

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI

KIMYO FAKULTETI

POLIMERLAR KIMYOSI KAFEDRASI

Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari fanidan

***“Sanoatda qo'llaniladigan polimer reaksiyalar”
mavzusidagi kurs ishi***

K U R S I S H I

Bajardi: Tursunov Sh. (2-kurs
magistranti)

Tekshirdi: Maxkamov M.A.

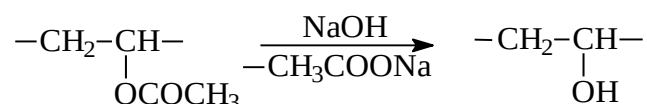
Toshket 2014

R E J A

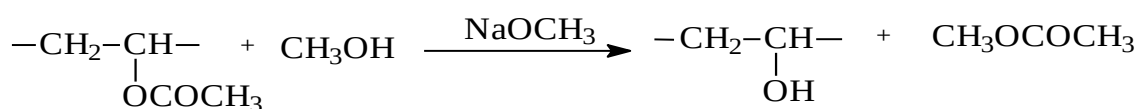
- 1. Sintetik polimerlarning reaksiyalari**
- 2. Polietilenni xlorlash.**
- 3. Polivinilxloridni xlorlash**
- 4. Polietilenni sulfoxlorlash.**

Sintetik polimerlarning reaksiyalari

Polivinil spirti (PVS) faqatgina polimeranalogik o'zgarishlar orqali olish mumkin. Chunki uning monomeri-vinil spirt mavjud emas. PVS ning sintezi birinchi marta 1924-yilda murakkab polivinil efirlarini natriy gidroksid eritmasi yordamida sovunlash reaksiyasi orqali amalga oshirildi. Polivinilatsetat misolida polimeranalogik reaksiyalarni o'rganish orqali Shaudinger polimerlarning o'ziga xos makromolekulyar tabiatiga ega ekanligini isbotidir.



Biroz vaqt o'tgach murakkab polivinil efirlarni absolyut spirtlar bilan katalitik miqdordagi alkogolyat ishtirokida pereeterifikatsiya reaksiyasiga kirishib PVS hosil qilishi aniqlandi:



Hosil bo'lgan PVS strukturasi va sovunlanmay qolgan atsetat qoldiqlarining ulushi gidrolizlanish sharoitiga bog'liq (katalizator konsentratsiyasi, harorat va reaksiya vaqti). Kislotali muhitda statik, ishqoriy muhitda asosan blok holatda joylashgan atsetat guguhlar sovunlanadi. To'liq sovunlangan PVSni faqat statik holatda joylashgan atsetat guruhlarni deatsetallash orqali olinadi. Polivinilatsetatni metanol bilan pereeterifikatsiya reaksiyasida sistemaga metilatsetat yoki benzol qo'shilsa, blok holatda joylashgan atsetat guruhlari soni oshadi.

PVS ning fizik va kimyoviy xossasi birinchi navbatda boshlang'ich olingan polivinilatsetat tabiatiga bog'liq. Molekulyar-massaviy taqsimoti katta PVS polimerlanish darajasi yuqori bo'lgan polivinilatsetatdan olinadi, bu tarmoqlanish mavjudligi bilan bog'liq. Polivinilatsetatdan olingan PVS asosan poli-1,3-glikol strukturaga ega bo'ladi, 1,2-glikol esa 2 foizni tashkil qiladi. PVSni stereokimyosini (asosan ataktik) vinilatsetatdan polivinilatsetat olish asoslari belgilaydi. Stereokimyoviy bir jinsli mahsulotlar poliviniltrifloratsetat yoki polivinil-tret-butyl efir asosida olinadi.

Sanoatda sovunlanish kislotali yoki ishqoriy katalizatorlar ishtirokida eritmada, suspenziyada yoki emulsiyada olib boriladi. Pereeterifikatsiya usulida katalizator sifatida natriy metilat qo'llaniladi. O'zgarishlar darajasi yuqori bo'lgan PVSni metanolda ishqoriy gidrolizi vaqtida, kuchli bo'kuvchi gel hosil qiladi va reaksiya ohirida o'zidan erituvchini chiqarib qattiq gelga o'tadi.

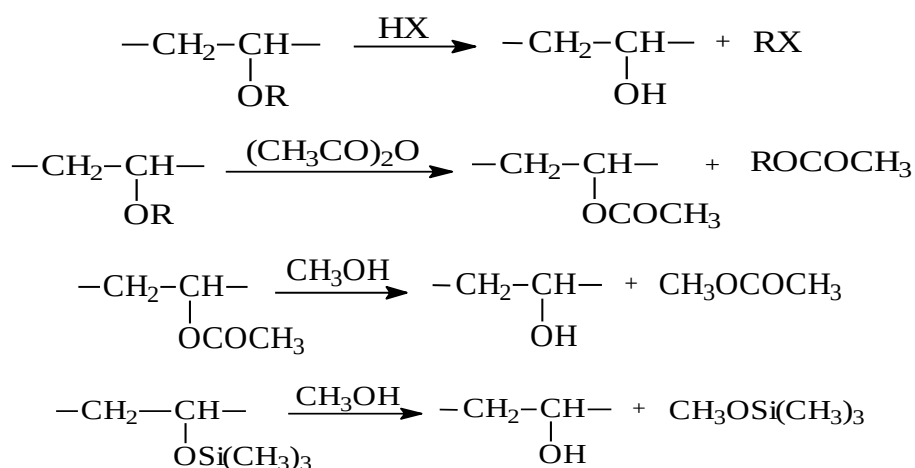
Gidroliz paytida reaksion massa aralashtirgich yordamida aralashtirilib turiladi va uzluksiz harakatlanuvchi lentaga tushib turadi. Hosil bo'lgan gel tegirmonda maydalanadi va yuvib quritishdan so'ng keyingi qayta ishlashga

yuboriladi. Hidrolizni davriy ravishda ham amalga oshirish mumkin. Buning uchun dastlab polivinilatsetat metanolda eritilib, kerakli miqdorda natriy metilat qo'shiladi. SHundan so'ng xona haroratidan biroz yuqori xaroratda pereetirifikatsiya reaksiyasi 8 soat davomida olib boriladi.

PVS olish uchun polivinilatsetat o'rniga xuddi shu gidroliz metodini qo'llab boshqa murakkab vinil efir polimerlaridan foydalanish mumkin. 1,2-glikol tutgan PVS sindiotaktikligi quyidagi qator bo'yicha o'zgarib boradi: vinilbenzoat < vinilmonoxloratsetat < vinilpropionat < vinilbutirat < viniltrifloratsetat. Polivinilbenzoat ishlatilganda kuchli tarmoqlangan, yuqori eruvchan, polivinilatsetatdan olinganga qaraganda 1,2-glikol guruhlarni kam tutgan PVS olinadi. Polivinilformiatdan olingan PVS ham o'zida kam miqdorda 1,2-glikol tutadi. U issiq suvda ham barqarordir. Poliviniltrifloratsetatdan olingan PVS yuqori tartibli bo'lib, nurni kuchli sindiradi.

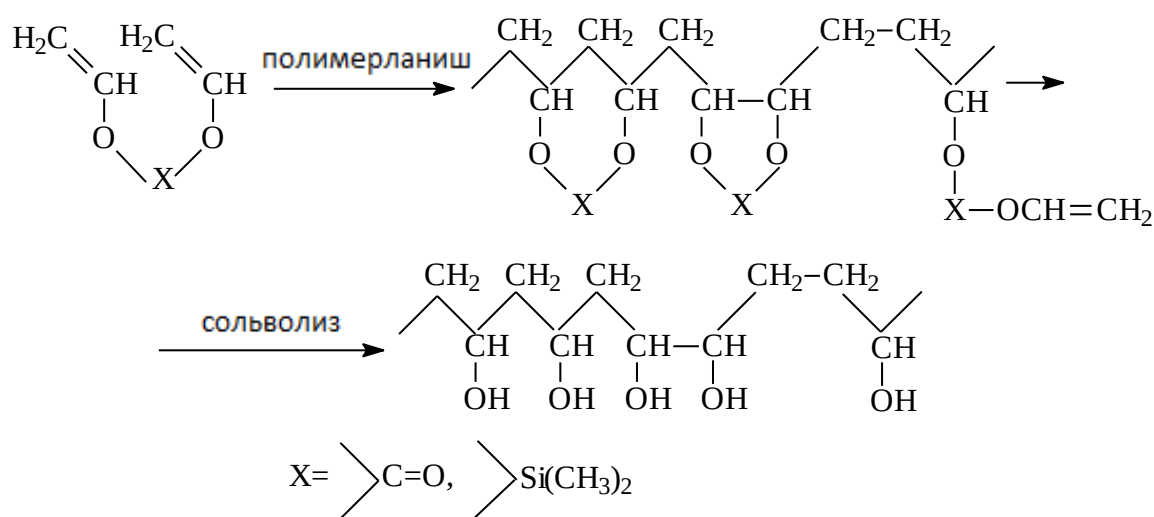
PVSdan polimeranalogik o'zgarishlar orqali polivinilatsetallar va ulardan boshqa mahsulotlar ham olish mumkin. Masalan, polivinilnitratlar, -fosfatlar, -sulfatlari, har xil galogenidlari va polivinil murakkab efiri organik kislota anhidridlari bilan eterifikatsiyalab ko'plab mahsulotlar olinadi. Gidroliz vaqtida oddiy polivinil efirlardan, maslan, benzil-, tret-butil- va trimetilsilan efirlaridan asosan izotaktik PVS hosil bo'ladi. SHu paytda stereotartiblanishda efir guruhining hajmi muhim rol o'ynaydi.

Quyida oddiy efirlarning gidrolitik parchalanish reaksiyalari keltirilgan:



R=benzil, uchlamchi butil, X-galogen guruhlar

Qo'p miqdorda 1,2-glikol fragmentlari tutgan PVS divinilkarbonat yoki diviniloksidimetilsilanni polimerlab keyin gidrolizga uchratib olinadi.



Hosil bo'lgan polimer tarkibida 30 dan 77% gacha 1,2-glikol fragmenti tutadi. O'zida har xil 1,2-glikol tutgan zvenoli o'xshash mahsulotlarni divinilaksolat, -malonat, -suktsinat, -glutarat, -adipinat, -sebsianatdan olinadi.

Vinil spirti monomerida tautomeriya muvozanati to'liq atsetaldegid tomonga siljigan bo'ladi. Atsetaldegiddan aldol kondensatsiya orqali yuqori bosimda polymerlash yo'li bilan polymerlanish darajasi juda past ($R_n < 20$) PVS olinadi. Metallvinilatlarini polymerlash va ularni gidrolizlash past molekulyar massali mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi.

PVS har xil usullar bilan choklanishi mumkin: termik choklanishda 150-523K da katalizator vazifasini bajaruvchi kislotalar qatnashadi; tuzlar yordamida choklanishda, neorganik komplekslar hosil bo'ladi (masalan, bor tuzi va xrom kislotalar); bifunktsional birikmalar va ikkilamchi gidroksil guruh o'zaro ta'siridan choklanish (masalan, dikarbon kislotalar, di- va poli- izotsianatlar, mochevina va melaminning suvda eruvchan metilol hosilalari).

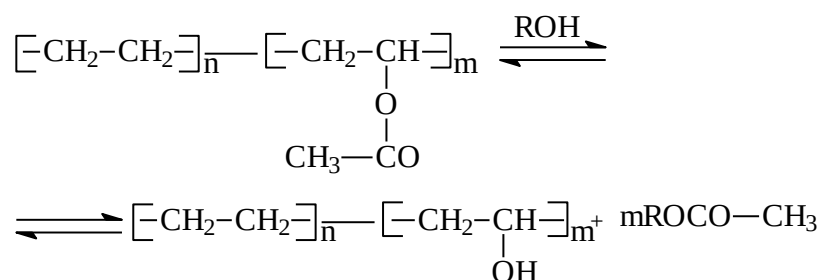
To'yinmagan karbon kislota va vinilatsetat sopolimerlarini gidrolizga uchratib, vinil spirti sopolimerlarini olish mumkin, bunda karbon kislota ning amid guruxlari formaldegid bilan metilolda qayta ishlanadi. Makromolekulalararo choklanish qizdirilganda yoki kislotali muhitda metilen guruhlari hosil bo'lishi bilan muvaffaqiyatli amalga oshadi.

PVS mochevina va formaldegid forkondensati bilan qayta ishlanganda uning modifiqatsiyasi hosil bo'ladi. Bu yo'l bilan suvga chidamli yog'och yopishtiruvchi kley olingan. Ilgari vaqtlarda bunday kleylar yordamida bir qancha muammolar o'z echimini topgan.

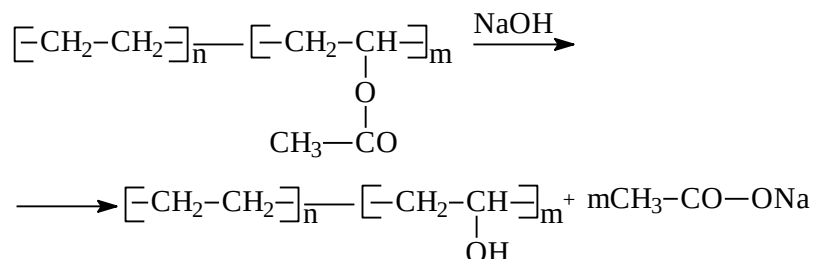
PVS sanoatda emulsion va suspenszion polymerlashda emulgator, to'qimachilik sanoatida pardozlash vositasi, folga olishda va qog'oz tayyorlashda kley sifatida foydalaniladi.

Etilen va vinil spirti sopolimerlari. Vinilatsetatning etilen bilan sopolimeri sanoatda eng muhim sopolimerlardan biri hisoblanadi. Uni gidrolizlab etilen va

vinil spirti sopolimerini olish mumkin. Vinilatsetat va etilen sopolimerlari kislotali katalizda spirt yordamida alkogolizga uchraydi.



Ishqor yordamida esa qaytmas gidrolizga uchrab atsetat hosil qiladi:



Kislota-katalizli pereeterifikatsiyaning tezligi (kuchli mineral yoki organik kislotalar katalizator hisoblanadi) ishqor qatnashgandagidan biroz pastroq. Vinilatsetat va etilen sopolimerlarining ishqoriy gidrolizida sovunlanish tezlik konstantasining qiymati bir xil, lekin faqat erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Gomogen sharoitda katta reaksiyon tezlikka erishish va to'liq sovunlanish borishi uchun, vinilatsetat va etilen sopolimerlari tanlangan erituvchida yaxshi erishi kerak. Bundan tashqari erituvchi sovunlanish agentlari (ishqorlar) yoki katalizator vazifasini bajaruvchi H^+ yoki OH^- ionlari bo'lishi kerak. Qo'p miqdorda vinilatsetat tutuvchi etilen-vinilatsetat sopolimerlari uchun erituvchi sifatida quyi spirtlar yoki suv-spirt aralashmasidan, kam va o'rta miqdorda vinilatsetat tutuvchi [5 dan 40% gacha (mas)] sopolimerlar uchun S atomlari soni 4 dan 8 gacha bo'lgan spirt yoki ularni aromatik birikmalar yoki vodorod galogenidlar bilan aralashmasidan foydalaniladi.

O'zida 35% ga (mas.) yaqin vinilatsetat tutgan etilen va vinilatsetat sopolimerlari erituvchi sifatida toluol qo'llanilganda, metanolning NaOH dagi eritmasida vinilatsetatning gidrolizi xuddi birinchi tartibli reaksiyadagidek borishini, Usamoto boshlang'ich tezlik usuli bilan topdi. U aktivlanish energiyasi 40 kJ/mol bo'lganda, tezlik konstantasini temperaturaga bog'liqligini topdi. Polivinilatsetatning sovunlanish sharoitida aktivlanish energiyasi 50kJ/molni tashkil qiladi.

Sanoatda sovunlanishni erituvchilarsiz amalga oshirish usullari ham bor. Bu usulda etilen va vinilatsetat sopolimerlari suvda bosim ostida maydalaniladi va 453-493K da NaOH bilan sovunlanadi. Sovunlanish jarayonida suvli muhitdagi qovushqokligi yuqori polimerni maydalash uchun kuchli aralashtirish kerak. Ushbu

vaziyatda oddiy aralashtirishdan ko'ra ko'proq energiya talab qilinadi(1kV/m^3 oddiyga nisbatan ko'proq $3-10\text{kV/m}^3$).

Donador etilen va vinilatsetat sopolimerlari olish uchun sovunlanish jarayonida PAV qo'shiladi. Maxsus usullar yordamida PAV qo'shmasdan turib ham donador sopolimer olish mumkin [15].

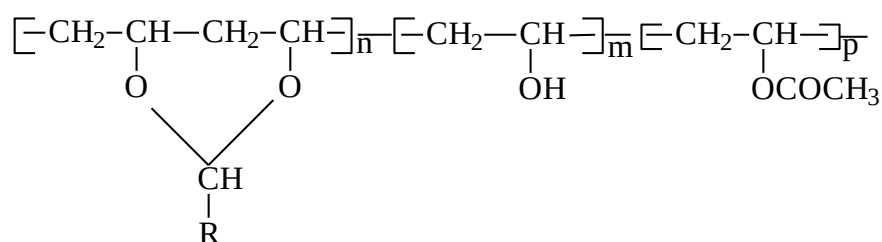
Etilen-vinilatsetat sopolimeri xossalarini vinilatsetat tutuvchi zveno, molekulyar massa va tarmoqlanish darajasi belgilaydi. Bu parametrlarni maqladli o'zgartirish uchun sopolimerlar olishning har xil usullari qo'llaniladi (yuqori bosimda massada polimerlash, eritmada polimerlash, emulsion polimerlash). Etilen va vinilatsetat sopolimerlarida vinilatsetat tutgan zvenolar sonining ko'payishi qisqa zanjirli tarmoqlanishning ko'payishiga, amorf qismlarning ortishiga olib keladi (polietilen bilan solishtirilganda). Bu esa sopolimerning bukiluvchanligi, tiniqligi, eruvchanligi va o'tkazivchanligi o'zgarishiga sabab bo'ladi. Tarmoqlangan etilen-vinilatsetat sopolimeri gidrolizida atsetat guruhlar yo'qotiladi.

Polimer zanjiri strukturasidagi o'zgarishlar sovunlanayotgan etilen-vinilatsetatning kristallanish qobilyatiga ta'sir ko'rsatadi. Etilen va vinil spirti sopolimerining kristallanish qobilyati barcha oraliqlarda ularning mol nisbatiga bog'liq. Agar etilen-vinilatsetat sopolimerlarida vinilatsetat tutgan zvenolar 25% ni tashkil etsa kristallanish darajasi 0gacha pasayadi. Etilen va vinil spirti sopolimerida vinil spirti tutgan zvenolar 52% ni tashkil etganda minimum kristallanish darajasi kuzatilgan.

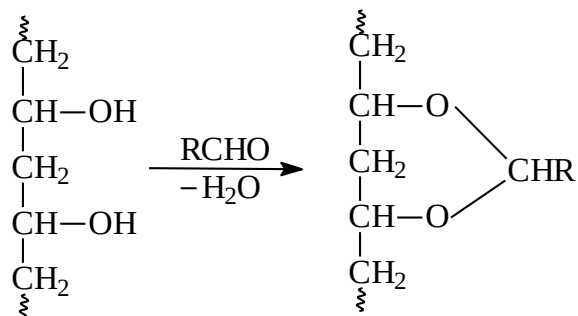
Sel'er va Ken'onlar etilen va vinil spirti sopolimerlarini suyuqlanish temperaturasini o'lchab va natijalarni solishtirib, quyidagi xulosaga kelishdi. Vinil spirt fragmenti kristall panjara hosil qiladi, yon zanjir strukturasida kristallanish jarayoniga kuchli ta'sir etadi. Etilen va vinil spirti sopolimeri xossalariga nafaqat kristallanish qobiliyati, balki vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan bog'liq kogeziyon kuch ham ta'sir ko'rsatadi. Etilen-vinilatsetat sopolimerlarida somonamer ulishi oshishi bilan yumshoq va elastik bo'lib qoladi. Sovunlanish vaqtida –ON guruhlar soni ortishi bilan qattiqligi oshib boradi [1].

Polivinilatsetallar. Polivinil spirt aldegidlar bilan polimer-analogik reaksiyalarga kirishib, polivinilatsetal mahsulotlarni beradi. Birinchi polivinilatsetal 1924 yilda kontsentrangan xlorid kislotada ishtirokida PVS va benzaldegidning o'zaro ta'siridan olingan. Keyinchalik atsetallashni suyultirilgan kislotada ishtirokida olib borish mumkinligi aniqlandi. Polivinilformal va polivinilbutiral hozirgi kunda sanoatda muhim ahamiyatga ega. Bunda faqat ma'lum darajadagi atsetallanish darajasiga ega bo'lgan mahsulotlarnigina olish mumkin, chunki bu statistik sabablar bilan bog'liq.

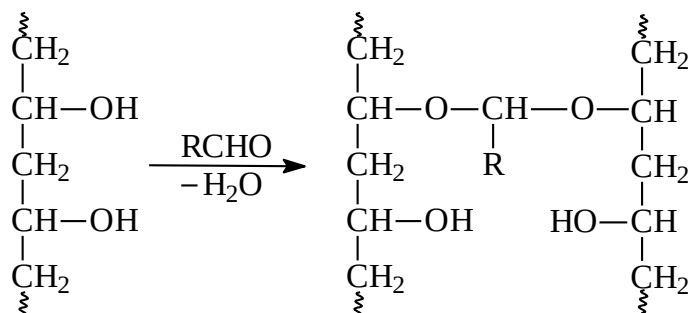
Sanoat polivinilatsetallari ko'pchilik hollarda termoplastik polimerlar bo'lib, o'zida bir qancha atsetat guruhi va spirt zvenolari tutgan bo'ladi:



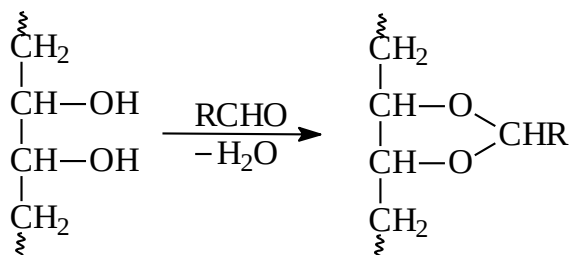
PVS ni atsetallash 1.3-glikol guruhning ichkimolekulyar o'zgarishlari orqali



yoki molekulalararo choklanish orqali o'tishi mumkin:

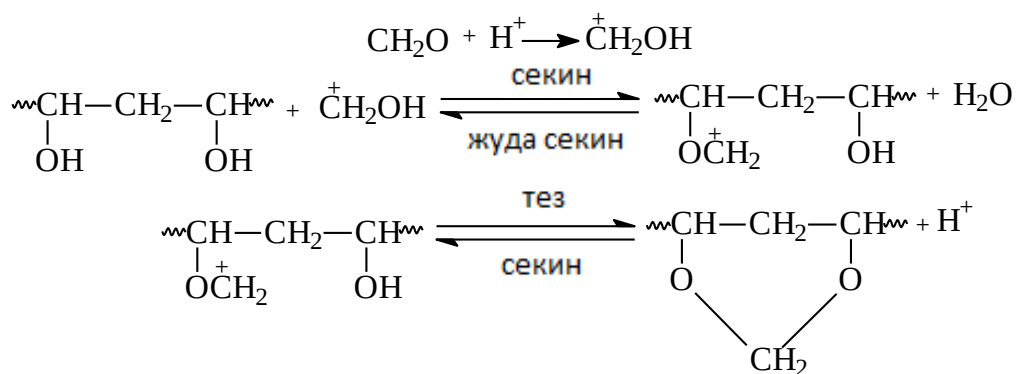


1,2-glikolli fragmentda ham atsetallanishi mumkin.



Flori bo'yicha faqat ichki molekulyar atsetallashda o'zgarish darajasi ohiriga boradi. YUqori aldegidlar bilan molekulalararo atsetallash juda sekin boradi.

Polivinilformal olishda shu narsa aniqlandiki, vinil spirtning izotaktik fragmenti tsis- va trans- tsikllar hosil qiladigan sindiotaktik fragmentiga nisbatan tezroq reaksiyaga kirishadi. Kinetik ma'lumotlar asosida PVSni formaldegid bilan atsetallash mexanizmi quyidagicha taklif qilingan:

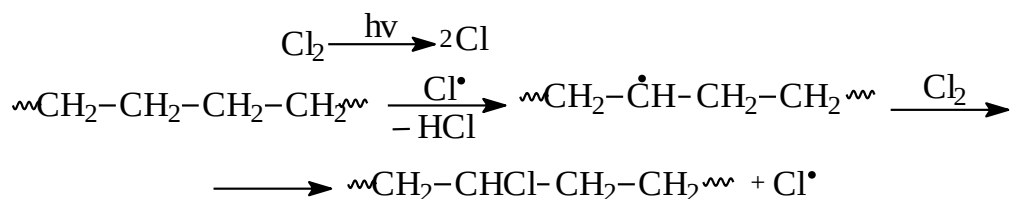


Sanoatda polivinilformal polivinilatsetatdan bir bosqichli usul bilan olinadi.

Sanoatda polivinilbutiral asosida kombinirlangan plyonkalar va laklar olishda foydalaniladi. PVS mineral kislotalar ishtirokida butiralning suvdagi eritmasi bilan ta'sirlashadi, reaksiya mahsuloti esa cho'kmaga tushadi. PVS ni spirtidagi suspenziyasini ham atsetallash mumkin, lekin bunda polivinilatsetatni eritmadan chiqarib turish lozim [1].

Polietilenni xlorlash. Polimerlardagi kimyoviy reaksiyalar orasida xlorlash va sulfoxlorlash reaksiyalari alohida ahamiyatga ega. Xlorlangan polietilenning xossasi boshlang'ich mahsulotning o'rtacha malokulyar massasi, xlorlanish darajasi va jarayon texnologiyasi bilan belgilanadi. Polietilenga 30% gacha (massa bo'yicha) xlor kiritilganda boshlang'ich mahsulotga nisbatan yuqori bukiluvchan, eruvchan va kauchuksimon mahsulot hosil bo'ladi. Xlor miqdorini 40dan 45% gacha oshirilganda kam eruvchan qattiq mahsulot hosil bo'ladi. Xlor miqdori 55% dan ortsa, yumshash harorati ortadi, eruvchanlik yaxshilanadi.

Yuqori zichlikka ega bo'lgan polietilenning kam eruvchanligi sababli xlorlanish qiyin kechadi, shuning uchun jarayon yuqoriroq haroratda olib boriladi. Xlorlanish radikal mexanizmida nur (hv) yoki, radikal tipidagi initsiator ishtirokida initsirlanadi:



Yuqori kvant unum bilan chiqishi zanjir reaksiyasi polimerning umumiy uzunligi bo'yicha borishidan dalolat beradi.

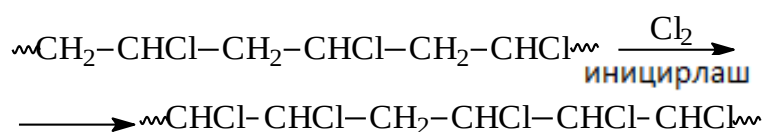
Polietilenni xlorlash misolida qator effektlar va polimeranalogik o'zgarishlar o'zga xos tomonlarini o'rganish mumkin. Xlorlanishda polimerning amorf sohalari qatnashadi, kristall sohalar esa reaksiyada ishtirok etmasligi aniqlangan. Bu reaksiya polietilenni qattiq holatda yoki suspenziya ko'rinishida suyuqlanish temperaturasidan past haroratda olib boriladi.

Polietilenni xlorlash uchun bir qator sanoat metodlari ishlab chiqilgan, - eritmada, suspenziyada xlorlash, kombinirlangan metod va h.k. Polietilenni eritmada xlorlashda polietilen 393K da CCl_4 da eritiladi, initsirlashdan so'ng xlor kiritiladi. Xlorlanish 343K da HCl ni chiqarib turish bilan olib boriladi. Jarayon tugagandan so'ng reaksiyon aralashma sovutiladi, HCl qoldiqlari gazsizlantiriladi, ortiqcha xlor azot yordamida siqib chiqariladi va eritma koagulyatsion idishda qayta aralashtiriladi. Qaynayotgan suvda $\text{pH}=9$ bo'lganda xlorlangan polietilen koagulyatsiyalanadi, erituvchi esa bug'latiladi. Polimer maydalanadi va quritiladi. Undagi xlorning ulushi 24% ni (mass) tashkil qiladi.

Suspenzion xlorlanishda polietilen suvda suspenziyalanadi va gazsimon xlor bilan xlorlanadi. Xlorlanishning boshqa usullariga plyonkali reaktorda xlorlash kiradi [12].

Polivinilxloridni xlorlash. Xlorlangan polivinilxloridning eruvchanligi yaxshiroq, plenka hosil qiluvchi xossani yaxshi va keng sahada yumshash haroratiga ega bo'ladi. Xlorlashda ko'pincha xlorning ulushi 65% gacha (massada) olib boriladi.

Mexanizmini yozish uchun avval polimer zanjiridagi qaysi S ning vodorodi xlor bilan almashinayotganini aniqlash kerak. Turli tipdagi PVX tadqiqodlarining ko'rsatishicha xlorlanish metilen guruhida borarar ekan:



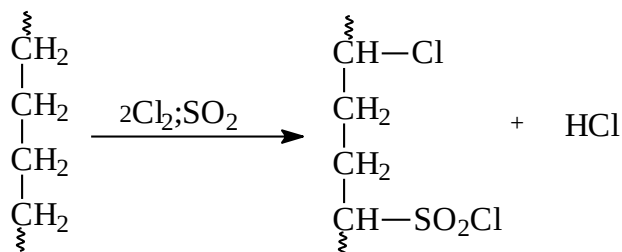
Xlor ulushi $>70\%$ (mas) bo'lgandagina CHCl guruh ham xlorlanadi. Sanoatda xlorlangan PVX olishning turli metodlari qo'llaniladi. PVX ning tetraxloreten yoki boshqa inert erituvchilardagi eritmasi (10% li) 373K da UB-nur bilan nurlantirib xlorlanadi. Erituvchi sifatida xloroformni ham qo'llash mumkin. Jarayon suyuq Cl_2 bilan bosim ostida olib boriladi. Ko'pgina hollarda 63-64% xlor tutgan mahsulotlar olinadi.

PVX ni suspenziyada CCl_4 da xlorlash ham alohida bir usul hisoblanadi. Reaksiya jarayonida xlorlangan PVX eritmaga o'tadi va uni spirtlar bilan cho'ktirib ajratib olinadi.

SHuningdek yuqoriroq yumshash haroratigaga ega bo'lgan va boshlang'ich PVX ga nisbatan termik barqaror mahsulot olish usullari ishlab chiqilgan. Bunda polimerni bo'ktirish uchun 10% (mas) xloroform tutgan polivinilxloridning suvli (erit) dispersiyasi qo'llaniladi. Initsirlashda UB-nurlanish yordamida reaksiyon aralashmaga Cl_2 kiritiladi va reaksiya tugagandan keyin mahsulot eritilib yoki cho'ktirilib ajratib olinadi.

Xlorlangan PVX himoya kiyimlari, paxta (momiq) va filtirlangan gazlama tayyyorlashda ishlatiladigan, kislota va ishqorlarga chidamli, tola olishda qo'llaniladi [1].

Polietilenni sulfoxlorlash. Polietilenni SO₂ ishtirokida xlorlashda polimerga sulfoxlorid guruxlarini reaksiyada choklanadigan qilib kiritiladi. Bir vaqtning o'zida uglevodorod zanjiri ham xlorlanadi:



Xlorlash kabi, reaksiya sharoitiga bog'liq ravishda, mahsulotlarning keng spektri olinadi. Bitta makromolekulaga to'g'ri kelgan sulfoxlorid guruhlar soni mahsulotning kimyoviy va fizikaviy xossalriga kam ta'sir qiladi. Polimerning kristallik darajasi kamayadi, amorf soha ulushi esa ortadi.

Sanoatda polietilenni sulfoxlorlash uglevodorodlarni sulfoxlorlash kabi boradi. Reaksiya SSI₄ da olib boriladi va radikal tipdagi organik initsiatorlar bilan initsirlanadi. Xlor miqdori 20dan 45% (mas) gacha va S miqdori 1-2.5% (mas) bo'lgan mahsulot olishga intiladi. Donador poliolefinlar 313-353K qaynayotgan qatlamda sulfoxlorlanadi.

Sulfoxlorlash yordamida keyingi polimeranalogik reaksiyalarda choklanish qobiliyatiga ega bo'lgan yoki modifikatsiyalangan polietilen ajratib olish mumkin.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati

1. M. Fedtke . Ximicheskie reaktsii polimerov. Moskva. Ximiya. 1990.
2. Elias H.-G.: Makromoleküle 4.Aufl. Basel: Huthig & Wepf-Verlag 1981.
3. B.A.Kabanova. Praktikum po visokomolekulyarnim soedineniya. Moskva. Ximiya. 1985 (51-73 str.).
4. N.A.Plate, A.D.Litmanovich, O.V.Noa. Makromolekulyarnie reaktsii. Ximiya. 1977.
5. M.Asqarov, O.Yoriev, N. Yodgorov. Polimerlar fizikasi va kimyosi (VII-VIII bob). O'qituvchi. 1993.
6. Schillgalies J., Hoffmann H., Fedtke M.: Plaste Kautsch. 27 (1980) 61.
7. Pat.154823 (1980) GDR.
8. Zilberman E. N., Xitritin S. U., Spasskaya R.I., Kuchina T.P. Visokomol.soed. 1981.T. B23.S.889.
9. Dehne H., Kreysig D.: Natürliche organische Makromoleküle. Berlin: VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften 1982.

10. Elias H.-G.: Makromoleküle 4. Aufl. Basel: Hüthig & Wepf-Verlang 1981.
11. N.SH. Kattaev, M. Muxammadiev, X.Mirzoxidov. Kimyoviy texnologiya. Toshkent. Yangi yo'l poligraf servis. (XIV bob). 2008.