимерланишни камчиликларм кўп босқичли, сувни кўп сарфи ва уни тозалаш муаммолари ҳамда жараённ узлуклилиги.

Саноатда, суспензия барқарорлигини пастлиги, полимерни реактс деворларига ёки арэлаштиргичига ёпишиб қолиши сабабли, суспензи< полимерланиш фақат узлукли усулда олиб борилади.

Стиролни суспензияда полимерланиши сув муҳитида, мономерда эриган лекин сувда эримайдиган инициаторлар иштирокида олиб борилади. Сувда ҳосил бўлган стиролни майда заррачаларини бир-бири билан яна ёпишиб қолмаслиги учун муҳитга стабилизатор қўшилади.

Қуйидаги стабилизаторлар ишлатилади: 1. сувда эрувчи полимерлар - поливинил спирти (10-15%), КМЦ ва бошқалар;

2. Сувда эримайдиган аорганик бирикмалар: металлари гидроксидлари, каолин, бентонит, фосфатлар, варбонатлар ва б.

Реакция муҳитида ўзгармас рН ни буфер қўшимчалар - фосфатлар, карбонатлар қўшиш орқали ушлаб турилади.

Стиролни суспензияда полимерланиши радикал механизми бўйича кетади. Бунинг учун, сувда эримайдиган инициаторлардан, кўпроқ органик пероксидлар - бензол пероксиди, трет-бутилпербензоат, трет-бутилперфтолат ишлатилади.

Суспензияда полимерланишда ҳар бир мономер учун унинг сув билан маълум нисбати мавжут: Сув — полмерланиш тезлигига таъсир этмайди, аммо меъёридан камайса суспензиянинг стабиллиги пасаяди.

Полимерланиш натижаскда ҳосил бўлган полистирол заррачаларининг ўлчами 0,5 - 1,5 мм атрофида бўлади. Ҳосил бўлган полистирол суспензияси

филтрлаб ёки центрифуга ёрдамида стирол ажратиб олинади.

Эмулсияда полистирол олиш. Бу усулда ҳам дисперс муҳит сифатида сув ишлатилади. Эмульгатор сифатида совунли (ёғли кислоталарнинг тузлари), ароматик ва парафин қаторидаги сулфокислоталарнинг тузлари ишлатилади. Эмульгатор сифатида -- сувда эрийдиган пероксидлар: водород пероксида, калий ёки аммоний персулфати ишлатилади. Инициатор миқдори - 0,25-0,5%. Стирол эмулсияда радикал механизми бўйича полимерланади. Эмульсион полимерланишнинг тезлиги муҳитнинг pH ига боғлиқ. Тегишли pH ни ушлаб туриш учун реакцияга буфер аралашмаси қўшилади (ацеталлар, фосфатлар).

Полистиролни хоссалари ва ишлатилиши. Саноатда ишлаб чиқарилаётган полистирол физик - механик хоссалари уни полимерлаш шароитига боғлиқ. Полимер таркибида паст молекулали қисмининг қолдиғи унинг механик хоссаларини пасайишига олиб келади. Циглер - Натта катализаюри иштирокида олинган полистиролнинг механик кўрсаткичлари юқори бўлади. Қуйида турли усулларда олинган полистиролни физик-механик хоссалари келтирилган:

Кўрсаткичлар	Полистирол олинганч		/суллари
	блокда	эмулсияда	суспензияда
Зичлик, кг/м ³	1050-1060	1050-1070	1050-1060
Бўлиниш кучланиши, МПа	39,2	39,2-44	41,1
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	19,6-21,6	21,6	19,6-27,4
Узулишдаги нисбий чўзилиш, %	2	2	2
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	137-157	137-196	137-157
Вика бўйича иссиққа чидамлик, °С	95-100	100-105	105
Диэлектрик ўтиш, 10 Гц	2,4-2,7	2,6	2,5-2,6
Сув ютиши, (24 соатда), %	0	0,07	0,01 -0,02

Ҳалқасимон ёки текис тешик орқали полистиролни экструзиялаб плёнка ёки ипларни олиш мумкин. Экструзиядан чиқишида полистирол

Полистирол кимёвий таъсирга ўта чидамли. Аммо оддий ва мураккаб эфирлар таъсирига чидамсиз. Блокда олинган полистирол тиниқ, рангсиз бўлиб нурнинг 90% ни утказди. Полистиролнинг камчилиги, унинг иссиққа чидамсиз ва зарбий қовушоқлигининг пастлиги. Бошқа термопластик иолимерларга нисбатан, полистирол сирт қаттиқлигига эга. 300-400°C гача қиздирилганда у мономер ғолига ўтади.

Полистирол қайта ишланишнинг ҳамма усуллари билан осон қайта ишланади. Асосий усул босим остида қуйиш ҳисобланади.

плёнкалари ва иплари чўзилади ва бунинг натижасида макромолекулаларнинг ориентацияланиши содир бўлади. Ушбу жараён полистирол плёнка ва ипларни чўзилиш йўналишида мустаҳкамлигини ва эгилувчанлигини анча ортишига сабаб бўлади.

Иккита перпендикуляр йўналишда чўзиб ориентацияланган полистиролни 10-100 мкм ли плёнкали стирофлекс номи билан аталади.

Полистиролни бўйяш учун турли бўёқлар: бўёқ С, тиноиндиго, Ж маркали сариқ мой ва б. ишлаталади. Блокда полистирол олинган уни экструдерда бўялади; суспензион полистиролни устига бўёқ пуфлаб кейин кейин экструдерда бўялади.

Полистирол юқори частотали электр изоляциясида ишлатиладиган буюмлар олишда ишлатилади. Полистиролни диэлектрик сифатида энг кўп ишлатиладиган соҳалар - дастгоҳлар ишлаб чиқарувчи саноат (электр- ва радиоэлектрон жиҳозлар, конденсаторларни плёнкалари) ҳамда кабел саноати (кабелларни стирофлекс ва иплар билан қоплаш) ҳисобланади.

Қурилишда катта куч таъсир этмайдиган соҳаларда ҳам полистирол кўплаб ишлатилади (пардозловчи плиткалар, эшик тутгичлари ва ҳ.к.).

Полистирол кўплаб оптик шиша сифатида ишлатилади. Ундан кўплаб уй-рўзғор буюмлари (идишлар, ўйинчоқлар, галантерея ва қадокловчи

идишлар) ишлаб чиқарилади.

Электр таъсиридан ва коррозиядан сақлаш мақсадида полистирол локлари ишлатилади. У

Эмулсион полистирол пресслаб олинадиган турли кўпик полистиролларни олишда ишлатилади. Кўпик полистирол қурилишда иссиқлик сақловчи материал сифатида, темир йўл вагонларида ҳамда совуткичларда ишлатилади.

Блокда олинган полистирол таркибида қолдиқ мономер миқдори кўп бўлганидан, озиқ-овқатга ишлатиладиган идишлар фақат суспензияда олинган полистиролдан ишлаб чиқарилади.

Полистиролни хоссаларини яхшилаш мақсадида унга турли кўшимчалар қўшилади: иссиқликни сақлашни ошириш мақсадида минерал тўлдиргичлар - мрамор уни, слюда ва кварц унлари, талк қўшилади. Аммо бунда полистиролни диэлектрик хоссалари ёмонлашади. Полистиролга пластификаторлар қўшилса (трифенилфосфат, трикрезилфосфат ва б.) ёрилиш олдини олади, аммо пластификаторлар миқдори 2% дан ошиб кетса полистиролни иссиққа чидамлилиги ҳамда мустаҳкамлиги пасайиб кетади.

Иссиқликка чидамли ва механик таъсирга чидамлилики полистиролни шиша толалари билан армирлаб (шиша толалари полистиролни сувдаги дисперссияси билан шимдирилади, қуришиб прессланади) ошириш мумкин. Армирланган полистирол юқори зарбий қовушоқликка, эгилишга чидамлиликка ва иссиққа чидамлиликка эга.

Стиролни турли ҳосилаларидан олинган полимерлар анча юқори иссиқликка чидамли бўлади. Полистиролни модификациялаш йўли билан хоссаларига ўзгартириш киритиш мумкин. Стиролни акрилонитрил ва бутадиен билан олинадиган сополимери (АБС - пластик) кўплаб ишлаб чиқарилади. Учала мономерни бирданига сополимерлаб сифатли АБС — пластик олиб бўлмайди. Бунинг учун зарбий чидамли сополимер оғандагидек ўхшаб, полибутилен ва бутадиен — стирол каучуклари билан тикилиш сополимерланиши ўтказилади.

Стиролни сополимерлари. Стирол кўплаб мономерлар билан сополимерланади. Стиролни метилметакрилат, акрилонитрил, α -метилстирол, винилкарбозол, винилтолуол, бутадиен, дивинилбензол билан сополимерлари амалий аҳамиятга эга. Ушбу мономерларни (дивинилбензолдан ташқари) стирол билан сополимерлари чизиқли тузилишга эга. Стиролни дивинилбензол билан сополимери турли ион алмашгич материаллар олишда ишлатилади.

Стиролни (10-50% бутадиен билан сополимерлари юқори сифатли каучуклар олишда ишлатилади. Бу сополимерларни энг кенг тарқалгани СКС — 30 маркаси билан белгиланади (30 сони сополимер олиш учун мономерлар аралашмаси таркибидаги стиролни % миқдорини кўрсатади). стиролни метилметакрилат билан сополимерлари (МС) суспензияда олинади. бошланғич аралашмада стирол билан метилметакрилат нисбати 40:60 ни ташкил этади. Бундай сополимердан босим остида қуйиш усулида буюмлар олинади, улар полистирол буюмларидан узоқроқ ишлатилиши мумкин. Улар бензин таъсирида чидамлироқ бўлганлари сабабли автомобилнинг турли деталларини олишда ишлатилади.

Стиролни акрилонитрил билан сополимерлаб СН маркасида чиқарилаётган сополимерлар кенг ишлатилади. СН — 20 маркали сополимер 80% стирол ва 20% акрилонитрилни суспензияда сополимерлаб олинади. сополимер полистиролдан юқори иссивва чидамли ва мустаҳкамликка эга бўлиши билан фарқланади. СН - 20 сополимеридан турли дастгоҳларини қобиғи, авторучкалар, хирургик асбобларни корпуслари ишлаб чиқарилади. СН сополимери бутадиен - нитрил каучуги билан аралаштирилса, зарбий чидамли полистирол ҳосил бўлади.

Стиролни метилметакрилат ва акрилонитрил билан учламчи сополимери МСН маркаси остида ишлаб чиқарилади. Сополимердаги ҳар бир компонент ўзига хос хоссалар беради. МСН сополимери автомобилнинг турли қисмларини, радиотехник буюмлари, конденсаторларни қисмлари, уй-рўзғор буюмлари олишда ишлатилади. Бу сополимерлар эгилишга, сув, безин

таъсирига чидамли, турли рангларга осон бўялади.

Учламчи сополимер суспензияда, бензол пероксиди инициатори иштирокида олинади. бошланғич аралашма 52,5% метилметакрилат, 40% стирол ва 7,5% акрилонитрилдан ташкил топган бўлади. Сополимер босим остида куйиш усулида яхши қайта ишланади.

Ҳозирги вақтда полистиролни 50% дан ортиқ қисми унинг сополимерларига тўғри келади. Бундан кейин ҳам бу нисбатда сополимерни қисми ортиб боради. стиролни гомополимери асосан электроизоляцияда ишлатиладиган плёнка, тиниқ қоқоқлар, кўпик пластиклар ва махсус хоссали буюмлар ишлаб чиқаришда ўз мавқени сақлаб қолса керак.

Зарб таъсирига чидамли ЗЧПС ва АБС - пластиклари ишлаб чиқариш кейинги бўлимларда келтирилади,

Кўпик полистирол. Техникада кўпик полистирол икки усулда: пресслаб ва прессламасдан олинади. Пресслаш усулида (ПС-1 ва ПС-2) эмулсияда олинган майда заррачали полистирол каттиқ ҳолдаги ғовак ҳосил қилувчи компонент билан аралаштирилади ва прессланади. Прессланган буюмлар махсус шароитларда кўпиклантирилади.

Пресланмасдан олиш усулида (ПСВ ва ПСВ - С маркали кўпик полистирол) суспензия усулида олинган полистиролга кўпиклантирувчи модда қўшилади. Бу модда суспензияда полимер олишнинг охирларида ёки полимерланиш тугатгандан сўнг ҳам қўшилиши мумкин.

Техникада кўпроқ прессламай олиш усули ишлатилади.

Кўпик полистиролнинг хоссалари ва ишлатилиши. Кўпик полистироллар структурасини баҳоловчи асосий катталик - туюлма зичлик бўлиб, у пластикдаги қаттиқ ва газ фазалари нисбатини белгилайди.

Кўпик пластикларни нам таъсирига чидамлилиги ҳам катта аҳамиятга эга. Кўпик полистирол ҳам оддий полистирол каби минерал муҳитлар таъсирига чидамли (конценгланган азот кислотасидан ташқари). Кўпик полистироллар орасида прессламай олинган кўпик пластиклар энг яхши кимёвий чидамлилика эга. Кўпик полистирол биологик таъсирларга ҳам

чидамли: турли бактерия ва грибоклар таъсирига, курт-кумурсқаларга чидамли. Кўпик полистиролни хоссалари, унинг ғовак структурасига, яъни ғовакларни шакли ва катталигига, ғовак деворларининг мустаҳкамлигига боғлиқ бўлади. Кўпик полистиролни механик хоссаларини солиштириш асосида уларни чўзилишдаги ва сиқилишдаги мустаҳкамлигига қараб амалга оширилади. Механик хоссалари бўйича пресслаб олинган кўпик полистирол, прессланмасдан олинган кўпик полистиролга нисбатан бақувват бўлади. Чунки пресслаб олинган кўпик полистирол молекула массаси анча юқори бўлган эмулсион полистиролдан, прессламасдан олинган кўпик полистирол эса молекула массаси кичик суспензион полистиролдан олинади.

Прессланмай олинган кўпик полистиролни тузилишидаги бўлиниш кучланиши, пресслаб олинган кўпик полистирол (ПС - 4) кучланишини 50-60% ини ташкил этади. ПС - 4 кўпик пластиги ПС -1 га нисбатан ёмонроқ диэлектрик хоссага эга.

Конструкция материал сифатида кўпик полистирол 60-75°C гача ишлатилиши мумкин. Қуйида турли хил кўпик полистиролларни хоссалари келтирилган:

ПС - 1

Сиқилишга бўлиниш кучланиши, МПа	0,29-4,9
60°C да 24 соатда чизикли катталигини кичикланиши, %	0,4
24 соатда сув ютиши, кг/м ²	0,3

ПС - 4

Сиқилишга бўлиниш кучланиши, МПа	0,8-1,0
Туюлма зичлик, кг/м	25
24 соатда сув ютиши, кг/м"	0,3

С

псв

Эгиллишдаги бўлиниш кучланиши, МПа	0,1
Микдори, %	
қолдиқ мономерники	0,25

говак ҳосил қилувчи	5
намлик	1

Тайёр маҳсулот яхшилаб беркитилган идишларда сақланиши керак, чунки очик ҳолда сакланса полимер таркибидаги кўпиклантирувчи модданинг учиб кетиши ҳисобига, кўпиклантириш жараёнида унинг кўпикланиш даражаси пасайиб кетади. Стиролни сақлаш муддади кўп эмас.

Кўпик полистиролнинг камчилиги - ёнувчанлиги, чунки таркибида кўпиклантирувчи изопренни борлигидир. Ёнишини камайтириш учун стиролнинг хлорли ҳосилалари ишлатилади.

Кўпик полистироллар қурилишда, музлаткич техникасида, транспортда, мебел саноатида иссиқлик - ва товуш ўтказмайдиган материал сифатида кенг қўлланилади. Кўпик полистиролни енгиллиги қадоқловчи материал сифатида ишлатилиш имконини беради.

Полистирол ишлаб чиқаришда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳофазаси. Полистирол олишда осон учувчи ёнувчи моддалар ишлатилганлиги сабабли, ёнғинга қарши чоралари кўрилиши жуда муҳим ҳисоланади. Ҳавода алангаланиш концентрацияси 1,1-5,2% ни ташкил этади.

Иш хоналарида очик аланга билан ишлаш тақиқланади ва ишлаш хоналарида статик электр ва электр токи ҳосил бўлишини олдини олиш керак.

Стиролнинг ҳаводаги чегаравий мумкин бўлган концентрацияси 5мг/м^3 ҳисобланади. Стирол захарли бўлиб у одамнинг нерв (асаб) системаси ва қон оқиш органларига таъсир қилади. Узоқ вақт терига таъсир этиши, терида шишалар ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳавода 100 мг/м стирол бўлганда кўз бурун, томоқ қобиклари таъсирчан бўлиб қолади, ичак ошқозоннинг ишини бузилиши ва унинг натижасида қорин бўшлиғида оғриқ пайдо бўлиши сезилади. Оғиз оркали стирол ичкарига тушса, шу заҳотиёқ қусқ чақирувчи моддалардан ичиш, қусиб ташлаш ва шифокорни чақириш керак.

Полистирол одам физиологиясига зарарсиз. Аммо полистиролни чанги ҳаво билан бирликда портлашга мойил аралашма ҳосил қилади. Полистирол

осон ёнади ва кўп тутун чиқаради.

Таянч сўзлар

Стиролни блокда полимерлаш. Суспензион полистирол, стабилловчи модда, эмулгатор, эритма. Полистирол плёнкалари, оптик хоссалари, кўпик полистирол. Стиролни сополимерлари, метилметакрилат билан акрилонитрил, бутадион билан.

Қайтариш усун саволлар

1. Стиролни қандай усулларда полимерлаш мумкин?
2. Суспензия ва эмулсияда олинган полистиролнинг нима сабабдан молекула массаси юқори бўлади?
3. Полистиролдан қайси усулларда кўпик полистирол олинади?
4. Полистиролни қандай хоссалари уни бошқа полимерлардан ажратиб туради?
5. Кўпик полистирол олишда композиция таркибига нилар киради?
6. Полистиролдан олинган маҳсулотларни ишлатилиш соҳаларини гапириб беринг.

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. «химия», 1985, с.61~90.
2. Бакнелл К. Ударопрочные пластики. Пер. с англ. /Под ред. И. С. Лишанского, Л., «химия», 1981, 236с.

8-МАЪРУЗА. ГАЛОГЕН САҚЛОВЧИ ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОДЛАРНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИ

Дарс режаси

1. Поливинилхлорид
2. Винилхлоридни полимерланиши
3. Поливинилхлоридни хоссалари
4. Винилхлорид сополимерлари
5. Винилхлорид асосидаги пластик массалар

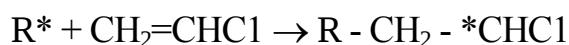
6. Винипластни хоссалари ва ишлатилиши

7. Поливинилиденхлорид

Юқори молекулали галоген сақловчи углеводородлардан поливинилхлорид, тетрофторэтилен, политрифторхлорэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиперфторпропилен ва уларнинг сополимерлари катта аҳамиятга эга. Бу полимерлар ичида ҳозирги кунда ишлаб чиқарилиш ҳажми бўйича иккинчи ўринда турган поливинилхлоридни ўрни алоҳида.

Поливинилхлорид. Поливинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2 - CHCl -]_n$ элементар ҳалқаси "бош думча" хилида бириккан, хлор сақловчи юқори молекулали бирикмадир. Саноатда ишлаб чиқарилаётган ПВХ нинг полимерланиш даражаси 400 дан 1500 гача ўзгаради. Поливинилхлориднинг хоссалари ва ишлатилиш соҳаси, уни ишлаб чиқариш усулига боғлиқ. Поливинилхлорид асосидаги пластик массалар электр техникасида, кимё саноатида, қурилишда кенг қўлланилади.

Винилхлоридни полимерлаш. Поливинилхлорид винилхлоридни массада, суспензияда, эмулсияда ва эритмада радикал полимерлаб олинади. саноатда суспензия усули кенг тарқалган. Полимерланишни пероксидлар ёрдамида олиб борилади. Реакцияни умумий кўриниши:



Поливинилхлоридни радикалларни фаоллиги катта бўлганлигидан, бу радикаллар мономер таркибидаги турли аралашмалар билан ҳам реакцияга киришади. Ҳосил бўлган янги радикаллар асосий полимерланиш реакциясини кескин секинлашишига олиб келади. ПВХ олишнинг ҳамма усулларида кислород полимерланишни боришга ва полимер хоссасига салбий таъсир кўрсатади.

Винилхлоридни полимерлашда катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади ва бу ҳолат полимерни олиш технологиясига сезиларли таъсир этади. Полимерланиш тезлигини ортиши қаттиқ фазанинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Чўкмага тушган қаттиқ полимер юзасидаги ўсаётган занжирлар

ҳаракатчанлигини камайиши натижасида занжирни узилиш реакцияси сезиларли даражада секинлашади, лекин мономер молекулаларини ҳаракатчанлиги занжирни ўсиш тезлигини сақлаб қолади. Шунинг учун қаттиқ фазанинг пайдо бўлиши полимерланиш реакциясини тезлигини ошишига сабаб бўлади.

Поливинилхлоридни хоссалари. ПВХ зичлиги 1350-1460 кг/м бўлган оқ

порошок ҳолида бўлади. Саноатда ишлаб чиқарилаётган ПВХларни молекула массаси 30-150 минг. Кристаллик даражаси 10%. Полимерланиш даражаси ортиб бориши билан бир қаторда ПВХ нинг полидисперлиги ҳам орта боради. ПВХни ўртача молекула массаси, M , характеристик қовушоқликни қуйидаги қийматларидан ҳисоблаш мумкин:

$$[\eta] = 2,4 \cdot 10^{-5} M^{0,77}$$

Амалда ПВХни молекула массасини Фикентчер константаси ёрдамида аниқланади (K_f):

$$K_f = 1000k$$

"к" коэффиценти қуйидагича аниқланади:

$$C_{k, m/l} = 75k^2 / (1 + 1,5kc) + k$$

бу ерда: k_{III} - ПВХнинг циклогексанондаги эритмасини нисбий қовушоқлиги.

Турли усулларда ишлаб чиқарилган ПВХ молекула массасини характерловчи Фикентчер коэффиценти қийматлари:

Суспензион ПВХ	47-76
Блокда олинган ПВХ	56-72
ЭмулсионПВХ	54-77

ПВХни келитирилган қовушоқлиги, $K_{кел}$, Фикентчер константаси K_f ва ўртача молекула масса ўзаро қуйидагича боғлиққа эга:

	18	198	220	244	270
K_f	55	60	Γ_{651}	70	75
M	50000	65000	80000	90000	100000

Таркибида 56% хлор сақланган ПВХ ёнмайди. ПВХ 170°C дан ошганда секин

парчаланади ва водород хлорид ажралиб чиқади. ПВХ кўпгина эритувчиларда эримайди. Оддий шароитда циклогексанонда эрийди, қиздирилганда эса хлорланган углеводларда, ацетонда эрийди. ПВХ электр изоляцияда ишлатилади. иссиқликни ўтказмайди. ПВХ кислота ва ишқор эритмаларида эримайди. Иссиқ ва механик таъсирлар ПВХни деструкциясига олиб келади. Натижада водород хлорид ажралиб чиқади.

ПВХ ни парчаланишини олдини олиш мақсадида стабилизаторлар қўшилади. Техникада ПВХ антикоррозион материал сифатида кўплаб ишлатилади. Яхши электрдан изоляция хоссаси, уни кабеллар ишлаб чиқаришда кўплаб ишлатилади.

Винилхлорид сополимерлари. Винилхлорид тўйинмаган бирикмалар билан осон сополимерланади. Бу ҳол ПВХ хоссаларини модификациялаш имконини беради.

Техникада винилхлоридни винилиденхлорид, винилацетат, стирол, акрилонитрил, акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари билан олинган сополимерлари кенг ишлатилади. Бу сополимерларнинг энг асосийлари винилхлоридни винилиденхлорид ва винилацетатлар билан сополимерларидир. Винилхлоридни винилиденхлорид билан сополимерланишини эмулсия ва суспензияда винилхлоридни полимерлашда ишлатиладиган инициатор ва эмулгаторлар иштирокида ўтказилади. Одатда сополимер 80% винилиденхлорид звеноларидан ташкил топган бўлади. 85% винилиденхлорид груггаалари бор сополимерлар кристалл структурага эга бўлади. Физик-механик хоссалари бўйича улар поливинилхлоридга яқин, аммо нисбатан паст суяқланмага ўтиш ҳароратига (165°C), эритувчиларда яхшироқ эриш ва осонроқ қайта ишланиш хоссаларига эга. 49-60% винилиденхлорид сақлаган сополимерлар юқори чўзилишга ва ацетонда эриш хоссасига эга.

Поливинилхлоридни сополимерлари порошок ҳамда латекс кўринишида ишлаб чиқарилади. Порошоклардан қаттиқ ва эластик варақлар, поллар учун плиталар ва бошқа материаллар ишлаб чиқарилади. Сувли

латекслар мато, тола ва бошқа материалларни шимдиришда ишлатилади.

Сополимерлар кимёвий моддалар таъсирига чидамли. Минерал кислота ва ишқорлар таъсир этмайди. Шу сабабли сополимерлар кимёвий таъсирлардан ва коррозиядан сақловчи сифатида кўплаб ишлатилади. Сополимерлардан кимёвий таъсирларга чидамли қувурлар, клапанлар, стерженлар, кимёвий толалар ишлаб чиқарилади.

Винилхлоридни винилацетат билан сополимерлари эритмада, эмулсияда ва суспензияда олинади. бу сополимер юқори кимёвий чидамликка ва осон қайта ишланиши билан ажралиб турадилар. Улар турли локлар, поллар учун плиталар, қоғоз, мато ва картон устига қоплама, симларни устини қоплаш каби мақсадларда ишлатилади.

Винилхлоридни метакрилат билан сополимери (хловинит), метилметакрилат билан сополимери (винипроз) совуқ таъсирига чидамлилик билан характерланади. Хловинит дихлорэтан, диоксан, хлорбензолда эрувчи, ёнмайдиган оқ ранглы порошок. Бу сополимер варақ материаллар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Материаллардан копия олишда ва турли чизмаларни тушда чизишда ҳамда фотосхемаларни ҳимоялашда, нур остида копиялар олишда, картографияда ишлатилади.

Винилхлорид пластмассалар. ПВХ асосида икки хил пластмассалар ишлаб чиқарилади: қаттик (пластификаторсиз) ва юмшоқ (пластификаторли).

Винипластни хоссалари ва ишлатилиши. Унинг зичлиги 1390 кг/м^3 , оч жигаррангдан тўқ жигарранггача бўлган *цаттиц* материал. Винипласт антикоррозион материал сифатида ишлатилади.

Юмшоқ ПВХ олиш, Бу пластик полимерга кўп миқдорда пластификатор кўшиб олинади. пластификатор сифатида: фталатлар, себацианатлар, трикризилфосфатлар ишлатилади. Стабилизатор сифатида калций, кадмий стеаратлари. калций карбонати ишлатилади. Тиниқ пластикат олишда ишлатиладиган компонентларни нисбатлари қуйидагича (масс қисмда):

Диоктилфталат 24

Дибутилфталат	24
Калций стеарати	2

Компонентлар аралаштиргичда аралаштирилади. Аралаштиргичдан аралашма пластификациялашга ва гранулага айлантиришга келиб тушади. Экструзиялаш температураси 110-115°C.

ПВХдан олинган пластик юқори эластик, атмосфера, намлик таъсирига чидамли, ёнмайдиган, бензин ва мойларга чидамли, юқори диэлектрикка эга.

У кабелларни изоляцияси сифатида, қувурлар, плёнкалар олишда кенг қўлланилади.

Поливинилидеихлорид, $[-CH_2 - CHCl_2 -]_n$, винилиденхлоридни радикал полимерлаш билан олинади. у биринчи марта 1836 йилда, полимери эса - 1930 йилда олинган. Винилиденхлоридни винилхлорид, акрилонитрил, винилацетат, бутилакрилат ва бошқа мономерлар билан сополимерлари кўплаб ишлатилади.

Винилиденхлорид таркибида қўш боғ иккита электроманфий хлор атомлари борлиги сабабли юқори реакцион фаолликка эга.

Поливинилиденхлоридни ишлаб чиқариш. Саноатда поливинилиденхлорид винилиденхлоридни пероксид инициаторлари иштирокида полимерлаб олияди. Полимерланиш шароитига қараб аморф ва кристалл ҳолида олиш мумкин. Винилиденхлоридни эмулсияда, суспензияда полимерлаш энг кўп тарқалган усул.

Поливинилхлоридни хоссалари. Унинг зичлиги 1875 кг/м³, суюқланиш температураси 185-200°C, парчаланиши - 210-220°C. Поливинилиденхлоридли 150°C га қидирилганда водород хлорид ажралиб чиқади. У оддий эритувчиларда эримайди, минерал кислота ва ишқорларга чидамли. Кўпроқ викилиденхлоридни винилхлорид ва акрилонитрил билан сополимерлари ишлатилади.

Таянч сўзлар

Поливинил хлорид, суспензия, эмулсияда полимерлаш. Фикентчер константаси. Стабилизаторлар, пластификаторлар, винипласт, пластикат.

Поливинилиденхлорид.

Қайтариш учун саволлар

1. Поливинилхлоридни қандай усулларда олиш мумкин?
2. Суспензияда ва эмульсияда олинган поливинил қаерларда ишлатилади?
3. Винипласт ва пластикат қандай ишлаб чиқарилади уларнинг ҳоссаларидаги фарқ нимада?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. «химия», 1985, с. 91 - 112.
2. Минскер К, С. й др, Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М, «химия», 1982, 272 с.

9-МАЪРУЗА. ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Дарс режаси

1. Тетрафторэтиленни гюлимерланиши
2. Дисперс тетрафторэтилен
3. Политетрафторэтилен хоссалари ва ишлатилиши
4. Политрифторэтилен
5. Политерафторэтиленни хоссалари ва ишлатилиши
6. Политерафторэтиленни сополимерлари
7. Поливинилфторид
8. Поливинилидеифторид

Политетрафторэтилен $\text{I} - \text{CF}_2 - \text{CF}_2 -]_n$ тетрофторэтиленни пероксид инициаторлари иштирокида полммерлаб олинади.

Тетрафторэтиленни полимерланиши. Тетрафторэтилен радикал механизм бўйича катта тезликда полимерланиб, катта иссиқлик чиқаради. Ажралиб чиқаётган иссиқлик таъсирида мономерларни парчаланиб портлашга олиб келишини олдини олиш мақсадида чиқаётган иссиқликни тез ва вақтида четга олиб чиқилишини таъминлаш керак.

Тетрафторэтиленни полимерлашда инициаторлар сифатида пероксидлар ва азобирикмалар ишлатилади. Полимерланиш сув муҳитида суспензияда ёки эмулсияда ўтказилади, Катта микдорда иссиқлик ажралиб чиқиши ва бу иссиқликни тезликда четга чиқариш имконини чекланганлиги, тетрафторэтиленни массада полимерлашни чеклаб қўяди. Эритмада полимерланиш ўтказилса, заъжирни эритувчига узатилиш реакциясини катта тезликда кетиши ҳисобига анча паст молекула массасига эга полимер ҳосил бўлади. Паст молекулали политетрафторэтилен сурулиш мойлари сифатида ишлатилади.

Дисперс политетрафторэтилен. Дисперс политетрафторэтилен тетрафторэтиленни сув муҳитида, эмулгаторлар иштирокида полимерлаб олинади. инициатор сифатида янтар кислотасининг пероксиди ишлатилади. Жараён автоклавда 55-70°C температурада, 0,34 - 2,45 МПа босим остида олиб борилади. Полимерланш натижасида заррачалари шар кўринишидаги полимер ҳосил бўлади, Хоскл бўлган сувдаги дисперсияни концентратланади ёки ундак полимер порошоги кўринишида ажратиб олинади. Дисперс политттрафторэтилен (Фторпласти -4Д ёки фторлон - 4Д) майда заррачалари порошоҳ кўринишида (0,1 - 1 мкм) 50-60% полимер сақловчи сувдаги суспензия кўринишида ишлаб чиқарилади.

Политетрафторэтиленни хоссалари ва ишлатилиши. Политетрафторэтилен (фторпласт -4) зичлиги 2250-2270 кг/м³, сочилиш зичлиги 400-500 кг/м' бўлган ок ранги порошок. Унинг молекула массаси 140-500 минг га тенг, Фторпласт - 4 ни кристаллик даражаси 80-85% бўлиб, суюқланиш температураси 327°C гача, аморф қисмининг шишланиш температураси 120°C Кристалланиш тезлиги 310°C да кузатилади. Политетрафторэтилен 415°C да суюқланмасдан парчаланади. Политетрафторэтилен ёнмайди, - 60°C дан 200°C гача бўлган температурада ўзгармайдиган, яхши диэлектрик хоссасига эга. Қуйида Фторпласт -4 нинг асосий физик - механик хоссалари келтирилган.

Бўлиниш кучланиши, МПа, чўзилишда	13,7-24,5
Топланмаган намуна Топланган намуна	15,7-30,9
Статик эгилиш	10,8-13,7
Қайишқоқлик модули, МПа -	1290-2720
60°С да 20°С да	461-834
Зарбий қовушоқлик, кДж/м"	98,1
Узилишдаги нисбий чўзилиш, %	250-500
Қолдиқ чўзилиш, %	250-350
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	29,4-39,2
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ , Гц да	0,0002-0,00025
Диэлектрик ўтиш. 10 ⁹ Г ц да	1,9-2,2

Политетрафторэтиленни кимевий таъсирларга чидамлилиги ҳамма маълум синтетик полимерлар, махсус қотишмалар, қимматбаҳо металллар, коррозияга чидамли керамика иа бошка материаллар кимёвий чидамлилигидан кучлидир. Бу полимер маълум эритувчиларда эримади (фақат фторланган керасинда бўкади).

Политетрафторэтилен - фторлон 4 авиацияда, кимё, радиотехник, музлаткичлар ишлаб чшсариш саноатларида зичлантирувчи буюмлар, элект ва радиотехник буюмлар, қувурлар, насослар, антифрикцион материаллар олишда ишлатилади.

Фторпласи - 4Д, фторпласт - 4 ни қайта ишлаш қийин бўлган маҳсулотларни олишда (симларни кобиқлари ва х.к), фторпласт- 4Д суспензияси эса метилл устини антикоррозион қоплама билан қоплашда ишлатилади.

Политрифторхлорэтмлени. Ёки фторпласт-3 ёки фторлон, $[-CF_2-CFCl-]_n$ Трифторхлорэтиленни раштоал полимерлаш ёрдамида олинади. Саноатда трифторхлорэтилен суспензияда ва эмулсияда органик ва анорганик

пероксид инициаторлари ҳамда оксидланиш-қайтарилиш системалари иштирокида полимерлен, кенг тарқалган. Трифторхлорэтиленни паст молекулали полимер^{л*}.^л /^л I . уни занжир осон узатиладиган хлорланган эритувчиларда (хлороформ) полимерлаб олинади. бошқа мономерларни озгина қисми билан полимерлаб олинган полимерлар фторпласт-3М маркаси билан ишлаб чиқарилади.

Политрифторхлорэтиленни хоссалари ва ишлатилиши.

Политрифторхлорэтилен молекула массаси 20-360 минг бўлган оқ рангдаги каттиқ порошок *кўритилиш*:а бўлади. ЮМБ полимер пластмассалар олишда ишлатилади. Политрифторхлорэтилен (фторпласт-3) ва модифицирланган политрифторхлорэтилен (фторпласт - 3М) кристалл полимерлар ҳисобланади. Кристаллик фазасининг суюқланиш температураси 215°C, аморф фазасининг шишаланиш температураси 50°C га тенг. Фторпласт - 3 ташқи куч таъсирисиз - 195°C дан 125 - 175°C гача, ташқи куч таъсирида - 60°C дан 70°C гача ишлатилиш мумкин. Совуқда политрифторхлорэтилен ҳеч қандай эритувчида эрмайди, аммо қиздирганда у мезитилен, углерод тетрахлориди, бензол, циклогександа эрийди. Фторпласт-3 яхши диэлектрик хоссасига эга, қиздирганда диэлектрик кўрсаткичи камайиб кетади.

Кимёвий таъсирларга чидамлилиги бўйича ҳам фторпласт - 3 политетрафторэтилендан (фторпласт — 4) кейинда туради. Юқори температурада суюқлашган¹ ишқорий металллар ҳамда фтор элементи таъсирида фторпласт — 3 паочаланади. Фторпласт — 3М асосий хоссалари бўйича фторпласт - 3 га ўхшаш бўлиб, ундан кристалланиш тезлигини пастлиги билан фарқланади. У узок вақт 150-170°C ҳароратда қиздирилса ҳам ўз хоссаларини ўзгарткрмайдм. Юқорироқ эластикликка эга ва демак зарбий таъсирга чидамлироқ ҳисобланади. Политрифторхлорэтилен полимерларни қайта ишлашнинг ҳамма усулларида қайта ишлатилиши мумкин.

Фторпласт - 3 дан олинган плёнка, варақ, қоплама ва сурилгичлар техникада кенг қўлланилади

Тетрафторэтиленни

сополимерлари.

Тетрафторэтилен

сополимерлари ичида уни гексафторпропилен билан сополимери кенг тарқалган:

Бу сополимер мономерларни трихлорацетиленнинг пероксиди иштирокида 0°C дан пасғда полимерлаб олинади. сополимер кимёвий таъсирларга чидамли Ун.дан олинган буюмлар кимёвий машинасозликда, авиация ҳамда радиотехникада, қувурлар, турли шаклдаги буюмлар, плёнкалар ва симларни қобиғини олиш мумкин. Тетрафторэтиленни худди шундай трифторхлорэтилен билан ҳам сополимери кенг қўлланилади. Бу сополимер таркибида 25-85% тетрафторэтилен сақлайди ва бу миқдор сополимерни хоссаларини аниқлайди. Трифторхлорэтиленни сополимерларидан унинг винилфторид ва винилиденфторид билан сополимерлари кенг ишлатилади, Трифторхлорэтиленни винилфторид билан сополимерлари, мономерларни пероксид инициаторлари, поливалент металл ионлари ва қайтарувчилар иштирокида эмулсияда полимерлаб олинади. эмулгатор сифатида олейин ва стеарин кислоталарининг натрийли тузлари, натрийни алкилсулфат ёки алкилсулфонатлари ишлатилади. Сополимерлар плёнкалар, қувурлар, пчиткалар олишда, эритмалари эса қопламалар олишда ишлатилади.

Трифторхлорэтиленни винилиденфторид билан сополимерлари мономерларини $0-3\ 5^{\circ}\text{C}$ да оксидланиш-қайтарилиш системалари ёки пероксидлар иштирокида суспензияда полимерлаб олинади. сополимер таркибида 50% дан ортиқ фтор бўлса, бундай сополимерлар 300°C дан юқорқрок иссиқлик таъсирига чидамли каучуклар ҳисобланади. Улар юқори механик хоссаяарга ишқаланишга қаршилиқ, мойлар, суюқ ёқилғи ва азот кислоталари таъсирларига чидамлилиқ хоссаларига эга. Сополимерлар хаттоки - 40°C да ҳам аморф структурага эга бўладилар. Чўзилганда ориентацияланиб кристалл ҳосил қиладилар. Сополимерларни вулконловчи агентлар (пероксид бензол ёки рух тузлари) иштирокида босим остида қуйиш ёки бошқа усулларда қайта ишлаш мумкин.

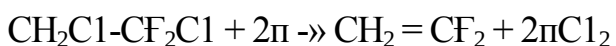
Сополимерлардан қувурлар, зичлаткичлар, кислоталарга чидамли

кийимлар, диафрагмалар ва бошқа буюмлар олинади.

Поливинилфторид. Поливинилфторид эмулсияда полимерлаб олинади.

Ацетиленга нисбатан олинганда 86% винилфторид ҳосил бўлади. Винилфторидни 1-фтор - 1 х юрэтанни пиролизлаб ёки 1,1 - дифторэтанни дегидрофторлаб олиш ҳам мумкин. Винилфторид пероксид инициаторлари ва сжсидловчи-қайтарувчи системалар иштирокида полимерланади. Поливинилфторид олиш технологияси фторопласт - 4 ва фторопласт-3М ларни олиш технологияларига ўхшаш. Винилфторидни эритувчида ҳам полимерлаш мумккк. Эритувчилар сифатида ацетон, этил ва пропил спиртлари ишлатилиши мумкин. Сув муҳитида олинган полимер 198°C да суюқланади. 300°C да парчалана бошлайди ва -70°C дан 120°C гача температурада ишлайди. Полимер 110°C дан юқорида оддий эритувчиларда эрийди. Поливинилфторид турли маҳсулотлар ва плёнкалар олишда ишлатилади. Плёнкалар алюминий ёки рухларни пўлат варақларни коррозиядан ҳимоя қилишда ишлатилади. Винилфторидни винилхлорид билан сополимерлари оқ порошок сифатида олинади, метилметакрилат билан сополимерлари эса рангсиз ғоваксимон модда сифатида олинади.

Поливинилидемфтормд Поливинилиденфторид винилиденфторидни полимерлаб олинади. техникада винилиденфторид дифтордихлорэтандан ацетамид ёки 2 — этилгексанол эритмасида рух чанги ва Ка^ иштирокида 145°C да олинади:



Винилиденфторидяи ундан ташқари дифторхлорэтан ёки трифторэтанни пиролизга учратиб олиш мумкин.

Поливинилиденфторид - ок рангли кристалл гюлимер, молекула массаси 100 минг дан юқори, суюқланиш температураси 171-180°C, кристалланиш температураси 141-151°C, ишланиш температураси -40°C. У диметилсулфокислотада, диметилформаид, диметилацетамидда эрийди.

Поливинилиденфторид юқори механик мустаҳкамликка, едирилиш ва

атмосфера, ултрабинафша ҳамда ионли нурланиш таъсирига, минерал кислоталар таъсиримга чидамли,

Поливинилиденфторид кимёвий, озиқ-овқат, электротехник саноатларида, қурилишда ва медицинада ишлатилади.

Галогенсақловчи тўйинмаган углеводородлардан полимерлар ишлаб чиқаришда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳофазаси.

Винилхлорид, поливинилхлорид, тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен ва бошқа шу каби мономерларни ишлаб чиқариш, ёнғин — ва портлаш каби ҳолларга олиб келиш мумкин (А - категория). Бу мономерлар ҳаммаси суюқ ёки газ ҳолида бўлиб, уларни буғлари (газлари) ҳаво кислороди билан аралашиб портловчи аралашмалар ҳосил қилади. Қуйида асосий мономерларни ҳаво билан аралашмаларини ўз-ўзидан алангаланиб кетиш концентрацияларини чегаравий миқдорлари келтирилган, % (ҳажмий):

Винилхлорид	3,3-3,6
Винилиденхлорид	5,6-11,4
Тетрафторхлорэтилен	28,5-35,2
Винилиденфторид	5,8-20,3

Винилхлорид газ ҳолида наркотик таъсир этади, винилхлоридни ҳаводаги миқдори 50 мг/м³ бўлган атмосферада узоқ вақт бўлиш, бош айланишини келтириб инсон ҳушидан кетиб қолади. Унинг ҳаводаги мумкин бўлган чегаравий миқдори 30 мг/м³.

Винилиденхлорид кучсиз физиологик таъсир кучига эга. Унинг ҳаводаги концентрацияси 1 мг/м³ бўлганида томоқни шиллиқ қобикларига таъсир эта бошлайди, ҳиди 2 мг/м³ бўлганида сезила бошлайди., Мономер очик идишдан буғланган ҳаводан нафас олиш кучли заҳарланишга олиб келади.

Фтор сақловчи мономерлар нафас олиш йўллари, кўз, тамоққа кучли таъсир этади.

Винилиденфторид худди винилиденхлоридга ўхшаш наркотик. Саноатдаги ишлаш хоналарида тетрафторэтиленни рухсат этиладиган

чегаравий миқдори 2 мг/м', трифторхлорэтиленники 1 мг/м ни ташкил этади.

Галогенсакловчи гўйинмаган углеводородларни полимерлари асосан зарарсиз моддалар ҳисобланади. Аммо уларни чанги ҳавога аралашиб қолса ҳаво олиш йўллари қитиқлайди. Поливинилхлорид асосидаги композицияларни зарарлиги асосан полимер таркибидаги полимерланмаган бўш мономер миқдор ва композицияга қўшилган турли қўшимчалар билан белгиланади. Поливинилхлорид билан ишлаганда олди олинмасдан узок ишлаш турли асабий, қорин оғриш, тери касалликларни чегаралайди. ПВХ нинг чангини ишлаш хоналаридаги ҳавода рухсат этилган чегаравий миқдори 6 мг/м³ ни ташкил этади. ПВХни иссиқлик ва кислород таъсирида деструкцияланиши натижасида, ҳавога турли хил зарарли моддалар ажралиб чиқади: углерод оксиди, хлорланган углеводородлар, водород хлориди, алдегидлар ва б.

Тетрафторэтилен полимерланганда жуда кўп миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади ва агар бу иссиқлик тезликда ташқарига олиб чиқилмаса, мономер углерод ва тетрафторметанга парчаланиб портлашга олиб келади.

Фторпластларни деструкцияси натижасида тетрафторэтилен, трифторхлорэтилен каби мономерлар, углерод оксиди, фторфосген, водород фториди, перфторизобутилен ва бошқа учувчан фторорганик моддалар ҳосил бўлади. Буларни ичида фторфосген, водород фториди ва перфторизобутилен ўта заҳарли моддалар ҳисобланади. Бундай моддаларни ҳаво билан аралашмалари ишлаётганларни заҳарлашга олиб келади. Шунинг учун ҳам саноатдаги ишлаб чиқариш хоналари кучли вентиляторлар билан жиҳозланиши шарт.

Электр жиҳозлари портлашга қарши қилиб ишланган ва албатта ерга уланган бўлиши керак. Атроф муҳитни зарарланмаслик учун ҳамма вентиляторлардан чиқарилаётган газлар ва оқава сувлар тозалаш ускуналарига жўнатилиши шарт.

Хлор - ва фторли полимерларни олиш ва текширишда, қайта ишлашда техника хавфсизлиги ва ишлаб чиқариш гигиена қоидаларини, ёнғинга қарши

қоидаларни албатта бажариш керак.

Таянч сўзлар

Политетрафторэтилен, фторпласт - 3, дисперс тетрафторэтилен, таблеткалаш, пишириш. Гексафторпропилен билан сополимери.

Қайтариш учун саволлар

1. Политетрафторэтилен қандай усулларда синтез қилинади?
2. Фторпласт - 3, ҳамда тетрафторэтиленни сополимерлари нима сабабдан суюқланма ҳолига ўтишини тушунтиринг.
3. Трифторхлорэтилен қандай шароитларда полимерланади?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. под ред. В. В. Коршака, М. «химия», 1985, с. 113-123.
2. Фторполимерь/Пер. с англ. Под ред. И. Л. Кнунянца и Б. А. Пономоренко. М. «Мир», 1975. 448 с.

10-МАЪРУЗА. АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР

Дарс режаси

1. Акрил ва метакрил кислоталари олинадиган полимерлар
2. Полиакрилонитрил
3. Полиакриламид

Бу гуруҳ полимеридан энг кўп тарқалганлари метакрил кислотанинг эфирлари, нитриллари ва амидлари асосидаги полимерлардир.

Полиакрилонитрилни Моро биринчи марта 1893 йилда олган, уни сополимерлари 1937 йилда олинади. Полиакрилонитрил ва унинг сополимерлари уларни эритиш учун эритувчи танлашга (диметилформамид) эришилганидан кейин, 1943 йилдан ишлаб чиқарила бошланди.

Бу синф полимерлари ичидан энг кўп, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиметилакрилат, полиакриламид,

полибутилметакрилат ва уларни турли тармоқланган ва блок сополимерлари ишлатилади.

Акрил ва метакрил кислоталари эфирларининг полимерланиши. Акрил ва метакрилкислотасининг эфирлари массада (блокда), суспензияда ва эритмада полимерланади. Инициаторлар сифатида пероксид ва гидропероксидлар, изобисизмасла кислотасининг динитрили, персулфатлар, оксидланиш-қайтарилиш системалари ва б. ишлатилади. Акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари фақат секин қиздириб юқори температурада полимерланади. Пероксидлар иштирокида акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари радикал механизм бўйича полимерланиб чизикли аморф полимерлар ҳосил қилади. Полимерларда алоҳида мономер қолдиқлари бир-бирлари билан асосан "бош дум" (а, Р - бирикиш) схемасида бириккан:

Метакрил кислотанинг эфирларидан олинган полимерлар ичида энг катта аҳамиятга эга бўлгани полиметилметакрилат ҳисобланади. Блокда радикал полимерланишни температурани аста секин 50 дан 120°С гача кўтариб олиб борилади. Реакция натижасида катта иссиқлик чиқади. Шунинг учун ҳам полимерланишни ўтказиш вақти ва олинаётган буюмни сифати асосан ажралиб чиқаётган иссиқликни вақтида ва тез олиб чиқиб кетишга, буюмни қалинлигига ва шаклига боғлиқ.

Блок полиметилметакрилатни ишлаб чиқариш (органик шиша).

Полиметилметакрилат инициаторлар иштирокида силикат шишалардан ясалган шаклларда (қолипларда) метилметакрилатни блокда полимерлаб олинади. Шаклларда полимерланишда ажралиб чиқаётган иссиқликни камайтириш ҳамда полимер совутганда зичланиш ҳисобига катталигини кичиклашишини камайтириш мақсадида, қолипларга полимернинг 10-30% ли эритмаси (сироп) солинади. Аралашмага 5-15% миқдорда пластификатор қўшилади. Варақ кўринишида олиш учун сироп қолипларга қуйилади. Сўнгра совутиш, қолипларни очиш ва тайёр маҳсулотга ишлов берилади. Қолиплар ўлчами: 1200x1400; 1450x1600 ва 1600x1800 мм, қалинлиги 5 -11

мм бўлган силикат шишалардан тайёрланади. Мономерни қолипларда полимерланишини туннелли полимерланиш камераларида олиб борилади. Махсус аравачаларга горизонтал ҳолда қолиплар жойланади ва ҳаво температураси 45 дан 120°C гача 24 - 48 соат мобайнида қиздирилади. Полимерлаш учун сироп ишлатилганда полимерланиш икки босқичдан ташкил топади: метилметакрилатни сироп (форполимер) ҳосил бўлгунча полимерлаш ва ҳосил бўлган сиропни охиригача полимерлаб органик шиша олиш. Форполимер қайтар музлаткич, иситиш - совутиш қобиғи ва аралаштиргич билан жиҳозланган аппаратда 0,05-0,1% инициатор иштирокида, 70-80°C да 2 соат давомида олинади. Полимерлаш тугагач, қолиплардан варақлар олиниб, уларга керакли ишлов берилади. Органик шиша варақлари қалин қилиб ёки блоклар кўринишида олинadиган бўлса, метилметакрилатни пастроқ температурада полимерланишини таъминладиган оксидловчи - қайтариловчи системалар ишлатилади.

Суспензион полиакрилат ва полиметакрилатларни ишлаб чиқариш. Акрил ва метакрил кислоталари эфирларини суспензияда полимерлашни сув муҳитида, мономерларда эрувчи инициаторлар иштирокида олиб борилади. Реакторга дистилланган сув ва мономер (3:1) эга. Суюқланиш температураси 160°C (изотактик), 200°C (синдиотактик) га тенг.

Полибутилметакрилат 250°C да деструкцияга учрайди. Кетонларда ва хлорланган ҳамда ароматик углеводларда яхши эрийди.

Полиакрилат ва полиакрилметакрилатлар прямой бўёқ ва пигментлар билан турли рангга бўялади.

Полимерлар ичида энг кўп ишлатилadигани полиметилметакрилат бўлиб у ҳам асосан органик шиша олишда ишлатилади. Улар турли маркалар остида ишлаб чиқарилади. Кимё саноатида полиметилметакрилатни графит билан тўлдирилган хили ишлатилади.

Полибутилметакрилатдан эгилувчан шланг, симларни ва кабелларни қобиғи олинади ва бу материаллар ёғ, озон ва бошқа атмосфера таъсирига

чидамли бўлади.

Саноатда бутилметакрилат метакрил кислотаси билан (БМК-5) сополимери ишлаб чиқарилади. Бу сополимер металлга яхши адгезия хоссасига эга ва нур таъсирига чидамли.

Акрил ва метакрил кислотаси эфирларини винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, оддий эфирлари билан сополимерлари ишлаб чиқарилади.

Полиакрилонитрил. Бу полимер 1893 йили Моро томонидан олинган 1931 йили полиакрилонитрил (ПАН) асосида латекс олиш усули яратилган. 1940 йилда акрилонитрилни бутадиен билан сополимерлаш усули ишлаб чиқилди.

ПАН маълум эритувчиларда эрмаганлиги сабабли, ундан тола олиб бўлмасди. Биринчи марта тола ПАНни диметилформалдегиддаги эритмасидан олинган. Кейинчалик ПАН калций ва натрий роданит тузларининг сувдаги концентрланган эритмаларида эриши аниқланади. Бу хол ПАН ишлаб чиқариш технологиясини такомиллаштиришга олиб келди. ПАН ва унинг сополимерлари "нитрон" типдаги тола, бутадиен-нитрил каучуклари, зарбга чидамли полистирол олишда кенг қўлланилади.

Акрилонитрилни полимерлаш. Акрилонитрил (АН) инициаторлар иштирокида осон полимерланади. Реакция иссиқлик чиқиши билан боради. инициатор сифатида пероксидлар, азо- ва диазобирикмалар ҳамда элементорганик моддалар ишлатилади. АН ни полимерлашда кислород ингибитор таъсирини кўрсатганидан, полимерланиш жараёни азотли муҳитда олиб борилади. Полимерланиш тезлиги мис ёки темир ионларини озгинагина қўшиш натижасида ортиб кетади. Полимерлаш учун оксидловчи-қайтарувчи системалар ҳам ишлатилади.

Саноатда АН ни сувда, минерал тузларнинг сувдаги эритмасида, органик эритувчиларда ва блокда полимерланади. Кенг тарқалган усулларга АН ни сувда ёки минерал тузларнинг сувдаги эритмаси муҳитида полимерлаш киради.

ПАНни хоссалари ва ишлатилиши. ПАН суюқланмайдиган ва қийин эрийдиган аморф полимер. Полимер 220-23 0°С да юмшайди ва газ моддалар (асосан аммиак) ажралиб чиқиш билан парчалана бошлайди.

ПАН оддий эритувчиларда эрмайди ва бўкмайди. Полимер диметилформамидда, янтар кислотасининг динитрилида, бир хил минерал тузларнинг концентрланган эритмаларида эрийди. Пластификацияланмаган ПАН мўрт бўлади. ПАН кўпгина кимёвий реагентлар таъсирига чидамли. Ишқорларнинг кучсиз эритмалари умуман таъсир этмайди. Лекин юқори температура ва концентрацияда ПАНнинг нитрил группалари совунланиб аввалига амид кейин эса унинг бир қисми карбонил группасига айланади. ПАНга концентрланган сулфат кислотаси таъсир эттирилса парчаланadi. ПАН катта қисми кимёвий тола олиш учун ишлатилади. Бу тола турли хил матолар, балиқ тутиш тўрлари, транспортер тасмалари олишда, қатлам пластиклар олишда эса тўлдиргич сифатида ишлатилади.

Полиакриламид. Полиакриламид (ПАА) олиш учун хом ашё бўлиб акриламид хизмат қилади. Акриламид, акрилонитрилни сулфат кислотасининг моногидрити иштирокида гидролизлаб олинади.

Акриламидни сулфат комплексининг совутилган эритмасидан оҳак суви ёки аммиак билан нейтраллаб ажратиб олинади. Сўнгра вакуумда бўғлантириб олинади.

ПАА акриламидни радикал механизм бўйича полимерлаб олинади:

Полимерланишни сувли эритмасида (8-10%) оксидловчи-қайтарувчи (аммоний персулфати - калций метагидросулфат) инициатори иштирокида ўтказилади. Полимер сувдан вакуумда, паст ҳароратда сувни бўғлантириб юбориш орқали тозаланади.

ПАА сувда яхши эрувчи оқ порошок кўринишидаги полимер. У ацетон, гександа, метанолда ва эталонда эрмайди, этиленгликолда, глицеринда, сирка кислотасида эрийди. Сирт фаол моддалар билан яхши аралашади, сувда эрувчи кўпгина табиий ва сунъий полимерлар билан яхши аралашади.

ПАА қоғоз саноатида кенг ишлатилади. Қоғозни ПАА эритмаси билан

ишлаш уни мустаҳкамлигини оширади. У табиий каучук ва поливинилацетат латексларини стабилловчи модда сифатида ҳам ишлатилади. ПАА тупроқ структурасини жуда ҳам яхшилаш хоссасига эга.

Акриламидни, акрил, метакрил ва кротон кислоталари билан сополимерлари тўқимачилик маҳсулотларини пардозлашда ишлатилади. Акриламидни, акрилонитрил билан сополимерларидан "акрилан" типигаги тола олинади.

Полиакрилат ва полиметакрилатларни олишда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳофазаси. Акрил ва метакрил кислоталарининг қуйи спиртлар билан эфирлари ва акрилонитрил учувчан ва ёнувчан моддалар бўлиб, улар ҳаво билан портловчи аралашмалар ҳосил қиладилар. Қуйида мономерларни 25°C да ва атмосфера босимида алангаланиш концентрация чегаралари келтирилган, % (ҳажм.):

Мономерлар	Қуйи чегара	Юқори чегара
метиакрилат	1,2	13
Метилметакрилат	1,5	11,6
Этилакрилат	1,1	5,1
Бутилакрилат	1,0	7,4
Акрилонитрил	3,0	17

Мономерлар билан ишланадиган хона албатта вентиляторлар билан жиҳозланган бўлиб, хонада статик электрик ҳосил бўлишини ва очиқ аланга ишлатилиш олдини олиш керак.

Акрил кислотасининг эфирлари заҳарли моддалардан ҳисобланади. Акрилонитрил ҳам заҳарли суюқлик. Физиологик таъсири бўйича акрилонитрил водород цианидидан 10 марта зарарсиз, лекин стиролдан 20 марта зарарли. Ишлаб чиқариш хоналаридаги акрилонитрилни ҳаводаги рухсат этилган чегаравий миқдори 25 мг/м³ ни ташкил этади. Метил-, этилакрилатларни, акрилонитрилни ва метилметакрилатни парлари кўзни пардаларини қитиқлаб ачиштиради.

ПАН иссиқлик таъсирида парчаланиши натижасида ўта захарли моддалар ажралиб чиқади. Шунинг учун у билан ишланган ўта эхтиёткорлик чоралари кўрилиши керак.

ПАА вегетатив, эндокрин нуқтаи назаридан таъсир этади. Ишлаб чиқариш хоналари умуман хонани ва ҳар бир иш жойини тозаловчи вентиляторлар билан жиҳозланган бўлиши шарт. Вентиляторлардан чиққан газлар ва оқава сувлар махсус жиҳозларда тозаланиши керак.

Таянч сўзлар

Полиакрил кислотаси, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил. Блокда олинган полиметилметакрилат, органик шиша, сироп, қолиплар. Суспензияда полиметилметакрилат олиш. Латексли полимерлаш. Полиакрилонитрил, натрий роданит, нитрон. Полиакриламид. Гидролиз, қоғоз, стабилловчи модда.

Қайтариш саволлар

1. Акрил ва метакрил кислоталари асосидаги қандай полимерларни биласиз?
2. Органик шишани блокда олиш сабаби нимада?
3. Полиакрилатлар латекслари қандай ишлаб чиқарилади?
4. Полиакрилонитрилни ишлаб чиқаришда минерал тузлар эритмаларининг роли нимадан иборат?
5. Нитрон толасининг хоссаларини ва ишлатилиш сохаларини гапириб беринг.

Адабиётлар

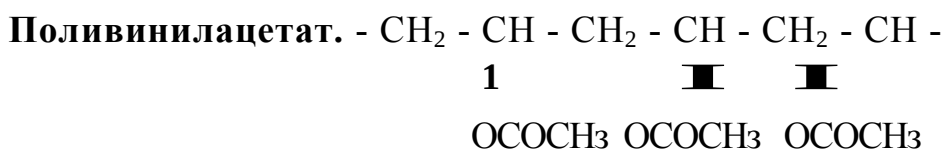
1. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. «химия», 1985, с.123 - 138.
2. Гудимов М. М. , Петров Б. В. Органическое стекло. М. «химия» 1981, 260 с.

11-МАЪРУЗА. ОДДИЙ ВА МУРАККАБ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИ

Винил эфирлари, ацетилен ва таркибида ҳаракатчан водород сақловчи органик бирикмалар асосида олинади.

Ацетилен кислоталар билан реакцияга киришиши натижасида мураккаб винил эфирлари ҳосил бўлади. Спиртлар билан таъсирланиши натижасида оддий винил эфирлари ҳосил бўлади.

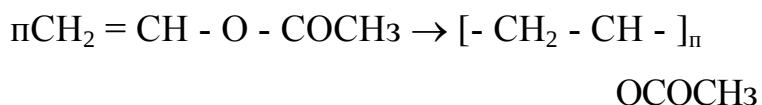
Винил эфирлари турли хил полимер ва сополимерлар олишда ишлатилади. Мураккаб винил эфирларининг полимерлари ичида, поливинилацетат катта аҳамиятга эга. Техникада ва бошқа соҳаларда сувда 50% полимер сақловчи дисперсиялар ҳамда винилацетатни этилен, дибутилмалеинатлар билан сополимерлари кенг тарқалган. Эритувчида олинadиган поливинилацетатни асосий миқдори поливинил спирти ва поливинилацетатларга қайта ишланади.



Аморф структурага эга тиниқ рангсиз полимер. Уни винилацетатни полимерлаб олинади. винилацетат биринчи марта 1912 йилда ацетилен ва сирка кислотасидан олинган. Полимерлаш шароитлар 1917 - 1920 йилларда ўрганилган. Винилацетатни ишлаб чиқаришда С.Н. Ушаков ва шогирдларининг ҳиссаси катта.

Винилацетатни полимерланиши. Винилацетат иссиқлик, инициаторлар ва катализаторлар, нур таъсирида газ ва суюқлик фазасида осон полимерланади. Реакция иссиқлик ажралиб чиқиши билан кетади.

Винилацетат инициаторлар иштирокида полимерланиши радикал механизм бўйича кетади.



Занжирда элементар ҳалқалар асосан бир - бири билан а, (3 - боғланишда, яъни "бош-дум" принципида боғланган бўладилар. Аммо поливинилацетат макромолекулалари таркибида 1 - 2% ҳалқалар бир - бири билан "бош -

бош" (а, а - бирикиш) бирикканлар.

Винилацетат полимерланганда чизикли макромолекулалар билан бир қаторда, метил группасидан занжирни узатилиш реакцияси натижасида ажралиб чиққан водород ўрнидан тармоқланиш кетиб, тармоқланган полимерлар ҳосил бўлади. Винилацетат кўплаб мономерлар билан сополиерланиш реакцияларига осон учрайди. Кўпчилик ҳолларда сополимерланиш реакциялари, гомополимерланиш реакцияларидан секинроқ кетади. Техникада винилацетатни эритмади, эмулсияда, суспензияда ва массада полимерланади. Поливинилацетатни кўпроқ миқдори эритмада (лок усулида) ишлаб чиқарилади.

Поливинилацетатни олиш. 1. Эритмада олиш. Полиацетатни алифатик спиртлар, бензол, ацетон, сирка кислотасининг мураккаб эфирлари ва бошқа органик эритувчилар муҳитида полимерланади. Инициаторлар: азобисизомасло кислотасининг динитрили, бензоил ёки ацетил пероксидлари. Ҳосил бўлган поливинилацетатни - "лок", шу кўринишда ишлатилиши мумкин ва ундан полимер чўктириб олиниши мумкин.

Эритувчида занжирни узатилиш реакцияларини кетиши ҳисобига, паст молекула массали, лекин молекула массаси бўйича бир хилроқ, камроқ тармоқланган полимерлар ҳосил бўлади.

Поливинилацетатдан (ПВА) поливинил спирти ёки ПВА лар олинганда, одатда эритувчи сифатида метанол ишлатилади. ПВА ни қуруқ порошоги кўринишида ёки локда ишлатилганда эритувчи сифатида этилацетат, ацетон ёки бензол ишлатилади.

2. Эмулсияда олиш. Винилацетатни эмулсияда полимерланиши сув муҳитида, сувда эрувчи инициаторлар - водород пероксиди, калий ёки натрийнинг персульфати иштирокида амалга оширилади. Турли совунлар, ёғли сульфат кислоталарнинг тузлари, поливинил спирти эмулгаторлар сифатида ишлатилади. Керакли рН ни ушлаб туриш мақсадида натрий бикарбонати, чумоли кислотаси каби буфер моддалар қўшилади. Эмулсиянинг сифати ишлатилаётган компонентлар ва эмулсияни олиш

усулига боғлиқ. Эмулсия икки кўринишда ишлаб чиқарилади: майда дисперсли (латексли) заррачаларнинг катталиги 0,05 - 0,5 мкм гача. Техникада кўпинча йирикдисперсли ГТВА эмулсия ишлатилади.

3. *Суспензияда ва блокда олиш.* Винилацетатни суспензияда полимерлаш, узлукли усулда сув муҳитида, мономерда эрувчи инициаторлар иштирокида амалга оширилади. Инициаторлар: бензол пероксиди, ацетил пероксиди ва бошқалар. Сувдаги суспензияни ПВС, метилцеллюлоза ва бошқа сувда эрувчи моддалар қўшиб стабиллаштирилади.

Винилацетатни аралаштиргич, қайтар музлагич, тситкич ва совутиш қобиғи билан жиҳозланган, ич тарафи эмалланган реакторларда полимерланади. Реакторга сув ҳамда стабилловчи эритмаси, инициатор эритилган винилацетат солинади. аввал 70°C кейин 90-94°C да 30 мин қиздирилади. Умумий вақти — 2-3 соат. Реакторга солинадиган компонентларни миқдори қуйидагича (масс.қисм.):

Винилацетат	100
Тузсизланган сув	100-120
Бензол пероксиди	0,5 -1,0
Стабилизатор	0,1— 0,2

Реакция тугагач, совутилиб, суспензия филтрланади, ювилади ва 60-70°C да қурилади.

Саноатда суспензион поливинилацетатни эритмасининг қовушоқлигига қараб турли маркалари буюмлар ишлаб чиқарилади. Суспензияда олинган поливинилацетат лок, елимловчи моддалар тайёрлашда ишлатилади.

Винилацетатни блокда олиш кенг тарқалмаган.

Поливинилацетатнинг хоссалари ва ишлатилиши.

Поливинилацетат (ПВА) ҳидсиз, зичлиги 1180 - 1190 кг/м³ бўлган тиниқ полимердир. ГТВА одам организмига зарарли таъсири йўқ. ПАВ нинг ММ 10-160 минг атрофида. Вика бўйича иссиққа чидамлиги 38°C. ПВА 170°C деструкцияга учрайди. У сувда бўкади, кучли кислота ва ишқорларда парчаланади. Органик эритувчиларда эрийди. ГТВА яхши адгезия хоссасига

эга. ПВА турли лок, бўёқ ва елимлар олишда ишлатилади.

Эмулсияни сувга чидамлилигини ошириш мақсадида, эмулсияни винилацетиленни винилхлорид, акрил, метакрил ва малеин кислоталарининг эфирлари билан олинган сополимерларидан тайёрланади.

ПВА ва унинг сополимерлари саноатда кенг қўлланилади.

Оддий ва мураккаб винил эфирларини, полимерларини олишда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит. Винилацетат олишда ва уни полимерлашда техника хавфсизлиги қоидаларига амал қилиш керак. Ҳом ашёлар ацетилен, этилен, винилацетат ва эритувчилар осон ёнувчи моддалар ҳисобланади. Уларни ҳаво билан аралашмалари портлаш хоссасига эга. Ҳавода алангаланиш температураси - 5°C дан 8°C гача, ўз-ўзидан алангаланиш — 380°C . Винилацетатнинг алангаланиш миқдори 1,2% ва ундан юқори. Винилацетат наркотик ва умумзаҳарловчи модда, кўзни ва юқори ҳаво йўллари қитиқлаб, ялиғлантиради, ҳаводаги чегаравий рухсат этилган концентрацияси 10мг/м^3 .

Бошқа моддалардан бензол пероксиди қуруқ ҳолда зарбдан, сульфат кислотаси билан ёки қиздирилганда портлаши мумкин. Винилметил ва винилацетил эфирлари осон алангаланадилар ва улар ҳаво билан портловчи аралашмалар ҳосил қиладилар. Бу моддаларни суюқ ҳолатда яхши беркитилган идишларда ташиш керак. Электр жиҳозлари портлашга қарши қилиб ишлатилиши керак.

Вентиляторлардан чиқаётган газлар ҳамда оқава сувлар тозаланиши шарт.

Оддий полиэфирлар

Оддий полиэфирлар адгезиялар ҳамда органик оксид моддаларини полимерлаш орқали олинади. Уларга полиформалдегид полиацеталдегид, полиацеталлар, полиэтиленоксидлар, полипропиленоксидлар ва уларнинг сополимерлари киради.

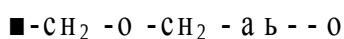
Полиформалдегид. Бу олигомер А. М. Бутлеров томонидан олинган. Полимери 1950 йилда эса техникага яроқлиси олинган.

Олигомерлари. Ўз таркибида 90-95% формалдегид, 8-100 молекуладан иборат полиоксиметиленгликолар аралашмасидан иборат (параформ). Параформ формалдегидни концентрланган сувдаги эритмасини қаттиқ куб қолгунча вакуумда қуритиш орқали олинади. сувни миқдори камайган сари поликонденсатланиш даражаси ортиб боради.

Параформни суюқланиш температураси $120 - 150^{\circ}\text{C}$ (парчаланиш билан), кристаллик даражаси 100%.

а- полиоксиметилен. а- полиоксиметилен формалдегидни полимери бўлиб $\text{HO}(\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$ ($n > 100$), $y = 99,3 - 99,7\%$ формалдегид молекуласидан ташкил топган. Уни 37% ли метанолсиз формалин ва концентрланган сульфат кислотаси (10:1) аралашмасини узлуксиз совутиб ($0 - 10^{\circ}\text{C}$) олинади. а-полиоксиметилен совуқ сувда ёмон эригакдиги сабабли чўкмага гушади. Қаттиқ полимер катализатордан сув билан говилади ва вакуумда қуритилади. полимерни суюқланиш температураси $170 - 180^{\circ}\text{C}$ (парчаланаяди).

Формалдегидни полимерланиши. Подисформалдегид кимёвий бекарор ва шу сабабли ўз-ўзидан турли моддалар иштирокида полимерланиади. Формалдегидни полимерланиши учун озгина миқдорда аминлар, тўртламчи аммоний асослари ва бошқа кислотапарининг кўшилиши етарли ҳисобланади. Полиформалдегидни иссикка чидамли^гигини уни этиленоксид билан сополимерлаш ёрдамида ҳам оши^ииш мумкин. Одатда 5% гача еомономер сақлаган сополимерлар синтез қилинади:



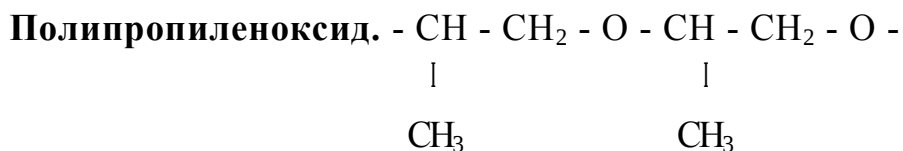
Ҳозирги вақтда полиформалдегидни 3 хили ишлаб чиқарилади. Улардан бири формалдегидни гомополимери бўлиб унинг *ОН* группалари ацетат группаларига аралаштирилади. Иккинчи ва учинчиси формалдегид ёки триоксани $\text{C} - \text{C} -$ боғли моддалар билан сополимерларидир.

Гомополимерлар юқори кристаллик даражасига., катта каттиқлик ва мустаҳкамликка эга. Шунинг учун у одатда

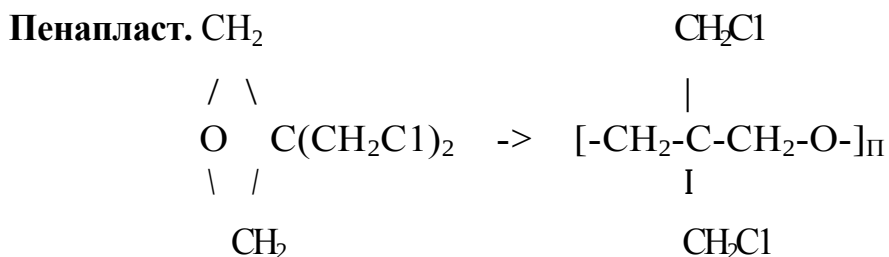
машанасозликда ва асбобсозликда конструктор материал сифатида ишлатилади. Сополимерлар кўпинча полиацеталлар деб аталади. Полиацеталлар ишқаланишга ва паст температурага (-40°C) таъсирига чидамли бўлади,

Полиэтиленоксид. Полиэтиленгликолар (ПЭГ) этиленоксидни этиленгликол(инициатор). иштирокида полимерлаб олинади. Бундай ПЭГ ларни молекула массаси 10000 гача бўлади. Юқори молскулали ПЭГ (ММ500-1000 минг) сувда яхши эрийди. ПЭГ суспензияда олинади. Полимернинг кристаллик даражаси 92-95%.

Экструзия, босим остида қуйиш каби усулларда қайта ишланади. Ундан қадақловчи материаллар кўплаб ишлаб чиқарилади, қувурлар орқали турли суюқликлар, эритмалар, пулпаларни ҳайдашда ишлатилади.



Пропиленоксидни глицериннинг калийли тузи иштирокида полимерлаб олинади. Полипропиленоксид оч сариқ рангдан жигарранг рангача бўлган қуюқ суюқлик бўлиб, у ўз таркибида 1,5-1,7 (мгКОН/г) гидроксил группаларни сақлайди. Полипропиленоксидни этиленоксид билан сополимери сирт — фаол хоссасига эга.



Поли - 3,3- бис (хлорметил) оксациклобутан (пентапласт) органик эритувчилар муҳитида BF_3 иштирокида инерт газ муҳитида полимерлаб пентапласт деган полимер олинади.

Пентапласт фақат циклогексанон ва хлорбензолда ҳамда қайнаётган диоксан ва диметилформалдегидда эрийди. Юқори кимёвий барқарор полимерлардан бири. Кимёвий таъсирларга чидамлиликлда

поливинилхлориддан ҳам концентранган минерал кислоталар таъсири чидамли, аммо оксидловчилик хусусияти бор кислоталарда парчаланади.

Пентапластни 0,5% ли эритмаси (циклогексанондаги) кимёвий аппаратлар ва қувурларни юзасида коррозияга қарши қопламалар қоплаш учун ишлатилади.

Таянч сўзлар

Мураккаб винил эфирлари, поливинилацетат, локда олиш, эмулсияда олиш. Поливинилацетат, полиформалдегид, триоксан. Полиэтиленоксид, полипропиленоксид, пентапласт.

Қайтариш учун саволлар

1. Поливинилацетат қайси усулда олинади?
2. Полиэтиленоксиднинг хоссаларини айтиб беринг.
3. Триоксан полимерланганда қандай полимер ҳосил бўлади?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. "химия", 1985, с. 139-151.
2. Розенберг М. Э. Полимер на основе винилацетата, Л. «химия», 1983, 252с.

12 - Маъруза. ПОЛИУРЕТАНЛАР

Макромолекула асосий занжирида уретан группаларини сақловчи юқори молекулали бирикмалар полиуретанлар деб аталади.

Полиуретанларни ди- ёки полиизоцианатларни икки ёки бир нечта гидроксил группали моддалар билан босқичли (миграцияли) полимерлаб олинади. шундай гидроксил сақловчи моддалар сифатида кўпинча оддий ва мураккаб полиэфирлар ишлатилади. Бундай усулда олинган полиуретанлар полиэфируретанлар деб аталади. Ҳозирги вақтда полиуретанларни ишлаб чиқариш ривожланиб бормоқда.

Полиуретанларни синтез қилишнинг ўзига ҳослиги.

Полиуретанларни массада ва эритмада (хлорбензол, толуол, диметилформамид) олиш мумкин. Диизоцианат ва дигликолларни таъсири

натижасида чизиқли тузилишга эга полиуретанлар ҳосил бўлади.

Функционаллиги иккитадан ортиқ мономерларни полимерланиши натижасида тармоқланган ёки тикилган структурали полимерлар ҳосил бўлади.

Гексаметилендиизоционат ва бутиленгликол асосида полимер қуйидаги шароитларда олинади.

Аралаштиргич ва қобик билан жиҳозланган реакторга бутиленгликол солинади ва азот атмосферасида 85-90°C гача қиздирилиб, катта тезликда аралаштириб турилган ҳолда оз-оздан 30-60 минут ичида гексаметилендиизоционат қўшилади. Экзотермик реакция тугагач температурани 190-210°C га кўтарилиб шу температурада реакция охиригача етказилади. Жараён полимер суюқланмасини қовушоқлиги ёки полимерни м — крезолдаги эритмасини қовушоқлиги орқали назорат қилинади.

Реакция тугаганидан кейин полимердан газларни ҳайдаб чиқариш мақсадида реакторда вакуум (қолдиқ босим 2,6-5,2 кПа) ҳосил қилинади ва реактордан полимер суюқланмаси тасма кўринишида сиқилган азот ёрдамида сиқиб чиқарилади. Полимер тасмаси совутилиб майдаланади ва қуритилади.

Полиуретанларни хоссалари ва ишлатилиши. Хом ашё ва компонентларнинг табиати, тузилишига қараб полиуретанлар термопластик ва терморектив, улардан олинган буюмлар эса пластик , мўрт, юмшоқ ва қаттиқ бўлиши мумкин.

Паст молекулали гликоллардан олинган чизиқли полиуретанлар тола ҳосил қилиш хоссасига эгалар. Тортилиш ҳисобига тола олиш жараёнида макромолекулалар ориентацияланади. Ва бу ҳол полимерни кристаллик даражаси ҳамда мустаҳкамлиги ортишига олиб келади.

Чизиқли полиуретанларни мустаҳкамлиги кўп жиҳатдан қўшни макромолекулалардаги имин ва карбонил группалари орасида пайдо бўладиган водород боғларига боғлиқ. Шундай макромолекулалараро водород боғларининг камайиши полимерни кристаллик даражасини пасайишига ҳамда унинг юмшаш температурасини ва механик мустаҳкамлигини

камайтишига олиб келади. Полиуретанларни асосий занжиридаги кислород атомлари полимерни суякланиш (юмшаш) температурасини камайтиради ва полимерни органик эритувчиларда эришини яхшилаиди. Шу билан бирга кислород атомларини занжирда борлиги полиуретанларга эластиклик (эгилувчанлик) беради ва полимерни қайта ишлашни осонлаштиради. Полиуретанлар сувни кам шимади, совуққа чидамли, юқори адгезияга ва ишқаланишга чидамлиликини намоён этади. Полиуретанлардан эластик ва эскирмайдиган тола ва пардалар олинади. ҳимоя қопламалари, симларни эмаллаш, мебел ва аёқ-кийм ишлаб чиқаришда иссиққа чидамли, сув ва атмосфера таъсирига чидамли полиуретан елимлари ва локлари ишлатилади. Молекула массаси 1000-3000 бўлган оддий ва мураккаб полиэфирполиоллар асосида олинган полиуретан эластомерлари ёғ-, бензин таъсирига чидамли, юқори эластиклик ва катта мустаҳкамликка эга (узилишдаги нисбий чўзилиши 500-1000%, чўзилишдаги бузилиш кучланиши 19,6-49,0 МПа) полимерлардир. Полиуретан эластомерлари едирилишга ўта чидамли бўлганликлари сабабли, улардан шиналар, тоғ жинсларини ташувчи конвейер тасмалари ишлаб чиқарилади. Аммо полиуретанлар асосан кўпик полиуретанлар олишда ишлатилади.

Кўпик полиуретанлар. Кўпик полиуретанлар ди- ва олиизоционатларни оддий ва мураккаб гидроксил сақловчи полиэфирлар билан сув ва катализатор иштирокида ўзаро таъсирланиши натижасида олинади. Кўпиклантирувчи модда сифатида изоцианатларни сув билан реакцияси натижасида ажралиб чиқувчи углерод икки оксиди хизмат қилади.

Катализаторлар сифатида учламчи аминлар ва руҳнинг органик бирикмалари ишлатилади. Кўрсатилган компонентлардан ташқари кўпик пластиклар рецептурасига турли хил моддалар - кўпикни стабилловчи, қўшимча кўпиртирувчи моддалар (масалан, фреонлар), бўёқ , сирт фаол моддалар, реакциялар тезлигини ростлагичлар қўшилади.

Кўпик полиуретанларни икки гурпуага бўлиш мумкин: чизиқли ёки озгина тармоқланган полиэфирлар асосидаги эластик кўпик пластлар ҳамда ва

ўта тармоқланган зич тикилган полимерлар ҳосил қилувчи полиэфирлар асосидаги қаттиқ кўпик пластиклар.

Кўпиклантирилган полиуретанларни зичлигини сув миқдорини ўзгартириш ҳисобига ростланади. Композицияга қўшилган сувнинг миқдорини ортиб бориши билан олинаётган кўпик пластикларнинг туюлма зичлиги шунчалик камаяди. Масалан, туюлма зичлиги 32 кг/м^3 бўлган кўпик полиуретан олишда изоцианат группанинг фақатгина 25% и полиэфирни гидроксил группалари билан қолган 75% и эса сув билан реакцияга киришади.

Бошқа хилдаги қўшимча реакцияларни кетиши ҳисобига, кўпик полиуретанларни олишда, уретан боғларидан ташқари турли боғлар ҳам ҳосил бўлади.

Реакция натижасида ўрин алмашган карбамид ҳосил бўлиб, унда азотга бириккан водород атомларининг ҳаракатчанлиги туфайли, улар изоцианат гурухлари билан юқори температурада реакцияга киришиб макромолекулаларни қисман тикилишига олиб келади

Тикилиш боғлари уретан ва изоцианат группаларини ўзаро таъсири натижасида ҳам ҳосил бўлиши мумкин.

Макромолекулаларда бўш ҳолда қолган изоцианат группалари тримерланиб, ўрин алмашган изоциануратларга айланиши ҳам мумкин:

Саноатда кўпик полиуретанлар икки усулда олинади: бир босқичли ва икка босқичли усулларда. Бир босқичли усулда ҳамма компонентлар - полиэфир, сув, катализатор, стабилизатор, эмулгатор, изоцианат аралаштиргичли аппаратда аралаштирилади. Кўпикланиш шу заҳотиёқ, кўпикни кўтарилиши 10 секундлар атрофида бошланади ва 1-2 минут ичида тугалланади. Кўпикнинг қотиши бир неча соатдан бир кунгача давом этади.

Икки босқичли ёки форполимер усулида, аввалига полиэфир керагидан кўпроқ олинган изоцианат билан таъсирлаштирилади. Ҳосил бўлган форполимерга иккинчи босқичда аралаштириб туриб сув, катализатор,

стабилизатор ва эмулгатор кўшилади.

Эластик кўпик полиуретанлар. Эластик кўпик полиуретанлар оддий ва мураккаб гидроксилсақловчи полиэфирлар асосида ишлаб чиқарилади. Эластик полиуретанларни энг кўп тарқалган вакили - поролн ҳисобланади. Поролон ишлаб чиқариш учун адипин кислотаси, диэтиленгликол ва триэтилолпропан асосида олинган мураккаб полиэфир, ҳамда 2,4-толуилендиизоционат билан 2,6 — толуилендиизоционатни (65:35) аралашмаси ва сув хом ашё сифатида қўлланилади.

Эластик кўпик полиуретанлар иссиқлик ва товуш ўтказмаслик, яхши диэлектрик ва амортизациялаш хоссаларига эга. Улар ёғоч, металл, қоғоз, матолар билан осон елимланади. Мураккаб полиэфирлар асосидаги эластик кўпик полиуретанлар, оддий полиэфирлар асосида олинган эластик кўпик полиуретанларга нисбатан юқорироқ чўзилишдаги мустаҳкамликка, оксидланиб эскиришга чидамликка, эритувчи ва ёғлар таъсирига чидамликка эга, аммо камроқ қайишқоқликка, совуққа чидамлиликка эга ва намлик таъсирида тезроқ эскиради. Ёпик ғовакли эластик полиуретанлар сузиб юрувчи буюмлар олишда, иссиқлик ва совуқликдан ҳимоя қилувчи буюм сифатида ишлатилади. Очиқ ғовакли кўпикпластлар, ёстик, ўтиргич, сунгичлар сифатида ишлатилади. Ҳозирги вақтда кўплаб интеграл кўпик полиуретанлар (зич, сиртқи пленкага эга ва ўртаси кўпиклашган) ишлаб чиқарилмоқда.

Қаттиқ кўпик полиуретанлар. Қаттиқ кўпик полиуретанлар асосан қуйиш ва пуфлаб чанглатиш усулларида олинади. Юқорироқ температурада ва аралаштириб туриб полиэфир, катализатор, эмулгатор ва сувни аралашмаси тайёрлаб олинади. Бироз вақт (20-30 мин) 30°C температурада ушлаб турилганидан сўнг толуилендиизоционат солиб 1-2 минут аралаштирилади. Аралаштириш натижасида массасининг температураси 5 - 10°C га, қовушқоқлиги ортиб, қисман кўпикланади. Сўнггра тайёр маҳсулот шаклига мос чегараланган шаклларга (қолипларга) қуйилади. Кўпикланган полиуретан шаклларда 30-35 мин ушлаб турилади ва бу вақтда кўпикпласт

керакли структура ва қаттиқликка эришади.

Кўпик полиуретанни турли материаллар юзасида пурлаб чанглатиш орқали олишади, бир жойдан бошқасига осон кўчириш мумкин бўлган жуда катта бўлмаган, компонентларни қиздириш мумкин бўлган идишлар, насос ва чанлатувчи пистолет билан жиҳозланган дастгоҳдан фойдаланилади.

Чанглатилган қатламнинг қалинлиги 5-50 мм бўлиб, олинган кўпикпластнинг зичлиги 35-200 кг/м³ бўлади. Мураккаб полиэфирлар ва диизоционатлардан олинган қаттиқ кўпик полиуретанларни айрим хоссалари қуйида келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Қиймати
Туюлма зичлик, кг/м ³	60
Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа	0,20
Зарбий қовушоклик, кДж/м	0,48
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м.К)	0,024
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 Гц	1,05
Совуганда чизикли қисқариш, 24 соатда, %	0,6
Ишчи температурани юқори чегараси, °С	100
Сув ютиши, 24 соатда, кг/м ²	0,2

Қаттиқ кўпик полиуретанлар иссиқлик ўтказмайдиган материаллардир. Улар қайнаётган сув, бензин, керасин, сурилувчи ёғлар, тузларнинг сувдаги эритмаси, этил спирти таъсирига чидамли. Кўпик пластикларнинг юзаси совунли сув билан осон тозаланади ва улар чиришга чидамли. Қаттиқ кўпик полиуретанлар яхши электр изоляция хоссасига эга. Ундан ташқари улар ёғочга, металлга, матоларга ва бошқа материлларга юқори адгезия хоссасини намаён этадилар. Кичкина зичлик ва оз миқдорда сув ютиши қаттиқ кўпик полиуретанларни чўкмайдиган қайиқлар ва понтонлар, уч ҳамда кўп қаватли конструкциялар (юқори иссиққа чидамли, тебранишга чидамли ва электромагнит тўлқинларини яхши ўтказувчи) олишда ишлатиш имконини беради. Қаттиқ кўпик полиуретанлар қурилишда, авиа-, авто-, ва катта

қайиқлар қуришда, музлаткичлар ясашда ишлатилади. Қаттиқ кўпик полиуретанларни хоссаларини яхшилаш ва қийматини арзонлаштириш мақсадида турли хил тўлдиргичлар ишлатилади (шиша толалари ва матолари). Полиуретан кўпик пластиклари билан бетонли конструкцияларни тиркишлари, эшик деразалари бўшлиқлари тўлдирилади. Шунинг билан бирга қаттиқ кўпик полиуретанларни ўзига хос бир қанча камчиликлари бор. Бу камчиликларга уларни аланга таъсирида 100% ёниб кетиши, юқори температурада (150°C дан юқорида) парчаланиб захарли газлари ажратиб чиқариши киради. Шунинг учун ҳам кўпик полиуретанларни ушбу камчиликларни йўқотиш катта аҳамиятга эга. Бу йўналишда Тошкент кимё-технология институти "Юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" кафедрасида (2000 йилгача кафедра "Пластмассаларни қайта ишлаш технологияси" номи билан аталанган) охириги 20 йилда қилинаётган ишлар диққатга сазовордир.

Полиуретанлар асосида қуйма буюмлар. Қуйма буюмлар ишлаб чиқариш учун гексаметилендиизоционат ва бутиленгликол асосида олинган чизиқли полиуретан ишлатилади. Молекула массаси 13 000- 15 000 бўлган полиуретанлардан тола ишлаб чиқарилади. Юқорироқ молекула массасига эга полиуретанлардан босим остида қуйиш усулида турли буюмлар олинади. Қуйма полиуретан буюмларни физик-механик хоссалари қуйидагича:

Сифат кўрсаткичлар	Қиймати
Туюлма зичлик, кг/м	1210
Бузилишга кучланиши, МПа	49,0-58,7
Чўзилишда Сиқилишда	78,4-83,2
эгилишда	69,0-78,4
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	49,4
Суюқланишга ўтиш температураси, °С	176-180
Мартенс бўйича иссиқликка чидамлилиқ, °С	60

Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м.К)	0,31
Солиштирма ҳажмий электр қаришлиги, Ом.см	$1 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^{14}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 Гц	0,014-0,020
Диэлектрик сингдириш, 10^6 Гц	4,5-4,8
Электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	20-25
Қуйишдаги қисқариш, %	1,0-1,2
Совуганда чизикли қисқариш, 24 соатда, %	0,6
Сув ютиши, 24 соатда, %	2

Чизикли полиуретанлар буюмларга (пардалар, варақли материаллар, юпка пластинкалар) 180-185°C да қайти ишланади. Буюмлар узок вақт юқори намликда 100-110°C да ишлатилиши мумкин. Уларни радио- ва электр техникасида ишлатилади.

Полиуретанлар олишда техника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳит муҳафазаси. Кўпик полиуретанларни, айниқса пуфлаб сачиратиш усулида олишади ҳаво толуилендиизоционат билан ифлосланади. Толуилендиизоционат заҳарли модда бўлиб, у териға, нафас олиш йўлларига ва кўзға ёмон таъсир кўрсатади. Толуилендиизоционаталлергин бўлиб у экземелар ёки бронхал астма чиқариши мумкин. Заҳарланишни йўталиш, кўкрак қафасидаги оғриқ ва ўпкадаги хириллашдан билиш мумкин. Шунинг учун ҳам хом ашёдан тортиб полимерларни олиш ва қайта ишлаш жараёнларида ишланаётган жой ва хоналарға кучли вентилятор ўрнатилган бўлишиға керак.

Таянч сўзлар

Полиуретанлар, диизоционатлар, кўп атомли спиртлар, гидроксил группалари олигомерлар. Эластиклик, ишланишға чидамлик, шиналар, конвейер тасмалари. Кўпик полиуретанлар, эластик ва қаттиқ кўпик полиуретанлар.

Қайтариш учун саволлар

1. Полиуретанлар қандай реакция натижаларда синтез қилинади?

2. Термопластик полиуретанлар қандай хоссалари асосида, шина ва тасмалар ишлаб чиқаришда ишлатилади?
3. Кўпик полиуретанлар олишни қандай технологик устунликларини биласиз?
4. Эластик кўпик полиуретанлар (поролон) қандай усулда ва қандай хом ашёлардан олинади?
5. Қаттиқ кўпик полиуретанлар қандай олинади ва қаерда ишлатилади?
6. Полиуретанларни ишлаб чиқаришда уретан группадан ташқари яна қандай группалар кўплаб ҳосил бўлади?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под. Ред. В.В. Коршак. М., "химия", 1985, с. 181-192.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов. Пер. С англ. Под ред. Ф.А. Шутова. М. "химия". 1982, 214 с.

13-МАЪРУЗА. ФЕНОЛФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Фенол ва формалдегиднинг сувдаги эритмаси формалин асосида ишқорий ва кислотали муҳитларда олиниши мумкин.

Ишқорий муҳитда фенол билан формалдегиддан аввалига моно-, ди-, три-, метилолфеноллар (фенолоспиртлар) ҳосил бўлади. Моно -, ди-, триметилфенолларнинг ўзаро нисбати фенол билан реакция учун олинган фенолга тенг ёки кам бўлса кўпроқ монометилфенол ҳосил бўлади. Формалдегидни миқдори ортиши билан реакцион муҳити ди- ва триметилфенолларнинг миқдори ҳам ортиб боради. ишқорий муҳит ушлаб турилиб, формалдегид миқдори фенолникидан кўп бўлса резол деб аталадиган фенол-формалдегид смолалари ҳосил бўлади. Фенол билан

формалдегидни нисбати 7:6 бўлиб муҳит кислоталиги айлантирилса *новолак* деб аталадиган смола ҳосил бўлади.

Резол смолалари новолак смолаларидан фарқли бўлиб улар ўз таркибларида реакцияга киришиш қобилятига эга бўлган металол группаларни сақлайдилар. Шунинг учун ҳам резол смолалари иссиқлик таъсирида ҳеч қандай катализатор ёки қотиргичларсиз ҳам тўрсимон (тикилган) ҳолатга ўтадилар.

Новолак смолалари уларга қотиргич (уротропин-гексаметилентетрамин) қўшилиб қиздирилса тўрсимон ҳолатга ўтадилар. Тўрсимон ҳолга ўтган полимер эритувчиларда эримайди, юқори температура таъсири остида қовушоқлик оқувчан ёки юқори эластик ҳолатга ўтмайди. Шунинг учун ҳам бу турдаги полимерлар аввалига новолак ва резол ҳолида синтез қилишиб улар тўрсимон ҳолатга тайёр маҳсулот олиш жараёнида ўтказилади. Фенол-формалдегид смолаларидан кўплаб турли-туман локлар тайёрланади ва бу локлар турли юзаларни қоплама билан қоплашда ишлатилади. Ундан ташқари фенолформалдегид смолалари асосида уларга тўлдиргичлар, қотиргичлар ва бошқа қўшимчалар қўшиб полимер композициялари тайёрланади ва бу композициялардан электротехникада ва машинасозликда ишлатиладиган маҳсулотлар олинади.

Фенолалдегид олигомерлари формалдегид ва фенолнинг гомологларидан ҳам олинади. масалан, бу мақсадлар учун кўпинча крезол (о, м, п-крезоллар), ксиленол (3,5; 3,4; 2,5; 2,6 кселонлар) ишлатилади. Ксиленоллар асосида олинган олигомерлар крезоллар асосида олинган олигомерлардан анча секин қотадилар. Фенолформалдегид олигомерлари таркибида 40% фенолни ксиленол билан аралаштирилса, яхши новолак смолалари ҳосил бўлади. Фенолформалдегид смолалардан ҳам тезроқ қотадиган олигомерларни, синтез пайтида реакцияни фақат м-крезол билан формалдегидни реакцияга кириштирадиган катализаторлар иштирокида олиб бориш ҳисобига олиш мумкин (масалан, п-крезол асосида асосан термопластик олигомерлар ҳосил бўлади). Шунинг ҳисобига крезол формалдегид олигомерларидан

олинган пленкаларни диэлектрик хоссалари ва эластиклиги фенолформалдегид плёнкаларидан анча юқори бўлади.

Фенол ва бошқа алдегидлар асосидаги полимерлар. *Фенол - фурфурол полимерлари.* Ишқорий муҳитда фенол ва фурфурол асосида (фенол:фурфурол 1:0,95) новолак олигомерлари ҳосил бўлади. Ишқорий муҳитда агар фурфурол фенолга нисбатан кўпроқ олинса, унда 180°C дан юқорида эримайдиган ва суюқланмайдиган ҳолга ўтадиган олигомерлар олиш мумкин.

Фенол-фурфурол олигомерлари асосан пресс-порошок олишда ишлатилганлигига сабабли олигомерлар реактордан қуйиб олинишидан аввал уларни таркибига суркалувчи моддалар (ўсимлик ёғлари ҳамда кислоталари) қўшилади.

Резорцин-формалдегид полимерлари. Бир ядроли икки атомли феноллардан (о-, м-, п- дигидроксибензоллардан) фақатгина м-дигидроксибензол, яъни резорцин: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ формалдегид билан конденсатланиш натижасида тўрсимон полимерлар ҳосил қила олади. О-дигидроксибензол (пирокатехин) ва п-дигидроксибензол (гидрохинон) ҳам формалдегид билан фақат юқори температура таъсирида жуда секин тўрсимон ҳолга ўтувчи олигомерлар ҳосил қиладилар. Бунинг сабаби бу 2-чи фенол гидроксил группаси бу моддаларнинг м-ҳолатидан водородни бироз фаоллаштиради ва шу ҳолатга юқори температура таъсирида формалдегидни бириктиради. Резорциндаги 2-чи фенол гидроксилли ҳам -о ва п-ҳолатидаги водородларни анча фаоллаштиради. Шунинг орқасида резорцин формалдегид билан фенолга нисбатан анча яхши ва тез реакцияга киришади. Ундан ташқари бир хил ҳолатларда гидроксил группаларини бир-бири билан реакцияга киришиш имконияти пайдо бўлиши ҳисобига бензол ядролари орасида эфир группалари ҳам ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам саноатда 2 атомли феноллардан фақат резорцингина олигомерлар олишда ишлатилади.

Резорцин-формалдегид олигомерлари турли материалларга яхши ёпишиши натижасида бу олигомерлар совуқда қотувчи елимлар олишда

ишлатилади. Фенолдан фарқи ўлароқ резорцин зарарсиз бўлганлиги сабабли резорцин-формалдегид олигомерлари тишни даволашда (пломбалар тайёрлашда) ишлатилади. Резорцин-формалдегид полимерлари юқори қаттиқликка ва иссиқликка чидамга эга. Аммо резорцин анча қиммат бўлганлиги сабабли кўпинча резорцинни бир қисми синтез пайтида фенол билан алмаштирилади. Бундай резорцин-фенол-формалдегид полимерлари оддий фенол-формалдегид полимерларидан анча қаттиқ ва бақувват бўладилар.

ЮМБ асосида пластмассалар олиш. Биринчи навбатда биз полимер, пластмасса, композицион полимер материаллари, резина каби тушунчалар билан танишиб чиқамиз. Полимер деб мономерларни полимерланиш ёки поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида полимерлаб олинган маҳсулотга айтилади. Бу полимерга ҳеч нарса қўшилмаган . полимерни шу ҳолатда ҳеч нарса қўшмасдан ундан маҳсулот олинса, полимерни қайта ишлаш бўлади. Аммо кўпинча полимерларни у ёки бу хоссаларини яхшилаш, уларга уларга янги хоссалар бериш, уларни қайта ишлаш жараёни тезлатиш ва бошқа мақсадларда полимерларга турли хил моддалар қўшилади. Ана шу турли хил моддалар қўшиб олинган маҳсулот *пластмасса ёки композицион полимерлар* деб аталади. Полимерлардан бўлган табиий ва синтетик каучукларни ўзига ҳослиги, уларни қайта ишлашдаги ҳосликлар, каучуклар асосида тайёрланган композицион полимерларни - резина деб аталади. Композицион полимерларни (пластмассаларни) олишда полимерларга тўлдиргичлар, қотирувчилар, бўёқлар, стабилизаторлар, пластификаторлар қўшилади.

Тўлдиргичлар. Пластмассаларни олишда органик ва ноорганик тўлдиргичлар ишлатилиши мумкин. Тўлдиргичларни қўшиш полимерларни механик, электр хоссалари ва иссиққа, сувга чидамлилигини оширишда, қайта ишлашда содир бўладиган ҳажм қисқаришни камайитиришга олиб келади.

Демак, тўлдиргичлар полимер материалларни таннархини

арзонлаштириш мақсадида эмас, балки полимерларга янги хоссалар бериш мақсадида қўшилади. Органик ва ноорганик тўлдиргичлар тола ёки порошок ҳолатида бўлиши мумкин.

Органик тўлдиргичлар асосан тола кўринишида ишлатилади.

Ёғоч уни. Бирқанча пластмассаларни олишда (айниқса, фенопласт) ёғоч уни ишлатилади. Ёғоч унини олишда ёғочни шундай майдалаш керакки, унда майдаланганидан кейин тола структураси сақланиб қолиши керак. Шунинг учун ёғочни 0,16-0,2 мм катталиқкача майдаланилади. Ёғоч уни фенопластлар таркибида 40-65% бўлиши мумкин.

Пахта целлюлозаси (линти). Юқори механик хоссаларга, аиниқса зарбий кучларга чидамликни оширишда полимерларга қўшилади. Пахта целлюлозаси лент кўринишида, тола кўринишида, матоларнинг бўлакчалари (қийқим) ёки мато ҳолида ишлатилиши мумкин. Пахта линти кўринишида ишлатилиб аминопластлар, тола кўринишида ишлатилиб волокнитлар, мото бўлакчалари кўринишида ишлатилиб турли пресс-массалар, мато кўринишида ишлатилиб тестолит олиш мумкин.

Қоғоз. Қоғоз парчалари ёғоч уни ўрнига ишлатилиши мумкин. Қоғозни ўзини турли синтетик полимерлар билан шимдириб пресслаш орқали - гетинакс, декоратив қоғоз қатлам пластик каби пластмасса маҳсулотлари олинади.

Кимёвий толалар. Кимёвий толалар сифатида вискоза, полиамид ва полиэфир толалари ишлатилади. Кимёвий толалар кўпинча хоссалари ёмон полимерлардан юқори мустаҳкамликка эга бўлган маҳсулотлар олишда ишлатилади. Кимёвий толалардан энг қиммати ва техниканинг турли соҳаларида ишлатиладиган углеродли толалардир. Углеродли толаларни, полиакрилонитрил толаларини ёки целлюлоза толаларини махсус шароитларда (кислородсиз шароитда) карбонлаб олинади. бундай толалар юқори температура таъсирига чидамли (600-1000°C) ва юқори эгилувчанликка эга бўлганликлари сабабли улардан космонавтикада ишлатиладиган пластмассалар олишда фойдаланилади.

Ноорганик тўлдиргичлар. Тола ёки порошок кўринишида бўлади. Тола кўринишида ишлатиладиган ноорганик тўлдиргичларга шиша толаси, асбест, воластонит киради. Порошок кўринишида ишлатиладиган тўлдиргичлар - каолин, талк, металлнинг оксидлари (TiO_2 , 2пО , Fe_2O ва ҳ.к.) тузлари (CaCO_3 ва ҳ.к.) киради.

Шиша толалари. Шиша толалари кимёвий ва иссиқлик таъсирларига чидамли, кам нисбий чўзилишга ҳамда юқори мустаҳкамликка эга бўлганидан улар асосан полимер композицияларида армирловчи тўлдиргич поливинилхлориддан композициялар олишда ишлатилади. Резина саноатида кенг ишлатилади.

Кремний карбит. Полимер композицияларига уларни ишқаланишга чидамлилигини ошириш мақсадида қўшилади.

Металл оксидлари.

а) алюминий оксиди — эпоксид ва полиэфир смолалари асосида электр таъсирига чидамли, ўзидан иссиқлик ўтказувчи, ишқаланишга чидамли композициялар олишда ишлатилади;

б) бериллий оксиди-иссиқлик ўтказувчи композициялар олишда ишлатилади;

в) темир оксидлари - сариқ, охара деб аталади. Темир 3 оксиди - қизил, сурик дейилади. Бу оксидлар лок-бўёқлар олишда, поли, тунукаларни бўйаш учун ишлатилади.;

г) руҳ оксиди - резина саноатида ва пластмасса ҳамда лок-бўёқ олишда ишлатилади.

д) титан диоксиди — лок-бўёқ ва қоғоз олишда кенг ишлатилади;

ж) барий сульфат (барит). Полимерларга юқори зичлик, ишқаланишга чидамлик, кимёвий таъсирларга чидамлилигини оширади;

з) полимер электр ва иссиқни ўтказмаганлигидан, уларга шу хоссаларни бериш мақсадида турли хил металл порошоклари қўшилади. Темир, мис, алюминий, руҳ ва бошқа металл порошоклари шунга мисолдир.

Тўлдиргичларни боғловчи - полимер билан ўзаро таъсири анча

мураккаб бўлиб, одатда аноорганик тўлдиргичларни усти юпқа полимер плёнкаси билан ўралади деган тушунча ҳозирги кундаги асосий тушунча бўлиб хизмат қилади. Органик тўлдиргичларни кўпчилиги уларни таркибдаги целлюлоза ҳамда реакцион фаол группалар ҳисобига полимер билан ўзаро кимёвий боғ ҳосил қиладилар.

Қотиргичлар ва қотишни тезлатгичлар. Олигомерларни тикилган ҳолга ўтиб қотишига ёрдам беручи моддалар, қотиргичлар дейилади. Новолак пресс-порошоклари ишлаб чиқаришда одатда гексаметилентетрамин (уротропин) ишлатилади. Аминопластлар олишда аммиак хлорид, эпоксид, тўйинмаган полиэфирларда ҳам ўз қотиргичлари ишлатилади. Тезлатгичлар сифатида металл оксидлари ишлатилади (M_2O , CaO).

Суртилувчи моддалар. Пресс-порошок ва бошқа композицион полимер материалларни таблеткалашни осонлаштиради, материалларни қайта ишлаш жараёнида пресс-шаклларга (пресс-қолиб) ёпишиб қолишни олдини олиш, тайёр маҳсулотни пресс-шакллардан чиқариб олишни енгиллаштиради. Ундан ташқари пластмассадаги турли ҳил моддаларни бир-бирига суркалиш кучини ҳам камайтириши ҳисобига қайта ишлаш жараёнида пресс-материални пластикли ва демак қовушоқ-окувчанлигини ҳам оширади. Суртилувчи моддалар сифатида ўсимликлардан олинадиган кислоталар — олеин ва стераин кислоталари ёки уларнинг тузлари — стеарат калций ишлатилади.

Бўёқлар ва пигментлар. Турли рангдаги пресс-материаллар ёки бошқа турдаги композициялар. Олиш мақсадида уларга иссиққа ва нур таъсирига чидамли органик ва минерал бўёқлар ва пигментлар қўшилади. Фенопластлар олишда кўпроқ қора рангда чиқарилади ва бу рангни бериш учун уларга спирта эрувчи нигрозин қўшилади. Бўёқ ва пигментлар кўплаб ранги полимер маҳсулотлари олишда, айниқса лок-бўёқ ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Фенопластлар. /. *Фенопластларни олиш технологияси Пресс-порошок материаллар.* Резол ва новолак олигомерлари асосида олинади. Новолак

олигомери асосида олинадиган пресс-порошокларни кенг тарқалган таркиби қуйидагича бўлади (масс. қисм):

Боғловчи (олигомер)	42,8
Ёғоч уни	43,2
Уротропин.....	6,5
Каолин	4,4
Нигрозин	1,5
Калций ёки магний оксиди.....	0,9
Калций стеарат.....	0,7

Босим остида қуйиб қайта ишланувчи пресс-порошокни қуйидаги таркибда олинади (масс. қисм.):

Боғловчи (олигомер).....	50,3
Ёғоч уни.....	29,0
Уротропин	7,5
Каолин	5,0
Мумия	4,4
Калций оксиди	2,2
Калций стеарат ёки стеарин.....	1,7

Юқоридаги таркибий боғловчи миқдорини кўп бўлиши, массани ҳаракатчанлигини ортиради. Ундан ташқари композицияни оқувчанлигини ошириш мақсадида валцлаш жараёнида пресс-порошок тақибига (100 масс. қисмга 3 масс. қисм) фурфурол қўшилади.

Пресс-порошокни олиш усуллари. Пресс-порошокни каттиқ фенол-формалдегид олигомерлари асосида валцлаш ёки экструзиялаш усулида, олигомерларни эмулсияси ёки эритмаси асосида эса эмулсия ва лок усулларида (хўл усуллар) олинади. саноатда кўпроқ валц усули кенг ишлатилади, аммо экструзия усули ҳам жуда перспектив усуллардан ҳисобланади.

Валц усули. Бу усул узлуксиз бўлиб қуйидаги технологик схема келтирилган.

Пресс-порошокни бу усулда олишда технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: хом ашёни тайёрлаш (1-3, 5-9- поз.), компонентларни аралаштириш (4-поз), массани пластик ҳолга олиб келиш (11 поз. Валцлаш), олинган вароқ кўринишидаги пластикни майдалаш (12,13- поз.), маҳсулотни стандартлаш (17-поз).

Аралашмани пластик ҳолга келтириш валцларда амалга оширилади. Валцларда кўп компонентли масса гомогенлашади ва олигомерда поликонденсатланиш давом этиши ҳисобига у бир оз қотган ҳолга ўтади. Валцланиш жараёнини температураси шундай танланиши керакки, бунда олигомер яхшилаб суюқланма ҳолига ўтиб, тўлдиргичга ва аралашмани бошқа компонентларга шимилиши керак(валцлаш охирида 130°C атрофида).

Резол олигомерлари асосидаги пресс-порошокни пластификацияланиш вақти новолак асосидагиларникидагига қараганда 2-3 марта қисқа, чунки улар резитол ҳолига тезроқ ўтиш қобилиятига эгалар.

Узоқ валцловчи пресс-массаларни олишда (слюда, асбест, кокс каби олигомерни секин шимувчи тўлдиргичлар асосида олинганда ёки поливинилхлорид билан аралаштирилган крезол-формалдегид олигомерлари ишлатилганда) компонентлар узлуксиз валц усулида пластикация қилинадилар. Бу усулни узлуксиз усулдан фарқи компонентлар аралаштирилиб олинганидан сўнг ёки навбатма - навбат валцларга кўлда солинадилар.

Экструзия усули. Бу усул валц усулига нисбатан тўлдиргични олигомер билан яхши шимилиши ва пресс-порошокни ёки пресс-массани ҳажми бўйича бир хилликка эришилиши ҳисобига, олинаётган пресс-массаларни хоссасини анча юқори қилиб олишга имкон беради. Жиҳозни яхши берклиги эса ишлаш шароитини анча яхшилашга олиб келади (турли газ ва ҳидларни ишлаш хонасида кам тарқалиши ҳисобига).

Новолак ва резол олигомерлари асосидаги пресс-порошокларни хоссалари ва ишлатилиши. Новолак ва резол пресс-порошоклари муаян технологик хоссаларга эга бўлишлари керак.Энг асосий технологик

хоссаларига — солиштирма ҳажм, таблеткаланишга мойиллик, оқувчанлик, қотиш тезлиги ҳамда тайёр маҳсулотни совуганида қисқариши киради.

Кўпгина органик тўлдиргичлар асосидаги новолак ва резол пресс-порошокларининг солиштирма ҳажми 2200-2800 м³/кг, минерал тўлдиргичлар асосида эса 1100-1350 м³/кг оралиғида бўлади.

Таблеткаланишга мойиллик пресс-порошокни қайта ишлашни тезлатувчи омиллардан бири бўлиб ҳисобланади. Таблиткаланишга мойилик пресс-порошокларни совукда пресслаб таблетка (брикет) ҳосил қила олиши билан белгиланади.

Оқувчанлик. Пресс-порошок билан пресслаш вақтида пресс-шаклни (қоипни) ҳамма бўшлиқларни оқиб ўтиб тўлдиради. Оқувчанлик стандарт шароитларда маҳсус Рашиг пресс-шаклда аниқланади. Боғловчи, тўлдиргич хилларига қараб пресс-порошокларни оқувчанлиги 35-200 мм оралиғида бўлади. 35 мм дан кам оқувчанликка эга пресс-порошоклар пресслаш вақтида пресс-шакл бўшлиқларини тўлдира олмайдилар. Оқувчанликни каталашиши ҳам уни пресслаш вақтида пресс-шакллардан оқиб чиқиб кетишига ва демак отиқча миқдорда йўқотилишига сабаб бўлади. Юқори оқувчанликка эга пресс-порошоклар одатда мураккаб шаклли маҳсулотларни олишда ишлатилади.

Қотиш тезлиги, пресс-материалларни қайта ишловчи жиҳозларни ишлаб чиқариш унумдорлигини бевосита аниқлайдиган технологик хоссадир. Фенол-формалдегид ва бошқа олигомерлар асосида олинадиган пресс-материалларни қотиши турлича бўлиб, уларни ҳар хил томонга ўзгартиришга эришиш мумкин.

Маҳсулотни совутганда қисқариши, тайёр буюмни пресслаб ёки бошқа усул билан олиниш жараёнида ҳамда уни ишлатиш вақтида ўз катталигини қисқартириши билан белгиланади. Фенол-алдегид пресс-порошоклари учун бу катталик одатда 0,4-1% ни ташкил этади.

Турли хил тўлдиргичлар асосида олинган пресс-порошоклани физик-механик хоссалари қуйидагида келтирилган:

Сифат кўрсаткичлари	Ёғоч уни каолин қўшимчаси билан	Асбест ёғоч уни қўшимчаси билан	Ёғоч уни асбест қўшимчаси билан	Слюда ва асбест
Зичлик, кг/м ³ , кўп эмас	1400	1750	1400	1850
Бўлиниш кучланиши, МПа: Сиқилишда Статик эгилишда	160 60	160 45	160 60	100 50
Мартенс бўйича иссиққа чидамлилик, °С	125	145	135	140
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	5	3	5	3,5
Солиштирма электр қаршилиги: сиртқи, Ом ҳажмий, Ом.м	110 ¹² 110 ¹⁴	1-10" 110 ¹²	1Ю ¹² 110 ¹⁴	(2,5-3) 110 ¹³
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50Гц	0,1-0,7	0,3	0,1-0,7	0,2-0,25
Диэлектрик ўтиш, 50Гц	6-9	50-80	6-9	225-230
Электр мустаҳкамлик, кв/мм	11	-	11-11	
Сув ютиши, 24 соатда, г	0,06	0,02	0,06	0,01

Ёғга чидамлилиги, %	0,03	-	0,03	0,07
Бензинга чидамлилиги, %	0,05	-	0,05	0,1

Келтирилгани кўрсаткичлардан кўринадики, ёғоч порошогидан олинган пресс-порошоклар юқориқ механик мустаҳкамликка эга, аммо улар иссиққа чидамлик, сувга чидамлилиги, ёғ ва бензин таъсирига чидамлилиги бўйича асбест асосида олинган пресс-порошокка нисбатан пастроқ хоссаларга эгалар.

Пресс-порошокларни ишлатилиши. Пресс-порошокдан буюмлар 160-200°C температурада 20-120 МПа босим остида пресслаб олинади. Пресс-порошокни махсус хиллари босим остида қуйиш усулида қайта ишланади. Пресс-порошокдан олинган буюмларни ишлатилиш жойига қараб улар ушбу группаларга бўлинади.

Умумтехник маъсадли пресс-порошоклар — новолак олигомерлари ва ёғоч уни асосидаги пресс-порошоклар бўлиб, улар асосан куч қўйилмайдиган армиранган ва армиранмаган техник маҳсулотлардаги буюмлар ҳамда кенг

истъемол моллари (штепсел, розетка, вилка, патрон ҳамда магнитофонларни корпуслари ва ҳ.к.) ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Иссица чидамли пресс-порошоклар — слюда, асбест каби минерал тўлдиргичлар ва новолак олигомерлари асосида олинади. юқори температура таъсирада ишловчи радио деталлари ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Электроизоляцияцион пресс-порошок - резол олигомер ҳамда ёғоч унидан олинadиган пресс-порошоклар бўлиб, улар бензин ва ёғ муҳитида ишлаши мумкин электротехник мақсадлардаги буюмларни ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Юқори частотали пресс-порошок - слюда, кварц уни, плавик шпат каби тўлдиргичлар ва резол олигомерларни асосида олинади. Ҳавода, юқори намлик таъсирлайди ишловчи радиотехник деталлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Худда шундай деталлар полиамид билан модифицирланган новолак пресс-порошоклари асосида ҳам олинади.

Сув ва кимёвий таъсирларга чидамли пресс-порошоклар — новолак олигомерларини поливинилхлорид билан аралашмаси ҳамда органик, ноорганик тўлдиргичлар (каолин, кокс, графит, ёғоч уни) асосида олинади. кислота ва сув таъсирига чидамли буюмлар, масалан аккумуляторларни қопқоғи, кир ювиш машиналарини деталлари, антифрикцион маҳсулотлар ишлаб чиқарилади.

Зарбга чидамли пресс-порошоклар - новолак олигомерларини каучук билан аралашмаси ҳамда ёғоч уни асосида олинади. Умумтехник талабларга жавоб берадиган ҳамда мураккаб шаклли радиотехник буюмлар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Антегмит - ўз-ўзини мойловчи антифрикцион буюмлар ишлаб чиқарилади. Кимёвий ва температура таъсирига чидамлилигини ошириш мақсадида буюмга иссиқлик ишлови берилади. Бунда унинг биров механик мустаҳкамлиги камаяди.

Таянч сўзлар

Фенол, формалдегид, ишқорий муҳит, кислотали муҳит, монометилолфенол, диметилолфенол, триметилолфенол, новолак олигомиери, резол олигомери, тўлдиргичлар, органик тўлдиргичлар, анорганик тўлдиргичлар, қотиргичлар, суртилувчи моддалар, фенпластлар, пресс-порошоклар.

Қайтариш учун саволлар

1. Фенпластлар қандай шароитда ҳосил бўлади?
2. Моно-, ди-, триметилолфенолларни нисбаттан нимага боғлиқ?
3. Новолак олигомери қандай муҳитда ва мономерларнинг қандай нисбатида ҳосил бўлади?
4. Резол олигомери қандай муҳитда ва мономерларни қандай нисбатида ҳосил бўлади?
5. Фенопластларни қандай тузларини биласиз?
6. Пресс-порошоклар қандай тўлдиргичлар асосида олинади?
7. Резорцин-формалдегид полимерлари фенол-формалдегид полимерларидан нима билан фарқланади?
8. Пластмассалар олишда қандай тўлдиргичлар ишлатилади?
9. Пресс-порошоклар қандай технологик усулларда олиниши мумкин?
10. Ю.Фенопластларни қандай технологик хоссалари бор ва бу хоссалар бошқа пластик массаларга ҳам талуклими?

Адабиётлар:

1. Технология пластических масс. Под. Ред. В. В. Коршака, М. "химия", 1985, с.230-265
2. Кузнецов Е. В. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. Из. 2-е. М., "химия", 1975, 74 с.

14-МАЪРУЗА. ТОЛАЛИ ТЎЛДИРГИЧЛАР АСОСИДАГИ МАТЕРИАЛЛАР

Волокнит - пахта целлюлозаси асосида оланидагн пресс-материаллар волокнит дейилади. Волокнит олишда резол типдаги фенол-формалдегид олигомерини спиртдаги ёки сувдаги эритмалари ишлатилади. Қуйида волокнит олишнинг рецепти келтирилган, %:

Олигомер (курук).....	46,0
Пахта	43,8
целлюлозаси	7,45
Талк	2,0
Олеин кислотаси.....	0,5
Магний оксиди	0,25
Калций оксиди.....	

Волокнит олишнинг технологик схемаси қуйида келтирилган. Бу жараён хом ашёни тайёрлаш, компонентларни аралаштириш, аралашмани қуритиш, стандартлаш ва қадоқлаш бўлимларидан иборат. Олигомерлар, спирт, олейин кислотаси 2 чи аралаштиргичга туширилади ва яхшилаб аралаштириб олинади. Тебранувчи элака, минерал қўшимчалар солиниб, йиригидан ажратилганидан кейин барабан кўринишидаги аралаштиргичда, аралаштирилиб олинади. Тайёрлаб олинган олигомер аралашмаси ва целлюлоза навбатдаги аралаштиргичда аралаштирилади. Унда чўян ғилдираксимон цилиндр (бегунлар), аралаштиргични асосида айланиб туради. Бу ғилдираклар ҳаракатдаги волокнитни четдан ўртага ва ўртадан четга суриб турувчи белкураклар билан жиҳозланган. Аралашгичда целлюлозани олигомер аралашмаси билан шимдириш 15-20 минут давом этади. Сўнгра олинган массани минерал қўшимчалар билан чанглатилади. Талк волокнитни оқувчанлиги ва сувга чидамлилигини ортиради. Оксидлар олигомерни қотишини тезлаштирадilar.

Нам волокнит қабул қилувчи бункерга, у ердан пневмотранспорт ёрдамида лентали қуриткичга йўлланади. Қуриткичда лентадан-лентага ўтиш

жараёнида температура 55°C дан 90°C гача ортиб боради. Лентани ҳаракатланиш тезлиги 0,9 м/мин бўлганда, волокнитни қуриткичда бўлиш вақти 36-40 минутни ташкил этади. Қуритиш сифатини массанинг оқувчанлиги бўйича текшириб турилади (Рашиг бўйича 40-140 мм). Ундан ташқари вақти-вақти билан стандарт диск пресслаб унинг ташқи кўринишидан ҳам текшириш мумкин. Қуритиш жараёнда волокнитдан енгил учувчи моддалар ажралиб чиқади ҳамда резол олигомери қисман резитол ҳолатига ўтади. Қуритилган волокнит ҳавли йўлдан бункерга, ундан стандартлаш аралаштиргичига, тушди ва у ерда 20-25 мин аралаштирилганидан кейин турли партияларни намлигини бир хилга келиш мақсадида бироз ушлаб турилади.

Пахта целлюлозаси билан тўлдирилган толали пресс-материаллар, ёғич унидан олинган пресс-порошокларга нисбатан анча юқори физик-механик хоссаларга эга бўлади. Тўлдиргични толалиги биринчи навбатда буюмларни зарбга, эгилишга ва едирилишга чидамлилигини оширади. Пахта целлюлозаси толаларининг узунлиги ортиб бориши билан, буюмларнинг зарбий қовушоқлиги ҳам ортиб боради. масалан, узунлиги 20 мм гача бўлган толалардан олинган пресс-материални зарбий қовушоқлиги 9-15 кДж/м² бўлса, узунлиги 30 мм бўлган толалардан олинган пресс-материални зарбий қовушоқлиги 20 кДж/м гача ортади. Оддий пахта целлюлозасини кор[^] иплари билан алмаштирилса, ўта юқори мустаҳкамликка эга бўлган волокни' олинади. Қуйида волокнитдан олинган буюмларни асосий хоссалари келтирилган

Сифат кўрсаткичлари	Қийматлар
Зичлик, кг/м	1450
Бўлиниш кучланиши, МПа:	
Сикилишда Статик эгилишда	120 80
Мартес бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С	140

Зарбий қовушоқлик, кДж/м	9
Солиштирма электр қаршилиги: Сиртки, Ом Ҳажмий, ОМ.м	1.10^{10} 1.10^{13}
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50Гц	0,4-0,9
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм	4
Сув ютиши (24 соатда), мг	90
Егга чидамлилиқ (24 соатда), %	0,11
Совуганда қисқариши, %	0,3-0,6

Волокнитдан олинган буюмлар кучсиз кислоталар ва ишқорлар таъсирига чидамли, лекин кучли кислота ва ишқорларда парчаланиб кетади. Волокнитдан эгишга, бурашга, ишқаланишга чидамлилиқ талаб қилинган жойларда ишлатиш учун буюмлар олинади.

Асбомассалар. Резол олигомерлари ва асбест толаларидан олинадилар. Боғловчи сифатида фенол-формалдегид олигомерларни сувдаги ёки сув-спиртдаги эритмалари, шу олигомерларни канифол билан модифицирланган хиллари ишлатилади. Қуйида асбомассанинг шартли рецепти келтирилган (масс. қисмлар):

Олигомер (курук).....	33
Асбест толалари.....	60
Талк.....	5
Олейин кислотаси.....	2

Асбест толаларини боғловчи билан шимилиши жуда ёмон бўлганлиги сабабли, толани олигомер эритмаси билан аралаштиргичларда аралаштириш, уларни юзасини олигомер билан ўраб олишга олиб келади. Яхшилаб шимдирилган ва бир хил ҳолга келган массани олиш учун аралаштиргичдан чиққан хом материал гидравлик прессда 10 МПа босимда бир неча марта прессланади. Ундан кейин фрикциясиз валцда валцланади. Валцлаш жараёнида валцлар орасидаги бўшлиқ 12-18 мм дан секин аста 1,5 - 2,5 мм

гача камайтиради. Валцланган материал майдаланиб лентали вакуум куриткича 26-32 кПа қолдиқ босимда 80-100°C температурада куритилади.

Асбомассалар юқори температура таъсирига ва ишқаланишга чидамлилиги билан бошқа пресс-материаллардан ажралиб туради. Сувга чидамлилиқ ва диэлектрик хоссалари бўйича асбомасса туради. Сувга чидамлилиқ ва диэлектрик хоссалари бўйича асбомасса, бошқа пресс-материалдан пастроқ хоссага эга. Қуйида асбомассанинг турли хилларидан олинган буюмларнинг асосий сифат кўрсаткичлари келтирилган:

Сифат кўрсаткич	Титилган каолин қўшилган асбест	Таралган талк қўшилган асбест	Каолин ва латун қириндиси қўшилган асбест
Зичлик, кг/м ³	1850	2700	2120-2130
Бўлиниш кучланиши, МПа:			
Сиқилишда	100	85	80
Статик эгилишда	70	55	55
Мартес бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С	200	-	200
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	21	12	9
Солиштирама электр қаршилиги:			
Сиртки, Ом	110 ⁹	110 ¹⁰	110 ¹⁰
Ҳажмий, Ом.м	110 ¹⁰	110 ¹²	110 ¹²
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм	1,3	1,5	1,5
Сув ютиши (24 соатда), кг/м	0,07	0,02	0,06
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	300	300	300
Едирилиш, кг/с	-	5,5.10 ⁶	7.10 ⁶
Ишқаланиш коэффициенти	0,33	0,30	0,33
Оқувчанлик , м	0,12-0,20	0,05-0,18	0,11-0,20
Совуганда қисқариши, %	0,3	0,6	0,4

Асбомассалар юқори механик мустаҳкамлик, иссиқлик таъсирига ва ишқаланишга чидамлик талаб қилинадиган буюмлар ишлаб чиқаришда ишлатилади. Асбомассалардан эксковаторлар, вагонлар, трамвайлар, автомобил ва бошқа транспорт воситаларини тормозлаш колодкалари ишлаб чиқарилади.

Фаолитлар - кислота таъсирига чидамли пластмасса бўлиб, резол олигомерини сувдаги эритмаси ва кислота таъсирига чидамли тўлдиргичлар асосида олинади. Ишлатилган тўлдиргичлар хилига қараб уч хил маркага бўлинади:

"А" маркали фаолит - антифилит ва хризотил асбести асосида;

"Т" маркали фаолит - графит ҳамда хризотил асбести асосида.

"П" маркали фаолит-дарё куми ва хризотил асбести асосида.

Фаолит ишлаб чиқариш технологияси, резол олигомерини сувдаги эритмасини тўлдиргич билан аралаштириш, аралашмани куриштириш, валцлаш, тайёр маҳсулотни қайта ишлаш ва олинган буюмни иссиқлик таъсирида ушлаш жараёнларидан иборат. Қуйида фаолит ишлатиладиган компонентларнинг миқдорий нисбати келтирилган:

Фаолит маркази ва ишлатилиши	Ҳом ашё	Миқдори, масс. қисми
"А" маркази: варақ, идишлар, аппаратлар	Резол олигомери	100
	Антофиллит асбести	95
	Хризотил асбести	5
"П" маркази: пресслаб	Резол олигомери	100
олинадиган буюмлар	Талк	135
	Хризотил асбести	35
	Стеарин	3
"Т" маркази: трубалар учун	Резол олигомери	100
	Талк	26
	Графит	104

Олигомер тўлдиргич билан аралаштирилганидан кейин жараёнлар, олинадиган маҳсулотни ишлатилишига қараб турлича йўналишда бўлади. Фаолин замаскаларини тайёрлаш учун масса валцдан кейин қадоқланади. Пишмаган варақлар олиш учун эса аралаштиргичдан масса тўғри валцларга узатилади ва 70-90°C (иссиқ вал), 25-30°C (совуқ вал) шароитида валцланади, кейин эса каландрдан ўтказилади. Қувур ва ҳар хил шаклли буюмлар олишда пресс-масса валцдан кейин прессга ёки экструдерга узатилади. Экструдер цилиндри 60-70°C гача қиздирилган бўлади. Экструдердан кейин кувур ва бошқа маҳсулотлар 60-120°C да бир сутка давомида қотирилади. Қотирилгандан сўнг механик ишлов берилади, резол локи билан қопланиб қурилади. Фаолитларни турли муҳитларда чидамлилиги қуйидаги кўрсаткичларда келтирилган:

Моддалар	Температура, оС	Босим, МПа	Буюмни ишлаш муддати, йил
Лимон кислотаси, 80-85% ли	15-70	-	2
Сульфат кислотаси, 70%	50	-	3
Хлорид кислотаси, 35%	100	0,35	4
Водород хлорид	50	0,14	7
Хлорли сув	50	-	2

Фаолитлар азот ва хром кислоталари, йод, бром, асослар, пиридинлар, ацетон, спирт таъсирига чидамсиз. Антофил асбестли буюмларга юқори кимёвий чидамлилиқ берса, хризотил асбести кимёвий чидамлилиқни камайтиради, лекин механик мустаҳкамликни оширади.

Энг юқори иссиқликка чидамлилиқ II маркали фаолитга тегишли бўлиб, бу маркали фаолит юқори электр мустаҳкамлигига ҳам эга. "Т" маркали фаолит энг катта иссиқлик ўтказувчанликка эга, ундан ташқари графитни тўлдиргич сифатида ишлатилиши бу маркали фаолитга фтор кислотаси таъсирига ҳам чидамлилиқни беради. Фаолитларни умумий физик-механик хоссалари қуйида келтирилган: Бўлиниш кучланиши, МПа

Чўзилганда	12-38
Сиқилганда.....	58-90
Эгилганда	26-60
Қирқилганда.....	24-25
Зарбий қовушоклик, кДж/м.....	2
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	200
Матенс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С	100
Ишлаш температурасининг юқори чегараси, °С	130
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, 0-100°С, Вт/(м.К)	
А маркали	0,9
Т маркали	1,04
20-200°С да чизикли кенгайишнинг иссиқлик коэффициенти, 1 /°С	
Сувютиши, %.....	(2-3)10 ⁵
Кислотага чидамлик,%.....	1,2-1,8
Хом фаолитни қотишдаги қисқариши, %	1,25-1,5
Варақлар учун	2
Қувурлар учун	2-3

Кислоталар таъсирига чидамли керамика нисбатан фаолитлар икки марта энгил, статик ва динамик таъсирларига 4-6 марта чидамли, температурани бирдан ўзгаришига кам сезгир бўлганлиги сабабли, улар кўплаб кимёвий аппаратларни ички сиртини қоплашда ишлатилади. Аммо уларни керамикага нисбатан паст температура таъсирида ишлатилади. Фаолит саноатнинг турли соҳаларида рух, бронза, оксидланиш натижасида эскирмайдиган пўлат каби материалларни бемалол ўрнини босувчи кимёвий таъсирларга чидамли конструкцион материал сифатида ишлатилади. Фаолитдан кимёвий аппаратлар: реакторлар, ректификация колоннаси ва абсорбцион колонналар, нутч-филтрлар, ванналар ва бошқа.

Шиша волонитлар. Тўлдиргич сифатида шиша толалари

ишлатилиб олинган маҳсулотлар шишаволокнитлар деб аталади.

Шиша толаси асосан тайёр буюмга физик-механик хоссалар беради. Диэлектрик хоссалари ҳамда кимёвий таъсирларга чидамлилик боғловчи хилига боғлиқ бўлади. Шиша толали волокнитларни олиш технологияси асосан, шиша толаларини олигомер эритмаси билан шимдириш ва қуритишдан иборат. Тайёр шишатолали волокнитларда боғловчиларнинг миқдори 28-32%, енгил учувчилар миқдори 2-5% бўлади. Шиша волокнитларнинг асосий сифат кўрсаткичлари қуйида келтирилган:

Сифат кўрсаткич	Қирқилган, титилган ва орентирланган ип асосида	Таралган талк қўшилган асбест
Зичлик, кг/м ³	1700-1900	1700-1900
Бўлиниш кучланиши, МПа:		
Сиқилишда	80	500
Статик эгилишда	130	130
эгилишдан	120	250
Мартес бўйича иссиққа чидамлилик, °С	280	280
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	30	150
Солиштирама электр каршилиги:		
Сиртқи, Ом	110 ¹²	МО ¹²
Ҳажмий, Ом.м	110 ¹¹	110 ¹⁴
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм	8	8
Сув ютиши (24 соатда), %	0,05	0,05
Еғ ва бензинга чидамлилик, %	0,05	0,05
Ишқаланиш коэффициенти	0,33	0,30

Фенол-фурфурол-формалдегид олигомерлари асосида юқори механик мустаҳкамликка эга бўлган шишаволокнитлар олиш мумкин.

Поливинилбутерал билан аралаштирилган резол фенол-формалдегид олигомерлари асосида юқори физик-механик хоссаларга эга шишаволокнитлар олинади.

Таянч сўзлар

Волокнит, пахта целлюлозаси, асбоволокнит, фаолитлар, шишаволокнит, зарбий қовушоқлик, механик мустаҳкамлик, иссиққа чидамлик.

Қайтариш учун саволлар

1. Волокнит қандай тўлдиргичлар асосида олинади ва қандай хоссаларга эга бўлади?
2. Асбестни қайси хиллари қандай толали пресс-материал олишда ишлатилади?
3. Фаолит олишда қайси хилдаги тўлдиргичлари ишлатилади?
4. Шиша толали волокнитлар қандай олинади?
5. Шиша толали волокнитлар олишда, шишаволокнитни хоссаларини яхшилаш мақсадида шиша толалари нима билан ишланади?
6. Волокнит қандай технология ёрдамида ишлаб чиқарилади?
7. Толали тўлдиргичлар асосидаги пластмассаларни хоссаларига тола узунлиги қандай таъсир этади?
8. Фаолитни қандай хоссалари уни кимё саноатида кўплаб ишлатишига сабаб бўлади?
9. Толали тўлдиргичлар асосидаги пластмассалар қандай усулларда қайта ишланиши мумкин?
10. Шиша толаларининг йўғонлиги шиша толали пластиклар хоссасига қандай таъсир кўрсатади?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под ред. В. В. Коршака. М. "химия", 1985, с. 274-282
2. Кисилёв Б. А. Стеклопластики. М. "химия", 1989, 246 с.

15 - МАЪРУЗА. ВАРАҚ КЎРИНИШИДАГИ ТЎЛДИРГИЧ ЛАР АСОСИДАГИ ПРЕСС - МАТЕРИАЛЛАР

Варақ кўринишидаги тўлдиргичлардан олинган бирқанча пресс-материаллар қатлам-қатлам тузилишга эга бўлганларидан, уларни одатда уларни қатлам пластиклар деб аталади. Боғловчи сифатида резол фенол-формалдегид олигомерлари эритма, сувдаги эмулсия ёки қаттиқ ҳолда ишлатилиши мумкин. Агар тўлдиргич сифатида қоғоз ишлатилса ундан олинган маҳсулот- гетинакс, пахта матосидан — текстолит, асбест матосидан — асботексталит, шиша матосидан — шишатекстолит, шиша шпонидан — шиша толали анизотроп материал (ШТАМ - СВМ), ёғоч шпонидан - ёғоч қатлам пластикларни технологиясини умумий ўхшаш жараёнлари кўп бўлиб, бу жараёнлар асосан — хом ашёни тайёрлаш, тўлдиргични боғловчи билан шимдириш ва қуриштириш, боғловчи билан - шимдириб қуриштирилган тўлдиргични пресслаш ёки аввал ўраб олиб кейин пресслашдан иборат.

Қатлам пластиклар юқори физик-механик хоссаларга эга бўлиб, механик мустаҳкамлик бўйича пресс-порошок ва волокнитдан анча устун турадилар. Шунинг учун ҳам улар радио-, электр техникасида, кимё саноатида, машинасозликда, қурилишда кўплаб ишлатилади. Қатлам пластиклари хоссалари тўлдиргич хилига, миқдорига, варақларни хили ва қалинлиги, боғловчини тўлдиргичга шимдирилиш усулига, қайта ишлаш шароитларига боғлиқ бўлади.

Текстолитлар - резол олигомерлари ёки уларни бошқа полимерлар билан қўшилган аралашмалари билан шимдирилган пахта матоларини қаватма-қават тахлаб пресслаб олинган қатлам пластикдир. Текстолитни хоссалари олигомер ва тўлдиргични нисбатига боғлиқ. Боғловчи миқдори бир хил бўлганда текстолитни мустаҳкамлиги матони ингичкалашиши билан

ортади. Бирқанча қатлам пластикларида юқори механик мустаҳкамлик боғловчининг миқдори 30% бўлганида кузатилади. Текстолитларда боғловчи миқдори бу сондан анча юқори, чунки 30% боғловчи олинса текстолитни сувга ва кимёвий таъсирларга чидамлилиги камайиб кетади. Ундан ташқари пахта матосини кўпайиши текстолит таннархини ошириб юборади. Қуйида турли хил текстолитларни физик-механик хоссалари келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Енгил матолар (миткал, шифон)	Уртача матолар (бяз, нана, гринбен)	Бўлаклардан тикилган мато
Зичлик, кг/м ³	1300-1400	1300-1400	1300-1400
Бўлиниш кучланиши, МПа:		-	
Чузилишда	100	85	65
Қавтлар перпендикуляр йўналишида сиқилишда	250	230	200
Қаватлар параллел йўналишида сиқилишда	150	130	120
Статик эгилишда	160	140	120
Зарбий қовушоқлик, кДж/м	35	35	25
Мартенс бўйича иссиққа чидамlilik, °С	140	140	120

Юқори физик-механик хоссалар бензин, ёғлар, сув таъсирига чидамlilik текстолитларни машиносозликда кенг қўлланишига олиб келди. Текстолитдан таглик ҳалқалари, шестернялар, подшипникларни вкладишлари ишлаб чиқарилади. Бу буюмлар машинасозликда бронза ва бошқа металллардан ва метал қотишмаларидан тайёрланган маҳсулотларни ўринни олиб, улардан анча кўп вақт давомида ишлатилади.

Электротехникада ҳам текстолитдан олинган шкивлар, панеллар кўплаб ишлатилади.

Гетинакслар. Фенол-, крезол-, ксиленол-формалдегид олигомерлари билан шимдирилган қоғозлардан пресслаб олинадиган маҳсулотлар гетинакслар деб аталади.

Қоғозни шимдириш учун текстолит олишда ишлатиладиган боғловчилар ишлатилади, аммо қоғозни мустаҳкамлиги кам бўлганлигидан уларни горизонтал шимдириш - қуритиш машиналарида шимдирилади. Қоғоз температураси таъсирига ҳам кам чидамли бўлгани сабабли қуритиш пайтида температура шимдириш-қуритиш агрегатида бошланғич 70-80°C дан 120°C гача ортиб боради (текстолитда 14°C) шимдириб қуритилган қоғозда боғловчининг ҳамда енгил учувчиларнинг миқдори олинган гетинаксни ишлатилиш шароитига қараб 38-68 ҳамда 0,5-12% ни ташкил этади. Шимдирилган қоғоз анча эгилувчан бўлганлиги сабабли уни пресслаш босимини 15 МПа гача ошириш мумкин. Пресслашнинг қолган шароитлари текстолитни пресслашдан фарқланмайди.

Гетинаксларни физик-механик хоссалари қуйидагида келтирилган:

Сифат кўрсаткичлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м ³	1350-1400
Бўлиниш кучланиши, МПа: Чузилишда Қавтлар перпендикуляр йўналишида сиқилишда	100 250
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	8-15
Қайишқоқлик модули, МПа	(0,28-2,1)10 ⁴
Мартенс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С	150
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	250-400
Солиштирма электр қаршилиги: Сиртқи, Ом Ҳажмий, Ом.м	1.10 ¹⁰ -1.10 ¹¹ 1.10 ¹⁰ -1.10 ¹³
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм	25-30
Сув ютиши, мг	0,025-0,20

Гетинакслар ёғлар, минерал мойлар таъсирига чидамли, аммо кучли кислота ва айниқса кучли ишқорлар таъсирига чидамсиз. Сирка, фосфор, хлорид кислоталар таъсирига ҳам чидамли. Гетинаксга осон механик ишлов бериш мумкин. Гетинакс диэлектрик хоссаси, ишлатилаётган муҳитнинг намлигига ўта таъсирчан бўлганлиги сабабли, механик ишловдан сўнг гетинакс буюмларини сирти локланади.

Гетинакс радио- ва электротехникада кўплаб ишлатилади. Гетинакс қабул радиолари ва телевизорларни печат схемаларини ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Асботекстолитлар. Резол олигомерини сув-спиртли эритмаси билан шимдирилган асбест матосини (хрезотил асбести асосида) пресслаб олинади. асботекстолитни олиш, текстолит ва гетинакс олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Шимдирилган асбест матоси температурани босқичма-босқич 40 дан 140°C гача кўтариб қуриштилади; қуриштирилган тўлдиргичда боғловчи миқдори 40-50% ни, осон учувчи миқдори -3-7% ни ташкил этади. Пресслаш 150°Cда, 9,5-10,5 МПа босимда ҳар 1 мм қалинликка 4-6 мин давомида амалга оширилади. Асботекстолитни иссиқлик таъсирига чидамлилиги анча юқори, лекин бошқа қатлам пластикларга диэлектрик хоссалари бўйича пастроқ.

Асботекстолитларни физик-механик кўрсаткичлари қуйидагича:

Сифат кўрсаткичлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м	1700
Бўлиниш кучланиши, МПа: Статик	1100
бўлинишга кучланиши	
Зарбий қовушоқлик, кДж/м	35
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	300-450
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м.К)	0,48
Мартенс бўйича иссиққа чидамlilik, °C	250
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	250-400

Бензин ютиши	2
Мой ютилиши, %	1
Сув ютиши, %	2

Асботекстолит асосан, тормозланиш тизимларида, турбогенераторларни деталлари сифатида, прокладкалар, юқори температура таъсирида ишловчи буюмлар олишда ишлатилади.

Шишатекстолитлар. Тўлдиргич сифатида шиша матолари ишлатилади. Боғловчи сифатида кўпинча БФ елими (фенол-формалдегид олигомерини винилбутирол билан аралашмаси) ҳамда ВФТ (фенол-формалдегид олигомерини поливинил-формал-этилол ҳамда ортокремний кислотасининг эфири билан аралашмаси) елими ишлатилади. Бу елимлар шиша толаларига нисбатан яхши адгезияга эга. Шишатекстолитларни олиш технологияси текстолит олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Фақат шиша матоси боғловчи билан шимдирилшдан аввал ёғловчи қолдиқлардан ювилиб, юзаси аппретланади. Шиша матосини шимдириш олигомерни спиртдаги эритмаси ёрдамида вертикал шимдириш-қуритиш агрегатида амалга оширилади. Шиша матолари олигомерни шиммай, фақат юзаси олигомер билан локланиши сабабли, сиқиш валларига ҳожат қолмайди. Шишатекстолитларни оптимал физик-механик хоссаларига ундаги боғловчи миқдори 26-33% (текстолитда 46-54%). осон учувчилар миқдори 1,5% бўлганида эришилади. Конструкцияларда ишлатилувчи шишатекстолитлар учун шимдирилган мато қуйидаги шароитларда қуритилади: биринчи бўлим- 60-90°C, иккинчи бўлим-60-125°C, учинчи бўлим - 60-110°C. Шимдирилган шиша толасини шимдириш-қуритиш агрегатларидаги ҳаракат тезлиги, текстолит олишдагига қараганда анча паст бўлади. Чунки турли хил термопласт полимерлари билан аралаштирилган фенол-формалдегид олигомерларини (БФ, ВФТ) қотиши (резол ҳолига ўтиши) тоза резол олигомерларини қотишидан анча секин. Ундан ташқари шишатекстолитлар ишлаб чиқаришда ишлатиладиган елимларни концентрацияси (28-35%),

оддий текстолит олишда ишлатиладиган резол олигомерлари концентрациясидан анча паст.

Шимдириб қуритилган шиша матосини пресслашга тайёрлаш ҳам, пахта матосини тайёрлашдан фарқ қилмайди. Шиша матолари пакети пўлат ёки дюралюминий прокладкадан целлофан ёрдамида ажратилади. Шимдирилган шиша матоси пакетлари 100°C гача қиздирилган кўп қаватли прессга жойланади ва 4,5-5,5 МПа остида 140-150°C гача қиздирилади. Пресслаш вақти шиша текстолитни ҳар 1 мм ига 10 мин ташкил этади.

Осон учувчи моддаларни чиқариб юбориш мақсадида пресслаш вақти бир ёки икки марта босимни атмосфера босимигача туширилиб яна бошқаттдан босим ҳосил қилинади. Прессланган шишатекстолит босим остида совутилади.

Шиша матоларда толаларни ўзаро жойлашишига қараб (гарнитур, сатин ва сарж хиллари) улардан олинадиган шишатекстолитларни хоссаси ўзгариб туради.

Сатин кўринишдаги матолар эгилувчан ва толалар ораси нисбатан бўш бўлганидан, бундай матога боғловчини шимдириш осонроқ бўлади ҳамда бундай мато турли хил шаклни осон эгаллайди. Сатин кўринишидаги шиша матолардан олинган шишатекстолитлар гарнитур кўринишидаги матолардан олинганига нисбатан чўзилиш, сиқилиш, эгилишга чидамлироқ бўладилар. Шиша матосини қалинлиги ортиши зарбий қрвушоқликни оширишга аммо бошқа механик хоссаларини кайишига олиб келади. Қуйида поливинилбутирал билан аралаштирилган фенол-формалдегид олигомери ҳамда сатин кўринишидаги шиша матосидан олинган конструкцион шишатекстолитнинг хоссаларикелтирилган

Сифат кўрсаткичлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м	1850- 1900
Бўлиниш кучланиши, МПа: Эни бўйлаб Узунлиги бўйлаб	210-300 110- 170
Зарбий қовушоқлик, кДж/м Эни бўйлаб Узунлиги бўйлаб	60-115 50-85
Сув ютиши, кг/м	100-850

Фенол-формалдегид олигомерини поливинилформалэтилол ва ортокремний кислотасининг эфири билан аралашмаси ишқорсиз шишадан олинган сатин кўринишидаги матони шимдириб олинган шишатекстолит юқори мустаҳкамликка эга ва температура таъсирига чидамли бўлади. Бундай шишатекстолит узоқ вақт 200°С ва қисқа вақт 300°С температура таъсирида ишлаши мумкин. Ишқорсиз ва кремнезем матоларидан модифицирланган фенол-формалдегид олигомери билан шимдириб олинган шишатекстолитлар қуйидагича хоссаларга эга:

Ишлатиш температураси, °С			200
Сифат кўрсаткичлар	Ишқорсиз матол*	Ишқорсиз матол**	Кремнезем матоси
Зичлик, кг/м	1600	1600	1600-1700
Бўлиниш кучланиши, МПа:			
Эни бўйича чузилишда	-	300	130
Бўйи бўйича чузилишда	-	150	-
эни бўйича статик эгилишда	130	250	150

Қаватлар бўйича доз кетиб ажралишдаги мустаҳкамлик чегараси,Н	-	2500	2500
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	-	180	180
Солиштирама электр қаршилиги: Сирти, ОМ Ҳажми, ОМ.м	 110 ¹² 110 ¹⁴	 110 ¹³ 110 ¹⁵	 Г10 ⁹ 110 ¹²
Мартенс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С		180	180
Сув ютилиши, %	-	1	0,55

Юқори диэлектрик хоссаларига эга бўлган шишатекстолитлар боғловчини яхши шимувчи юпқа шиша матолар асосида олинади. бундай шишатекстолитлар юқори намликда ишлатилганида ҳам диэлектрик хоссаларини қолдиради.

Шिशатекстолитларни сувда туриши айниқса биринчи 8-10 сутка ичида уларни механик мустаҳкамлигини сезиларли пасайишига олиб келади. Шисатекстолитларни бу хоссаларини, шиша матоларини турли аппретлар билан, масалан, волан А, аллилтрихлорсилан билан ишлаш орқасида тубдан яхшилиш мумкин.

Юқори мустаҳкамлик, паст зичлик ва сув шимиши, юқори температура таъсиригачидамлилиқ шишатекстолитларни кўп соҳаларда ишлатилишига олиб келди. Шишапластиклар турли хил металллар билан ишлатилишда бемалол рақобатлашадилар. Уларни елимлаш, турли шаклларга ўтказишнинг осонлиги, шишапластикларни конструкцион материал сифатида самолёт- ва кемасозликда, радиотехникада, иссиқликдан сақловчи прокладкалар сифатида ишлатилади. Электротехник мақсадидаги шишатекстолитлар кўплаб турли ўлчаш асбоблари ва электр машиналарида платалар йиғиш ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Шишатолали анизотроп материал (ШТАМ). Шишатолали анизотроп материал шиша шпонини температура таъсирида пресслаб олинади. ШТАМ олиш технологияси шиша шпонини олиш, улардан пакет йиғиб пресслашдан иборатдир. Шиша шпонини олиш учун хом ашё бўлиб йўналтирилган шиша толалари (тўлдиргич) ва модифицирланган фенол-формалдигид олигомерлари (боғловчи) хизмат қиладилар. Боғловчи сифатида поливинилбутирол (БФ) ёки эпоксид олигомерлари билан модифицирланган фенол-формалдегид олигомерлари ишлатилади.

Материални мустаҳкамлигини шиша шпони варақларини олишда толаларни шпонда турлича жойлаштириш (перпендикуляр ҳолда, 45° бурчак остида ва ҳ.к.) ҳисобига кенг чегарада ўзгартириш мумкин. Бошқа хил шишапластиклардан йўналтирилган шиша толали материал бир қанча устунликка эгалар: керакли йўналишда мустаҳкамликни ростлаш анча юқори мустаҳкамлик, материалда шиша толалари ва боғловчини бир хил тақсимланиши ҳисобига материал хоссаларини бир хиллиги ва ҳ.к.

Турли йўналишларда бир хил мустаҳкамликка эга ШТАМ (кўндаланг қаватлар сони бўйлама қаватлар сонига тенг) хоссалари қуйидагилар (БФ елим асосида):

Сифат кўрсаткичлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м	1850- 1900
Бўлиниш кучланиши, МПа:	465
чўзилишда сиқилишда эгилишда	200
	450
Зарбий қовушоқлик, кДж/м	400
Мартенс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С	200

Узунасига олинган қаватларнинг сони ортиб бориш билан шу йўналишда ШТАМ мустаҳкамлиги ортиб бориб, бўйлама қаватлар 91% ни такил этаганда 850-950 МПа ни ташкил этади.

Ёғоч қатлам пластиклар. Ёғоч қатлам пластиклар (ЁҚП) плита ёки

варақ кўринишида бўлиб, улар ёғочни ишланган шпонини боғловчилар билан шимдириб олиниб пресслаш натижасида олинадилар.

Кўпинча оқ қайин (берёза) ёки қайин (бук) дарахти шпони ҳамда фенол-крезол-формалдегид олигомерларини спиртдаги ёки сув-спирт аралашмасидаги эритмалари ишлатилади.

ЁҚП ни олиш технологияси шпонни тайёрлаш, боғловчи ҳамда шимилувчи эритмасини тайёрлаш, шпонни шимдириш, уни қуритиш, пакет йиғиш ва йиғилган пакетни пресслаш каби жараёнларни ўз ичига олади.

Ёғоч шпонини тайёрлаш - унга 3-5% ли ишқор эритмасида ишлов беришдан иборат. Бунда гемицеллюлоза, смола, ёғочлар, лигнин ҳамда этирификацияланган углеводлар эритмага чиқадиладар. Қуритилгандан кейин бундай шпонни хосаси тубдан яхшиланади. Унинг зичлиги ҳамда чўзилишдаги мустаҳкамлиги 1,5-2 баравар ортади. Шпонни боғловчи билан шимдириш ванналарда ботириш йўли билан ёки автоклавларда амалга оширилади. Автоклава шимдириш сифатида анча яхши бўлади, натижада ЁҚП сувга чидамлилиги ҳам анча юқори. Шимдиришга тайёрланган шпон, кантейнерларга (шпон қаватлари бир-биридан 0,5 мм қалинликдаги металл тўрлар билан ажратилади) жойланиб (шпон варағидаги тола йўналиши вертикал ҳолда бўлиши керак), автоклавага жойланади. Кейин автоклавада 71,5-84,4 кПа қолдиқ босим (вакуум) ҳосил қилиниб, ҳавони тортиб олинишидан 15-20 мин ўтгач, автоклав боғловчи, эритмаси билан тўлдирилган. Ундан кейин ҳаво ҳайдаб 0,4-0,5 МПа ортиқча босим ҳосил қилинди ва 30-90 мин ушлаб турилди. Шимдириш тугагандан сўнг боғловчи эритмаси ўлчов идишига сиқиб чиқарилади, шимдирилган шпон эса қуритиш мосламасига узатилади.

Қуритиш бўлимли қуритгичда амалга оширилади. Биринчи бўлимда шпон 20-30 мин ичида 65-75°C да 1,5-2,0 м/с тезликда кўндаланг берилаётган ҳаво ёрдамида қуритилади. Иккинчи бўлимда 0,7-1 м/с тезликдаги ҳавода 85-90°C да 45-75 мин қуритилади. Қайтарма қуритувчи ҳавонинг нисбий намлиги 10-20% бўлиши керак. Қуритилган шпонда

боғловчи миқдорда 16-25% ни намлик ва осон учувчилар миқдори 3-7% ни ташкил этади. Шимдирилган шпон кўп қаватли прессларда прессланади. 30-40° ли пресс қаватларига жойланган пакетларда 2,5 - 3 МПа босим ҳосил қилиниб, температура 140-150°С гача кўтарилади ва ҳарорат керагича кўтарилгандан кейин босим ҳам 15-20 МПа гача оширилади. Юқори босим ва температурада ушлаш вақти ҳар 1 мм қалинликка 3-5 мин ҳисобидан олинади. ушлаб туриш вақти тугагач, материал босим остида 40-50° гача совутилади ва шундан кейин босим йўқотилади.

ЁҚП лар турли хил маркада (А,Б,В,Г) ишлаб чиқарилиб, улар бир-биридан асосан ёҳоч толаларини қаватларида бир-бирига нисбатан жойлашиши билан фарқланадилар. Масалан, ЁҚП-А (ДСП-А)да шпон қаватларидаги толалар йўналиши ҳамма қаватларда бир-бирига параллел ёки ҳар тўрт параллел қаватга битта тола йўналиши 20-25° га бурилган қават ҳолида жойлашган бўлади. ЁҚП-Б да қаватлардаги 5-20 параллел қаватга битта перпендикуляр қават тўғри келади. ЁҚП-В да қаватлар ўзаро перпендикуляр жойлашган бўладилар. ЁҚП - Г да ҳар бир қават тола йўналиши бир-бирига нисбатан 30°га сурилган бўлади.

Кўрсаткичлар	ЕКП -А	ЕКП-Б	ЕКП-В	ЁҚП-Г
Зичлик, кг/м ³ , кам эмас	1330	1300	1300	1300
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас:	280	260	140	-
Чўзилишда толалар йўналиши бўйлаб	180	160	125	125
сиқилишда	280	280	180	150
статик эгилишда	8	8	7	7
силжишда (елим қавати бўйича)				
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ² , кам	80	80	30	30
эмас				
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа, кам эмас	200	200	200	200

Мартенс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С, кам эмас	140	140		
---	-----	-----	--	--

Ёғоч қатлам пластиклари юқори антифрикцион хоссаларга эга. Шунинг учун ЁҚЦ дан ясалган буюмлар машинасозликда бронза, тестолитларни ўрнини эгаллаяпти. ЁҚП нинг камчилиги у кимёвий ҳамда намлик таъсирига чидамсиз. Сувда бир сутка сақланганда 3% гача 50 сутка сақланганда 22% гача сув ютади.

Ёғоч қатлам пластиклар конструкцион ва антифрикцион материал сифатида кемасозликда, темир йўл транспортида, машинасозлик ва электротехникада кўплаб ишлатилади.

Газ билан тўлдирилга пенапластлар. Газ билан тўлдирилган пенапластларга - кўпик пластмассалар (кўпикпластиклар) ва уяли пластмассалар киради. Кўпик пластиклар деб - хом ашёни кўпириши натижасида бир-бири билан туташмаган бўшлиқларни газ билан тўлдирилиши натижасида ҳосил бўлган пластмассаларга айтилади.

Кўпикфенопластлар новолак ва резол фенолформалдегид олигомерлари асосида олиниши мумкин.

Новолаклардан кўпикпластлар олигомерни суюқланмасини газ ҳосил қилувчи моддаларни (порофор) парчаланиб кўпик ҳосил қилиши ва ҳосил бўлган кўпик структурасини, олигомерни уротропин ёрдамида юқори температура таъсирида қотиб, сақлаб қолиши ҳисобига олинади.

Новолак олигомерларидан кўпик пластик олиш технологияси қуйидагилардан иборат - компонентларни аралашмасини шарли тегирмонда тайёрлаб олиш (олигомер, порофор, қотиш катализатори), композицияни суюқланма ҳолига ўтказиш, кўпиртириш ва бирор қолипда қотириш. Олинган кўпикпластни мортлигини камайтириш мақсадида унинг таркибига бутадиенстирол каучуги қўшилиши мумкин. Бу ҳолда порошок кўринишидаги компонентлар аралашмаси валцларда пластик ҳолга олиб келинган каучукка қўшилиб, валцланади. Олинган плёнка кўринишдаги ярим маҳсулот майда бўлакчаларга майдаланиб кейин кўпиртириш қолипида

солинади. иссиқликка чидамлилигини ошириш мақсадида комбюзицияга алюминий порошоги, асбест, перлит каби тўлдиргичлар қўшилиши мумкин. Новолак олигомеридан кўпик пластик олиш қуйидаги жараёнларда иборат. Аввалига 80-90°C да боғловчи юмшайди ва суюқланма ҳолига ўтган (қовушоқ-оқувчан ҳолга ўтиш). Бу жараён умумий ҳажмни қисқаришига олиб келади. Шу жараённинг сўнги, газ ҳосил қилувчи моддаларни парчаланишини бошланишига тўғри келиши керак (90-110°C) ана шу температурада юмшаган масса кўпиради ва берилган ҳажимни тўлдиради. Кейинги боскичда температуранинг 150-200°C гача оширилади (кўпикпластикка ўзгармас физик-механик ва кимёвий хоссалар берир мақсадда) ва шу температурада бир қанча вақт ушлаб турилади. Ушлаш вақтида олигомер қотади, каучук эса вулканланади. Ушлаш вақти кўпик материал қалинлигига, қотирувчи қўшимчаларни миқдорига боғлиқ. Каучук билан аралаштирилган новолак олигомери асосидаги кўпикпластлар рецептураси қуйидагича (масс. қисм):

Новолак олигомери	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Бутадиен - нитрил каучуги	-	0,6	1,2
Олтингугурт	-	2-5	3-7
Азобисизомасло кислотасининг динитрили	1-2	2-5	3-7

Резол олигомеридан кўпикпластиклар олишда қотиш жараёнини газ ҳосил бўлиши ва кўпикни кўтарилиши билан биргаликда олиб борилади. Резоллар асосидаги кўпикпластик олишда газ ҳосил қилувчисифатида кислоталар билан таъсирлашганда газ чиқарувчи моддалар (натрий бикарбонат) ёки паст температурада қайновчи углеводородлар (н-пентан, фреонла ва б.) ишлатилади. Осон учувчан моддалар ишлатилганда кўпик ҳосил бўлиш жараёни олигомер қотаётганда ажралиб чиққан иссиқлик ҳисобига амалга оширилади. Резоллар асосидаги кўпикпластикларни қотириш катализаторлари сифатида асосан кислоталар ишлатилади. Резол олигомеридан олинган 30-200кг/м³ зичликдаги пластмассалар анчагина мўрт

бўлиб, бу мортликни камайтириш мақсадида композиция таркибига термопластик полимерлар (поливинилацетат эмулсияси, поливинил спирти, поливинилбутирал) қўшилади. Мустахкам кўпикпластиклар олиш мақсадида композицияга металл нитритлари ҳамда турли аминлар қўшилади: анилин, метиламин, диметиламин, гексаметилендиамин, карбамид. Ушбу аминлар нитритлар билан таъсирланиши натижасида азот ва кислота ажралиб чиқади, азот кўпиртириш учун, кислота эса қотиргич сифатида таъсир этадилар.

Кўпик фенопластлар оддий монолит фенопластлардан енгиллиги, юқори иссиқлик — ва товуш ўтказмаслик хоссалари билан ажралиб туради. Кўпик фенопластларни асосий камчилиги - уларни динамик кучлар таъсирига (зарбий қовушоқлик) чидамсизлигидир.

Новолак олигомерлари асосида олинган кўпикпластикларни физик-механик хоссалари қуйида келтирилган:

Сифат кўрсаткичлари	Новолак олигомери	Новолак/каучук (100/20)	Новолак/каучук (100/40)
Туюлма зичлик, кг/м ³ , кам эмас	180-230	180-300	180-300
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас:			
чўзилишда;	-	1,75	0,78
сиқилишда;	0,8-1,1	1,1	0,7
статик эгилишда	1,2		-
Зарбий қовушоқлик, кДж/м ²	0,12	1,1	2,2
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м.К):			
-90°С да	0,031	0,031	0,
25°С да	0,045	0,045	03
Сув ютиши, кг/м"	0,2	0,3	0,3

Резол олигомерлари асосидаги кўпикпластиклар қуйидагича хоссаларга эга

Сифат кўрсаткичлари	Новолак олигомери	Новолак/каучук (100/20)	Новолак/каучук (100/40)
Туюлма зичлик, кг/м ³ , кам эмас	40	60	80
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас:			
Чўзилишда;	0,12	0,33	0,44
Сиқилишда;	0,18	0,49	0,62
Статик эгилишда	0,3	0,42	0,55
Зарбий қовушоқлик, кДж/м~:	-		
Қирқиш билан	0,06	0,15	0,16
киркишсиз	0,06	0,09	0,08

Кўгтикпластиклар плита, варақ ва турли шаклдаги буюмлар кўринишида ишлаб чиқарилади. Кўпикпластиклар кемасозликда, радиотехникада, қурилишда кўплаб ишлатилади. Улар иссиқлик ва товуш ўтказмайдиган маҳсулотсифатида, икки ва уч қаватли енгил конструкцияли ораликларни тўлдиришда ишлатилади. Каучук қўшиб олинган кўпикпластиклар эса юқори зарбий қовушоқликка эга бўлганликлари сабабли вибрацияга учровчи цилиндр кўринишидаги буюмларни орасини тўлдиришда ишлатилади.

Фенолформалдегид олигомерлари ва полимерларини ишлаб чиқаришда гехника хавфсизлиги ва атроф муҳит муҳофазаси

Фенолформалдегид олигомерларини токсикологик хоссалари уларни таркибида сақланиб қолган мономерлар билан белгиланади. Феноллар-кучли заҳар ҳисобланадилар ва улар тери ёки нафас олиш йўллари бўйича (айниқса 70-80% ли эритмасидан) одам организмига кириб, нерв системасини ишдан чиқарадилар. Фенолларни буғи билан уларни ҳаводаги концентрацияси (8,8-12,2). мг/м³ бўлганда заҳарланиш мумкин. Ишлаб чиқариш хоналарида

фенолви чегаравий рухсат этилган концентрацияси 5мг/м^3 , атмосфера ҳаввосида эса 2мг/м^3 ни ташкил этади.

Фенолалдегид полимерлари (пластмассалари) ишлаб чиқаришда ишлатиладиган эритувчи ҳамда турли қўшимчалар, масалан уротропин токсикологик таъсир этиб, турли тери касалликларини келтириб чиқариш мумкин (дерматит, экзема ва б.) касалнинг биринчи белгилари полимер билан ишлангандан сунг 2-5 ҳафта сезила бошлайди.

Фенолалдегид пресс-композицияларини ишлаб чиқаришда ҳаво пресс-кукун, фенол, формалдегид билан ифлосланиши мумкин. Пресс-кукуннинг чанги нерв системаси томонидан турли касалликларга — ларинит, бронхит, ўпка эмфизмеси ва бир хил ҳолатларда дерматитга олиб келиши мумкин. Ишлаб чиқариш хоналарида пресс-кукуннинг чегаравий рухсат этилган концентрацияси 6мг/м^3 ни ташкил этади.

Таянч сўзлар

Қоғоз, текстил матоси, шиша матоси, ёғоч шпони, гетнакс, текстолит, шишатекстолит, шиша толали анизотроп материал, декоратив қоғоз-қатлам пластиги, фанера, ёғоч-қатлам пластик.

Қайтариш учун саволлар

1. Гетинакс қандай тўлдиргич асосида ва қандай технология бўйича олинади?
2. Текстолит олишда қайси турдаги матолар ишлатилади?
3. Шиша текстолит ҳамда ШТАМ қандай олинади ва хоссаларга эга?
4. Ёғоч шпони асосида қайси қатлам пластиклар ишлаб чиқарилади?
5. Варақ кўринишдаги тўлдиргичлардан пластик массалар олишнинг умумий технолгик жараёнини тушунтиринг.
6. Текстолит билан волонитни солиштиринг ва уларни хоссаларидаги фарқларни сабабини тушунтиринг.
7. Шиша текстолити билан ШТАМни хоссаларидаги фарқ нима билан тушунтирилади?

Адабиётлар

1. Технология пластических масс. Под. ред. В. В. Коршака. М. «химия», 1985, с.282-298.
2. Куликов Е.В. и др. Технология клеенных материалов и плит. М., «лесная промышленность», 1987, 284с.

16- Маъруза. АМИНОАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИ

Хом ашё. Мочевина (карбамид) $\text{NH}_2 - \text{CO} - \text{NH}_2$, Меламин (2,4,6 - триамин 1,3,5 - триазин). CH_2O - формалдегид.

Карбамидни формалдегид билан ўзаро реакцияси натижасида, реакция шароитларига қараб кристалл индивидуал моддалар, эрувчи олигомер моддапар ва эримайдиган ва суюқланмайдиган полимерлар ҳосил бўлади.

Бизни асосан эрувчи олигомерлар қизиқтиради, чунки асосан шу олигомерлар саноатда ишлатилади ва қолган икки хили ҳозирча саноатда ўрнини топмаган.

Нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда ($\text{pH} > 7$) карбамиднинг гидроксиметил хоссалари ҳосил бўлади. Назарий жиҳатдан карбамид 4 формалдегид молекуласини бириктириб олиши мумкин. 'Агарда ҳар бир реакциянинг ЯМР усулида топилган мувозанат константаларини кўриб чиқсак:

$K_1 = 1 \cdot 10^3$ (л/мол); $K_2 = 2,5 \cdot 10^2$; $K_3 = 0,2 \cdot 10^2$; $K_4 = 0,2 \cdot 10^2$; $K_5 = 2 \cdot 10^2$; $K_6 \ll K_4$

Фақатгина моно- ва дигидроксиметилкарбамидгина катта тезлик билан ҳосил бўлади ва бу реакцияларни қайтмас реакциялар деса бўлади. Тригидроксиметилкарбамид анчагина кам ҳосил бўлади, тетрагидроксиметилкарбамид эса реакцион муҳитда аниқланмайди. Реакцион муҳитда формалдегидни миқдорини ортиши билан, симдигидроксиметил карбамид билан тригидроксиметилкарбамидларни ҳосил бўлиши кўпаяди, асим-гидроксиметилкарбамид эса анчагина кам миқдорда ҳосил бўлади. Формалдегид канчалик кўп олинмасин тетрагидрокиметилкарбамид умуман ҳосил бўлмайди.

Энг кўп ҳосил бўладиган моногидроксиметилкарбамид ок кристалл модда бўлиб, у 109 -10°С да суюқланади, сувда ва метанолда яхши эрийди. Дигидроксиметилкарбамид эса 138-140°С да суюқланади, сувда, метанолда ва этанолда яхши эрийди.

Агарда муҳит (рН 1-4) кучли кислотали бўлса, бу ҳолда гидроксиметилкарбамидлар ҳам 60°С дан юқорида метиленкарбамидларга айланади. Метиленкарбамидлар ўта турғунмас моддалар бўлиб, улар тезда паст молекулали эримайдиган ва ҳеч қаерда ишлатилмайдиган аморф полимерга айланади.

Сувда эрувчи ва кенг ишлатиладиган карбамидформалдегид олигомерлари моно- ва дигидроксиметилкарбамидларни сувдаги эритмаларини кучсиз кислотали муҳитда (рН 4,5,6) қиздириш натижасида ҳосил бўладилар. Моногидроксиметилкарбамидни, дигидроксиметилкарбамиддан реакцияга киришиш қобилияти бир неча марта кучли бўлганлиги сабабли, реакцияда асосан моногидроксиметилкарбамид қатнашади, камроқ дигидроксиметилкарбамид қатнашади.

Олигомер ҳосил бўлиш механизми ҳалигача тўла аниқланмаган бўлиб, реакциялар қайси йўналишда кетишлигигина ўрганилган. Бу реакциялар кучсиз кислотали муҳитда кетиши мумкин. Моно- ва дигидроксиметилкарбамидларнинг реакцияга киришиш тезликларини константаларини солиштириш шуни кўрсатадики моногидроксиметилкарбамиднинг реакцион қобилияти анча юқори.

рН <4 бўлганда асосан - CH₂ - метилен боғлар бириккан олигомерлар, рН=4-7 бўлганида эса диметиленэфир (-CH₂ - О - CH₂ -) боғлар билан бириккан олигомер ҳосил бўлади.

Демак, карбамиднинг формалдегид билан реакцияга киришишининг ўзига хослиги шуни талаб қиладики, саноатда ишлатиши мумкин бўлган карбамидформалдегид олигомерларини икки босқичда;

- босқич: кучсиз кислотали гидроксиметилкарбамидларни ҳосил қилиб

олиш;

— босқич: кучсиз кислотали муҳитда гидроксиметилкарбамидларни ўзаро ва карбамид билан реакцияси натижасида олигомерлар олиш;) синтез қилиш мақсадга мувафиқдир.

Формалдегидни кейинги молекулаларини бирикиши ва пентагидроксиметилмеламин ҳамда гексагидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлиши юқори температурада ва формалдегидни жуда ортиқча олинганда кузатилади. Масалан, пентагидроксиметилмеламин меламин билан формалдегидни 1:8 моллар нисбатида, гексагидроксиметилмеламин 1:12 нисбатда олинганида ҳосил бўлади. Бунинг сабаби биринчи 3 та формалдегид молекулаларини катта тезликда кетадилар. Формалдегидни кейинги молекулаларини бириктириш эса қайтар реакциялар бўлиб, бу реакциялар иссиқлик ютилиши билан кетадилар. Меламин совуқ сувда яхши эримайди, шунинг учун ҳам 60°C дан пастда муҳитда катта тезлик билан кетади. Ҳосил бўлган гидроксиметилмеламинлар бир-бири билан реакцияга киришишлари мумкин.

Одатда меламин-формалдегид олигомерлари ҳам карбамид-формалдегид олигомерларига ўхшаб 2 босқичда, аввалига кучсиз ишқорий муҳитда, кейин кучсиз кислотали муҳитда синтез қилинадилар. Меламин-формалдегид олигомери фақатгина кислотали муҳитдагина эмас балки нейтрал муҳитда ҳам тез қотиш хоссасига эга. Чунки реакциянинг бошланғич моддалари кўплаб реаксияга мойил функционал группаларга эга бўладилар ва шу туфайли олинган тикилган полимерни тикилиш зичлиги каттагина бўлади. Зич тикилган меламин-формалдегид полимерлари шунинг учун ҳам сув таъсирига, иссиқликка чидамли ва юқори мустаҳкамликка эга бўладилар.

Меламин-формалдегид олигомерларининг сувдаги эритмалари жуда қисқа муддат (1-2 кун) ишлатишга яроқли ҳолатларни сақлаб турадилар, ундан ташқари меламин-формалдегид олигомерлари кўплаб лок-бўёқ саноатида ишлатилганлиги сабабли, турли органик эритувчиларда эрийдиган меламин-формалдегид олигомерларига эҳтиёж катта. Чунки органик

эритувчиларда эриган меламина-формалдегид олигомерларини яшаш умри анчагинадир. Бунинг учун турли хилдаги модификацияланган меламина-формалдегид олигомерлари ишлаб чиқарилади.

Аввалига меламина билан формалдегиддан кучсиз ишқорий муҳитда гидроксиметилмеламинлар аралашмаси олинади. Бунда меламина-формалдегид нисбати 1:8 килиб олинади. Олинган гидроксиметилмеламинлар кислотали муҳитда 8 мол бутил спирти қўшилиб этерификацияга учратилади. Асосан CH_2OH группалар мураккаб эфир группаларига айланадилар. Лекин бир қисм гидроксиметилмеламин группалари ўзаро ёки - N1-1- группалари билан поликонденсатсаниш реакцияларида қатнашишлари ҳисобига олигомерланиш ҳам содир бўлади. Этерификацияланувчи модда сифатида бутил спиртидан ташқари, этиленгликол, глицерин, фурфурол спирти ва бошқа спиртлар ишлатилиши мумкин. Поликонденсатланиш жараёни тугаб ортиқча сув ҳамда реакцияга киришмаган бир қисм спиртлар ҳайдалганидан сўнг, модификацияланган меламина-формалдегид олигомерига пластификатор (масалан, катёр ёғи) ёки гифтал олигомерининг толуолдаги эритмаси қўшилади.

Модифициланган меламина-формалдегид ҳамда гифтал олигомерларини турли нисбатда аралаштириб олиш натижасида улардан олинadиган пленка ва қопламаларни қаттиқлиги, эластиклиги ва адгезиясини хоҳлаган йўналишда ўзгартиш мумкин.

Карбамид - формалдегид олигомерлари асосидаги полимер композициялари. *Пресс ~ порошоклар.* Карбамидформалдегид олигомерлари асосида сувдаги эмулсия ва валцлаш усулида ишлаб чиқарилади. Бир хил хоссали ва таркибли пресс-порошок одатда сувдаги-эмулсия усулида олинганлиги сабабли кўпроқ шу усул ишлатилади. Ундан ташқари сувсиз, қуруқ карбамидформалдегид олигомерларини ишлаб чиқариш анча мураккаб. Карбамидформалдегид олигомерлари асосидаги пресс-порошоклар одатда аминопластлар деб аталади.

Одатда карбамидформалдегид олигомерларини сақлашдаги

ишлатишга кам бўлганлигидан, пресс-порошок карбамидформалдегид олигомери ишлаб чиқариладиган корхонада тайёрланиши мақсадга муваффик бўлади.

Аминопластларни олиш технологияси асосан қуйидаги жараёнлардан ташкил топган: олигомерни сувдаги эмулсиясини олиш, компонентларни аралаштириш, композицияни қуриштириш, композицияни майдалаш, пресс-порошокни стандартлаш, прессилаш.

Аминопластлардан олинган буюмларни физик-механик хоссалари:

Солиштирма ҳажм, м ³ /кг	2500-3000
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас:	
Чўзилишда	35-50
Сиқилишда	120-150
Статик эгилишда.	60-90
Зарбий қовушоқлик, кДж/м , кам эмас	5-6
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	3-3,5
Сув ютиши, %	1-1,5
Совуганда кичикланиши, %, кўп эмас	0,8

Карбамидформалдегид олигомерлари пастроқ температурада қотирилганликлари сабабли, улар фенолформалдегид олигомерларидан секинроқ қотадилад. Бу ҳол уларни қайта ишлашда ишлаб чиқариш унумдорлигини камайишига олиб келади. Аминопластлар турли-туман уй-рузғор буюмлари ва декоратив мақсадларда ишлатилувчи буюмлар олишда ишлатилади (болалар ўйинчоқлари, галантерея ва концевлярия буюмлари, идишлар ва б.).

Мипора қупикпласти. Карбамидформалдегид олигомерларини сувдаги эмулсияси асосида мипора номли қўпикпласт ишлабчиқарилади. Тайёр олигомерни сувдаги эмулсияси вертикал қўп белкуракли аралаштиргичли қувурсимон алпаратда қўпик ҳосил килувчи қуйидаги таркибдаги эритма билан аралаштирилади:

Петров контакти.....33,3

Форфор кислотаси	25,3
Резорцин (кўпикни стабиллаш)	2,9
Сув (суюлтириувчи)	7

Петров кояттини аралаштиришдан аввал ишқор билан нейтраланади ва вакуумда зичлиги $Г200-1220\text{кг/м}^3$ бўлгунча осон учувчилардан тозаланиб, ҳосил бўлган массани сув билан суюлтирилади ва шавел кислотаси қўшилиб зичлиги $1016 - 1022\text{ кг/м}^3$ гача олиб келинади. Кўпик пластикни зичлигини кўпик ҳосил бўлувчи массага босим остида юбориладиган ҳаво ёрдамида ростланади. Кўпик пластikka ёнмаслик хоссасини бериш мақсадида массага аммоний фосфат қўшилади. Тайёр кўпикларни вагонеткаларга ўрнатилган колипларга қуйилади ва қуйидаги шароитларда қотирилади. 4-5 соат хона температурасида биринчи кунда $30-40^{\circ}\text{C}$ да, иккинчи куни $40-50^{\circ}\text{C}$ да ва учинчи куни 50°C да. Ушбу қотириш шароитида кўпикни қотиш жараёнида катталигини кичиклаштиришдан ҳосил бўлган ички кучланиш таъсирларида ёрилиб кетишини олдини олади.

Мипора кўпикпласти қуйидаги физик-механик хоссаларга эга:

Солиштирма ҳажм, $\text{м}^3/\text{кг}$	20
Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас:	0,025-0,050

Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, $\text{Вт}/(\text{м}.\text{К})$:

Блокда (-12 дан 21°C гача)	0,022-0,024
---	-------------

Майдаланган ҳолда (-12 дан 37°C гача)	0,019-0,022
--	-------------

Солиштрма иссиқлик ҳажми, $\text{кДж}/(\text{кг}.\text{К})$	13,8
---	------

Сув буғлари учун ўтиш, $\text{кг}/(\text{м}^2.\text{сут})$	0,46
--	------

Сув ютиши, кг :

1 суткада	0,008
-----------	-------

Юсуткада	0,013
----------	-------

Мипора иссиқлик ўтказиш коэффиценти ҳавони иссиқлик ўтказиш коэффицентиға яқин. Мипора ёғоч пробкасида 10 марта енгил. Аммоний фосфат тузи минораға 220°C да ёнишға чидамлилиқ беради (ёнмайди, фақат қораиб кўпиклашади). Мигюрани мўртлигини олигомер таркибига 20% гача

карбамид масоасита нисбатан глицерин қўшиш билан камайтириш мумкин. Говакларни берк бўлиб бир-бири билан туташиб кетмаслиги (очик, туташган) бу матсриални жуда сифатли иссиқлик сақловчи (иссиқлик ўтказмайдиган) сифатида ишлатиш имконини беради. Мипора музлаткичларда, суюк газларни саклаш идишларида, деворларни бўшлиқларини тўлдиришда ишлатилади. Мипора товуш ўтказмаслик хоссасига ҳам эга. Шу сабабли турли ховаларни (театрларда, радио студияларида, яшаш хоналарида) акустикасини яхшилашда ҳам ишлатилади. Шу билан биргаликда минора полимер кўпик пластиклари ичида энг арзони ҳисобланади.

Мипорани камчиликлари уни мўртлиги ҳамда сув таъсирига чидамсизлиги киради ва бу камчиликни кўпинча уни устини сув ўтказмайдиган парда билан ўраш керак бўлади.

Меламин-формалдегид олигомерлари асосидаги пластик массалар

Пресс-материаллар. Меламин-формалдегид олигомерларидан олинадиган пресс-материаллар аминопласт ёки мелатит деб аталадилар. Мелатиг олиш технологияси карбамид-формалдегид олигомерлари асосида олинадиган аминопластлар технологиясига ўхшаш.

Мелатитдан олинган пресс-буюмлар қуйидаги талабларга жавоб беришлари керак:

Солиштирма ҳажм, м ³ /кг	3500
Статик эгилишдаги мустаҳкамлик, МПа, кам эмас:	60
Зарбий ковушоқлик, кДж/м ² , кам эмас	5
Рашиг бўйича окувчанлик, мм	80-180
Сувдаги кичиклашиш, %, кўп эмас	0,8
Намлик ва учувчан моддалар миқдори, %	4,5
Мартекс бўйича иссиққа чидамлилиқ, °С, кам эмас	120

Қатлам пластиклар. Меламин-формалдегид олигомерлари ва варақ тўлдиргичлар материаллар олиш технологияси шундай материалларни карбамид-формалдегид олигомерларидан олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Ташки каватлари учун турли хил текстуралар туширилган

оқланган қоғозни меламин-формалдегид олигомери билан шимдириб куритишгандан сўнг уни гетинакс \чун тайёрланган пакетни остки ва устки қаватларига тахлаб пресслаб олинган қатлам пластиклар - декаратив қоғоз қатлам пластиклари деб аталади.

Декаратив қоғоз қатлам пластикларининг хоссалари қуйида келтирилган:

Зичлик, кг/м ³ , кўп эмас	1400
Статик эгилишдаги мустаҳкамлик,, МПа, кам эмас:	120
Зарбий ковушоқлик, кДж/м , кам эмас	8
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа, кам эмас	250
Сув ютиши (24 соатда), % кўп эмас	2,7

Декаратив қоғоз қатлам пластиклар турар жойлар, корхоналарни зоналаринибезашда, электротехникада, вагон, самолёт, автобусларни ич тарафини жиҳозлашда кўплаб ишлатилади. Нархини камйтириш мақсадида кўпгина боғловчи сифатида меламин-формалдегид ва карбамидформалдегид олигомерларидан олинган материаллар хоссалари оралиғида бўлади.

17-МАЪРУЗА. ТАБИЙ ПОЛИМЕРЛАР. ЦЕЛЛЮЛОЗА ВА УНИНГ БИОЛОГИК СИНТЕЗИ. КИМЁВИЙ ТАРКИБИ ВА ТУЗИЛИШИ

Табиий нолимерлар. Энг муҳим юқори молекуляр бирикмалар қуйидагилар ҳисобланади:

Юқори молекул яр бирикмалар	Мономерлари ёки элементар звенолари
Целлюлоза	Глюкоза ангидриди $[C_6H_7O_2(OH)_3]$
Целлюлоза	

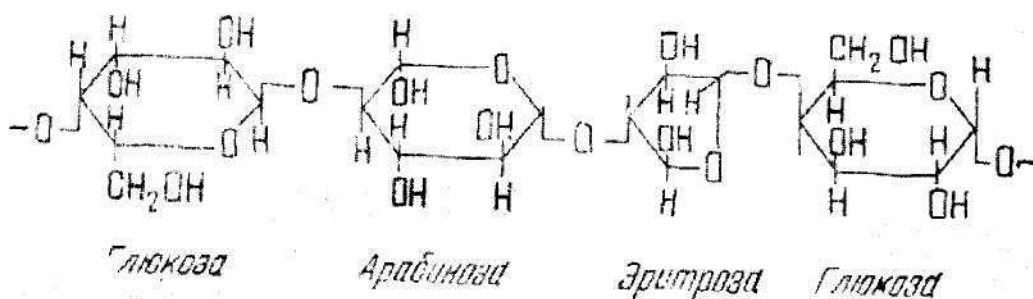
ҳосилалари:	
Нитрат целлюлоза;	Ангидрид глюкоза нитрати: $[C_6H_7O_2(OH)_3-p(ONO_2)_p]$
Ацетилцеллюлоза	Ангидрид глюкоза ацетати: $[C_6H_7O_2(OH)_3-p(OCOCH_3)_p]$
Оқсиллар: Фиброин Кератин Казеин	Ҳар хил аминокислоталар қолдиғи
Каучук	Изопрен $CH_2=C-CH=CH_2$ CH_3

Целлюлоза. Целлюлоза табиатда жуда кенг тарқалган табиий оқори молекулали бирикмалардан ҳисобланади. У тирик организмларнинг асосий қисми ҳисобланган оқсилларга ўхшаш ўсимликларнинг асосий қисмини ташкил қилади ва ривожланишида фаол иштирок этади.

Биологик синтез асосида, табиатда целлюлоза тутган маҳсулотлар табиатда дошмо синтез қилиниб турилади. Бу маҳсулотлар қатор комплекс физик-кимёвий хоссаларининг қадим замонлардан ўрганила бошланганлиги целлюлоза турли мақсадларда қўлланилаётганлигини ифода этади.

Табиатда целлюлоза толалари (пахта, зиғир, каноп, жут ва бошқалар), кимёвий толалар (вискоза, мис аммиакати ва пардасимон маҳсулотлар), ёғоч массаси, картон, қоғоз, турли пластмассалар, оддий ва мураккаб целлюлоза эфирлари асосида олинган толалар, тутунсиз порох ва шунга ўхшаш маҳсулотлар целлюлоза асосида ҳосил қилинади ва саноатнинг турли тармоқларида кенг қўлланилади.

Целлюлоза ва унинг биологик синтези. Целлюлоза синдиотактик гомополиуглерод ҳисобланиб, бир хил звенолардан ташкил топган. Шунинг учун биосинтезнинг бошланғич жараёнида целлюлоза тўсатдан ҳосил бўлмаслан., аввал гетерополиуглеводлар ҳосил бўлиши кузатилади. Улар турлича О - қатордаги* ангидроуглеводлардан иборат. Уларнинг ўзаро боғланиши қуйидаги кўринишда бўлиши мумкин:



Бундай занжирсимон молекулаларнинг полимерланиш даражаси ўзгармайди. Аммо биокатализаторлар таъсирида ва ферментлар иштирокида полимер занжири таркибида бошқа монозалар ҳисобига О - (3 - глюкоза ангидроқсининг миқдори ортиб боради. Бу полимер занжирсимон молекулаларнинг бир тексда ўзиб боришини таъмин қилади.

Олимлар тажриба асосида табиатда кенг тарқалган икки хил углеводни, узум қанти глюкоза ва мевалардан олинган қанд фруктоза хоссаларини ҳар томонлама мукамал ўрганиб, моддаларнинг қуйдаги умумий формула билан ифода қилинишини кашф қиладилар. ($C_6H_{12}O_6$). Қанд, узум қанди, глюкоза ва фруктозалар углеводларнинг типик вакиллари ҳисобланади. 1792 йилда Т. Е. Ловиц фруктозани биринчи бўлиб кашф қилади. Глюкозани эса 1802 йилда Пру, 1811 йилда К. С. Кирхгофф крахмални гидролизлаб турли хилдаги углеводларни синтез қилиш усулини кашф қилади.

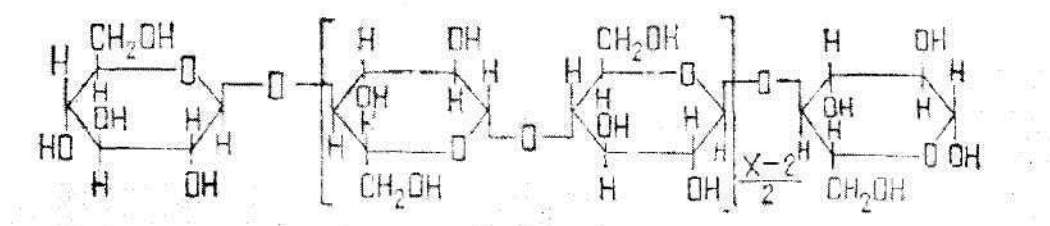
Целлюлозанинг биологик синтез (яъни сув, ҳаво таркибидаги CO_2 , қуёш, ердаги микроэлементлар таъсирида) жараёнларида қандай моддаларнинг ҳосил бўлиши, уларнинг кимёвий ўзгаришлари, қандай формулалар билан ифодаланиши ҳақида қисқача маълумотлар келтирилди. **Целлюлозанинг кимёвий таркиби ва тузилиши.** Целлюлоза молекуласининг элементар звеноси ангидро (3 — Д-глюкозадан ташкил топганлиги тажриба асосида ҳар томонлама мукамал ўрганилган. Унинг тузилиши қуйдагилар билан характерланади:

1. Целлюлозани тўлиқ гидролизлантганимизда 96 - 98 % атофида Р - а - глюкоза ҳосил бўлади.

Ҳар қайси целлюлоза молекуласидаги элементар звеноси учтадан

гидроксил группа тутади. Улардан биттаси бирламчи, иккитаси эса иккиламчи ҳисобланади. Бирламчи гидроксил группа 6-углерод атомида бўлиб, иккиламчиси иккинчи ва учинчи углерод атомида жойлашгандир. Целлюлоза молекуласидаги элементар звено ёпиқ занжир (циклик) тузилишга эга бўлиб, пиран ҳалқасимон кўринишда бўлади. Целлюлоза молекуласидаги элементар звенолар ўзаро глюкозид боғ ҳосил қилиб бирикади. Бирикиш биринчи ва тўртинчи углерод атомлари орасидаги гидроксил группалар ҳисобига содир бўлгандир.

Целлюлоза кимёвий тузилишининг асосий шартлари. Целлюлоза молекуласининг тузилиши қуйидаги кўринишда ифода қилинади:



Формуладан кўринадики, целлюлоза молекуласидаги охириги группалар бир томондан тўртинчи углерод атомидаги иккиламчи гидоксил группаси билан, иккинчи томондан эса глюкозид группанинг гидоксили билан боғланган бўлади. Бу глюкозид гидроксил группа реакция шароитига қараб, қайтарилиш ва оксидланиш ва оксидланиш хусусиятига эга бўлади.

Целлюлоза молекуласи ўзининг охириги группалари ёрдамида оксидланиш ва қайтарилиш реакциясига киришади. Унинг молекуласидаги гидроксил группалар эфирлаш ёки этерификация реакцияларини беради. Маълум шароитда целлюлоза молекуласи глюкозид боғланиш орқали парчаланиши ҳам мумкин.

Табиий целлюлозанинг молекуляр оғирлиги жуда аниқ эмес. Лекин кимёвий қайта ишлаш учун целлюлозанинг полимерланиш даражаси $СП = 1000 - 1500$, унинг ўртача молекуляр оғирлиги $M (3 - 162000)$ бўлган маҳсулоти қўлланилади. Молекуладаги охириги группаларни аниқлаш билан целлюлозанинг молекуляр оғирлигини ҳисоблашимиз мумкин. Масалан, молекуладаги карбонил группани аниқлашда мис ва иод сони деб

юритиладиган икки хил характеристик усуллардан фойдаланилади. Бунда қуйидагиларга асосланади:

1. Целлюлоза молекуласидаги альдегид группа мис икки оксиди таъсирида, Феллинг суюқлиги иштирокида қайтарилиши мумкин.

Бу реакция целлюлоза молекуласидаги карбонил группани аниқлашда жуда аҳамиятли ҳисобланади. Чунки ҳатто целлюлоза битта карбонил группа тутса ҳам, бу реакция ёрдамида унинг молекуляр оғирлигини аниқлаш мумкин.

100 грамм целлюлоза билан Феллинг суюқлиги иштирокида олиб борилган реакцияда ажралиб чиққан бир валентли миснинг грамм миқдори мис сони деб юритилади.

2. Иод билан целлюлоза ўртасидаги реакция кузатилади:

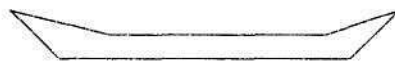
1 грамм целлюлозадаги альдегид группани оксидлаш учун талаб қилинган 0,1 нормал эритмадаги иоднинг миллилитр миқдори иод сони деб юритилади. Агар целлюлоза кимёвий ўзгаришга учрамаса, мис ва иод сонлари ёрдамида целлюлозанинг молекуляр оғирлигини ҳисоблаш мумкин. Лекин бундай имкониятлар чегараланган. Сабаби целлюлоза осонлик билан оксидланганлиги учун молекуладаги охирги грппаларга нисбатан карбонил группаларнинг сони ортиқроқ бўлиб қолади.

Целлюлозани қуйидаги оддий ($C_6H_7O_2(OH)_3$) ёки гидроксиди алоҳида $[C_6H_7O_2(OH)_3]_x$ ажралиб кўрсатилган ҳолда эмперик формула кўринишида ёзиб ифодалаш мумкин.

Лекин шуни ҳам эътиборга олиш лозимки, целлюлоза молекуласининг ёпиқ занжирсимон пиран ҳалқаси кўринишида ифода қилиниши етарли бўлмаслиги ҳам мумкин. Чунки бу цикллар ҳамма вақт бир тексликда бўлавермайди. Баъзида кресло ва ваннасимон кўринишда молекулаларни ҳосил қилиши мумкин.



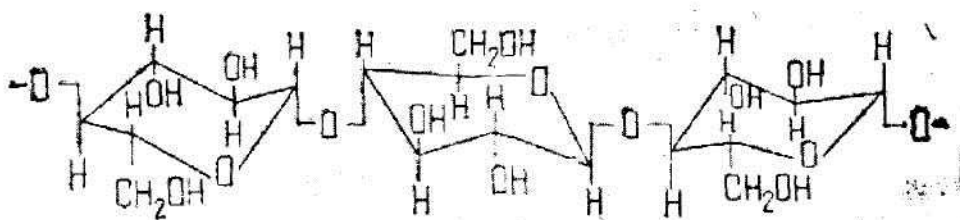
креслосимон



ваннасимон

Ундан ташқари, пирансимон ёпиқ занжирнинг ўзи ҳам бир тексликда бўлмаслиги мумкин.

Целлюлоза макромолекуласининг конформацияси. Рентганография ва ИК - спектроскопик текширишлар натижасида (3 - Д - глюкозалар кресло формада жойланганлигини тақоза қилади. Уларнинг кўриниши қуйидаги формани ифода қилади:



Целлюлоза макромолекуласи ўзаро бир тексда бириккан ва фазода маълум жойланишга эга бўлган глюкозид звенолардан ташкил топганлиги учун кини тўғри жойланишга эга бўлган ёки стереорегуляр тузилишдаги полимер деб қараш мумкин. Агар тўғри жойланишга эга бўлган звенолар маълум шароитда тартибли такрорланса, бу вақтда синдиотактик полимер ҳосил бўлади. Бу нуқтаи назардан қараганимизда целлюлоза макромолекуласи осонроқ буралишга эга бўлган спирални эслатади. Лекин макромолекула қаттиқ бўлганлиги учун, унинг спирал формаси ва молекуладаги глюкозид боғланиш молекуланинг бирмунча қўзғолувчан, силжувчан ҳолатда бўлишини таъмин қилади.

Таянч сўзлар

Юқори молекуляр бирикма, полимер, моноза, альдопентоза, кетогесоза, глюкоза, сахароза, моноза, моносахаридлар, 3 - Д - глюкопираноза, гидролиз, целлюлоза, макромолекула.

Қайтариш учун саволлар

Табиий полимерлар туркумига қандай полимерлар киради?

Углеводларнинг типик вакиллари санаб беринг.

Моносахаридларни санаб беринг.

Целлюлозанинг оддий ва структура формулаларини ёзиб беринг.

Целлюлозанинг конформациясини ифодаловчи целлюлоза элементар звеносининг структура формуласини ёзиб беринг.

Адабиётлар

Ҳакимов И. Ҳ., Геллер Б. Э. Целлюлозанинг кимёвий ўзгариши. "фан"

Тошкент. 1976. 5-20 бетлар.

Асқаров М.А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси.

"Ўзбекистон", Т. 2005.370-371 бетлар.

18-МАЪРУЗА. ЁҒОЧ ЦЕЛЛЮЛОЗА, ПАХТА ЦЕЛЛЮЛОЗА ВА ЦЕЛЛЮЛОЗА САҚЛОВЧИ ТАБИИЙ ПОЛИМЕРЛАР

Ёғоч целлюлоза. Целлюлоза табиатда энг кўп тарқалган табиий полимердир. У барча ўсимликлар ҳўжайраларининг асосий қисмини ташкил қилади. Дарахт ва ўсимликлар оғирлигининг 60% целлюлозадан иборат. Саноатда целлюлоза асосан дарахтдан олинади ва у ёғоч целлюлозаси деб аталади. Дарахтдан олинadиган ёғоч целлюлозаларнинг турлари 1 - жадвалда келтирилган.

. 1 - жадвал. Ёғоч целлюлоза турлари ва уларнинг ишлатилиши

№	Ёғоч целлюлоза турлари	Ишлатилиши
1	Техник целлюлоза	Ҳар хил турдаги қоғоз, картон ва кимёвий толалар
2	Сульфат целлюлоза	Ута мустаҳкам: қоплаш, қоғоз асос, сувга ва намга чидамлик, электр изоляция ва бошқалар.
3	Сульфит целлюлоза	Хатлар ва босма қоғоз, суний толалар ва гигиена қоғозлар учун.

4	Яримцеллюлоза (таркибида 65...75% целлюлоза):	
5	сульфатли	Картон қоғоз
6	сульфитли	Газета, мой ўтказмайдиган маҳсулотлар учун
7	бисульфитли	Обой, афиша, каробкалар ясаш, газета, текс ва гофр картонлар олиш учун
8	нейтрал - сульфит	Картон, газета, пергамент таги(80...100%),
9	натрон	санитар-гигиеналар учун
		Коробкалар ясаш учун картонни ички қисмига ёпиштириш учун

Яриммаҳсулотга тегишли қоғоз ёки картон ишлаб чиқаришга яроқлилигини уларнинг хоссалари баҳолайди: толаларнинг морфологияси, хоссалари ва узунлиги.

Толаларнинг морфологик хоссалари. Буларга хужайра кобиқларининг узунлиги, эни, бўшлиқларнинг ўлчами, фибрилляр тузилишлари киради. Бу хоссалар дарахтларнинг турига боғлиқ.

Техник целлюлоза толаларининг асосий хоссалари. Олти асосий хоссалари мавжут: толаларнинг ўртача узунлиги, толаларнинг нам ҳолатда зичланиш қобиляти, тола мустаҳкамлиги, когезияланиш қобиляти, тола дағаллиги, майдаланиш қобиляти.

Узинлиги. Толали яриммаҳсулот пиширилгандан кейин таркибидаги ҳар хил ўлчамдаги толали ва узунлиги 0,1 дан 5 мм гача бўлган нотолали элементларнинг аралашмалари мавжут ва ўлчамлари 0,1 мм гача бўлган майда нотолали элементлар ва тола бўлакчаларидан иборат. Толалар узунлиги қуйидаги факторларга боғлиқ: дарахт тури, ёши, пишириш усули ва лигиндан тозалаш даражаси.

Зичланиш қобиляти. Толаларнинг зичлиги қуйидаги факторларга

боғлиқ: эгилишга қаршилиқ, сувда бўқиш ва майдаланиш жараёнида фибрилланиш. Техник целлюлозанинг зичлиги - уни пишириш ва майдалаш жараёнлари параметрларини аниқлашни асосий фактори ҳисобланади. Зичланишни характерлайдиган энг яхши кўрсаткич бу ғавоқлик яъни зичликнинг тескари кўрсаткичи.

Толаларининг мустаҳкамлиги. Толаларнинг мустаҳкамлигига қуйидаги факторлар таъсир этади: морфологик хусусияти (давр қалинлиги), пишириш усули ва майдалаш жараёнинг характери.

Пахта целлюлозаси. Энг тоза целлюлоза пахта момиғидан олинади. пахта момиғи таркибида 96% гача целлюлоза бўлади. Пахта момиғидан целлюлоза олиш учун у ишқорнинг 1,5% эритмасида 3-4 атмосфера босими остида 4-6 соат қайнатилади ва сўнгра ювилади ва натирий гипохлорит ёки водород пероксид эритмаси билан оқартирилади. Бундай усул билан тозаланган пахта момиғи таркибида 98 — 99% целлюлоза бўлади. Мамлакатимизда 5 та целлюлоза ва унинг асосида қоғоз ишлаб чиқариш корхоналари мавжуд. Бу корхоналарда целлюлоза ишлаб чиқариш технологиясининг ўхшаш ва фарқлари бор. Технологик жараёнларнинг ўхшашлиги қуйидагилар: пахта момиғи механик кўшимчалардан тозалаш, пишириш, ювиш, оқартириш, ювиш, куритиш. Фарқи — технологик жараёнларнинг даврда ёки ярим узлуксиз усулларда бориши ҳамда ўрнатилган аппаратларда.

Асосий кимёвий жараёнлар. Пахта момиғи механик кўшимчалардан тозалангач, намланади (пишириш жараёни яхши ўтиши учун), ишқор билан пиширилади ва натрий гипохлорит ёки водород пероксиди билан оқартирилади. Бунда кечадиган кимёвий жараёнлар:

а) *Ишқорий целлюлозанинг ҳосил бўлиши қуйидаги* реакцияга асосланиб, қайтар характерда бўлиши кузатилади. Шунинг учун қайтмас реакция тенгламаси кўринишида ёзилмасдан, қайтар, стрелкалар билан ифода қилинади:

Бу реакцияга турли факторлар турлича таъсир кўрсатади. Улар ичида

реакцияга олингаётган ишқорнинг *концентрацияси* ва реакция олиб боришдаги *температура* характерли хисобланади.

Ишқорнинг концентрацияси ортиши билан целлюлозанинг бўқиши ва эриши маълум ораликда максимум (10-12%) ҳосил килади, кейин пасайиб кетади. Агар ишқор билан ишлашни 10-12 % ишқор эритмаси билан олиб борилса, кўп миқдордаги целлюлоза эритмага эриб ўтиши аниқланади. Целлюлоза гидроксид группасининг алмашиниш даражаси юқори бўлмайди. Кейинчалик ишқор концентрацияси оширилса ҳам, бўқиш жараёни камайиб кетади. Шунинг учун целлюлозани ишқорнинг эритмаси билан ишлаганда, эритма тегишли концентрацияда олиниши талаб қилинади. Ундан ташқари целлюлоза макромолекуласининг турли целлюлоза препаратларида турлича бўлиши эътиборга олиниши лозим.

Температуранинг таъсири – температура қанчалик юқори бўлса, ишқор эритмасининг целлюлоза молекуласи билан таъсирланиш тезлиги ортгани учун реакциянинг бориш тезлиги ҳам шунчалик ортади. Лекин температура ортиши билан целлюлозанинг эриши ва бўқиши камайиб боради. Сабаби температура қанчалик паст бўлса, ишқорий целлюлозанинг сув ва ишқор билан ҳосил қилаётган сольватланиши ортади. Бинобарин, бўқиш даражасининг ортиши натижасида жараённинг кетиши ўзгаради. Яъни: ишқорий целлюлозанинг мустахкамлиги камаяди. Чунки, сольват қобиқларининг ҳосил бўлиши ва қарорлиги камаяди.

Кейинги вақтларда «у» нинг 300га яқин эканлиги ишқорий целлюлоза таркибининг узлуксиз ўзгаришда бўлишини кўрсатмоқда. Шунинг учун ишқорий целлюлозанинг умумий формуласини қуйидаги формула билан белгилаш ($C_6H_{10}O_5 \cdot n NaOH$) тавсия қилинган. Формуладаги «n» нульдан учгача ва ишқор концентрацияси ўзгариши билан ўзгаради. Бу ўзгариш ишқор концентрациясининг ўзгариши билан пропорционал боғлиқ.

а) пахта целлюлозани оқартиришдаги (оксидлаш) кимёвий реакциялар.

Пахта целлюлозасини оқартириш жараёнлари ичида қуйидаги жараёнлардан кенг фойдаланилади:

Натрий гипохлорит билан оксидлаш

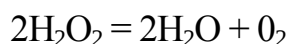
Водород пероксиди билан оксидлаш

1. *Натрий гипохлорит билан оксидлаш.* Натрий гипохлорит кўк-сарик кристалл. Сувда эрийди (30 °C да 50%, 15°C да 30,6%). Фаол хлор миқдори 95,2%.

Гипохлоридларни оксидлаш хусусиятларини қуйидагича характерлаш мумкин: яъни ионлар ўртасидаги мувозанат муҳитнинг ўзгариши билан қуйидаги кўринишда ўзгариши мумкин: агар муҳит кислотали бўлса мувозанат гипохлорид кислотанинг парчаланиш томонига қараб силжийди. Муҳит ишқорий бўладиган бўлса, кўпинча гипохлорид иони ҳосил бўлиши кузатилади. Шунинг учун оқартириш жараёнини $\text{pH} = 7,0 - 7,5$ лиги хавфли зона деб юритилади. Бунда юқоридаги комплекс (HC1O^{I} ' CIO^{II}) нинг таъсири кучли бўлади. Одатда оқартириш ишини муҳит ишқорий бўлган шароитда ($\text{pH} = 9,0 - 10,0$) уй температурасида олиб бориш тавсия этилади. 2. *Пахта целлюлозани водород пероксиди билан оксидлаш.* Целлюлозанин водород пероксиди билан оқартиришда, оқартирувчи моддадан ташқари бошқа қўшимча ҳам ишлатилади. Бу қўшимча водород пероксиди билан оқартириш жараёнини бошқариб боради. Водород пероксидининг диссоцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади:



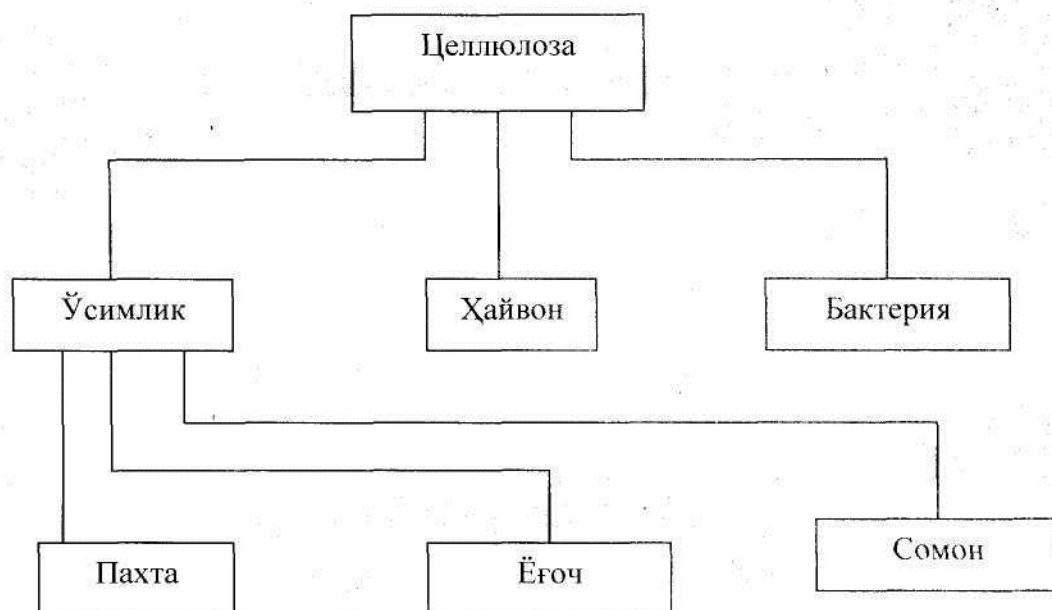
Бунда HO_2^- ~ иони фаол оқартирувчи реагент ҳисобланади. Ионланиш жараёни водород ионларини ишқор билан нейтраллашда кучаяди. Моқулай шароитда (оғир металллар ионлари таъсирида, булар водород пероксидининг парчаланишида инициатор ролини бажаради) водород пероксида сув ва газ ҳолидаги кислородга парчаланади:



Қуйидаги қўшимчаланинг жараёнда иштирок этиши шарт ҳисобланади: натрий ишқори, натрий силикати, магний сульфати. Натрий силикат буфер ролини бажаришдан ташқари, водород пероксиди билан оқартиришни барқарорлайди ва курилмаларнинг каррозияга учрашини камйтиради -

металл юзида химоя парда ҳосил қилади.

Целлюлоза сақловчи табиий полимерлар. Целлюлоза турлари қуйидаги схемада келтирилган:



Целлюлоза молекулар массаси дисперс ҳисобланади. Уларни альфа — , бетта, - гамма целлюлоза деб фарқланади. Улар 2- жадвалда келтирилган.

3 - жадвал. Целлюлоза сақловчи табиий хомашёларининг кимёвий таркиби

Хомашё номлари	Кимёвий таркиби, % масс						
	св 1 и Я"	1=1 ей со и	пектинли маҳсулотлар ва пентозанлар	азотли ва оксил модцалар	липшн	Еғва елим (воск)	кул
Ёғоч:							
ель	42.0	12.3	12.5	0.7	27.0-20.0	2.3	0.5
пихта	42.7	11.9	13.0	0.7	28.5	2.0	0.4
сосна	43.0	11.8	11.5-12.1	0.8	27.0 ■	3.0-4.0	0.2-0.4
баргли	51.6		9.7-11.0		24.3-27.5	1.8-2.4	0.28-0.53
кедр	56.02		13.9-16.5		25.8	4.5	0.19
осина	43.6	4.5	21.1-25.0		17.0 18.2-	3.1-3.4	0.30-0.52
тополь	43.3	4.5	20.7-25.4	0.6	26.0	3.2	1.0
берёза	40.7	4.8	27.6-29.3	0.7	19.0-25.0	1.8-2.26	0.23-0.40
бук	38.5	4.4	21.7-27.7	0.8	22.5-23.0	2.4	1.2
дуб		----	22.0	1.0	32.0	-	0.4
Пахта:							

тола	96-97	-	1-2	0.2-0.3	-	0.3-1.0	0.1-0.2
момик-							
тозалан-							
маган	90-91		2.0-2.5	0.2-0.3	1.0-1.5	0.5-1.0	1.0-1.5
тозаланган							
момик	98.5-98.6		1.0-1.2	0.02	-	0.1-0.2	0.18-0.30
Сомон"							
ржан	54.0	-	25.7	1.5		1.3	3.2
буғдой	48.0	-	28.4	2.0		1.4	1.5
арпа	48.0	-	28.7	2.0	!	1.5	1.5
сўли	40.0	-	36.2	2.5	1-	2.0	5.0
шоли	34.0-				1	1	1
	38.8	-	31.6	г	ж	1.1-1.5	18.0-18.5

Таянч сўзлар

Ёғоч целлюлоза, пахта момиғи, целлюлоза, сульфат целлюлоза, сульфит целлюлоза, сульфат усули, бисульфит усули, натрон усули, яриммахсулот, техник целлюлоза, қоғоз, картон, а- целлюлоза, β - целлюлоза, γ - целлюлоза, Холоцеллюлоза, натрий гипохлорит, водород пероксид.

Қайтариш учун саволлар

1. Ёғоч целлюлозасидан целлюлозани ажратиш олишнинг неча усуллари бор?
2. Ёғоч целлюлозани пиширишда қайси ишқордан фойдаланилади?
3. Целлюлозанинг молекуляр массаси полидисперс ҳисобланади. У молекуляр массасига қараб неча турга бўлинади ва нима деб аталади?
4. Целлюлозани оқартириш учун қайси моддалар ишлатилади?

Адабиётлар

1. Никитин Н.И. Химия древесины! и целлюлозых. "академия наук" Ленинград. 1962. с. 576-581.
2. Справочник химика, т.У1. «химия», Ленинград. 1967. с. 73,74.
3. Асқаров М.А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси. "Ўзбекистон", Тошкент. 2005.370-371 бетлар.

19-МАРУЗА. ЦЕЛЛЮЛОЗАНИ АЖРАТИБ ОЛИШ УСУЛЛАРИ. ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ МОЛЕКУЛЯР МАССАСИ ВА УНИ АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Целлюлозанинг физикавий тузилиши

Целлюлозани ажратиб олиш усуллари. Таркибида целлюлоза бўлган ўсимлик ва дарахтлардан целлюлозани ажратиб олиш асосан (дарахт, ўсимликлар ёки пахта момиғидан) ишкорий муҳитда пишириш, кислотали муҳитда оқартириш ва нейтрал ҳолгача юмшоқ сувда ювиб қуритишдан иборат. Ишлатилиш жойига қараб улар лист, тўплам ёки майдалаб порошок ҳолига келтирилади. Ажратиб олиш технологияси олдинги маърузада тўлароқ келтирилган.

Целлюлозанинг молекуляр массаси ва уни аниқлаш усуллари.

Целлюлозанинг молекуляр массаси 10 000 дан 1000 000 гача бўлиши мумкин. Ўсимликларнинг тури ёшига қараб уларнинг молекуляр массаси ҳам ҳар хил бўлади. 4 - жадвалда уларнинг полимерланиш даражаси келтирилган. **4 — жадвал.** Ҳар хил ўсимликлардан олинган целлюлозаларнинг полимерланиш даражаси

№	Ўсимлик номи	Полимерланиш даражаси	Молекуляр массаси
	Каноп толаси	36000	5 900 000
	Рами толаси	12400	2 000 000
	Крапива толаси	600	1900 000
	Пахта толаси	10800	1750 000
	Оқартирилмаган пахта момиғи	9300	1 500 000
	Оқартирилган пахта момиғи	4700	1 200 000
	Арча целлюлозаси	4700	1 200 000
	Арча целлюлозасидан олинган вискоза толаси	460	75 000
	(3 - целлюлоза	170	27 000

Полимер моддаларнинг молекуляр массасини аниқлашнинг асосан еттита усуллари мавжуд: Вискозиметрик усул, Эбулоскопик усул, Осмометрик усул, Нурни сочилиши усули, Турбидиметрик титрлаш усули, Ультрацентрифуга усули, Кимёвий усул (целлюлозанинг молекуляр массасини альдегид гурппага нисбаттан, йод сонини аниқлаш ва мис сонини аниқлаш усули).

Целлюлозанинг молекуляр массаси асосан вискозиметрик усул билан аниқланади. Бу усул ҳам эритувчининг турига қараб эмперик фактор ва молекула занжирининг эгилувчанлигига қараб фарқланади (5 - жадвал).

5 - жадвал. K'_T ва a кўрсаткичларининг целлюлоза эритувчи турларига боғлиқлиги

Эритувчи	$K_T \cdot 10^4$	$\kappa_T \cdot 10^5$	a
Швейцар реактиви (мис-аммиак эритмаси)	5.0	8.5	0.810
Тетраэтиламмоний гидрокси эритмаси	4.2	-	-
Уювчи натрий эритмаси	5.5		
Куприэтилендиаминогидрат эритмаси	8.0	13.3	0.905
Фосфор кислота	18-21	-	-
Кальций роданит эритмаси	8.0	-	-
Сульфат кислота	20.0	-	-

Демак целлюлозанинг молекуляр массасини аниқлаш учун, лабораторияда тўрта суюлтирилган целлюлозанинг мис - аммиак эритмасидаги эритмаси тайёрланиб, ВПЖ — 1 типдаги вискозиметр (капилляр диаметри 0,32мм) да аввал эритманинг капиллярдан оқиб ўтиш вақти, кейин эритманинг оқиб ўтиш вақти аниқланади, сўнггра солиштирма қовушоқлик ҳисобланади. " $\eta_{\text{сол}}/c$ " ва " c "ларга тегишли қийматлари қўйилиб, 1 -расмдаги график чизилади ва " $[\eta]$ " нинг қиймати топилади. 5 - жадвалда келтирилган $K'_T \cdot 10^5$ ва a ларнинг қийматларини Хуванка - Кун - Марк тенгламасига. - $[\eta] = K'_T \cdot M^a$ - га қўйиб целлюлозанинг молекуляр массаси ҳисоблаб топилади (сонларни

ўрнига қўйгач, теглама логарифмланади, сўнгра "М" антилогарифмлаб топилади).

Целлюлоза минерал кислоталар ва рух, висмут, сурьма, титан, симоб ва кўрғошин хлоридларнинг тўйинган эритмаларида ҳам эрийди. Лекин бу эритмалар таъсирида макромолекулалар деструкцияланиб, целлюлозанинг молекуляр массаси анча камайиб кетади. Бу нарса целлюлозанинг саноатда ишлатилиш имкониятини чеклаб қўйяди. Целлюлоза макромолекулалари фазовий тузилиши жиҳатидан синдиотактик полимерлар қаторига киради. Турли толаларда целлюлоза макромолекулалари батартиб жойлашган, шунинг учун целлюлоза толалари катта мустахкамлик ва ёмон чўзилувчан хоссаларга эга. Бундай пишиқ ва чидамли толалар саноатнинг кўп тармоқларида ва турмушимизда жуда кенг ишлатилмоқда.

Ёғоч ва пахта момиғидан ажратиб олинган целлюлозадан саноатда ҳар хил янги полимерлар синтез қилинади. Масалан, целлюлозани ишқор эритмасида эритиб, ундан ишқорий целлюлоза олинади, унга углерод сульфид таъсир эттирилса, целлюлоза ксантогеници хосил бўлади. Целлюлоза ксантогеници сунъий тола ва тиниқ парда олиш учун ишлатилади. Ёғоч целлюлозадан олинган бу толалар гидрат целлюлоза толаси ёки вискоза деб юритилади. Бу целлюлозадан тайёрланган пардалар эса целлофан дейилади.

Агар целлюлозани рух хлорид эритмаси билан аралаштириб, юқори босимда прессланса, у фибрага айланади. Бу фибралар пишиқ ва мустахкам бўлиб, сувда ёмон бўкиши туфайли улардан турли буюмлар тайёрланади. Булардан ташқари целлюлозага турли кислоталар таъсир эттириб, мураккаб ва оддий эфирлар олинади.

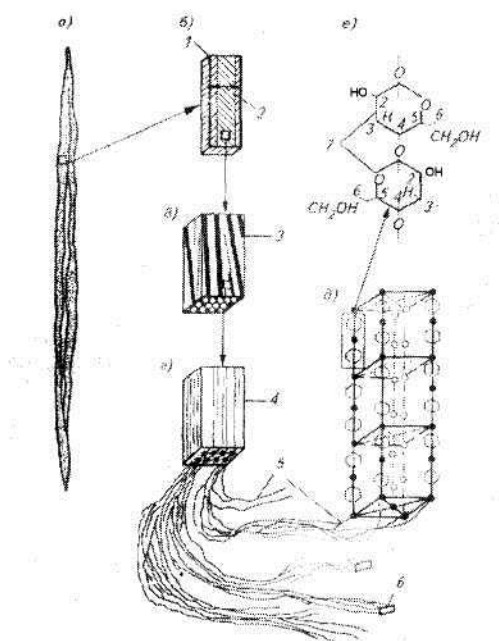
Целлюлозанинг физикавий тузилиши. Целлюлоза макромолекуласидаги надмолекляр структура элементларининг жойланишига қараб, уларнинг физикавий ва механик хоссалари турлича характерга эга бўлади. Целлюлоза толаларининг реал мустахкамлиги қуйидаги қийматлар билан характерланади (6-жадвал).

6 - жадвал. Ҳар хил усимликлардан ажратиб олинган целлюлоза толаларининг мустаҳкамлиги

№	Толаларнинг номи	Бошлангич қайишқоқлик модули, кг'с/мм ²	Узилишдаги пишиқлиги, сН/текс
1	Зиғир	110	72
2	Рами	38 - 55	27 - 36
3	Пахта	30 - 35	20 - 32
4	Вискоза корди	60 - 70	40 - 45
5	Пўлат симидан ясалган толаники	200	25

Толаларнинг морфологик хоссалари. Буларга ҳўжайра қобиқларининг узунлиги, эни, бўшлиқларининг ўлчами, фибрилляр тузилишлари киради. Бу хоссалар дарахларнинг турига боғлиқ. Толанинг девол катакларининг модели 2-чи расмда курсатилган.

Микрофибриллар кейин макрофибриллар билан бирлашиб, диаметри 0,4 мкм ва таркибида $5 \gg 10^5$ гача молекула ҳосил қилади. Иккинчи қатламдаги целлюлоза толаларида эса $2 \gg 10^9$ гача целлюлоза молеклалари бўлади.



1 - расм. Тола структурасининг схемаси: а - тола; б - уч каватли иккинчи

қобик; *в* - марказий қатлам (оқ ранг билан микрофибриллар белгиланган);
г - марказий қобик фрагменти микрофибриллари билан; *д* - глюкоза қолдиқлари; *е* - целлюлоза молекуласининг битта звеноси схемаси;
1 — дастлабки қобик; 2 — уч қаватли иккинчи қатлам; 3 — макрофибриллар; 4 - микрофибриллар; 5 - целлюлоза молекулалари; 6 - мицеллалар; 7 - иккита глюкоза қолдиқлари

Таянч сўзлар

Вискозиметрик усул, эбулоскопик усул, осмометрик усул, нур таралиш усули, турбидиметрик титрлаш усули, молекуляр масса, полимерланиш даражаси, қовушоқлик, солиштирма қовушоқлик, келтирилган қовушоқлик, вискоза, парда, целофан, морфология.

Қайтариш учун саволлар

1. Целлюлозанинг молекуляр массаси ва уни аниқлашнинг неча хил усуллар бор?
2. Штаудингер ва Хуванка - Кун - Марк тенгламаси билан целлюлозанинг молекуляр массасини ҳисоблаш формулаларини ёзинг ва шарҳлаб беринг.
3. Целлюлозанинг молекуляр массасини вискозиметрик усулида [/?] ни аниқлаш йўлини гапириб беринг.

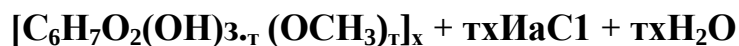
Адабиётлар

1. Шатенштейн А. И. И др. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно - весового распределения полимеров. «химия» М-Л. 1964. с. 11-31
2. Справочник химика, т.У1. «химия», Ленинград. 1967. с. 74.
3. Асқаров М.А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси. "Ўзбекистон", Тошкент. 2005. 274-278 бетлар.

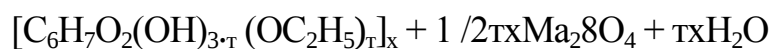
20-МАЪРУЗА. ЦЕЛЛЮЛОЗАНИНГ ОДДИЙ ВА МУРАККАБ ЭФИРЛАРИ. УЛАРНИНГ ТЕХНОЛОГИК ОЛИШ УСУЛЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШ СОҲАЛАРИ

Целлюлозанинг эфирлари саноатда кенг қўлланилади. Саноат миқёсида целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари олинади. Қуйида уларга батафсил тўхталиб ўтамиз.

Целлюлозанинг оддий эфирлари. Уларнинг технологик олиш усуллари ва ишлатиш соҳалари. Саноатда кенг миқёсда ишлаб чиқариладиган целлюлозанинг оддий эфирлари: метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, бензилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза, циан ва карбоксиэтил целлюлоза. Худди қуйи молекуляр спиртлардаги каби спирт молекуласидаги гидроксил группанинг водород атоми радикал Я - О - Я")га ўрин алмашинишидан ҳосил қилинган маҳсулотларни оддий эфирлар деб юритилади. Целлюлозанинг ҳам оддий эфирларини олиш мумкин. Целлюлозанинг оддий эфирларини ҳосил қилишда кенг тарқалган усуллар ичида характерлиси целлюлоза препаратларига галоид алкиллар ёки сульфат алкиллар билан ортиқча ишқорий муҳитда таъсир этиш ҳисобланади. Бу типдаги реакциялар қуйидаги кўринишга эга бўлади:



метилцеллюлоза



Бу кўринишдаги реакциялар эфирлаш реакцияси деб юритилади. Улар эритмада ёки гетероген шароитда бориши мумкин. Агар реакция гетероген кўринишда борса монокимёвий характерга эга бўлади. Яъни реакциянинг бошланишида толанинг сиртигина алкилланади. Бунда ғовак қисмлари реакцияга осонлик билан қатнашади. Шунинг учун системада целлюлозанинг этерификацияга учраган қисми билан реакцияга киришмаган қисми ўзаро

аралашган ҳолда бўлиши мумкин. Целлюлозанинг оддий эфирлари кислоталар таъсирида юқори чидамлилиги билан кенг миқёсда қўлланиш имкониятига эга бўлади. Улар ичида қуйидагилари характерлидир: Метилцеллюлоза - бу модда қуйидаги формула билан ифода қилинади: $[C_6H_7O_2(OH)_{3-t}(OCH_3)_t]_x$ унинг техник маҳсулотларида "*m*" нинг қиймати 1 - 2 та бўлиб, маҳсулот сувда яхши эрийди. Унинг бу хусусиятидан тўқимачилик, қоғоз васаноатнинг турли тармоқларида кенг қўлланилади. Масалан, загуститель, бўёқлар ва ипларни қовуштиришда қўлланиши шулар жумласидандир. Целлюлозанинг ҳамма гидроксил группаларига алмашинган маҳсулоти триметил целлюлоза эфири такрорий метиллаш натижасидагина ҳосил қилинади.

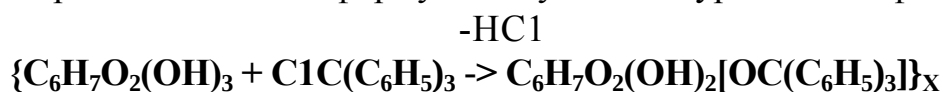
Таркибида 26 - 32 % метоксил группалари бўлган метилцеллюлоза саноатда целлюлозага метилхлорид таъсир эттириб олинади. бу эфир сувда яхши эрийди, шунинг учун амалда желатина, крахмал каби табиий бирикмалар ўрнида толаларни охорлашда ҳамда елим ва эмульгатор сифатида ишлатилмоқда.

Целлюлоза оддий эфирларининг иккинчи вакили этилцеллюлозадир. У ҳам алоҳида жуда муҳим аҳамиятга эга. У саноатда ишқорий целлюлозага бензол, толуол каби эритувчилар иштирокида этилхлорид таъсир эттириб олинади.

Этилцеллюлоза - целлюлоза гидроксил группасининг этил радикалига алмашилишидан ҳосил қилинган маҳсулот бўлиб, унинг формуласи $[C_6H_7O_2(OH)_{3-t}(OC_2H_5)_t]_x$ кўринишда ифода қилинади. У ҳам, худди метил целлюлоза қўлланган мақсадларда қўлланилади. Лекин этилцеллюлозанинг сувга яқинлиги метилцеллюлозадан юқори бўлади. Чунки унинг структура элементлари бирмунча ғоаклашгандир. Ундан ташқари, этилцеллюлозанинг алмашилиш даражаси 250 дан катта бўлган препаратлари юқори мустаҳкамликка эга. Шунинг учун этилцеллюлозадан эластик пардасимон маҳсулотларни ҳосил қилишда фойдаланилади. Бу маҳсулот ультрабинафша нурларини ўзидан яхши ўтказиш хусусиятига эга бўлади.

Эфирланиш даражаси 2,4 - 2,6 ($y = 240 - 260$) бўлган этилцеллюлоза бензол, толуол, ксилол, этилацетат, метанол, этанол, ацетон, метилхлорид каби эритувчиларда эрийди. У асосан пластмасса, лак ва парда сифатида ишлатилади.

Бензилцеллюлоза - ишқорий целлюлозани бензилхлор ($C_1CH_2C_6H_5$) билан ишлаш натижасида ҳосил қилинади. Бензилцеллюлозанинг формуласи қуйидаги кўринишда ифода қилинади: $[C_6H_7O_2(OH)_{3-t}(OCH_2C_6H_5)_t]_x$ Унинг қайнаш температураси $100^\circ C$ да $179^\circ C$ ни ташкил қилади. Юқори алмашилишга эга бўлган целлюлозанинг маҳсулоти сувга ўч бўлмаган электроизолятор ҳисобланади. Шунинг учун целлюлозанинг бу маҳсулоти электроизоляция ҳосил қилиш саноатида кенг қўлланилади. Агар формуладаги " m " нинг қиймати тахминан 2,5 га тенг бўлса, маҳсулот спирт билан бензол аралашмасида яхши эрийди. Бензилцеллюлоза - ишқорий целлюлозани бензилхлор ($C_1CH_2C_6H_5$) билан ишлаш натижасида ҳосил қилинади. Бензохлорцеллюлозанинг формуласи қуйидаги кўринишда ифода қилинади:



Текширишлар асосида реакция асосан углерод атомининг бирламчи гидроксил группасининг ҳисобига бориши аниқланган.

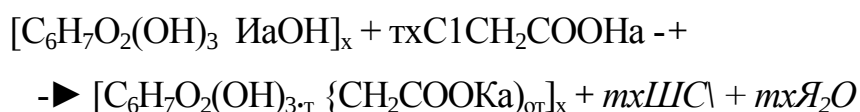
Бензохлорцеллюлозанинг этерификация даражаси 2 - 3 бўлган целлюлоза пластмассалар ва электроизоляцияцион лаклар сифатида ишлатилади.

Оксиэтилцеллюлоза - бу маҳсулотни ҳосил қилиш учун, оддий эфирларни ҳосил қилишга ўхшаш, реакция натижасида алмашилган радикал гидроксил группага эга бўлинади. Шунинг учун унинг сувда яхши эришитаъмин қилинади. Оксиэтилцеллюлозанинг формуласи қуйидаги кўринишга эга бўлади: $[C_6H_7O_2(OH)_{3-t}(OCH_2CH_2OH)_{3t}]_x$

Молекула таркибида гидроксил группанинг мавжутлиги, унинг ҳисобига янгидан - янги маҳсулотларни синтез қилиш имкониятини беради. У маҳсулотлар техникада амалий аҳамиятга эгадир.

Карбоксиметилцеллюлоза - уни қисқартириб КМЦ деб ҳам

юрителиди. Целлюлозанинг бу эфери ишқорий целлюлозага натрий ацетатнинг моноклорли бирикмасини таъсир этиш асосида ҳосил қилинади. Реакция қуйидаги кўринишга эга бўлади:



Саноат учун алмашилиш даражаси 40 - 150 бўлган маҳсулоти аҳамиятли ҳисобланади. КМЦ суйда. ва суюқ кислоталарда эрийди. Целлюлозанинг бу эфери саноатда стабиллизатор сифатида елимсимон моддалар ва загустителлар сифатида, шлихта олишда, қоғоз ишлаб чиқаришда; нефть .қудуқларини қазишда, қимматбаҳо рудаларни металллар билан бойитишда, 'елимлар ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади.

КМЦ саноатда олиниши қуйидаги босқичлардан иборт:

Натрий ишқорининг концентрацияси 300 г/л бўлган эритмаси билан 20°C да целлюлозани ишлаш (мерсеризациялаш).

Ҳосил қилинган маҳсулотни 2,5 - 2,8 каррали сиқиш.

Полимерланиш даражасини қисман пасайтириш учун 30°C да 24 соат ушлаб туриш.

Қуритиш ва идишларга жойлаштириш.

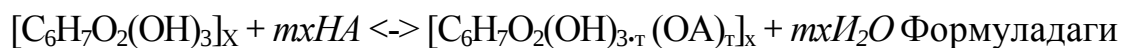
Цианэтил ва карбоксиэтил целлюлоза - целлюлозанинг бу эфирлари осонлик билан қуйидаги реакциялар асосида ҳосил қилинади: $[C_6H_7O_2(OH)_3 \text{ NaOH}]_x + txCH_2=CHCN \rightarrow$



Целлюлозанинг бу эфирлари саноатнинг турли тармоқларида худди КМЦ қўлланган мақсадлар учун қўлланилади. Лекин, бу эфирларнинг қўлланишини кенг ривожланмаслигига сабаб, крилонитрилнинг ушбу реакцияларда кўп сарфланишидир. Ундан ташқари маҳсулотлардан оралик маҳсулотларнинг ҳам кшпроқ ҳосил бўлиши бу эфирларнинг кенг қўлланишини чегаралаб қўяди.

Целлюлозанинг мураккаб эфирлари. Уларнинг технологик олиш

усуллари ва ишлатиш соҳалар. Умумий ҳолда целлюлозанинг мураккаб эфирларини қуйидаги формула билан ифода қилиш мумкин:



Формуладаги НА - кислота формуласини ифода қилади. Бу типдаги реакциялар қуйидагиларга асосланади:

Реакциянинг қайтар характерда бўлишига;

Реакциянинг протон иштирокида катализаторланишига;

Реакциянинг кислота муҳитида гидролитик парчаланишига асосланади.

Целлюлозанинг мураккаб эфирларини анорганик ва органик кислоталар билан ҳосил қилиш мумкин.

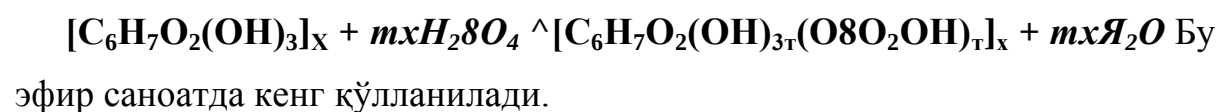
Целлюлозанинг анорганик кислоталардан ҳосил қилинган мураккаб эфирларига қуйидагиларни мисол қилиб кўрсатиш мумкин:

Целлюлозанинг сульфозэфири;

Целлюлозанинг фосфорли эфири;

Целлюлозанинг нитрат эфири.

Целлюлозанинг сульфозэфири - агар целлюлозани сульфат кислотага ботирсак, унинг эриши кузатилади. Маълум вақт ўтгач целлюлозанинг нордон эфири ҳосил бўлади. Жараён қуйидагича кечади:



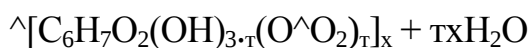
Целлюлозанинг фосфорли эфири - целлюлоза молекуласига фосфор киритилса унинг ёниши камаяди.' Бу типдаги реакциялар қуйидаги кўринишга эга бўлади:



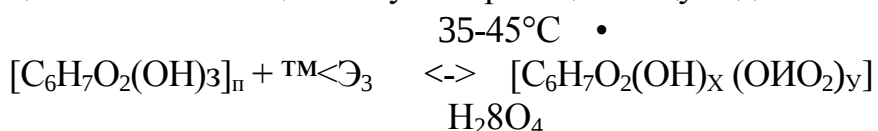
Целлюлоза макромолекуласига фосфат группанинг у = 20 - 40 % атрофида киритилиши уни ёнмайдиган хоссага эга бўлишини таъмин қилади.

Целлюлозанинг нитрат эфири — целлюлозанинг бу эфири саноат аҳамиятига эга бўлган моддалардан ҳисобланади. Уни ҳосил қилиш қуйидаги реакцияга асосланади:





Нитрат целлюлоза биринчи марта 1832 йилда пахта толасини концентрланган нитрат кислотасида эритиш билан олинган. Целлюлозани нитраллашдан олдин активлаш лозим. Активлаш толалардаги чигалларни ёзиш ва целлюлозанинг таркибида атиги 1,5 % нам қолгунча қуриштишдан иборат. Нитраллаш учун хомашё сифатида пахта линтиолинади. Унга нитроловчи аралашма: нитрат кислота, азот оксидлари ва сульфат кислота аралашмаси таъсир эттирилади. Реагентларнинг ўзаро нисбати олинadиган нитрцеллюлоза олдига қўйиладиган талабга мувафиқ бўлади. Агар нитроцеллюлоза пластмасса тайёрлаш учун мўлжалланган бўлса, аралашма қуйидаги нисбатда тайёрланади: нитрат кислота 18 — 21%, азот оксидлари 5%, сульфат кислота 55 - 60 %, сув 16,5 - 20%. Тутунсиз порох олишда ишлатиладиган нитроцеллюлозани ҳосил қилиш учун ишлатиладиган аралашманинг таркиби: нитрат кислота 20-30 %, сульфат кислота 60 - 70% ва сув 5 - 10 %. Бундай таркибдаги аралашмадан олдин реакторга 1 қисм целлюлоза 13 - 14 қисм нитроловчи аралашма тўғри келиши керак. Аралашма реакторга қуйилади ва 35 - 45°C да яхшилаб қорилади. Сўнгра ҳар 1 қисм активлаштирилган целлюлозага 27 - 34 қисм нитроловчи аралашма ҳамда целлюлоза реакторга бирданига солинади ва 25 мин қорилади. Сўнгра нитроланган целлюлоза центрифуга ёрдамида нитроловчи суюқликдан ажратиб олинади. одатда, реакция натижасида целлюлозанинг сульфозэфирлари ҳам ҳосил бўлади, бироқбундай эфирлар беқарорлиги туфайли парчаланиб кетади, натижада сульфат кислота ҳосил бўлади. Сульфат кислота целлюлоза ва унинг эфирларини деструкцияга учратади. Шунинг учун ҳам олинган нитроцеллюлозани стабиллаш мақсадида олдин қайноқ сув билан ювилади, бунда сульфозэфирлар парчаланиб кетади. Энди у нитроловчи суюқликлардан савуқ сув билан яхшилаб ювиб ташланади. Нитроцеллюлозанинг ҳосил бўлиш реакцияси қуйидагича ифодаланади:



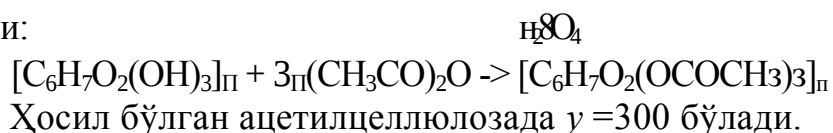
Бунда $x + y = 3$ бўлиб, y унинг қиймати нитроловчи аралашмадаги нитрат кислотанинг миқдorigа боғлиқ.

Саноатда турли тармоқларда ишлатиладиган нитроцеллюлоза азот миқдори ва эфирланиш даражасига караб, бир неча хилга бўлинади. Масалан, тутунсиз порох олиш учун эфирланиш даражаси $y = 250 - 270$ ва таркибида $11,5 - 14,5 \%$ азот бўлган нитроцеллюлоза, сунъий тола ва кинолента тайёрлаш учун эфирланиш даражаси $200 - 240$ ва таркибида $11,0 - 12,3 \%$ азот бўлган нитроцеллюлоза, пластмассалар тайёрлаш учун эса эфирланиш даражаси $180 - 200$ ва таркибида $10,5 - 11,0\%$ азот бўлган нитроцеллюлоза ишлатилади.

Нитроцеллюлоза оқ толасимон енгил полимер бўлиб, ацетон, спирт, этилацетат каби эритувчиларда яхши эрийди.

Органик кислоталар билан ҳосил қилинган целлюлозанинг мураккаб эфирлари. Саноат миқёсида ишлаб чиқарилаётган целлюлозанинг органик кислоталар билан олинаятган мураккаб эфирларидан, мисол тариқасида ацетилцеллюлоза ва ацетобутиратцеллюлозаларнинг олишини кўриб чиқамиз.

Ацетилцеллюлоза - ацетиллаш реакцияси натижасида триацетат целлюлоза ҳосил бўлиши билан реакция давом қилади. Бу жараён сирка ангидриди ацетиллаш реакциясининг агенти ҳисобланиб, реакциянинг бир тексда боришини таъмин қилади. Бу реакциялар қуйидаги кўринишга эга бўлади:



Триацетилцеллюлозанинг гидролизланиб, иккиламчи ацетилцеллюлозага айланиши қуйидаги ифодаланади:



Формулада $x + y = 3$ бўлиб, саноатда ишлаб чиқариладиган иккиламчи ацетилцеллюлоза учун $x = 0,6 - 0,4$ ва $y = 2,4 - 2,6$ га тенг, яъни бу эфирда $y = 240 - 260$.

Ацетилцеллюлоза хоссасининг муҳим кўрсаткичларидан бири ацетил сони. У сирка кислотанинг ацетилцеллюлозага неча проценти боғланганини кўрсатади. Ацетил сони қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$A.ч. = \frac{60 \times 100}{162 + 42x} \%$$

бунда x - целлюлоза элементар звеносидаги гидроксил группанинг алмашган сонини; 60 — сирка кислотанинг молекуляр массаси; 162 — целлюлоза элементар звеносининг молекуляр массаси; 42 - ацетилцеллюлозанинг битта гидроксил группаси алмашганда молекуляр массасининг ошиши. Масалан, агар целлюлоза элементар звеносида гидроксил группасининг учаласи алмашса (триацетилцеллюлоза), унда ацетил сони қуйидагича ҳисобланади:

$$A.ч. = \frac{60-3-100}{162 + 42-3} = 62,5\%$$

Агар этерификация даражаси 238 бўлса, яъни 100 та целлюлоза элементар звеносининг 238 та гидроксил группаси алмашган бўлса (целлюлозанинг битта элементар звеносида 2,38 та гидроксил группа алмашганда), ацетиллар сони:

$$A.ч. = \frac{60-2,38-100}{162 + 42 \cdot 2,38} = 54,6 \%$$

Саноатда ацетиллаш гомоген ва гетероген шароитда олиб борилади.

Гомоген шароитда ацетилцеллюлозани синтез қилиш учун целлюлоза сирка кислота билан 40-50°C да актиланади. Синтез қилиш метиленхлорид иштирокида боради.

Гетероген шароитда ацетилцеллюлозани синтез қилишда целлюлоза сирка кислота билан 45-50°C да актиланади. Сўнгра активлаш учун олинган сирка кислотани деярли ҳаммаси центрифуга ёрдамида ажратиб олинади ва қайтадан активлаш жараёнида ишлатилади.

Ацетилловчи аралашманинг таркиби: 3 қисм сирка ангидриди, 4 ёки 6 қисм сирка кислота ва 0,01 қисм сульфат кислота. Целлюлоза билан ацетилловчи аралашма ўзаро 1:10 нисбатда бўлиб, ацетиллаш жараёни 35 -

40°C да 4 — 7 соат давом этади. Реакция охирида триацетилцеллюлоза ҳосил бўлади. Триацетилцеллюлоза аралашмада эрийди ва аралашма қуюқ қиёмсимон ҳолатга ўтади. Ҳосил бўлган қиёмсимон эритма 8 - 10 % сирка кислотага қуйиладса, триацетилцеллюлоза чўкмага тушади ва у филтрланиб ажратиб олинади. уни ювиб сирка ва сульфат кислота қолдиқларидан тозаланади.

Иккиламчи ацетилцеллюлозани олиш учун триацетилцеллюлозани қисман гидролизлаб, иккиламчи ацетилцеллюлозага айлантирилади. Бунинг учун реакция охирида олинган триацетилцеллюлозанинг қиёмсимон эритмасига сув ва сульфат кислота қўшилади. Сувни шу миқдорда қўшиш керакки, натижада эритмадаги сирка кислота концентрацияси 92 - 95% га камайсин. Сульфат кислота эса дастлабки целлюлозага нисбаттан 15% миқдорда қўшилади. Ҳосил бўлган реакцион аралашма 40 - 45°C атропоида 12 - 14 соат сақланади, бунда триацетилцеллюлоза таркибидаги ацетил группаларнинг бир қисми гидролизланиб, иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳосил бўлади.

Ҳосил бўлган иккиламчи ацетилцеллюлоза ҳам реакцион муҳитда эриган ҳолда бўлиб, унга 8 - 15% ли сирка кислота эритмаси қўшилса, у чўкма ҳолида ажралиб чиқади. У сув билан тозаланиб ювилади ва қурилади.

Ўзбекистонда ацетилцеллюлоза ишлаб чиқарувчи корхона Фарғонадаги "Азот" бирлашмаси қошида фаолият кўрсатиб келмоқда.

Таянч сўзлар

Эфир, целлюлоза, ацетилцеллюлоза, триацетилцеллюлоза, ацетат сони, гомоген, гетероген, целлюлозанинг сульфозэфири, целлюлозанинг фосфорли эфири, целлюлозанинг нитрат эфири, активлаш, ацетиллаш, гидролиз,

Қайтариш учун саволлар

1. Целлюлозанинг оддий эфирларига мисоллар келтиринг.
2. Нитроцеллюлозани олиш реакциясини ёзиб беринг.

3. Целлюлозанинг мураккаб эфирларига қайси эфирлари киради?
4. Триацетилцеллюлоза қайси усуллар билан олинади?
5. Ацетилцеллюлоза қайси усул билан олинади?
6. Республикамизнинг қайси шахрида ацетилцеллюлоза ишлаб чиқарилади?

Адабиётлар

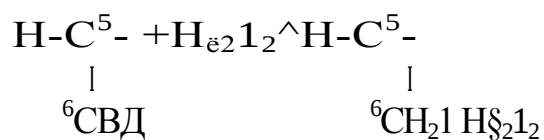
1. Ҳакимов И. Ҳ., Геллер Б. Э. Целлюлозанинг химиявий ўзгариши. «фан» Тошкент. 1976. 62 - 66; 67 - 96 бетлар
2. Костров Ю. А. Производство ацетилцеллюлозного волокна. М. «Всшая школа». 1966. с. 18.
3. Аскарлов М.А., Исмоилов И. И. Полимерлар кимёси ва физикаси. "Ўзбекистон", Тошкент. 2005.371-385 бетлар.

21- МАЪРУЗА. ЦЕЛЛЮЛОЗА МОЛЕКУЛАСИГА ТУРДОШ ФУНКЦИОНАЛ ГРУППАЛАР КИРИТИШ ВА УЛАР АСОСИДА ФИЗИОЛОГИК АКТИВ ПОЛИМЕР МОДДАЛАР ОЛИШ

Кимёвий модификация целлюлоза маҳсулотларига янги хоссаларни беришга асосланади. Баъзи ҳолларда целлюлоза маҳсулотларининг сиртини кимёвий ишлаш ва функционал группалари ҳисобига турли реакциялар олиб бориш натижасида амалга оширилиши мумкин. Бунинг натижасида целлюлоза маҳсулотларига тегишли хоссаларни бериш амалга оширилади. Масалан, целлюлозанинг йодли бирикмаларини ҳосил қилиш аҳамиятли ҳисобланади. Целлюлозани йодлаш жараёни унинг тозаланган ишқорий маҳсулотини калий йод билан биргаликда қиздиришга асосланади. Бу реакция целлюлоза молекуласидаги олтинчи углерод атомидаги гидроксил группанинг йодга алмашилишига асосланади. Ҳосил қилинган йодли целлюлоза юқори бактерисид хоссага эга. Унинг бу хусусияти куйидаги реакция натижасида яна қайтадан кучаяди. Бу ҳолатни куйидаги реакцияда кузатиш мумкин:

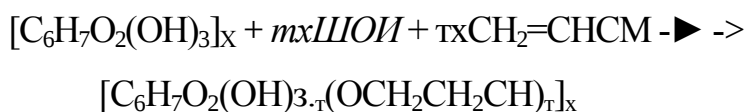
|

|



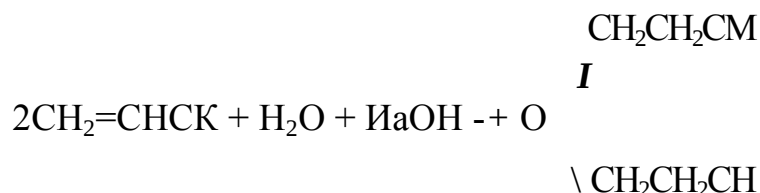
Бу реакция натижасида ҳосил қилинган бирикма комплекс характерда бўлиб, унинг антицептик хоссаси юқори бўлади. Ундан ташқари бирикмадаги йод осонлик билан ўзининг ўрнини амина, тио, галогенлар ва бошқа группаларга алмашилиш хоссасига эга бўлганлигидан, унинг ҳисобига турли реакцияларни олиб бориш натижасида целлюлозанинг турли бирикмаларини ҳосил қилиш имкониятлари яратилган бўлади.

Целлюлоза макромолекуласига турдош функционал группалар киритиш. Этирификация реакцияларини целлюлоза маҳсулотларининг фақат юзасидагина олиб бориш мумкин. Масалан, целлюлоза маҳсулотларининг сирти ҳисобига ацетиллаш реакция олиб бориш натижасида уларга чиримайдиган хосса бериш мумкинлигини аниқланган. Ундан ташқари целлюлоза маҳсулотларига гидрофоб хоссалар бериш имкониятлари яратилмоқда. Худди шунга ўхшаш целлюлоза препаратларининг юзаси ёки сатҳида цианэтиллаш реакцияларини ҳам олиб бориш мумкинлиги аниқланган. Бу жараён ишқорий шароитда олиб борилади. Реакциянинг бориши қуйидаги тенглама билан ифода қилинади:



Молекуладаги циан (СТМ) группанинг бўлиши целлюлоза препаратларига нур ва иссиқлик ҳамда чиримайдиган хоссалар берилишини таъмин қилади. Бунга сабаб юқоридаги реакциялар асосида целлюлоза препаратларининг сиртида цианэтиланган эфир пардалари целлюлоза препаратларини қоплаб қолган бўлади. Лекин бу усул саноатда кенг қўлланилмай келинмоқца. Чунки иқтисодий жиҳатдан қиммат ва саноатда қатор қийинчиликларнинг содир бўлишига сабабчи бўлмоқда. Биринчидан, бу модданинг ўзи заҳарли бўлса, иккинчидан жуда кўп сарфланади. Чунки реакцияда асосий маҳсулотдан ташқари оралиқ маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши ҳам кузатилади. Уларнинг ҳосил бўлиши қуйидаги реакция

тенгламаси билан ифодаланади:



Этерификация реакциясини кислотали ва ишқорий шароитда ҳам олиб бориш мумкин. Бундай ишловларни пахта целлюлозасига нисбаттан гидрат целлюлозага бериш бирмунча қулай. Сабаби унинг структура элементлари молекулада ғовак жойлашган.

Целлюлоза асосида физиологик актив полимер моддалар олиш. Физиологик актив полимерларни асосан полимераналогик ўзгартириш ва полимеризациялаш методлари орқали бажарилади. Бунинг учун шундай оралик бирикмаларни олиш керакки, уларнинг функционал группаси билан реакцияга киришиш натижасида инсон организмига зарар қилмайдиган физиологик актив полимерлар танланиши лозим.

Целлюлозанинг ҳосилалари асосида физиологик актив полгшерлар олиш. Бунинг учун оралик физиологик актив полимер сифатида целлюлозанинг диальдегид эфири олинган. Бунинг синтези периодит реакцияси асосида целлюлозани оксидлаб олинади. Периодит натрийнинг сувли эритмасида карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), метилцеллюлоза (МЦ) ва оксиэтилцеллюлоза (ОЭЦ) эфирларни оксидланади. Целлюлозанинг оддий эфирлари гидроксил группаларининг танлаб оксидланиши юқори. Оксидланган КМЦ ва МЦ карбоксил группаларида кетон группаларининг миқдори, альдегид группаларига нисбаттан, 0,1 - 0,5 %, ОЭЦ да эса - 2% ташкил этади. Оксидлаш шароити: оксидловчи концентрацияси 0,2 моль/л, температураси 20°C.

Физиологик актив полимер олишда целлюлозанинг баъзи бир мураккаб эфирдан ҳам фойдаланиш мумкин. Целлюлоза гидроксил группаларининг кам алмашингани - эфирлаш даражаси $y = 50 - 60$ (ВРАЦ) бўлган оралик эфирдан фойдаланилинади (ВРАЦ). ВРАЦ фақат гомоген шароитда

гидролизланиб олинади. ВРАЦни физиологик активлаш учун альдегид группасига тубазит моддаси билан бириктирилади. Бундан ташқари, ВРАЦ асосида қон тўхтатиш препаратлари ҳам синтез қилинган.

Оксидланган сувда эрувчи ацетилцеллюлозага ароматик оксимларнинг ҳосилаларидан таъсир эттирилиб унинг бирикмаси — "САВРАЦ" номли физиологик актив эфери олинган.

Оксицеллюлозани дори препаратлари билан ишлов бериб, физиологик актив полимер олиш мумкин. Бунинг учун оксиэтилцеллюлоза марли ёки полотно ҳолида препаратнинг эритмасига ёки суспензиясига солинади ва 2 соат давомида яхшилаб аралаштирилади. Таркибида сульфаниламиднинг миқдори диметилформамид муҳотида самарали бўлади. Оксидланмаган целлюлоза ҳам ўша препаратларни 5% гача шимиши мумкин.

Диальдегид КМЦ тубазид билан полимераналогик реакцияга киришади. Бунда бирламчи сульфаниламидларнинг аминогруппалари ёки тубазиннинг гидрозид группаси билан реакцияга киришади. Аниқланишича, реакцияга альдегид группаларининг ярмигина киришади.

Физиологик актив целлюлоза ҳосилаларидан КМЦ нинг азометин ҳосиласини тубазид ва этазол билан реакцияси ўрганилган. Яхши ўрганлари — диальдегид КМЦнинг этерификация даражаси 80 ва тубазид миқдори 20% .

Целлюлозанинг навокаин билан реакцияси натижасида целнавокаин номли физиологик актив модда синтез қилинган.

КМЦ асосида жарроҳликда ишлатиладиган иплар ҳам олинган. Бунинг учун пахтадан йигирилган ип аввал ишқорнинг 18% эритмаси билан ишланиб, моноклорсирка кислотанинг 3,5% ли эритмасида изопропил спиртида этерификация қилиниб, сўнгра сирка кислотаси билан нейтраланади.

КМЦ эфирини медицинага яроқли даражада тозалаб унга ҳар хил доривор моддалар қўшиб, биологик актив препаратлар олинади, булар-целукарпин, целмекаин, феррицел, рихоцелл. Бу физиологик актив моддалар ҳайвонларни камқонлик ҳасталигидан даволашда қўлланилади.

Куқун ҳолидаги целлюлоза "Анқир" асосида биологик актив маҳсулот олинган. Бу модда овқатга қўшимча қилиб ишлатилганда ошқозон ичак фаолиятинг яхшиланиши кузатилган.

Медицинада қўллаш мумкин бўлган целлюлоза эфирларидан яна бири сувда эрийдиган целлюлоза эфирларидан САМ - 3. Бу моддани олиш учун сувда эрийдиган оксидланган ацетилцеллюлоза, альдегид группали оксиаминофенолни бириктириб олинади. САМ - 3 одам организмида ёки тўқималарида интерферон синтезини активлаштиради. Бу препарат гепатит вируси билан касалланган ҳайвонларга берилганда 30 - 35 % ҳимояланган.

Таянч сўзлар

Функционал группалар, цианэтилцеллюлоза, физиологик актив полимер, КМЦ, ОЭЦ, МЦ, ВРАЦ, диальдегидцеллюлоза, сульфаниламид, этерификация, тубазид, оксиаминофенол, медицина. САМ-3.

Қайтариш учун саволлар

1. Турдош функционал группалар деганда нимани тушунасиш?
2. Этерификация реакциясига мисол келтиринг ва тушунтириб беринг.
3. Целлюлозанинг эментар звеносида нечта гидроксил группаси бор?
4. Физиологик актив полимерларни олиш принцини тушунтириб беринг.
5. целлюлозанинг ҳосилаларидан физиологик актив полимерларни синтез қилиш устида иш олиб бораётган Ўзбекистонлик олимлардан кимларни биласиз?

Адабиётлар

1. Некоторые аспекты синтеза полимеров медицинского назначения. Ташкент, "фан", 1978, с. 172, 175-180.
2. Ж. Кимё ва кимё технологияси № 1 (11), 2006, 44-58 бетлар.
3. Тураев А.С. Полимерные карбоксикислоты синтез, превращение, свойства, медицина - биологические полимеры на их основе. Автореферат докторской диссертации. Ташкент, 1993, с. 40.

4. Перникис Р. Я. Деструктивования карбоксиметилцеллюлозм в качестве полимера - носителя ряда биологически активнмх соединений. //Материалм всесоюзной конференции «Проблемь!
5. использования целлюлозыг и ее производнхх в медицинской и микробиологической промь1шленности», 21-23 ноября 1989 г. Ташкент. С.41.
6. Иванов В.С. и др. Институт органической химии АН Киргизии. Новме биологически активнме продукть1 на основе порошкообразной целлюлозм «Анкир»././ Материальг всесоюзной конференции «Проблемь1 использования целлюлозм и ее производнмх в медицинской и микробиологической проммшленности», 21-23 ноября 1989 г. Ташкент. С.93.
7. Рахманбердиев Г. Р. Мухамеджанов М., Асланов Х.А. Тазулахова Э. Б. Сейиткулова А. М. Биологические свойства САМ — 3. //Материалм всесоюзной конференции «Проблемь1 использования целлюлозы1 и ее производнмх в медицинской и микробиологической промышленности», 21-23 ноября 1989 г. Ташкент. С.103.
8. Рахманбердиев Г. Р. Водорастворимая ацетилцеллюлоза и физиологически активнме вещества на ее основе. Ж. Кимё ва кимё технологияси, № 1 (11), 2006., с. 44-58.

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
ТОШКЕНТ КИМЁ ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

**ЁҚИЛҒИ ВА ОРГАНИК БИРИКМАЛАР КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ
ФАКУЛЬТЕТИ**

**ЦЕЛЛЮЛОЗА ВА ЁҒОЧСОЗЛИК ТЕХНОЛОГИЯСИ
КАФЕДРАСИ**

ПОЛИМЕРЛАР КИМЁСИ ВА ТЕХНОЛОГИЯСИ

фани бўйича

услубий қўлланма

Тошкент – 2018 й

Тузувчи: ТКТИ “Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси” кафедраси
доценти М. Абдумавлянова

Такризчи: ТКТИ “Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар
технологияси” кафедраси доценти А. Жўраев

Услубий қўлланма “Целлюлоза ва ёғочсозлик технологияси
технологияси” кафедраси мажлисида муҳокама қилинган ва факультет Илмий-
услубий Кенгашида кўриб чиқиш учун тавсия этилган.

Баённома _____, “__” _____ 20__ й.

Услубий қўлланма ЁОБКТ факултети Илмий-услубий Кенгашида кўриб
чиқилган ва тасдиқлаш учун ТКТИ Илмий-услубий кенгашига тавсия этилган.
Баённома _____, “__” _____ 20__ й.

Кириш

Хозирги кунда саноатни барча соҳалари, турмушда, медицина ва қишлоқ хўжалигида полимерлар кенг қўлланилиб келинмоқда. Юқори молекулали бирикмалар асосида олинган полимер композицион материаллар ўзининг уникал хусусиятлари билан анъанавий қўлланилиб келинаётган барча материалларни ўрнини тўлиқ эгаллай олади. Шунинг учун полимерлар тузилиши, уларни олиниши, кимёвий ва физик хусусиятларини ўрганиш, саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган полимер материалларни олиниши ва хоссаларини ўрганиш катта аҳамиятга эга.

“Полимерлар кимёси ва технологияси” фанидан лаборатория машғулотларини бажариш учун мўлжалланган ушбу услубий қўлланма ёрдамида лаборатория шароитида полимерларни синтез қилиш, уларни кимёвий ва реологик хоссаларини ўрганиш бўйича тадқиқотларни ўтказишга мўлжалланган, шунингдек ушбу қўлланма ёрдамида талаба юқори молекулали бирикмаларни олиш усуллари, уларни физик ва кимёвий хоссалари, технологик усуллари бир бири билан солиштириш, уларнинг натижаларини таҳлил қилишни ўрганади.

Келтирилаётган тажриба машғулотларини ўтказган талабалар лаборатория шароитида полимерларни мустақил синтез қилиш, уларни кимёвий хоссалари муаммоларига ёндашиш, полимерларни турли физик ҳолатларини бир-биридан фарқлаш, полимерлар синтез қилиш жараёнига таъсир қилувчи омилларни ўргатиб оладилар.

Ундан ташқари талаба табиий полимерлар (целлюлоза ва унинг хосилалари) асосида полимеранологик реакциялар ўтказиш, янги хилдаги полимерларни синтез қилиш усуллари билан ҳам танишади. Лаборатория ишларини бажариш жараёнида талаба синтетик ва табиий полимерлар асосида турли хил пластмассалар ва целлюлоза хосилаларини олиш технологиясини, ҳамда олинган маҳсулотларни айрим хоссаларини ўрганиш усуллари билан ҳам танишади.

Хар бир машғулот сўнгида талаба ҳисобот тайёрлайди. Унда бажарилган ишнинг назарияси ва қисқача мазмуни, иш жараёнида қўлланилган асбоб ускуналарнинг расми (эскизи), ҳамда схемаси берилади, аниқланган катталиклар графиги чизилади, олинган натижалар таҳлил қилиниб, қилинган ишнинг назарий ҳолатини тасдиқлайдиган хулоса чиқарилди.

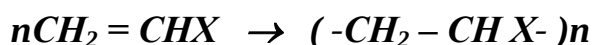
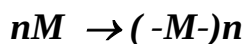
ПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗИ

Юқори молекулали бирикмалар синтези полимерланиш, поликонденсацияланиш ва полимераналогик реакциялар асосида амалга оширилади.

Полимерланиш реакциялари

Радикал ва ион полимерланиш жараёнлари

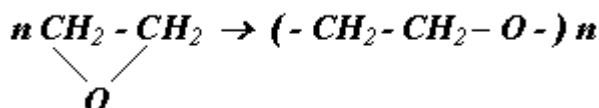
Полимерланиш реакцияси деб таркибида қўшбоғ тутган қуйи молекулали бирикмаларни бир-бири билан бирикиши оқибатида молекуляр массаси юқори бўлган бирикмалар ҳосил қилиш реакциясига айтилади.



бу ерда: X – $-Cl$, $-CH_3$, $-COOH$, $-OCOCH_3$, $-C_5H_6$ ва х.к. функционал гуруҳлар бўлиши мумкин;

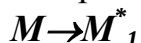
n – полимер ёки мономер звеносининг сони

Полимерланиш реакциясида қатнашаётган мономерлар табиатига қараб гомополимерланиш ва сополимерланиш реакцияларига бўлинади. Баъзида полимерланиш реакциялари таркибида қўшбоғ бўлмаган мономерлар асосида ҳам бориши мумкин. Масалан:

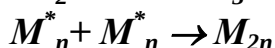


Полимерланиш реакциялари уч босқичда боради:

1. Фаол марказ ҳосил бўлиши:



2. Занжир ўсиши:

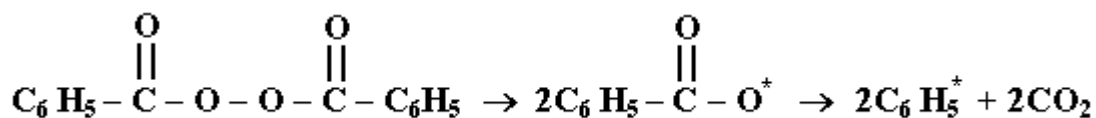


3. Занжир узилиши:

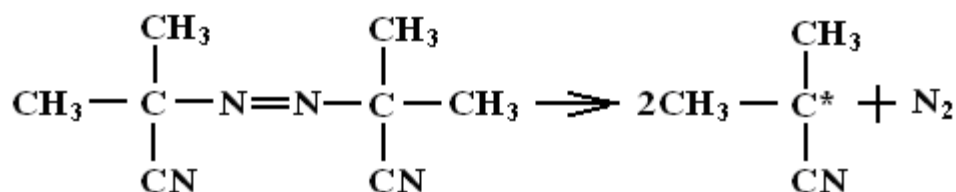


Полимерланиш реакциясига киришаётган мономерларда фаол марказ ҳосил бўлиши инициаторлар ёрдамида амалга оширилади. Инициаторлар сифатида кўпинча иссиқлик, ёруғлик, нурланиш таъсирида эркин радикалларга осон парчаланувчи моддалар ишлатилади. Эркин радикаллар иштирокида борадиган полимерланиш реакцияларига радикал полимерланиш реакциялари дейилади. Инициаторлар сифатида турли пероксидлар, гидропероксидлар, азобирикмалар ва х.к. ишлатилади. Бу моддалар қиздирилганда радикалларга

парчаланади:

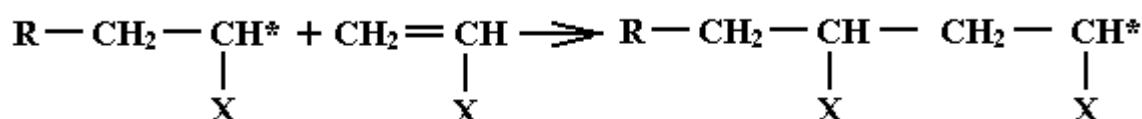


Бензоил пероксиди



Азобисизомой кислотасининг динитрили

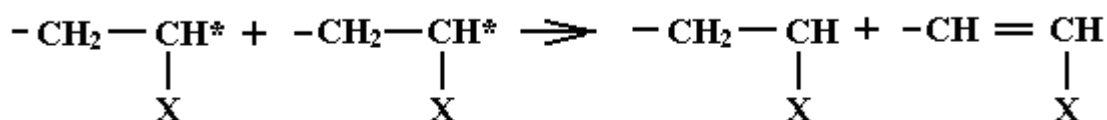
Занжирни ўсиши инициатор ёрдамида ҳосил бўладиган радикаллар билан мономер молекулалари ўртасида кетма-кет бирикиши натижасида ҳосил бўлади:



Занжир узилиши натижасида фаол радикаллар йўқолиб, кинетик ва материал занжирларни ўсиши тўхтайди. Радикал полимерланишда занжирни узилиши асосан икки механизм бўйича – рекомбинацияланиш ёки диспропорцияланиш натижасида содир бўлади.



Рекомбинацияланиш

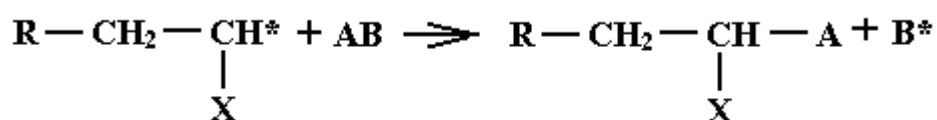


Диспропорцияланиш

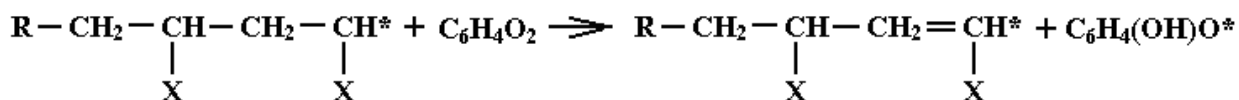
Узилиш реакциясида турли узунликка эга бўлган ўсаётган занжирлар қатнашгани учун полимерланиш реакциясида турли хил молекуляр массага эга бўлган макромолекулалар ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам синтетик полимерлар полидисперслик хоссасига эга бўлади.

Полимерланиш реакцияларини тўхтатиш ёки секинлатиш мақсадида реакция муҳитга ингибиторлар қўшилади. Занжирга ингибитор молекуласи киритилиши натижасида реакция қобилияти паст, занжирни ўстира олмайдиган радикаллар ҳосил бўлади. Бу реакция занжирнинг узилишига,

полимерланиш реакциясининг сусайишига ва тўхташига олиб келади.



Масалан, хинон ўсаётган занжирдан водород атоми тортди олиб семихинонга айланади.



Электрон булутларнинг туташishi натижасида семихинон пассив радикал бўлиб, у ўсаётган радикалга бирикади ва ўсаётган занжир узилади. Турли туман органик ва аорганик бирикмалар полимерланиш реакцияси учун ингибитори бўлиши мумкин. Масалан, гидрохинон, пирокатехин, пирогаллол, ароматик аминлар, нитробирикмалар, олтингугурт, йод, мис ва темир тузлари ва х.к.

Полимерларнинг полимерланиш даражаси (ПД) полимер молекуляр массасининг мономер молекуляр массасига нисбати орқали аниқланади:

$$Pn = Mn / m$$

Радикал полимерланишда кинетик занжир узунлиги бир фаол марказга тўғри келган мономерлар сони билан характерланади. Полимерланиш даражаси занжирнинг кинетик узунлиги билан боғлиқдир. Агар занжир узилиши рекомбинацияланиш орқали содир бўлса, $Pn=2v$ бўлади, занжир узилиши диспропорцияланиш орқали бўлса $Pn=v$ га тенг бўлади.

Лаборатория иши №1

Стиролни эритмада полимерланиши

Ишдан мақсад: Полистиролнинг молекуляр массасини ва полимер ҳосил бўлиш унумини полимерланиш вақтига боғлиқлигини ўрганиш.

Реактивлар: қайта тозаланган стирол, бензоил пероксиди ёки ДАК, бензол, изопропил спирти.

Жихозлар: 10мл. сиғимли ампулалар (4 дона), сув термостати, 25мл сиғимли стакан (4 дона), чинни косача (4 дона), ясси тубли 100мл сиғимли колба (1 дона), вискозиметр, пипеткалар, секундомер.

Ишнинг бажарилиши: 4мл стирол ва 16мл бензолни колбага қуйиб, унда 0.16 г бензол пероксиди эритилади. Ҳосил бўлган эритма 4та ампулага тенг қилиб ўлчаб қуйилади. Ампулаларнинг оғзи кавшарланиб, 60°Сгача қиздирилган сув термостатига ўрнатилади. Орадан 30 мин. ўтгач 1-ампула, 60,90,120 мин. ўтгач 2,3 ва 4 ампулалар термостатдан чиқариб олинади ва ўрганилади. Ҳосил бўлган полимер эритмаси шиша таёқча билан қориштирилиб, 10мл изопропил спирт солинган стаканга қуйилади. Чўкмага тушган полимер эритмадан силкитиш (деконтация) билан ажратилади, изопропил спирти билан

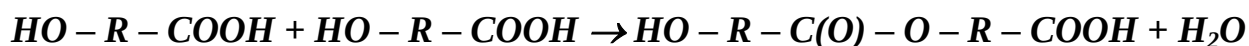
1-2март ювилиб, оғирлиги маълум бўлган косачаларга солинади ва 60-80°Сда қуритгич шкафида ўзгармас оғирликкача қуритилади. Ҳосил бўлган полимер оғирлигини мономер оғирлигига бўлган нисбати ҳисоблаб топилади.

Вазифа: 1. Полимерлар молекуляр массасини вискозиметрик усулда аниқлаш.

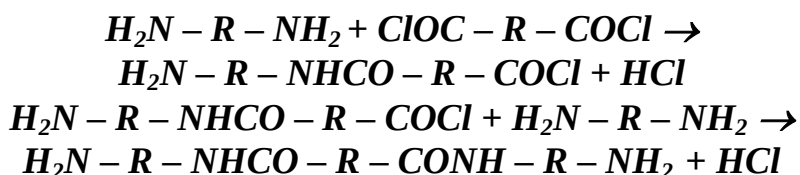
2. Ҳосил бўлган полимер ва унинг молекуляр массасини реакция вақтига боғлиқлик графиксини чизили.

Поликонденсацияланиш реакциялари қонуниятлари

Поликонденсацияланиш реакцияси деб, икки ёки ундан кўп функционал гуруҳи бўлган мономерларнинг бир бири билан таъсирланиши ёки полимерлар макромолекулаларини ўзаро таъсирланиши натижасида юқори молекулали бирикмалар ҳосил бўлишига айтилади. Поликонденсацияланиш реакциялари натижасида юқори молекулали бирикмалар билан бир қаторда қуйи молекулали моддалар ҳам ажралиб чиқади ва шу билан полимерланиш реакциясидан фарқ қилади. Мисол учун полиэтерификацияланиш реакцияларини кўриб чиқамиз.



Бу реакцияда оксикислоталарни ўзаро таъсирланиши натижасида сув молекуласи ажралиб чиқади ва реакция давомида полиэфир ҳосил бўлади. Худди шундай диаминлар билан икки асосли кислоталарнинг дихлорангдридлари реакцияга киришса, полиамидлар ҳосил бўлади.



Бу реакцияларда полимерланиш реакцияларидан фарқли ўлароқ, ҳосил бўлган полимерларнинг звенолари мономерларнинг элементар звенолари тузилишидан фарқ қилади. Поликонденсация реакциясининг иккала кўриниши ҳам реакция натижасида ҳосил бўлган макромолекулаларнинг четки қисмларида функционал гуруҳлар сақланиб қолади ва улар занжирни қайта ўсишига мойилдир. Поликонденсацияланиш реакциясининг ҳар бир босқичидаги моддалар тургун бўлиб, уларни ажратиш олиш мумкин. Бу хусусият поликонденсацияланиш реакциясининг полимерланиш реакциясидан асосий фарқларидан биридир. Поликонденсацияланиш реакцияларини мономерларнинг суёқлантиритган ҳолатида, фазаларга ажратиш чегарасида ҳамда қаттиқ ҳолатида олиб бориш мумкин. Мономерларнинг суёқлантирилган ҳолатида

поликонденсацияланиш реакцияси $200-220^{\circ}\text{C}$ да, хатто ундан юқори хароратларда олиб борилади. Бу усул билан асосан полиэфир ва полиамидларни синтез қилишда фойдаланилади. Эритмада поликонденсацияланишни олиб бориш усулида реакция нисбатан юмшоқ шароитларда кетади. Бу усулда ажралиб чиқаётган қуйи молекулали бирикмаларни ажратиб олиш осон кечади. Эритмада поликонденсацияланиш усули билан парда ва тола тайёрлаш мумкин.

Фазалараро поликонденсацияланиш иккита бир бирига аралашмайдиган суюқликлар ёки газ ва суюқлик чегарасида содир бўлади. Мономерларнинг суюқланиш хароратларига яқин хароратларда қаттиқ фазада поликонденсацияланиш реакциялари юқори тезлик билан кетади. Одатда қаттиқ фазада поликонденсацияланиш кукун холидаги чизиқли мономерларни ёки ундан тайёрланган пардани қиздириш орқали олиб борилади.

Лаборатория иши №2

Фтал ангидридини глицерин билан поликонденсацияланиши.

Ишдан мақсад : Фтал ангидриди ва глицерин асосида тармоқланган полиэфир олиш, полиэфирни эрувчанлигини аниқлаш ва молекуляр массасини топиш.

Реактивлар: фтал ангидриди, глицерин, ацетон, КОНнинг 0,1н эритмаси.

Жихозлар: фарфор стакан, шиша воронка, кумли ҳаммом, тигеллар, термометр, шпател, соат ойначаси.

Ишнинг бажарилиши: Фарфор стаканга 22,0 г. фтал ангидриди ва 3.3 г. глицерин солиниб, шиша воронкани қопқоқ қилиб ёпилади. Стаканни тезда кум ҳаммомида 180°C гача қиздирилади. Реакцияни шу хароратда 2 соат давомида олиб борилади. Сўнгра хароратни $200-220^{\circ}\text{C}$ га кўтариб яна қиздириш давом эттирилади. Реакция ацетонда қийин эрийдиган полимер ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Реакция давомида реакцион мухитдан эфир сонини (ЭС) топиш учун намуналар олиб турилади. Намуна стакандаги моддалар суқлангандан сўнг 15,30,45 минутда ва 1,2.3 соатда олинади. Фтал ангидриди юқори хароратда стакан қопқоғи вазифасини бажараётган шиша воронкада йиғила бошлайди. Шунинг учун реакцион аралашмадан намуна олишда ўша йиғилган фтал ангидриднинг кристалларни қириб стаканга туширилади, аралаштирилгач намуна олинади. Реакция давомида олинган намуналарни эрувчанлиги текширилади ва улардаги эфир сони топилади.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Реакция бошлангандан кетган вақт	Титрлаш учун кетган 0.1Н, КОН эритмасининг ҳажми, мл	Намуна оғирлиги, гр.	Эфир сони	M_n

Эфир сонини аниқлаш

Полиэфирларда эфир сони 1г полимердаги гурухларни нейтраллаш учун сарф бўлган КОНнинг мг билан ўлчанган миқдорини белгилайди. Эфир сони полимернинг молекуляр массасига боғлиқ бўлади. Эфир сонини топиш учун иккита конуссимон колбага 25мл дан КОН нинг 0.5н спиртли эритмасидан қўшилиб сув хаммомида 3 соат қиздирилади. Сўнгга колбадаги эритма совутилмасдан туриб 0.5н HCl эритмаси билан фенолфталеин иштирокида титрланади.

Эфир сони куйидаги ифода билан топилади:

$$Э С = (a - b) T 1000/g$$

бу ерда: *a*- контроль тажрибада (полимер намунаси) титрлаш учун сарф бўлган 0.5н HCl эритмасининг хажми, мл;

b- полимер намунаси солинган эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0.5н HCl эритмасининг хажми, мл;

T- кислотанинг титри, КОН нинг мг билан белгиланган миқдори;

g- полимер намунасининг оғирлиги, г.

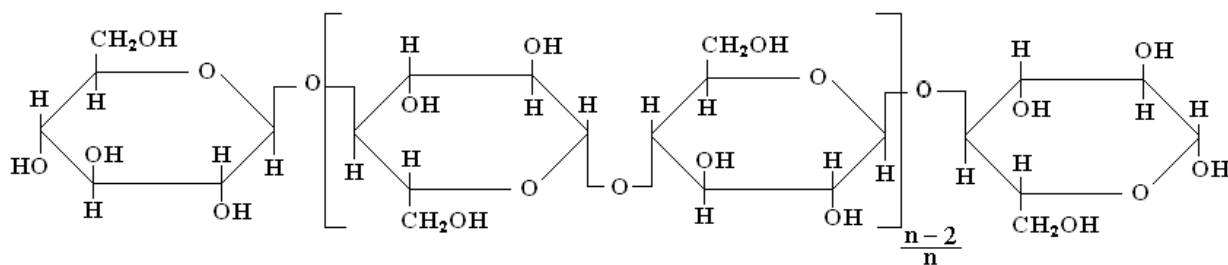
Вазифа: Реакциянинг схематик механизми ёзилсин.
Поликонденсацияланиш реакциясида таркибнинг ва полимернинг молекуляр массасини ўзгариши кўрсатилсин.

ПОЛИМЕРАНОЛОГИК ЎЗГАРИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Целлюлоза ва унинг биологик синтези

Целлюлоза табиатда жуда кенг тарқалган табиий полимер. У тирик организмларнинг асосий таркибий қисми ҳисобланган оксилларга ўхшаш ўсимликларнинг асосий қисмини ташкил этади ва ўсимликнинг ривожланишида фаол иштирок этади. Табиатда биологик синтез асосида таркибида целлюлоза тутган маҳсулотлар доимо синтез қилиб турилади. Табиий целлюлоза толалари (пахта, зиғир, каноп ва х.к.), кимёвий толалар (вискоза, ацетат тола, мис аммиакли тола ва х.к.), пардасимон “пленка” маҳсулотлар, қоғоз ва қоғоз маҳсулотлари, целлюлозанинг оддий ва мураккаб эфирлари ва бошқалар целлюлоза асосида синтез қилинди ва саноатнинг турли тармоқларида кенг қўлланилади.

Соф ҳолдаги целлюлозани ҳар хил целлюлоза сақловчи маҳсулотлардан турли усуллар билан ажратиш олиш мумкин. Ёғочларда целлюлоза - 45-55%, пахтада 96-97%, зиғирда 80-82%, буғдой, арпа, шоли ва сулида 45-50% ташкил этиши мумкин. Унинг кимёвий тузилиши:



Целлюлозанинг молекуляр массаси 100000 дан 1000000 қадар бўлиши мумкин.

Лаборатория иши №3 Ёғоч қипиғидан целлюлоза олиш

Ишнинг мақсади: ёғоч қипиғидан целлюлоза олиш.

Реактивлар: ёғоч қипиғи, 3% ли нитрат кислота эритмаси, 3% ли ўювчи натрий эритмаси.

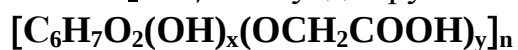
Жихозлар: 200мл ли стакан, Бюхнер воронкаси.

Ишнинг бажарилиши: 200мл ли стаканга 60мл 3%ли нитрат кислотаси эритмаси ва 3гр ёғоч қипиғи солиниб, аралашма 1соат давомида қайнатилади. Сўнгра стакандаги кислота эритмаси тўкиб ташланиб, целлюлоза бор намуна Бюхнер воронкасида филтрланади ва 50мл қайноқ дистилланган сув билан 4-5марта ювилади. Кейин у яна стаканга солиниб, устига натрий гидроксиднинг 3%ли эритмасидан 60мл қуйиб, 1соат давомида қайнатилади. Шундан кейин ишқор эритмаси тўкиб ташланиб, олинган целлюлоза қайноқ сув билан элюат нейтрал муҳитга келгунча ювилади ва 105°C да ўзгармас оғирликка келгунча қуритлади. Кўпинча олинган целлюлозанинг миқдори дастлабки намуна миқдорининг 40-43%ини ташкил қилади.

Вазифа: олинган целлюлозанинг мисс-аммиак эритмасида эрувчанлиги ва унинг чиқиш унуми (%) аниқлансин.

Целлюлоза эфирлари синтези Лаборатория иши №4 Сувда эрувчан карбоксиметилцеллюлоза олиш

Ишдан мақсад: сувда эрувчан карбоксиметилцеллюлоза олиш.



$$x+y=3$$

Керакли асбоблар: Стакан, тарозу, целлюлоза (линт), фольга, термометр 100°C, қуритиш шкафи.

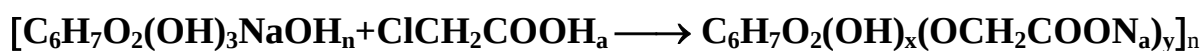
Керакли кимёвий реактивлар: ишқор (ўювчи натрийни 22% ли эритмаси), монохлор сирка кислотанинг натрийли тузи – ClCH₂COONa.

Карбоксиметилцеллюлоза целлюлоза билан гликол кислотанинг оддий эфири. У ишқорий целлюлозага монохлорсирка кислота таъсир эттириб олинади.

Карбоксиметилцеллюлоза олиш учун реактив сифатида сирка кислотанинг

натрийли тузи ва целлюлозанинг линти ишлатилади. Карбоксиметилцеллюлоза олиш учун стаканга маълум миқдорда линт 22%ли ишқор эритмасида одатлаги температурада мерселлизацияланади (ишқорда ишлов бериш). Мерсиризациялашдан мақсад целлюлозанинг молекуляр массасини бироз камайтириб, реакцияга бўлган мойиллигини ошириш. Мерсиризация жараёни 3 соат давом этади. Ундан сўнг мерсиризацияга учраган линт филтёр қоғозига олиниб, толалар майдаланади ва бир-биридан ажратилади. Қайтадан стаканга солиниб, унга 35-40°Сда хлор сирка кислотанинг натрийли тузи таъсир эттирилса карбоксиметилцеллюлоза ҳосил бўлади.

35-40°С



Карбоксиметилцеллюлозанинг тузи оқ ёки сарғиш рангли қаттиқ модда. У карбоксиметилцеллюлозага нисбатан гигроскопик, оддий шароитда 12%гача сув шимади. Эфирланиш даражаси $\gamma = 70 - 90$ бўлган карбоксиметилцеллюлоза сувда эрийди. Карбоксиметилцеллюлоза нефть кудукларни казишда ишлатиладиган эритмаларни тайёрлашда стабилизатор сифатида ишлатилади.

Вазифа: Олинган карбоксиметилцеллюлозани сувда эрувчанлиги аниқлансин.

Лаборатория иши №5 **Учламчи ацетилцеллюлоза олиш**

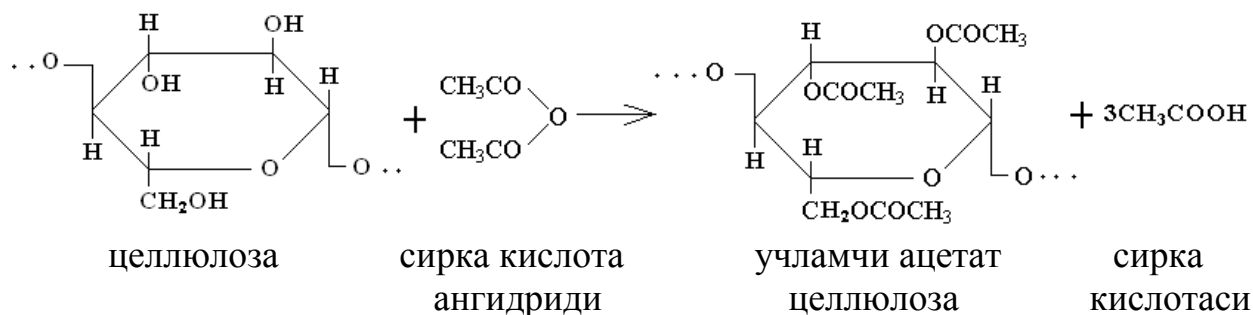
Ишдан мақсад: Пахта линти ва сирка ангидриди асосида учламчи ацетилцеллюлоза олиш ва уни метиленхлоридда эрувчанлигини ва боғланган сирка кислота қолдиғи миқдорини аниқлаш.

Реактивлар: пахта линт, сирка кислотаси, сирка ангидриди, сульфат кислотаси, натрий ишқори.

Жихозлар: 0.25-0.5л. фарфор стакани, шиша таёкча, термостат, Бюхнер воронкаси.

Ишнинг бажарилиши: фарфор стаканига 5г 7-8% намликка эга бўлган линтер (пахта ёки ёғоч целлюлозаси бўлиши мумкин)га 12г сирка кислотаси солиб, 1 соат давомида 38-40°С да аралаштирилади. Ундан кейин стаканга 20г сирка кислотаси ва 0.45г сульфат кислотасининг ($d=1.84$) аралашмаси солинади ва 45 мин. давомида 38-40°С да аралаштирилади. Ундан кейин аралашма 18°С гача совутилади. Сўнгра аралашмага 13.5г сирка ангидриди ва 0.3г сульфат кислотасининг аралашмаси аралаштириб турган холда қўшилади ва температура секин-аста 2.0-2.5 соат давомида 35°С гача кўтарилади. Бу вақт ичида аралашма қиёмсимон эритмага ўтади. Реакция муддати тамом бўлгандан сўнг 25% ли сирка кислотасига секин-аста томчилаб чўктирилади. Ҳосил бўлган оқ рангли чўкма эритмадан ажратиб олинади Бюхнер воронкасида нейтрал холига келгунча ювилиб, 110°С да қурилади.

Учламчи ацетат қуйидаги кимёвий реакциялар орқали хосил бўлади:



Вазифа: Хосил бўлган учламчи ацетатни метиленхлоридда эриши текиширилсин ва ацетат гуруҳини миқдори (%) аниқлансин.

Лаборатория иши №6 Иккиламчи ацетат олиш

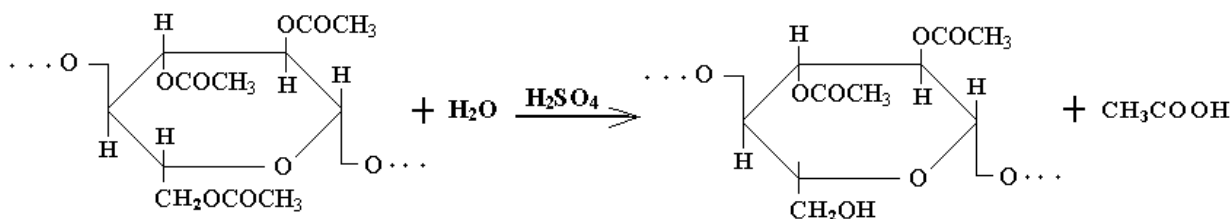
Ишдан мақсад: Учламчи ацетатдан гидролиз усули билан иккиламчи ацетат олиш ва уни ацетонда эрувчанлигини аниқлаш.

Реактивлар: учламчи ацетат, диметилформальдегид, сульфат кислотаси, дистирланган сув, сирка кислотаси.

Жихозлар: 0.25-0.5л. фарфор стакани, шиша таёқча, термостат, Бюхнер воронкаси.

Ишнинг бажарилиши: 5г учламчи ацетат олиб, унга 25 мл. диметилформальдегиди солиниб, эриб кетгунча аралаштирилади. Эритма хосил бўлгандан кейин, унга аралаштириб турган холда сульфат кислотасининг 15%ли эритмасини 40°C температурада 1 соат давомида томчилаб солинади. Сульфат кислотаси тамом бўлганидан кейин 25%ли сирка кислотасига томчилаб чўктирилади. Чўкмани ажратиб олингандан кейин Бюхнер воронкасида нейтрал реакциягача оддий сув билан ювилади ва қуритиш шкафида 110°C да қуритилади.

Иккиламчи ацетат хосил бўлиш реакцияси қуйидагича:



бўлган махсулотни ацетонда эрувчанлиги ва ацетат гуруҳини миқдори (%) аниқлансин.

Лаборатория иши №7

Полимерларнинг термомеханик хоссаларини ўрганиш.

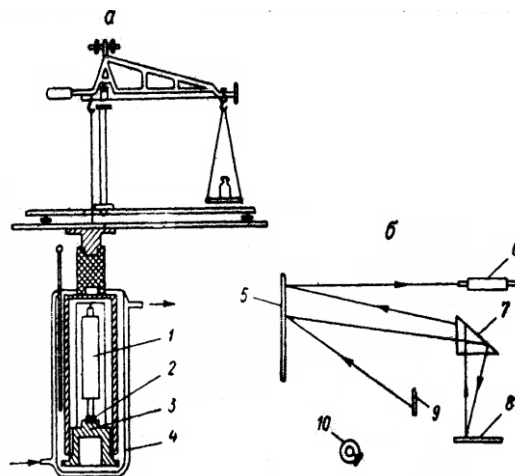
Ишдан мақсад: полимернинг термомеханик хоссаларини ўрганиш, Каргин тарозуси ёрдамида турли турдаги полимерларни термомеханик эгри чизиғини аниқлаш, полимерларни шишаланиш ва оқувчанлик ҳароратларини аниқлаш.

Реактивлар ва намуналар: олимер намуналари, полиэтилентерефталат, поликарбонат, табиий ва синтетик каучуклардан олинган резина намуналари, полиэтилен, полипропилен, поликапроамид, поливинилхлорид (кукуни), суюқ азот.

Жиҳозлар: Каргин тарозуси, иситгич элементлари бўлган Дьюар идиши, криостат, чопқич пичоқ, иситгичли зичлама қолип (пресс форма), гидравлик ўқув пресси, термопарали электрон потенциометри.

Каргин В.А. тарозуси елкалари нисбати 1:10 бўлган аналитик тарозудан иборат. Тарозу посонгисининг бир елкасига ликобча ўрнига ингичка симда юк осиб қўйилган бўлиб, бу оғирлик иккинчи ликобчадаги тош билан мувозанат ҳолида ушлаб турилади. Деформация катталигини расмда келтирилган оптик дастгоҳ ёрдамида ўлчанади. Полимерларнинг термомеханик эгри чизиғи орқали уларни шишаланиш ва оқувчанлик ҳароратлари аниқланиб, у ҳарорат таъсирида полимер намунасини деформацияланиши асосида курилади.

Ҳароратбардош полимерларни деформацияси ҳар 5 дақиқада қолган полимерларни деформацияси эса ҳар 2 – 3 дақиқада ўлчанади. Кучни таъсир этиш вақти 10 сек.



Каргин тарозуси

а – асбоб схемаси; б – оптик дастгоҳи схемаси; 1 – полимер намунасига таъсир этувчи оғирлик; 2 – полимер намунаси; 3 – винтли таглик; 4 – иситгич (ёки совитгич); 5 – қайтаргич; 6 – чизикли кузатиш қурилмаси; 7 – призма; 8 – ойна; 9 – шкала; 10 – ёритгич.

Ишнинг бажарилиши: Ушбу иш учун полимер намуналари кукунларини

пресслаб ёки яхлит полимерни чопқич пичоқ билан кесиб тайёрланади.

Текширилаётган полимер намунаси (қалинлиги $3 \pm 0,02$ мм, диаметри 10 мм) винтли тагликни намуна диаметрига тўғри келадиган чуқурчасига қўйилади. Сўнгра тарозу посонгиларини мувозанат ҳолида винтли таглик секин-аста буралиб намуна осиб қўйилган оғирлик билан туташгунича кўтарилади. Ундан кейин полимер намунаси ташқарисидagi металл идиш устига иситгич қийдирилади. Иситмасдан туриб 15 дақиқа ушлаб турилгач ҳарорат 1 гр/мин. тезликда кўтарилади. Кузатиш қувуридаги чизик ёрдамида шкала бўлими аниқлаб олинади.

Сўнгра посонгининг бошқа ликобчасидagi керакли тош олинади (одатда 5 гр) ва тарози ишга туширилади. Бунда намунага олинган тошдан 10 баробар кўп юк тушади. Тушаётган юкни пастга ҳаракати натижасида у полимер намунаси юзаси билан туташади ва тарозига ўрнатилган нур тушувчи ойна қандайдир бурчакка ўгирилади ва натижада кузатиш қувурида шкаланинг бошқа катталиги кўринади. Ўлчаш 30 сек дан кейин 10 сек давомида юкни таъсир эттириб қайтарилади. Икки ўлчамни фарқи ушбу ҳароратдаги нисбий деформация катталигини кўрсатади.

Хар бир ҳароратда аниқланган нисбий деформация катталикларини аниқлаш натижалари асосида полимер нисбий деформациясини ҳароратга боғлиқлик эгри чизиги чизилади. Бунда абцисса ўқига ҳарорат, ордината ўқига нисбий деформация қийматлари қўйилади. Чизилган термомеханик эгри асосида полимерни шишланиш ва қовушқоқ оқувчанлик ҳароратлари аниқланади.

Натижаларни ёзиш шакли:

№	Полимер намунаси -	Юк массаси -
	Ҳарорат, °C	Деформация

Топириқ:

1. Жадвалдаги натижалар асосида деформациянинг ҳароратга боғлиқлик графигини чизинг.

2. Полимернинг термомеханик эгри чизигини ўрганиб, унинг шишланиш ва оқувчанлик ҳароратларини аниқланг.

Лаборатория иши №8

Чокланган полимерларнинг бўкиш кинетикасини ўрганиш.

Ишдан мақсад: Чокланган полимерлар (гидрогел намуналари, бутадиен каучук асосида олинган резина) нинг турли хил эритувчиларда бўкиш даражасини, бўкиш константасини аниқлаш.

Реактивлар ва намуналар: Чокланган полимер намуналари, эритувчилар.

Жиҳозлар: Тарозу, ингичка симдан ясалган S симон илгак, секундомер, 50 мм ли бюкс, пинцет, қайчи.

Ишининг бажарилиши: Полимер намунасидан оғирлиги 50 мг ли 2 та тўғри

тўртбурчак кесилади. Тарозудаги махсус ҳалқачага илгак осилади ва тарозининг бошланғич нуқтаси аниқланади m' (қиймат 0 дан 50 мг гача бўлиши лозим). Тарозунинг бошланғич нуқтаси домий равишда, ҳар бир ўлчашдан кейин кузатиб борилади. Полимер намунаси илгакнинг пастки қисмига илинади ва ҳалқага қотирилади. Тарозу ёқилади ва ричаг ёрдамида тарозудаги қиймат бошланғич қийматга мос келгунича тарозу стрелкаси буралади. Бунда тарози шкаласида $(m' + m_0)$ қиймат чиқади, m_0 – полимер намунаси оғирлиги. Намуна тортиб олингач, эритувчи солинган бюксга солинади, бир вақтнинг ўзида секундомер ёқилади. Намуна эритувчида 5 минут ушлаб турилади, бюксдан пинцет ёрдамида чиқариб олиниб, ортиқча эритувчи намуна юзасидан фильтр қоғози ёрдамида тозалаб олинади ва тарозуда тортиб олинади. Бунда жиҳознинг α қиймати белгиланади. Бу қиймат эритувчида бўккан намунанинг оғирлигига $[m' + m(\tau = 5 \text{ мин})]$ тенг. Тарозуда тортиб олингач, намуна яна бюксга солинади ва секундомер ёқилади. Намуна 5 минут ушлаб турилади. Кейинчалик бўкиш вақти ҳар 15 минут оралиғида қилиб белгиланади. Бўккан намунанинг оғирлиги охириги учта ўлчашларда 3 мгдан ошмаса, ўлчашлар тўхтатилади.

Тажриба натижалари қуйидаги жадвалга киритилади:

Бўкиш вақти, τ мин	Жиҳоз кўрсаткичлари, $a = m' + m(\tau)$ мг	Бўккан намуна оғирлиги, $m(\tau)$ мг	$\alpha (\tau)$	$\alpha_{\max} - \alpha (\tau)$	$Lg [\alpha_{\max} - \alpha (\tau)]$

Натижаларни ҳисоблаш: бўкишни миқдорий таҳлили учун ҳар бир ўлчанган вақт учун бўкиш даражаси аниқланади τ :

$$\alpha (\tau) = \frac{m(\tau) - m_0}{m_0}$$

Сўнгра $\alpha_{\max} - \alpha (\tau)$ ва $Lg [\alpha_{\max} - \alpha (\tau)]$ лар аниқланади. Олинган натижалар жадвалга киритилади. Бўкиш константаси K $\alpha (\tau)$ қийматлар билан қуйидаги нисбат орқали боғлиқ :

$$Lg [\alpha_{\max} - \alpha (\tau)] = Lg \alpha_{\max} - 0.434 K \tau$$

$\alpha_{\max}$ – намунанинг максимал бўкиш даражаси .

Иккита эритувчи учун $Lg [\alpha_{\max} - \alpha (\tau)]$ ни вақтга τ (секда) боғлиқлик графиги чизилади. Олинган тўғри чизикнинг эгилиш бурчаги тангенс ёрдамида эритувчидаги бўкиш константаси аниқланади.

Топшириқ: полимер намунасини иккита эритувчидаги бўкиш кинетик эгри чизикларини солиштиринг ва фарқни тушунтиринг.

Лаборатория иши № 9

Кристалл полимерларнинг суюқланиш температураларини аниқлаш.

Ишнинг мақсади: қиздиришнинг турли тезликларида полимернинг ДТА (дериватографик термик анализ) натижаларини олиш ва полимернинг ҳақиқий суюқланиш температурасини аниқлаш.

Намуна ва реактивлар: полимер намунаси (изотактик полипропилен), алюминий оксиди

Жихозлар: дериватограф, тигеллар

Ишнинг бажарилиши: Дериватив термогравиметрия (ДТГ) вақт бирлиги ичида модда массасини ўзгариш тезлигини кўрсатади. ДТГ эгри чизиғи бир нечта пиклардан иборат бўлади. ДТГ эгри чизиқлари ёрдамида реакциянинг максимал тезлигига тўғри келувчи температурани ва реакциянинг температура чегараларини аниқлаш мумкин. ТГ ва ДТГ эгри чизиқларини математик ҳисоби ёрдамида модданинг деструкция жараёнини ўрганиш мумкин. ДТА ва ТГАни ўлчаш учун энг универсал усул ва жиҳоз дериватограф ҳисобланади. Жиҳоз автоматик тарзда ишлайди, температура эгрилари ва масса йўқотишлари самописец ёрдамида ёзилади. Дериватограф ёрдамида бир вақтнинг ўзида битта намунанинг масса йўқотилишини (ТГ эгри чизиғи), масса ўзгариш тезлигини (ДТГ эгри чизиғи), иссиқлик эффектларини (ДТА эгри чизиғи) ва температура ўзгаришини (Т эгри чизиғи) аниқлаш мумкин. Полимер намунаси (полипропилен)нинг 4 та намунаси (0,1гр) тигелларга солинади ва бир хил шароитларда, қиздириш тезлиги 5, 10, 15 ва 20⁰С/ мин га тенг бўлганда ўлчашлар олиб борилади. ДТА эгри чизиғида намунанинг суюқланишини бошланғич температураси Т⁰С белгиланади. Сўнгра Т⁰С ни қиздириш тезлигига боғлиқлик графиги чизилади. Т⁰Сни қиздириш тезлиги нолга тенг бўлган қисмига экстрополяция қилиш билан полимерни ҳақиқий суюқланиш температураси аниқланади.

Вазифа: суюқланишни эндотермик пикларини баландлиги ва шаклини таҳлил қилиш, пиклар майдонини аниқлаш ва уларни ўзгаришини қиздириш тезлигига боғлиқ равишда ўзгаришларини тушунтириш.

Лаборатория иши № 10

Эпоксид олигомерини қотиш жараёнини ўрганиш.

Ишнинг мақсади: эпоксид смоласини оптимал қотиш вақтини аниқлаш.

Намуналар: эпоксид олигомери, полиэтиленполиамин, алюминий оксиди

Жихозлар: дериватограф, тигеллар, чинни косача, термошкаф.

Ишнинг бажарилиши: эпоксид олигомери ва қотирувчининг 100:15 масса қисмда олинган аралашмаси тайёрланади. Олинган аралашма 6 та тигелга тенг миқдорда бўлиб солинади. (0,1гр). Биринчи намуна дериватографда таҳлил қилинади. Қолган тигеллар термошкафда 50⁰Сда ушланади. Ҳар бир соатда намуналар термошкафдан чиқариб олиниб, дериватографда таҳлил қилинади.

Барча тажрибала учун таҳлил олиб бориш шароити ва намуналар оғирлиги доимий бўлиши шарт, шунда қотишнинг иссиқлик эффекти реакция вақтига боғлиқлигини аниқлаш мумкин бўлади. ДТА эгри чизиғи ёрдамида смолани қотишини температура интервали аниқланади. Сўнгра ТГ ва ДТГ ёрдамида қотган эпоксид олигомерини иссиқбардошлиги – термодеструкциянинг бошланиш вақти T_6 ва 10, 20, 50% масса йўқотилишига мос температуралари T_{10} , T_{20} , T_{50} аниқланади.

Вазифа: қотирувчи миқдорида боғлиқ қотиш эгриликлари (пикларини) баландлиги ва майдонини солиштириш, ҳамда қотирувчининг оптимал миқдорини аниқлаш.

Лаборатория иши № 11

Полимерларнинг молекуляр массасини вискозиметрик усулда аниқлаш.

Ишнинг мақсади: турли хил концентрацияли полимер эритмалари қовушқоқлигини аниқлаб, молекуляр массани ҳисоблаш.

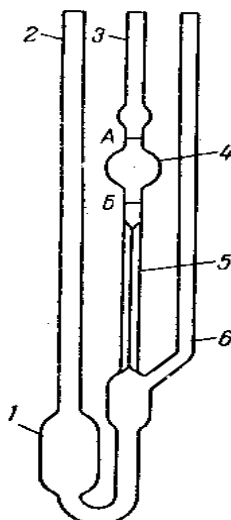
Реактивлар: полиакриламид, поливинилпирролидон, полистирол, полиметилметакрилат

Жиҳозлар: термостат, модификацияланган Уббеллоде вискозиметри, секундомер, пипетка, резина нок, резина найча.

Ишнинг бажарилиши: тоза қуритилган вискозиметрга найчани беркитиб турган ҳолда резина нок ёрдамида тоза эритувчи шарчанинг юқори қисмигача қуйилади. Найча очилган вақтда суюқлик шарчанинг пастки қисмига қараб оқа бошлайди. Шарчанинг юқори қисмидаги белгидан то пастки қисмидаги белгигача суюқликнинг оқиб ўтиш вақти ўлчанади. Ўлчашлар 3-4 марта такрорланади. Ўлчаниши лозим бўлган эритманинг 4 хил концентрацияли эритмалари (0.125%, 0.25%, 0.5%, 1%) тайёрланади. Ўлчашлар концентрацияси энг кичигидан бошланади. Олинган натижалар жадвалга киритилади.

№	Эритманинг концентрацияси C	Тоза эритувчининг оқиш вақти, сек. τ_0	Эритманинг оқиш вақти, сек. τ	$\eta_{\text{нисб}} = \tau_1/\tau_0$	$\eta_{\text{сол}} = \tau_1/\tau_0 - 1$	$\eta_{\text{кел}} = \eta_{\text{сол}}/C$

Вазифа: 1. олинган натижалардан $\eta_{\text{кел}}$ қовушқоқликнинг концентрацияга боғлиқ графиги чизилади. Графикдан характеристик қовушқоқлик топилади ва полимернинг молекуляр массаси топилади.



Расм. 2. Убеллоде вискозиметри 1-идиш; 2,3,6, - найчалар; 4 – ўлчаш шариги; 5-капилляр; А,Б-белгилар

иши № 12

Эпоксид

Лаборатория

смоаларини

молекуляр массасини аниқлаш

Ишнинг мақсади: Эпоксид смоласидаги эпоксид сонини аниқлаш орқали унинг молекуляр массасини ҳисоблаш.

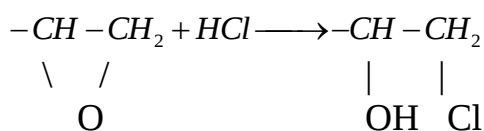
Реактивлар: эпоксид смоласи, HCl нинг 0.2 н ли ацетондаги эритмаси, ацетон, 0.1 н ли NaOH эритмаси, фенолфталеин.

Жиҳозлар: 250 мл ли конуссимон колбалар, пипетка, бюретка.

Ишнинг бажарилиши: Эпоксид смоаларнинг макромолекулалари учларида эпоксид гуруҳлар тутади. Эпоксид гуруҳлар миқдорини (Э) аниқлаш орқали чизиксимон эпоксид смоалар молекуляр массасини қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаш мумкин:

$$M_n = \frac{(43 \cdot 2 \cdot 1000)}{\text{Э}}$$

Эпоксид гуруҳларни аниқлаш усули макромолекуладаги эпоксид гуруҳларнинг водород хлорид бириктириб олиб, хлоргидрин ҳосил қилиш қобилиятига асосланган:



Кўпинча эпоксид гуруҳлар фоизини эмас, балки “эпоксид эквивалент” ёки “эпоксид сони” аниқланади.

Эпоксид эквивалент – граммларда ифодаланган бир грамм эквивалент массадири.

Эпоксид сони – 100 г олигомердаги эпоксид гуруҳлар сонидир. Эпоксид сонини 100 га бўлиб эпоксид эквивалент қийматини топилади.

0.0002 г аниқликда тортилган олигомер намунасини (0.2-0.6 г)

конуссимон колбага солиб устига HCl нинг ацетондаги 0.2 н ли эритмасидан пипеткада 30 см³ қуямиз. Колбани ёпқич билан ёпиб 2.5 соатгача ўз ҳолигача қолдирилади ва 10 см³ ацетон қўшилади (титрлаш вақтида эритма лойқаланишини олдини олиш учун). Колбадагини аралаштириб кейин ортиқча HCl ни фенолфталеин иштирокида 0.1 н ли NaOH эритмаси билан титрланади. Иккита намуна таҳлил қилинади. Натижаларнинг ўртача қиймати олинади. Параллел равишда полимер намунасисиз тажриба қўйилади.

Эпоксид гуруҳлар миқдори X ни (%) қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0.0043 \cdot 100}{g}$$

бунда V_1 - полимерсиз эритмани титрлаш учун сарф бўлган 0.1 н ли NaOH эритмасининг ҳажми, см³; V_2 - таҳлил қилинаётган намунани титрлаш учун сарф бўлган 0.1 н ли NaOH эритмасининг ҳажми, см³; F – 0.1 н ли NaOH эритмасининг тузатма коэффиценти; 0.0043 – 0.1 н ли NaOH эритмасининг 1 см³ га тўғри келган эпоксид гуруҳлар миқдори; g – намуна миқдори, г.

Эслатма: 1) HCl нинг ацетондаги 0.2 н ли эритмасини тайёрлаш учун ҳайдалган қуруқ ацетоннинг 1000 см³ ига 17 см³ концентрланган HCl ($d=1.18-1.9$ г/см³) қўшилади.

2) таҳлил қилишдан аввал полимернинг кислотали ёки ишқорлилигини аниқланади (0.1 н ли ишқор ёки кислота эритмаси билан титрланади) ва ҳисоблаш вақтида тегишли тузатма киритилади.

Лаборатория иши № 13

Полимерларни иссиқликка чидамлилигини

Вика усули бўйича аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полимерларни иссиқликка чидамлилигини аниқлашдан иборат.

Реактивлар: полиэтилен, полистирол ёки поливинилхлоридли намуналар.

Жихозлар: Вика асбоби, фреза.

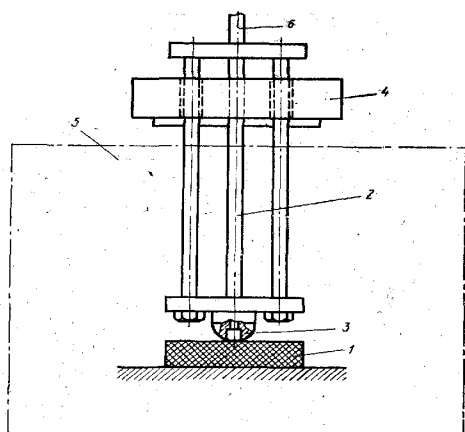
Ишнинг бажарилиши: Ҳар сафар синашни бошлашда иситиш шкафи ичидаги температура (20±2)°C атрофида бўлиши керак. Намунани асбобга учлик юзи намуна марказида жойлашадиган ҳамда унга тегиб турадиган қилиб ўрнатилади. Кейин намунага юк осилиб, аппарат қиздирилади. Температура ҳар бир градусни аниқ кўрсатадиган термометр орқали кузатиб борилади ва ўлчанади.

1-расм. Вика асбоби схемаси.

1- намуна, 2 - стержень, 3 -учлик,

4 - юк, 5 - иситкич шкафи,

6 - деформация кўрсаткичига уланувчи
стержен.



Асбоб учлиги намунага 1 мм чуқурликкача ботгандаги температура шу материалнинг иссиқликка чидамлилиги бўлади.

Одатда асбоб электр сигнал системаси билан таъминланган бўлиб, учлик намунага 1 мм чуқурликка ботиши билан сигнал автоматик равишда чалинади.

Вазифа: Текшириш камида учта намунада ўтказинг, уларнинг ўртача арифметик қиймати ҳисобланг.

Адабиётлар рўйхати

1. Торобцева А.М. и другие. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Ленинград., Издательство «Химия». 1972г. 344 стр.
2. Ф.А. Магруппов. Полимерлар ва пластик массалар технологиясидан лаборатория амалиёти. Тошкент., 2007 йил.
3. Й.М. Маҳсудов. “Полимер материалларин синашга оид практикум” Тошкент “Ўқитувчи” 1984й.

