

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

QARSHI MUHANDISLIK IQTISODIYOT INSTITUTI

SANOAT TEXNOLOGIYASI FAKULTETI

«KIMYOVIY TEXNOLOGIYA» KAFEDRASI

**Sanoat texnologiyasi fakultetining 5320400 «Kimyoviy texnologiya»
(yuqori molekulali birikmalar, plastmassa va elastomerlar kimyoviy
texnologiyasi bo'yicha) ta'lim yunalishi 3-kurs talabalari uchun**

SOHA MATERIALSHUNOSLIGI

Fani bo'yicha

MA'RUZALAR MATNI

Qarshi - 2014 y

TUZUVCHILAR: katt.o'q.YU.Xidirova

TAQRIZCHILAR: dots. RO'ZIEVA Z.T.

dots. YOQUBOV E.

Ushbu ma'ruza matni «KT» kafedrasi (Bayon №_____2014 y.) va Sanoat texnologiyasi fakulteti uslubiy komissiyasi yig'ilishlarida (Bayon №_____2014 y.) ko'rib chiqilgan hamda o'quv jarayonida foydalanishga tavsiya etilgan.

Kafedra mudiri:

dots. O.Panjiyev

**Fakultet uslubiy
komissiyasi raisi:**

dots.X. Ismoilova.

ANNOTATSYA

Ma'ruzalar matni «Sintetik va tabiiy yuqori molekulyar birikmalar kimyoviy texnologiyasida qo'llaniladigan xom-ashyo va materiallar» fanining ishchi dasturi asosida tuzilgan.

Ma'ruzalar matni talabalarda polimerlar monomerlari, lok-bo'yoq materiallar, qag'oz va X.k. ishlab chiqarishda qo'llaniladigan kompozitsiyalarning tarkibiy qismlari Xaqida bilimlar asosini Xosil qiladi.

Talaba monomerlarni farqlashni, ularni tozalagini baxolay olishni, kompozitsiyalarni tarkibiy qismlarini maqsadli ravishda tanlashni, yog'ochning asosiy turlarini uning mikroskopik tuzilishiga qarab aniqlashni bilishi kerak.

Ma'ruza matni asosida kursni yakunlagan talaba monomerlarni sintez qilish, kompozitsiyalar tuzish, materiallarning xossalarini aniqlash ko'nikmalariga ega bo'lishi kerak.

KIRISH

Kimyo sanoatining xarakterli xususiyatlaridan biri organik sintezning tez sur'atlar bilan o'sishidir. Hozirgi kunda sanoatning barcha tarmoqlarida va turmushda zamonaviy kimyo yutuqlaridan to'la foydalaniladi.

Iqtisodiyotni kimyolashtirishning dolzarb muammolaridan biri tabiiy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar ishlab chiqarishni rivojlantirish masalasidir.

So'nngi yillarda sintetik polimerlar ishlab chiqarishni tezkorlik bilan rivojlanishi quyidagi sabablar bilan bog'liq:

1) Sintetik polimer materiallar ishlab chiqarishda va ulardan buyum olishda tabiiy materiallarni qayta ishlashga nisbatan mehnat sarfini kamayishi va mahsulot tannarxini kamayishi.

Sintetik polimerlarni qurilish materiallari ishlab chiqarishda qo'llash katta iqtisodiy samaradorlik beradi. Masalan, yog'och-qipiq plitalar yuqori sifatli materiallar sifatida maishiy va sanoat qurilishida, mebel ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Bu plitalar yog'och chiqindilarini fenol-formaldegid yoki mochevino-formaldegid qatronlari bilan yelimlab olinadi. 1t qatrontan $16,7m^3$ plita olish mumkin, bunda $24,5m^3$ taxta iqtisod qilinadi, ishlab chiqarish sarflari 22%, kapital mablag'lar sarfi 34% kamayadi.

2) Sintetik polimer materiallar bilan kamyob va qimmat tabiiy materiallarni, eng avvalo rangli metallarni to'la qonli almashtirish imkoni va ularning o'zini uni kamyob xossali konstruksion material sifatida ishlatish imkoniyati.

Mashinasozlikda 1t plastmassa o'rta hisobda 3t rangli metallarni almashtirish imkonini beradi, bu 0,5mln. dollar iqtisodiy samara beradi.

3) Xossalari oldindan belgilangan va rostlangan sintetik materiallarni yaratish imkoniyati.

Avtomobil transportini, aviatsiyani, elektrotexnikani, mashinasozlikni, radiotexnikani, elektrotexnikani va iqtisodiyotning boshqa tarmoqlarini rivojlanishi yangi materiallatga ehtiyoj tug'diradi. Bu materiallarni xossalari alohida talablarga javob berishi kerak. Ehtiyoj paydo bo'lganligi sababli yangi oldindan belgilangan xossali polimer materiallar yaratildi va tadbiq etilmoqda.

Masalan:

a) Yuqori mustahkamlikka ega yengil sintetik materiallar yaratildi (shisha, plastmassalar, uglerod elastiklar). Ularning solishtirma mustahkamligi po'latni ko'p markalarinikidan yuqori bo'lib, bu materiallar aviatsiyada, kemasozlikda, avtomobilsozlikda, qurilish institutlarida, elektrotexnikada qo'llanilmoqda.

b) Yengil va o'rta polimer materiallar: toyinma zichligi $15kg/m$ dan va undan yuqori bo'lgan ko'pik polimerlar, g'ovak polimerlar. Kichik hajmiy og'irlik, issiqlik o'tkazuvchanlik, tovush o'tkazuvchanlik kabi xossalar ko'pik polimerlarni izolyatsiya qiluvchi material va ular asosida konstruksiyalar yaratish imkonini beradi.

v) Plastmassalar, kimyoviy tolalar agressiv muhit ta'siriga yuqori chidamlilik namoyon qiladi, ular antikorrozion materiallardir.

g) Yuqori dielektrik ko'rsatkichlarga ega, issiqlikka bardoshli bo'lgan elektr va radiomateriallar. Ularga shakl berish nisbatan yengil. Bu ko'rsatkichlar ularni yuqori sifatli elektroizolyatsion material sifatida qo'llash imkonini beradi.

d) Yengil va mustahkam organik shishalar (polistirol, polimetilmetakrilat). Ular yuqori optik xossalarni namoyon qiladi, murakkab optik sistemalar, aviasozlikda samolyotlarni oynalashda qo'llaniladi.

e) Maxsus maqsadli sintetik kauchuklar: yog', benzin, harorat, sovuq ta'sirga, edirilishga chidamli kauchuklar.

Dastlabki moddalarning xossalarini o'zida mujassamlashtiruvchi noyob xossali polimerlarga payvandlangan sopolimerlar kiradi; ichimlik suvini tayyorlashda, noyob elementlarni ajratib olishda qo'llaniladigan ionlashtiruvchi qatronlar, tuproq strukturasini yaxshilovchi kimyoviy vositalar, sintetik qon o'rinbosarlari kiradi.

4) Polimer materiallarni ishlab chiqarishga bitmas tuganmas xom ashyoni yangi, arzon va taqchil bo'lmagan turlarni qo'llash imkoni. Avvalo, neft va tabiiy gazlarni, kokskimyoviy ishlab chiqarish mahsulotlari, o'rmon va o'rmonga ishlov berish sanoati hamda qishloq xo'jalik ishlab chiqarish chiqindilarini qo'llash imkoni yaratish lozim.

1-Ma'ruza Yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari

Reja:

1.1. Sun'iy materiallarning ishlab chiqarishdagi ahamiyati

1.2. Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlar

1.3. Tabiiy, sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari

1.4. Monomerlar ishlab chiqarish rivojlanishining asosiy yo'nalishlari

Tayanch iboralar: kauchuk, kompozitsion, vatsulik, kriteriy, monomer, dimerlash, dispropersionerlash.

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9

1.1. Sun'iy materiallarning ishlab chiqarishdagi ahamiyati

Yangi turdagi xom ashyoda polimer materiallarni ishlab chiqarishni rivojlanishi kimyo sanoati uchun va xalq iste'mol mollari ishlab chiqarish uchun dastlabki mahsulotlarning qo'shimcha resurslarini yaratish imkonini beradi.

Ishlab chiqaruvchi kuchlarning zamonaviy rivojlanish darajasida sintetik materiallar kelajakdagi texnik progressning, ishlab chiqarish unumdorligini oshirishning muhim faktoridir. Masalan, kauchuk asosida tayyorlanadigan rezina buyumlarisiz sanoatning birorta tarmog'i yetarli ishlay olmaydi. Plastmassasiz zamonaviy avtomobil yaratishni tasavvur qilib bo'lmaydi.

Sintetik polimerlar aviasozlikda va raketsozlikda juda muhim rol oynaydi. Bu tarmoqlarda qo'llaniladigan materiallatni aksariyat qismi polimer kompozitsion materiallarni tashkil qiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar olish uchun ishlatiladigan monomerlarni guruhlariga turli tamoyillar asosida bo'lish mumkin. Masalan, organik birikmalarni tasvirlash prinsiplari asosida: uglevodorodlar, kolloidli hosilalar, oqsil hosilalar, aminlar, aksobirikmalar, kislotalar va hokazo. Ammo bunda bu toifaga qat'iy amal qilish ko'p marta bir xil narsalarni qaytarishga olib kelardi. Xuddi shunday kamchiliklar monomerlarni polimerlanish usullari boyicha tasdiqlanish yuzaga chiqadi. Vatsulik monomerlarni ion mexanizmi boyicha ketadigan birikish reaksiyalarida qo'shbo'g'lar o'zlarini tutishlari boyicha guruhlariga bo'lishni taklif qildi. Bunda monomerlarni organik birikmalarning qaysi sinfiga taalluqligi inobatga olinmaydi. Ma'lum guruhlariga ajratilgan monomerlarni qo'shbo'g'lari bu reaksiyalarda o'zlarini faqat shu guruhga xos bo'lgan tarzda tortadi. Tasdiqlanishni ikkinchi muhim meyor (kriteriy)- bu molekulani strukturasidir. Polimerlanuvchi monomerlarda struktura molekulani polimerlanish qobiliyatini tashuvchi qo'sh bo'g'lar soni bilan aniqlanadi. Bundan farqli polikondensiyalanishga qodir monomerlarda struktura polikondensatsiya reaksiyasi sodir bo'ladigan funksional guruhlar soni bilan belgilanadi. Shunga asosan polimerlanuvchi monomerlar 2ta guruhga bo'linadilar: birinchi guruh – vinil monomerlari yoki bitta qo'sh bo'g'li monomerlar; ikkinchi guruh- capryajenie holdagi ikkita qo'sh bo'g'li birikmalar – butadien hosilalari. Xuddi shu tariqa polekondensatsiyalanish uchun monomerlar ham guruhlariga bo'linadi: birinchi guruh – ikkita funksional guruhli monomerlar;

ikkinchi guruhga – uch va undan ortiq funksional guruhli birikmalar kiradi. Monomer sifatida qo'llaniladigan oligomerlar alohida guruhni tashkil qiladi. Bu bo'linish sxematik ravishda quyidagicha ko'rishga ega:

1.2. Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlar

Polimerlar (yunoncha polymeres-ko'p qismlardan tashkil topgan) molekulalari (makromolekulalar) bir yoki bir necha turli ko'p sonli takrorlanuvchi guruhlar (monomer zvenolari) dan tashkil topgan yuqori molekulyar massali (bir necha mingdan bir necha milliongacha) kimyoviy birikmalardir. Makromolekula tarkibidagi atomlar bir-biri bilan asosiy yoki koordinasion valentlik kuchi vositasida bog'langan.

Polimerlar tabiiy ya'ni biopolimerlar- oqsillar, nuklein kislotalar, tabiiy smolalar va sintetik- polietilen, polipropilen, fenolformaldegid smolalar kabi polimerlarga bo'linadi. Polimerlar bip xil strukturali zvenolar (masalan, polibinilxlorid – CH_2CHCl –) yoki o'zaro navbatlashuvchi turli xossaga ega zvenolar (sopolimer)dan tashkil topgan bo'ladi, masalan binilxlorid va vinilasetat sopolimerlari. Bir nechta kichik oddiy molekulalarning birikishidan hosil bo'lgan polimerlar oligomerlar deb ataladi. Monomerning 2 molekulasi qo'shilashidan hosil bo'lgan molekula dimmer deyiladi.

Polimer molekulalari polimerlanish va polikondensatlanish usullari bilan hosil qilinadi. XX asrning 2-yarmidan boshlab polimer sintezining yangi usullari ishlab chiqildi, ya'ni: a) tayyor polimerga biror yangi, qo'shimcha monomerni kimyoviy payvandlash. Bu tayyor polimer molekulasining faollashishiga va erkin radikallar hosil bo'lishiga yordam beradi. Bunda polimerning chiziqsimon molekulasiga polimerlanuvchi qo'shimcha monomer yon tarmoqchasi payvandlanadi; b) ikki tayyor polimer zanjirini kuchli mexanik ta'sir ostida uzib, makromolekula bo'laklarini biriktirib, yangi makromolekulalar, ya'ni blok polimerlar hosil qilishi. Bu usullar polimer mahsulotlarining xossalarini (puxtaligi, kimyoviy bardoshlilik, elektr o'tkazmaslik kabilar) o'zgartirishga imkon beradi.

Polimerlarning tarkibi va sintez usullariga ko'ra, ulardan qattiq va elastik, puxta va mo'rt, issiq va sovuqqa chidamli, kimyoviy ta'sirlarga bardoshli kabi xossaga ega bo'lgan mahsulotlar olish mumkin. Mahsulot hosil qilish uchun polimerga to'ldirgichlar va boshqa moddalar qo'shiladi.

Polimerlar ishlab chiqarish dastlab murakkab bo'lmagan moddalar, ko'mir va yog'ochni qayta ishlash mahsulotlari (masalan, fenol, formalin) ga asoslangan edi. Keyinchalik polimerlar olish uchun neftni qayta ishlash mahsulotlari, tabiiy gaz, qattiq yoqilg'ilarni qayta ishlash mahsulotlari, yog'och va turli o'simlik xom ashyolari chiqindilari ishlatiladigan bo'ldi.

Polimerlar xossasiga ko'ra quyidagilarga bo'linadi: **kauchuklar**- keng temperatura oralig'ida qayishqoqlik xossasini yo'qotmaydigan polimerlar; **plastmassalar**- yuqori temperaturada yumshaydigan va keng temperatura oralig'ida juda puxta, qattiq, nisbatan qayishqoq polimerlar; **sintetik tolalar**- yuqori temperaturada ($180 - 200^{\circ}$) yumshaydigan va shu temperaturada puxta ip bo'lib cho'ziladigan polimerlar; **lok va boyoqlar**- yeyilishga chidamli, metal,

yog'och va shishaga yopishadigan, atmosfera va mexanik ta'sirlarga chidamli polimerlar. Polimerlarning xossasi turlicha bo'lganligidan ular qora va rangli metallar, yog'och, tosh, suyak, shisha kabilar o'rnida ishlatiladi. Ba'zi bir sintetik polimerlar ion almashuvchi smolalar, qon plazmasi o'rinbosari sifatida, tuproqni strukturalashda qo'llaniladi.

1.3. Tabiiy, sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari

Sintetik polimer materiallar sanoatining jadal suratlar bilan o'sishi uchun birinchi navbatda katta xom ashyo va yarim tayyor mahsulotlar bazasini yaratish kerak. Xom ashyo bazasini yaratish resurslariga tabiiy gaz, yo'ldosh neft gazlari, neftni qayta ishlash jarayonida hosil bo'lgan kimyoviy mahsulotlar, o'rmon sanoatining mahsulotlari, qishloq xo'jalik chiqindilari va boshqa bir qator tur xom ashyolar kiradi.

Kimyoviy xom ashyo manbalarining cheksiz potensial imkoniyatlarini quyidagi misollardan ko'rish mumkin: tabiiy gaz asosidagi kimyoviy kombinat yiliga taxminan 500 mln. m dan gaz iste'mol qilib, yiliga 580 ming m gacha plastmassa, sun'iy qatroqlar, azot o'g'itlari va kimyoviy mahsulotlarni keng majmuini ishlab chiqarishi mumkin, ya'ni tabiiy gazning har bir million kub metri 1000 tonnadan ortiq polimer va boshqa kimyoviy materiallar uchun xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. 9 mln m³ yo'ldosh gazlardan 500 ming t. sun'iy kauchuk va 400 ming t. polietilin olish mumkin.

Tabiiy va yo'ldosh gazlar tarkibidagi metan, etan, propan, n-butan, izobutan va pentanlar vodorod va suv gazi, asetilen, metanning xlorli hosilalari etilen va propilen, divinil, izobutilen, izopren va asosiy organik sintezning boshqa muhim mahsulotlari uchun xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Neft-kimyoviy sintez sun'iy polimer materiallar ishlab chiqarish uchun, ya'ni neft gazlarini va suyuq uglevodorodlarni qayta ishlash sanoati uchun qudratli bazadir. Masalan, neftni o'zidan taxminan 400 kg polimer materiallarining asosiy turlarini xususan polietilen, polipropilen olish mumkin.

Dunyodagi eng yirik neft-kimyosi mahsulotlari ishlab chiqaruvchi davlat AQSH da 300 dan ortiq nomli organik neft-kimyosi mahsulotlari ishlab chiqariladi. Bu mamlakatda kimyoviy ishlab chiqarish boyicha neft mahsulotlarini solishtirma og'irligi (ulushi) 28% dan yuqoriroqdir. Shu bilan birga neft-kimyokorxonalarida neftning barcha birlamchi qayta ishlangan miqdori 5% dan ortmaydi. Iste'mol qilingan tabiiy gazning miqdori butun olingan gazning 4-8%ini tashkil qilayapti. Organik sintez uchun zarur uglevodorod, ayniqsa aromatik uglevodorodlar uchun xom ashyoning asosiy manbai bo'lib, ko'mir-kimyosanoati muhim rol oynaydi. Bu sanoat toshko'mirlarni yuqori haroratdagi kokslash jarayonini koks-gaz kimyosi ishlab chiqarishni, yarim kokslanishni, sintez gaz olish uchun qattiq yoqilg'ini gidrogenizatsiyalash, ko'mirni yo'naltirilgan gidrogenlashlarni o'z ichiga oladi. Kokslash sanoatida bir tonna ko'mir shaxtasini kokslashda ajratib olingan kimyoviy mahsulotlarni chuqur qayta ishlashda 200 kg yarim mahsulotlar olish mumkin. Bu yarim mahsulotlardan polimerlar, plassmassalar, sun'iy tolalar olish mumkin.

Organik sintez sanoatining yuqorida sanab o'tilgan tabiiy gaz yo'ldosh neft gazlari, neft kimyosi sanoati mahsulotlari, koks qilish sanoati mahsulotlari, ko'mir kimyosi sanoati mahsulotlari kabi xom ashyo manbalari qatoriga o'rmon kimyosi sanoati mahsulotlarini ham qo'shish kerak.

Yog'ochga mexanik ishlov berilganda, uning uchdan bir qismidan foydalaniladi. Kimyolashtirishda esa yog'och tayyorlash va o'rmon qirqishning barcha chiqindilaridan sellyuloza, sun'iy tola, plastmassalar, sirka kislotasi, skipidar, aseton ishlab chiqarishda to'la foydalaniladi.

Yog'ochni kimyoviy qayta ishlashning asosiy mahsuloti sellyuloza, qog'oz, karton, sun'iy tola va turli plastmassalar olish uchun qo'llaniladi.

Polimer materiallar sanoatining yana bir muhim xususiyati, har yili tabiiy qayta tiklanadigan xom ashyo manbalaridan biri, o'rmon va yog'ochni qayta ishlash sanoati chiqindilari bilan bir qatorda, qishloq xo'jalik o'simliklari chiqindilarini qayta ishlash mahsulotlari jo'xori so'tasi, kungaboqar luzgasi, somon, paxta shulxasi, qamish kabilardir.

Bu chiqindilar 70% gacha uglevodorodni saqlaydi va ularni gidrolizi yuqori molekulali birikmalar olinadigan monomerlarni beradi. Masalan, spirtlar, glitserin, fenol va boshqalar. Gidroliz jarayonining eng muhim mahsulotlaridan biri – furfurol bo'lib, u polimer materiallarini olishda muhim dastlabki moddadir. Masalan, 1 t jo'xori so'tasidan 150 kg furfurol olinadi, undan 60 kg neylon yoki 200 grammgacha haroratbardosh va qimmatli kartonlar olinadi.

Shuni aytib o'tish kerakki, polimerlar ishlab chiqarishda sanoat rivojlanishining ilk damlarida asosiy xom ashyo manbai- toshko'mir kimyosi, koks kimyosi sanoatlari mahsulotlari bo'lsa, keyinchalik gaz, neft qazib olish ko'payib, tannarxi arzonlashgach, ularni kimyoviy qayta ishlash mahsulotlari asosiy xom ashyo bo'lib qoldi. Ammo shuni aytib o'tish kerakki, neft zahiralari kamayib borayotganligi tufayli har yili tabiiy tiklanadigan xom ashyo manbalariga qiziqish yana qaytadan ortmoqda (sellyuloza, furfurol, uning hosilalari).

Polimer mahsulotlarini ishlab chiqarish tannarxining tarkibiga quyidagi asosiy ko'rsatkichlar kiradi: xom ashyoga ketgan sarf-xarajatlar, yoqilg'i tannarxi (energetik sarflar, ya'ni bug', elektroenergiya, sovuq suv), jihozlash uchun apparatizatsiya chegirmalari, ishchilar ish haqi. Agar asosiy organik sintezda xom ashyoga ketgan o'rtacha sarf-xarajatlarning 70-80% ini tashkil qilsa, polimer sanoatida bu ko'rsatkich 40-60% ga tengdir.

1.4. Monomerlar ishlab chiqarish rivojlanishining asosiy yo'nalishlari

Yuqori molekulali birikmalar ishlab chiqarishda ular tannarxining 50%i va undan ko'p qismi monomerlar ulushiga to'g'ri keladi. Shu sababli bu sohada quyidagi muammolar yechimi hal qilinishi lozim:

1. Monomerlar sintez qilishning bir bosqichli jarayonlarini yaratish (ko'p bosqichlilari o'rniga)- endotermik degidronlash jarayonlarini ekzotermik oksidlanib gidrogenlashga almashtirish;

2. Qo'llanilayotgan katalizatorlarning selektivligini va bir o'tishda xom ashyo konversiyasini oshirish;

3. Birlik quvvati qayta va yuqori samaradorli pishiq bo'lgan jihozlar (reaksion, issiqlik almashinuv, massa almashinuv) yaratish;

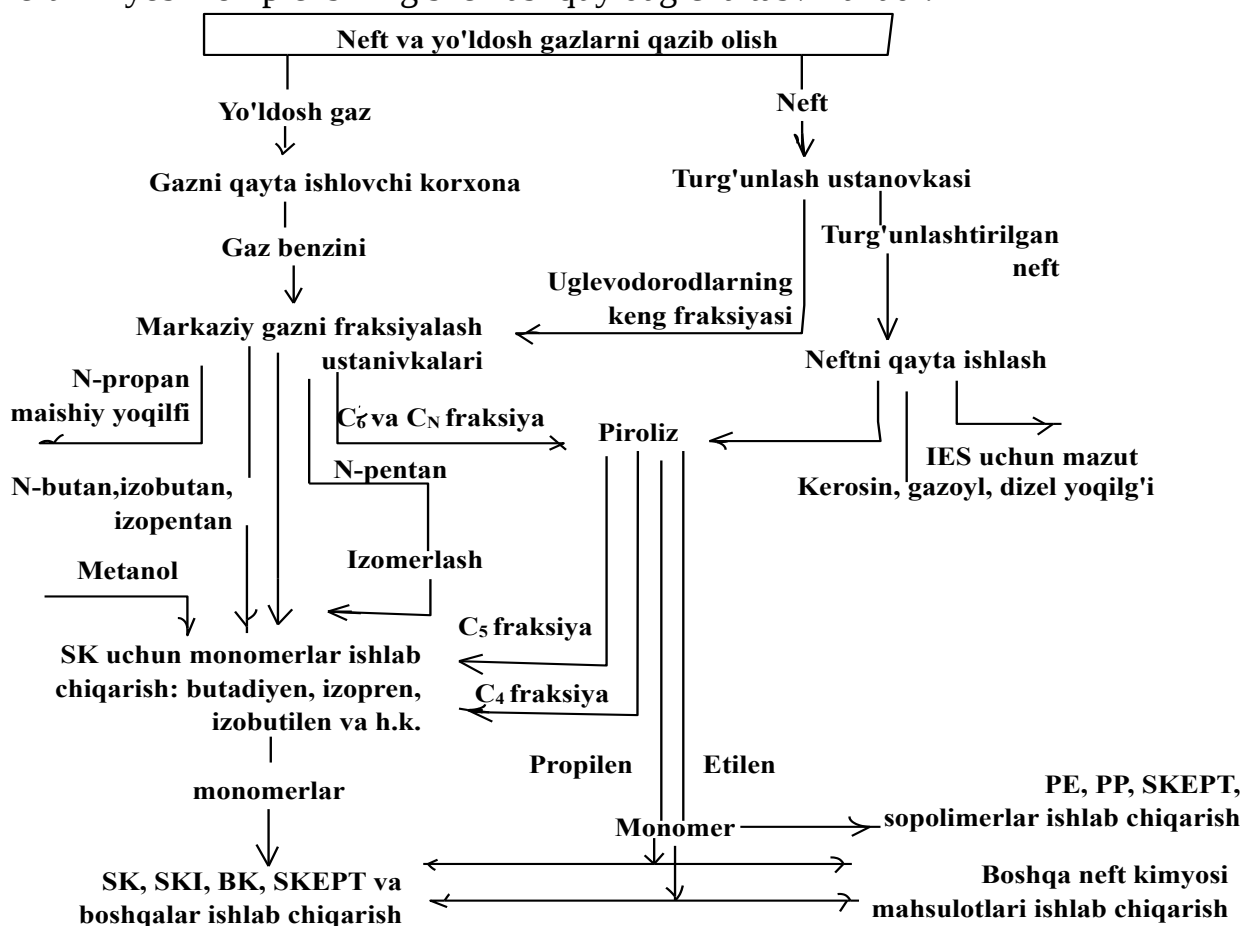
4. Monomerlarni ajratib olish va tozalash jarayonlarining barcha bosqichlarida yonaki asosiy bo'lmagan reaksiyalarini bartaraf qilish;

5. Ishlab chiqarishning barcha chiqindilarini va asosiy bo'lmagan mahsulotlarni qimmatli materiallarga aylantirish evaziga, ulardan kompleks foydalanish;

6. Olefinlarni zamonaviy dimerlash, dispropersionerlash va oksidlab degidrogenlash jarayonlarini qo'llab, piroliz mahsulotlari asosida monomerlarning yirik quvvatli ishlab chiqarishini (700 – 800 min gt/y) yaratish;

7. Mahsulot sifati va jarayonlarni boshqarishning avtomatik sistemasini ishlab chiqish.

Monomerlar ishlab chiqarishni xom ashyo bilan ta'minlash muhim muammolardan biridir. $C_4 - C_5$ uglevodorodlarni barcha resurslarini izlab topish va ulardan to'la foydalanish Respublikamizda sintetik kauchuk ishlab chiqarishni yo'lga qoyish imkonini beradi. Bu resurslarga gaz kondensatlari, tabiiy gazlardan ajratib olingan $C_4 - C_5$ fraksiyalari kiradi. Bitta xom ashyo manbaiga asoslangan neft kimyosi kompleksining sxemasi quyidagicha tasvirlanadi:



Shina sanoatida natural va izopren kauchuklari ko'p qo'llaniladi. Kauchuklar orasida izopren sintetik kauchugi eng samarali hisoblanadi. Shu sababli izoprenni sintez qilishning yangi va tejamli texnologiyalari yaratilmoqda, ya'ni izopentanni

vakuumda bir bosqichli degidrogenlash, izobutilen va izopentan asosida bir bosqichda izopren sintez qilish texnologiyalari yaratilmoqda.

Eng ko'r tarqalgan monomerlardan biri etipol bo'lib, etilbenzolni degidrogenlashga asoslangan. Qisman stirol C_8 uglevodorodlar pirolizlangan fraksiyasidan olinadi. Kelgusida sanoatda stirolni va propilen oksidni birgalikda ishlab chiqariladi.

Nazorat savollari

- 1.1. Yuqori molekulyar birikmalar qanday usullar yordamida olinadi?
- 1.2. Polimerlar qanday kimyoviy birikmalar hisoblanadi?
- 1.3. Polimerlar xossasiga ko'ra necha turga bo'linadi?
- 1.4. Organik sintez sanoati uchun qanday xom ashyo ishlatiladi?
- 1.5. Monomerlar ishlab chiqarishni qanday xom ashyo bilan ta'minlanadi?

2-Ma'ruza Polimerlanish usuli bilan olinadigan polimerlar uchun monomerlar

Reja:

- 2.1. Ayrim istiqbolli monomerlar: kauchuklar uchun monomerlar**
- 2.2. Polimerlanish usuli bilan olinadigan polimerlar uchun monomerlar**
- 2.3. Etilenni hosil bo'lish usullari**
- 2.4. Etilenni olish usullari**
- 2.5. Etilenni fizik va fiziologik xossalari**

Tayanch iboralar: selektiv, Rashig halqasi, kauchuk, Guttapercha, piroliz, sopolimerlanish

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8

2.1. Ayrim istiqbolli monomerlar: kauchuklar uchun monomerlar

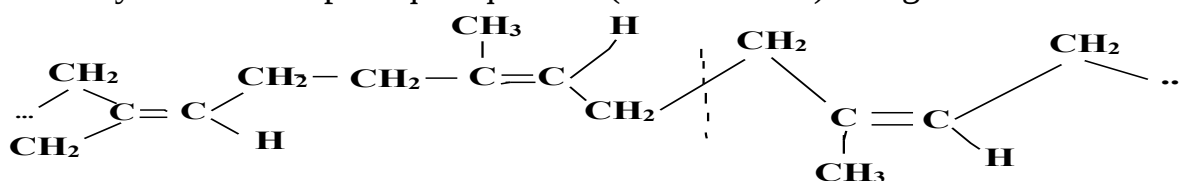
Monomer tushunchasi yunoncha monos-bir, yakka va meros-qism so'zlar birikmasidan olingan bo'lib, molekulalari o'zaro ta'sirlanib (polimerlanish yoki polikondensatlanish) yoki boshqa moddalarning molekulalari bilan reaksiyaga kirishib polimerlar hosil qiladigan quyi molekulyar moddalar hisoblanadi. Polimerlanishda qatnashuvchi monomerlar quyidagi ikki sinfdan biriga taalluqli bo'ladi: 1) karrali bog'lar $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ va bog'ning buzilishi natijasida polimerlanuvchi birikmalar (olefinlar, diyen va asetilen uglevodorodlari, aldegidlar, nitrillar kabi;) 2) siklik guruhlarining buzilishi natijasida polimerlanuvchi birikmalar, masalan: olefin oksidlari, laktamlar, laktonlar. Funksional guruhi bor bo'lgan birikmalar (masalan: dikarbon kislotalar,

aminokislotalar, glikollar, fenollar, diaminlar) ham monomer sifatida ishlatiladi. Sopolimerlanish yoki sopolikondensatlanish reaksiyalarida ishtirok etuvchi monomer somonomerlar deb ataladi.

Kauchuk –inglizcha caoutchouc-“kau” daraxt + “uchu” oqmoq so’zidan olingan bo’lib, tabiiy ravishda lateksdan ajraladigan polimer yoki ishlab chiqarishda rezinani qayta ishlab olinadigan polimer hisoblanadi. Tabiiy kauchuk Braziliya, Indoneziya va Seylonda o’sadigan o’simlik shirasidan, O’rta Osiyoda esa tausag’iz, ko’ksag’iz, qirmsag’iz o’simliklarining ildizlaridan olinadigan yuqori molekulyar elastic modda. Daraxtdan yig’ib olingan sutsimon shiraga oz miqdorda sirka yoki chumoli kislota qo’shish yo’li bilan koagulyatsiyaga uchratiladi va hosil bo’lgan kauchuk quyuuq massa holday ajratib olinadi.

Kauchuk benzol, benzil, uglerod sulfid va xloroformda yaxshi eriydi. Kauchuk past haroratda mo’rt va sinuvchan bo’ladi, yuqori haroratda esa yumshoq va qovushqoq bo’lib qoladi.

Tabiiy kauchukning molekulyar massasi 50000dan 3milliongacha polimer gomologlari aralashmasidan iborat. Rentgen-struktura analiz orqali tabiiy kauchukning *sis* –1,4 –poliizopren tuzilishiga ega ekanligi aniqlangan, shunday qilib tabiiy kauchuk izopren qoldiqlaridan (zvenolaridan) tuzilgan:

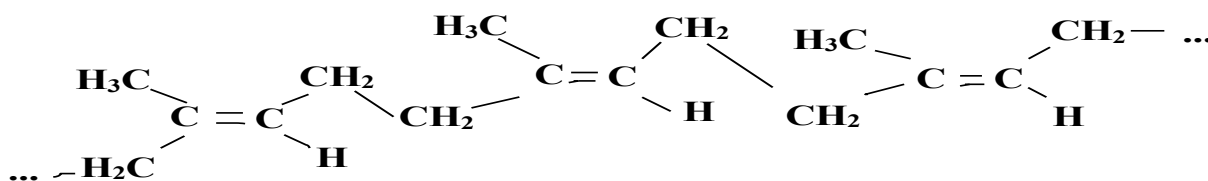


izopren zvenosi

Tabiiy kauchuk *sis*- 1,4-poliizopren

Guttapercha daraxt shirasidan ajratib olinadigan, ko’p jihatdan kauchukka o’xshash bo’lgan yuqori molekulyar moddadir. Guttapercha kauchukdan farq qilib, oddiy sharoitda qattiq, isitilganda esa yumshaydi.

Guttapercha tabiiy kauchukning fazoviy izomeri bo’lib, *trans* –1,4 –poliizopren tuzilishiga ega:



guttapercha (*trans*- 1,4- poliizopren)

Hozirgi kunda kauchuklarni og’ir sharoitlarda qo’llash, rezina buyumlarini mexanik aralashtirish usuli bilan olish texnologiyasidan quyish texnologiyasiga o’tish kabi o’zgarishlar yangi kauchuklar, ya’ni monomerlar sintez qilishni talab etadi.

Piroliz mahsulotlarini kompleks qayta ishlash jarayonida oraliq mahsulotlar hosil bo’ladi. Ulardan unumli foydalanilsa, oxirgi maqsadli mahsulotlarni-etilen va benzolni tannarxini tushirishga erishish mumkin.

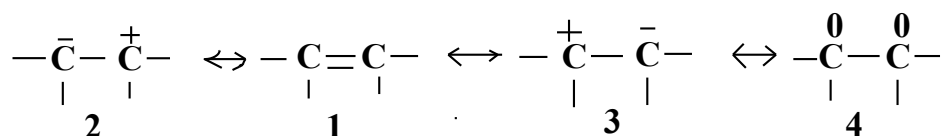
Suyuq kauchuklar-oligomerlar olish uchun asos bo’lib xizmat qiladigan funksional guruhli monomerlar sintez qilish sohasidagi ilmiy tadqiqotlar keng rivojlanmoqda. Bu oligomerlarda zanjir yakunida (uchlarida) funksional guruhlarni

(uretan, gidroksil, karbonil, sulfid, amin va h.k.) bo'lishi suyuq kauchuklarni quyi molekulali birikmalar-choklovchi agentlar bilan past haroratda vulkanlashni (choklashni) amalga oshirish imkonini beradi. Bu kauchuklar asosida yaqin kelajakda shina ishlab chiqarishni quyish texnologiyasini yaratish va joriy qilish (qo'llash) imkoni tug'iladi. Bu yo'nalish samarador bo'lgamligi uchun funksional guruhli monomerlar qimmat bo'lishiga qaramay, uni jadal rivojlantirishga harakat qilinmoqda.

Butadiyen gomologlarini (etil, propil, fenilbutadiyen) polimerlanishidan hosil bo'lgan kauchuklarni strukturasi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlik o'rganilib, etilbutadiyen asosidagi kauchuklar juda yuqori elastiklik va dinamik yuklanishlarga qarshilik ko'rsatishi bilan xarakterlanishi aniqlandi.

2.2. Etilenni fizik va fiziologik xossalari

Polimerlanuvchi monomerlarning asosiy qismi molekulasida kamida bitta aromatik xarakterga ega bo'lgan qushbog' tutadi. Aromatik xarakterga ega bo'lmagan qo'shbog'ga birikish reaksiyasi nisbatan oson ketadi. Bundan farqli aromatik qo'shbog'larga birikish ayrim hollarda va tegishli sharoit yaratilganda sodir bo'ladi. Uglerod atomlari juftini bog'lab turuvchi qo'shbog'ni ifodasi (1), zamonaviy dunyoqarashlarga asosan quyidagi 4ta oraliq (o'tish) strukturalaridan biri sifatida qarashimiz lozim.



Inert holatda molekula (1) holatga yaqinroq bo'ladi. Qolgan 3 holat aktiv holatlar bo'lib, kimyoviy o'tishlarda molekulaga muhit ta'siri tufayli hosil bo'ladi. (2) va (3) oraliq holatlar qutbli strukturalar, (4) holat juftlangan elektroni bo'lgan biradikal hisoblanadi. Diolefinlar uchun polimerlanish xarakteri butun molekula strukturasi bilan birga asosiy qo'shbog' bilan bog'langan uglerod atomlaridagi o'rinbosarlar tabiati bilan belgilanadi.

Olefinlar – fransuzcha olefiant – moy hosil qiluvchi, lotincha – moy va facio – qilyapman so'zlaridan olingan bo'lib, toyinmagan uglevodorodlarning gomologik qatori alkenlardan iborat, umumiy formulasi C_nH_{2n} . Zanjiri ochiq bo'lib, bitta qo'sh bog'lidir. Asiklik birikmalarga kiradi. Olefinlarning oddiy vakili etilen $CH_2=CH_2$ bo'lganligidan ular etilen uglevodorodlari deb ham ataladi. Etilen va uning gomologlari (propilen $CH_2=CH-CH_3$, butenlar C_4H_8 , amilinlar C_5H_{10}) ba'zan alkilenlar ham deb yuritiladi. Butendan boshlab olefinlar qatorida struktura izomeriyasi mavjud.

Olefinlar fizik xossasiga ko'ra, toyingan uglevodorodlardan kam farq qiladi. Ularning qaynash temperaturasi alkanlarga qaraganda ancha past, zichligi esa birmuncha yuqori. Quyi olefinlar (C_2H_4 dan C_4H_8 gacha) gaz, keyingilari $C_{18}H_{36}$ gacha suyuqlik, undan yuqorisi qattiq moddalardir. Barcha olefinlar rangsiz, suvda deyarli erimaydi, spirtida oz eriydi, uglevodorod va efirlarda yaxshi

eriydi. Olefinlarning qo'shbog'iga vodorod, galogenlar, vodorod – galogenidlar, suv osonlikcha birikadi (bunda moysimon suyuqlik hosil bo'ladi; olefinlarning nomi ham shundan olingan). Olefinlar oson izomerlanib, polimerlanib va sopolimerlanib qimmatbaho mahsulotlar hosil qiladi. Olefinlar sanoatda, asosan, neftni qayta ishlash mahsulotlari va tabiiy gazlardan olinadi. Olefinlarning kimyoviy reaksiyalarga kirishish xususiyati yuqoriligi, arzonligi tufayli ulardan neft – kimyoviy sintezda plastmassalar, sintetik kauchuklar, kimyoviy tolalar kabi sanoat mahsulotlari olishda foydalaniladi.

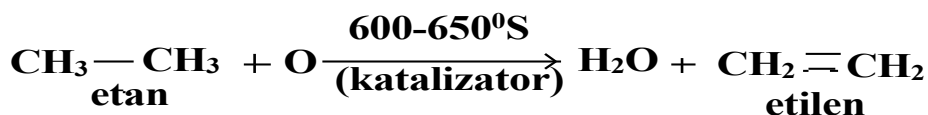
Molekulasi simmetrik bo'lgan etilen uchun faqat bitta struktura xos. Etilenning polimerlanib yuqori molekulyar birikma hosil qilishi va uni monomer sifatida qo'llash mumkinligi 2 – Jahon urushidan biroz oldin ma'lum bo'ldi. Bu vaqtga qadar polivinilxlorididan foydalanilgan bo'lib, materialga bo'lgan ehtiyoj to'liq qondirilmas edi. Etilenni yuqori bosim ostida polimerlanish usuli ishlab chiqilib, uni dielektrik xossalari va izolyatsion qobiliyati aniqlangach, 1940 yilda avval Angliyada, keyin boshqa mamlakatlarda polietilenni chegaralangan miqdorda ishlab chiqarish boshlandi. Keyinchalik polietilenni yuqori bosim qo'llamasdan, alyuminiy gidrid yordamida olish usuli yaratildi. Hosil bo'lgan polimerning xossalari yuqori bosim ostida olingan polietilen xossalaridan ancha yuqori ekanligi xulosa etildi.

2.3. Etilenni hosil bo'lish usullari

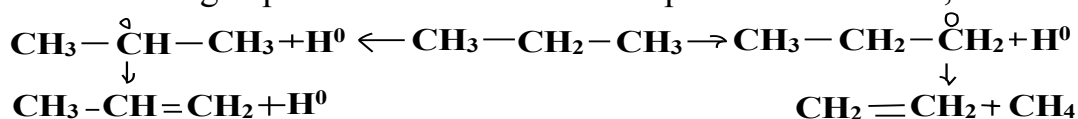
Etilen uglerod va vodoroddan atmosfera bosimida va juda yuqori haroratda (2000°C) hosil bo'ladi. Bundan tashqari etilen ko'p yoki oz miqdorda toyingan, toyinmagan uglevodorodlarni va boshqa organik birikmalarni yuqori haroratda parchalashda metan, etan, propilen bilan birga hosil bo'ladi. Etilenga boy manbalardan biri neftni va neft sanoatining ayrim mahsulotlarini yuqori haroratda qayta ishlashda ajralib chiqadigan gazlardir. Masalan, neftni gaz fazasida krekinglashda, ya'ni neft bug'lari suv bug'lari bilan birga $550-600^{\circ}\text{C}$ haroratda kontakt massa (temir oksidi)dan o'tkazishda, tarkibida 27% gacha etilen saqllovchi gazsimon uglevodorodlar hosil bo'ladi. Tabiiy gazni pirolizlashda ham ko'p miqdorli etilen hosil bo'ladi. Etilenni hosil bo'lish unumiga reaksiyani olib borish jarayoni ham ta'sir qiladi. Pirolizni 880°C da olib borish natijasida hosil bo'lgan gazlar aralashmasida 30% etilen bo'ladi.

Etilenni to'g'ridan-to'g'ri metandan ham olish mumkin. Buning uchun juda yuqori harorat (1000°C va undan yuqori) kerak bo'ladi. Bunday sharoitda etilendan tashqari ko'p miqdorda asetilen va etan hosil bo'ladi. Agar reaksiya harorati yuqoriroq bo'lsa, mahsulot tarkibida etilenga nisbatan asetilen miqdori ko'proq bo'ladi. Etilenni etandan yoki tabiiy gazni etan saqllovchi fraksiyasidan havo kislorodi bilan suv bug'i ishtirokida $600-650^{\circ}\text{C}$ haroratda selektiv (saylanma) oksidlab olish mumkin. Jarayonda katalizator sifatida temir oksidi (70%) va xrom oksidi (30%) aralashmasi (qorishmasi) ishlatiladi. Yuqori unum bilan etilen etandan, propandan yoki ular aralashmasidan termik kreking usulida olinadi. Jarayonda dastlabki uglevodorodlarni inert gazlar bilan aralashtirilib, shunday

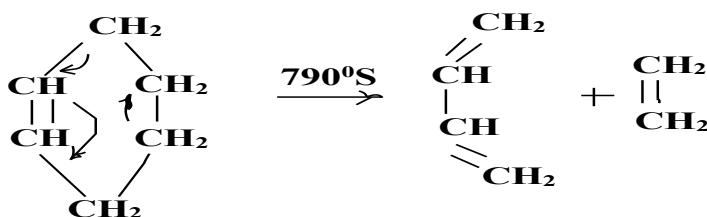
miqdordagi havo berib turiladiki, bir qism xom ashyoni yoqish natijasida ajralib chiqqan issiqlik kreking jarayonini borishiga xizmat qilsin.



Uglevodorodlarni yuqori haroratdagi pirolizi radikal reaksiyalardir. Bunga sabab uglerod-vodorod bog'ining mustahkamligi uglerod-uglerod bog'ining mustahkamligidan yuqoriligidir. Piroliz jarayonida uglerod-uglerod bog'larni uzilishi hisobiga hosil bo'lgan radikallar yoki uglevodorod molekulasidan vodorodni tortib oladi va barqaror birikmaga o'tadi yoki olefin va boshqa radikalga parchalanadi. Ikkala holda ham zanjirli reaksiya boradi. Yuqori haroratdagi pirolizda yuqori radikallar metal, etil, vodorod radikallariga parchalanadi. Uglevodorodning molekula og'irligi qancha katta bo'lsa, uni bo'laklanishi natijasida hosil bo'lgan parchalar soni shuncha ko'p bo'ladi. Masalan,



Parchalanishning boshqa turi siklogeksanni bo'laklanishi bo'lib, u kamaytirilgan bosimda va 790°S haroratda boradi, etilen va butadiyen hosil bo'ladi.



Bu holda parchalanishning engil ketishiga sabab: molekula tarkibida qo'sh bog' mavjudligidir. Olefin molekulasida ayrim bog'larning mustahkamligi boshqa bog'larnikiga nisbatan harorat ta'siriga sezilarliroq bo'ladi.

2.4. Etilenni olish usullari

Etilenni laboratoriyada olishning eng eski usuli bu etil spirtini sulfat kislota ishtirokida $160-180^\circ\text{C}$ da degidratlashdir. Ba'zida kislota va spirt aralashmasiga mis sulfat, alyuminiy sulfat va boshqa metallarni sulfatlari faollahstiruvchi sifatida qo'llaniladi. Bu usulning etilen boyicha unimi past, bundan tashqari olingan etilen organik qo'shimchalardan tashqari katta miqdorda oltingugurt angidridi saqlaydi. Uning miqdori harorat qancha yuqori bo'lsa, shuncha ko'p bo'ladi. Etil spirtini katalizator sifatida ammoniy oksidi ishtirokida degidratatsiyalash natijasida yuqori unum bilan etilen hosil bo'ladi. Reaksiya 350°C haroratda olib boriladi. Bu usul bilan olingan etilen tarkibida vodorod, metan va butadiyen qo'shimchalari bo'ladi. Ikkala holda olingan etilen quyidagicha tozalanadi: xom etilen sovutilib, kondensatsiyalanib spirdan xalos etiladi, konsentrlangan sulfat kislota bilan ishlov berilib dietil efirdan, ishqor eritmasi bilan yuvib oltingugurt angidrididan tozalanadi. Tozаланган birikmaga ishqor eritmasidagi rux bilan ishlov berilib yana

etilen hosil qilinadi. Toza etilenning chiqish unumi yuqori (90%) bo'lgan usul, bu etil spirtini pirofosfor kislota shimdirilgan pempada bir bosqichda $280-300^{\circ}\text{C}$ da degidratatsiyalashdir.

Etilen elektrotexnikada va sanoatning boshqa tarmoqlarida keng miqyosda qo'llanilayotgan xom ashyo hisoblanadi. Bundan tashqari etilendan stirol, etilenoksid kabi birikmalar olish uchun asosiy xom ashyo sifatida foydalaniladi.

Etilen olishda xom ashyo sifatida etil spirit, tabiiy gaz yoki undan ajratib olingan etan fraksiyasi, asetilen kabilar qo'llaniladi.

Etil spirtini degidratatsiyalanishi (suvsizlanishi) alyuminiy oksidi ishtirokida (katalizator) $250-400^{\circ}\text{C}$ haroratda olib boriladi. Jarayon qizdirish uchun qozon bilan jihozlangan reaktorda olib boriladi. Reaktordan chiqayotgan gaz sovitiladi, siqiladi, quritiladi va past haroratda rektifikatsiyalanadi. Natijada yuqori tozalikdagi etilen olinadi.

Asetilendan etilen uni qisman gidrogenlab olinadi. Jarayon atmosfera bosimida yoki yuqoriroq bosimda olinadi. Dastlabki asetilen katalizatorlarni zaharlovchi qo'shimchalardan xolis bo'lishi kerak. Shu sababli asetilen yuvuvchi qurilmalarda tozalanadi. Buning uchun asetilen xlorli suv bilan, so'ngra ishqorning suyultirilgan eritmasi bilan yuviladi va quritiladi. Asetilen singari vodorod ham katalizatorni zaharlovchi qo'shimchalarsiz bo'lishi kerak. Gidrogenlash reaktorlari qatorlashtirilib, ketma-ket ulangan, ichida panjara (to'r) bo'ladi. Bu to'rlatga katalizatorlar- kremniy (II)-oksidiga mahkamlangan nikel joylashgan. Avval asetilen va vodorod aralashmasi 200°S haroratgacha qizdiriladi, gidrogenlash jarayonida harorat $180-230^{\circ}\text{S}$ oralig'ida reaksiyaning issiqligi hisobiga va katalizatorlarning suv bilan purkab turish hisobiga ushlab turiladi. Vaqt o'tishi bilan katalizator eskirishi sababli zaruriyatga qarab reaktor tutun gazlari bilan isitiladi. Reaktordan chiqayotgan gaz quyidagi tarkibga ega: 80% hajmiy bug'lar, 20% hajmiy gazlar. O'z navbatida 50–60% etilen, 3% etan, 3% azot, 0,8% asetilen va 30% atrofida vodorod saqlaydi. Sovutilgach va suv ajratib olingach, xom etilen siqiladi va quyi haroratda rektifikatsiyalanadi. Tozalangan mahsulot 94–96% etilen, 3–4% etan, taxminan 1% azot va 0,5% atrofida asetilen saqlaydi. Shuni ta'kidlash lozimki, asetilendan olingan etilen polimerlanish uchun yaramaydi. U stirol olish uchun qo'llaniladi.

Etilenni etan-propan fraksiyasidan ishlab shiqarishda uglevodorodlar aralashmasiga oz miqdorda suv bug'I qo'shiladi va qisqa vaqt ichida $700-800^{\circ}\text{C}$ harorat ta'sirida ushlab turiladi. Reaksiya aralashma tez sovitiladi. Gazlar siqiladi, suvdan ajratiladi va quyi haroratda (*taxminan* 900°C) degidrogenlab etilen olinadi. Bu jarayon 0,5 atm bosimda olib boriladi va degidrogenlashga etan azot bilan aralashtirilib beriladi. Reaktordan chiqayotgan gaz 33% etilen, oz miqdorda aromatik uglevodorodlar va 0,3% etilen saqlaydi. Asetilen sovutilib, qatron moddalardan tozalanadi va $180-230^{\circ}\text{C}$ haroratda degidrogenlab deyarli miqdoran etilenga aylantiriladi. Bu jarayon katalizatori sifatida xrom oksidiga (95%) mahkamlangan nikel (5%) ishlatiladi. Xom etilen aktivlangan ko'mir to'ldirilgan absorberlardan o'tkazilib, aromatic uglevodorodlardan tozalanadi. Etilenni yakuniy tozalashda uni 15 atm bosimda mis (I) xlorid eritmasi bilan

absorbsiyalanadi. Gazdagi mavjud olefinlarni asta-sekin 3 – 1,4;1 – 0,35;0,1 atm. bosimgacha pasaytipib ajratib olinadi. Birinchi va ikkinchi marta bosim tushirilganda ajralib chiqqan gazlar etilen gomologlaridan iborat bo'lib, ular absorpsiya jarayoniga qaytariladi. Bu usul bilan 96%dan kam bo'lmagan etilen olinadi.

Etilenni ishlab chiqarishning boshqa usullari etanni havo yoki kislorod bilan 800–850°C haroratda qisman oksidlashdir. Ikkala gaz avval qizdiriladi, etan 650°C haroratgacha, kislorod 550°C haroratgacha va 3:1 nisbatda aralashtiriladi. Aralashma aralashtirish kamerasidan asosiy qurilmaga-yoqish kamerasiga katta tezlikda beriladi. Gazlar aralashmasi yaxshi bo'lishi uchun yoqish kamerasi Rashig halqalari bilan to'ldirilgan bo'ladi. Yoqish kamerasidan chiqayotgan gaz tarkibida taxminan 33% etilen, 20,3% vodorod, 14,1% etan, 11,5% uglerod oksidi va 7,6% metan, 4,2% azot, 1,1% propan, 0,7% uglerod (IV)-oksid, 0,6% kislorod saqlaydi. Bu aralashma suv bilan sovutiladi, quritiladi va suyultirilgach, quyi haroratda haydab asosiy mahsulot ajratib olinadi. Bu usuida etilenning chiqish ulushi 80% I tashkil etadi.

Polietilen ishlab chiqarish uchun qo'llaniladigan etilen juda yaxshi tozalangan bo'lishi kerak. Unda etilenning gomologlari va asetilen bo'lmasligi kerak, chunki ular polimer xossalariga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shuning uchun etilenni tozalashning bir qator fizikaviy va kimyoviy usullari mavjud.

2.5. Etilenni fizik va fiziologik xossalari

Etilen – rangsiz, kuchsiz, shirin hidli, zichligi nisbatan yuqori bo'lgan gazdir. Shu sababli uni og'ir uglevodorod deb ham ataladi. Etilen yog'dulanib yonadi, havo va kislorod bilan portlovchi aralashmalar hosil qiladi. Suvda etilen deyarli erimaydi (120°C da 100 g suvda 0,0149 g etilen eriydi), organik erituvchilarda nisbatan yaxshi eriydi. Etilenni brutto formulasi - C_2H_4 , molekula og'irligi 28,05, suyuqlanish harorati - 169,4°C, qaynash harorati - 103,7°C, sindirish ko'rsatkichi 1,363(-100°C), zichligi - 0,5699(-103,9°C), suyuqlanish issiqligi 28,5 kal/g(169,15°C), yonish issiqligi 12023,7 kal/g(250°C).

Etilen bilan nafas olish hushni va sezgirlikni yo'qotilishiga olib keladi, ammo uning salbiy oqibatlari sezilmagan. Shu sababli juda yaxshi tozalangan etilen jarrohlik operatsiyalarida narkotik sifatida qo'llaniladi.

Kuchli suyultirilgan (1:5000) holatda etilen mevalarni pishishini tezlashtirishga yordam beradi.

Nazorat savollari

- 2.1. Yangi monomerlar sintez qilish qanday omillar bilan belgilanadi?
- 2.2. Polimerlanuvchi monomerlar deganda nimani tushunasiz?
- 2.3. Etilenning monomer sifatida tanilishi haqida tushuntiring?
- 2.4. Etilenni olish manbalari haqida tushunchangiz?
- 2.5. Etilenni laboratoriyada olish usullarini aytib bering?
- 2.6. Etilenni sanoatda qanday usullar bilan sintez qilinadi?

3 - Ma'ruza Stirol va vinilxlorid haqida tushuncha

Reja:

3.1. *Stirolning polimerlanishi*

3.2. *Stirolning sanoatda olinishi*

3.3. *Sanoatda vinilxlarning olinishi*

3.4. *Qo'shimcha xom ashyo*

3.5. *Vinilidenxlorid*

Tayanch iboralar: peroksid, alkillash jarayoni, gidroliz, ingibitor

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

3.1. Stirolning polimerlanishi

Stirol – yon zanjirida qo'shbog' bor bo'lgan aromatik uglevodorod. Vinilbenzol yoki feniletilen, stirol nomi bilan ma'lum. Birinchi marta olingan qatron nomidan-stiraks orqali sterol deb nomlangan. Stirol birinchi marta 1831yilda stiraksni quruq haydash natijasida olingan. Bunda sinnameinni-dolgin kislotaning benzil efirini termik parchalanishi natijasida stirol hosil bo'lgan. O'n yildan so'ng dolgin kislotani bariy gidrooksid bilan qo'shib qizdirilishi natijasida stirol sintez qilingan. 1866–1868yillarda Bertlo stirolni bir necha usul bilan sintez qilib oldi: etilbenzolni gidroliz qilib, benzolni etilen yoki asetilen bilan aralashmasidan yuqori haroratda sintez qilib, so'ngra asetilenni polimerlab stirol oldi. Hozirgi kunda texnik stirol etilbenzolni degidrogenlab olinadi. 1911yilda Mattsus stirolni termik va katalizastor ishtirokida polimerlab polistirol oldi. Sanoat miqyosida polistipol 1920yilda Germaniyada "trolitul" nomi bilan ishlab chiqarila boshladi. 1933–1937yillardan boshlab polistirol boshqa davlatlarda ham ishlab chiqarila boshlandi. Bugungi kunda stirol eng keng tarqalgan monomerlardan biri hisoblanadi.

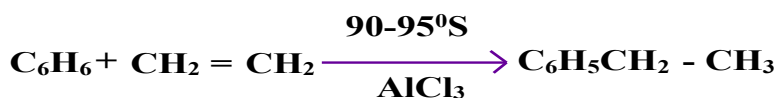
Stirol rangsiz suyuqlik bo'lib, o'tkir hidli bo'ladi, qaynash harorati $+145^{\circ}S$, muzlash harorati $-31^{\circ}S$, yashirin bug'lanish issiqligi $365J/S$, qovushqoqligi $278Pa$, zichligi $906kg/m^3$, molekulyar massasi 104, havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Stirol ko'p organik erituvchilar bilan istalgan nisbatda aralashadi: quyi spirtlar, aromatik xlorlangan uglevodorodlar, nitronafinlar, uglerodsulfid va hokazolar. Suvda u deyarli erimaydi (0,03%) va olingan suv ham stirolga erimaydi (0,07%).

Stirol organik peroksidlarni, xinonlarni va uchlamchi butilpiroktexinni ingibitor yaxshi eritadi.

Stirol narkotik ta'siriga ega, u bilan uzoq vaqt nafas olinsa nerv sistemasini shikastlanishiga, nafas yo'llarini yallig'lanishga, qon va jigar tarkibini o'zgarishiga, terini yallig'lantirishga olib keladi. Stirol bug'larining konsentratsiyasi $2mg/l$ gacha bo'lsa, uni qisqa vaqt ichida organizmga ta'sir qilishi shilliq pardalarini yallig'lanishiga sabab bo'ladi. Suyuq stirol terida yoriqlar paydo qiladi

3.2. Stirolning sanoatda olinishi

Stirolni sanoatda ishlab chiqarishning asosiy usuli etilbenzolni katalik degidrogenlashdir. O'z navbatida etilbenzol benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Alkillash jarayoni alyuminiy xlorid yoki fosfat kislotasi yordamida 90 – 95° S haroratda boradi.



Bundan tashqari, etilbenzolni ksilollar aralashmasidan ham ajratib olish mumkin, (10 – 15%) etilbenzol saqllovchi bu aralashma neft pirolizi mahsulotlarining yengil fraksiyasidan olinadi.

Aralashma komponentlarining qaynash harorati juda kam farq qiladi (4° S). Shu sababli ularni ajratib olish uchun baland va samarali rektifikatsion kolonnalar talab qilinadi.

Olingan etilbenzolni degidrogenlash 500 – 630° S haroratda olib boriladi.



Reaksiyada katalizator sifatida metallarning (temir, magniy, rux, mis va boshqalar) oksidlari qo'llaniladi va jarayon suv bug'i ishtirokida olib boriladi. Suv bug'ining vazifasi reaksiyaga kirituvchi moddalarning parsial bosimini kamaytirish (0,01 MPa gacha) va bosimni kamaytirish hisobiga muvozanatni stirol hosil bo'lish tomonga siljitishdir. Bundan tashqari, suv bug'i etilbenzol bilan kontakt qurilmaga kirishdan oldin aralashishi natijasida degidrogenlash reaksiyasi boradigan haroratgacha qizdirib, qo'shimcha (yonaki) reaksiyalar ulushini kamaytiradi. Suv bug'ini qo'llashning yana bir foydaliligi, u katalizator sirtiga cho'kib qolgan koks bilan to'xtovsiz reaksiyaga kirishib turishi hisobiga katalizatorni vaqti-vaqti bilan tiklab turish (regeneratsiya) zaruriyatini yo'qotadi. Bu esa o'z navbatida degidrogenlash jarayonini uzoq vaqt uzluksizligini ta'minlab beradi. Degidrogenlash shaxta tipidagi kontakt qurilmada olib boriladi. U qozonga ega emas va uglerodli po'latdan yasaladi. Reaksiya mahsulotlari kontakt qurilmadan 565° S harorat bilan chiqadi. Bu aralashma 105° S gacha sovutilib, qatronlardan xalos etiladi. Keyin gazlar aralashmasi suyuqlantiriladi, hosil bo'lgan kondensat stirol, suv, reaksiyaga kirishmagan etilbenzol, benzol, toluol va boshqalardan iborat bo'lib, u avval separatorida gazlardan metan, etan, vodorod, uglerod (II)-oksid, uglerod (IV)-oksiddan xalos etiladi. Keyin ajratgichda tindiriladi. Natijada kondensat qatron moddalarga, suvga va uglevodorodlarga ajraladi. Uglevodorodlar 40% atrofida stirol saqlaydi. Stirol rektifikatsiya orqali tozalab olinadi. Bu bosqich butun texnologiya jarayonining eng murakkabi hisoblanadi, chunki etilbenzol (uning miqdori 60% gacha etadi) va stirolni qaynash haroratlari bir-biriga yaqin, bundan tashqari yuqori haroratlarda stirolni termik polimerlanishi kuzatiladi. Shu sababli rektifikatsiya vakuumda, past haroratda va ingibitor gidroksinon ishtirokida

maxsus konstruksiyali qurilmada olib boriladi. Olingan mahsulotda stirolni miqdori 99,6%dan kam bo'lmashligi lozim.

Aksari hollarda stirol qo'llaniladigan joylarda olinadi. Stirol bochka yoki sisternalarda tashiladi. Stirol uzoq vaqt saqlanadigan yoki tashiladigan bo'lsa, unga gidroksinon qo'shib qoyiladi. Bu hollarda qo'llashdan oldin uni ingibitordan tozalash lozim.

Stirolni tarkibida qo'shimchalar bo'lishi polimerlanish jarayoniga va polimerni xossalriga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Masalan, divinilbenzol, mis, uning qotishmalari, kislorod, colloid saqlovchi birikmalar.

α – metilstird, $C_6H_5C(CH_3)=CH_2$ –ksilin, spetsifik hidli suyuqlik.

Molekulyar massasi 118, zichligi $906\text{kg} / \text{m}^3$, qaynash harorati 163°S .

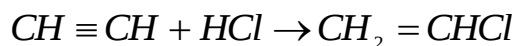
α – metilstird kislorod bilan birikib peroksidlar hosil qiladi. Shu sababli uzoq muddatli saqlashda yoki tashishda unga ingibitor qo'shiladi. Toza monomer termik yoki radikal polimerlanishga moyilligi kam. U aksariyat hollarda somonomer sifatida ishlatiladi.

3.3. Sanoatda vinilxlarning olinishi

Vinilxlrod normal sharoitda gazsimon, rangsiz modda bo'lib, efir hidiga ega, gazni tiniq suyuqlikka o'tishi $-13,9^\circ\text{S}$ da sodir bo'ladi, vinilxlrod $-159,7^\circ\text{S}$ muzlaydi. Suyuqlikni yashirin bug'lanish issiqligi $360\text{Kdj} / \text{m}$, qovushqoqligi (-20°S) – $2,81\text{MPa} \cdot \text{s}$, zichligi $970\text{kg} / \text{m}^3$. $0,1 - 0,2\text{MPa}$ bosimda va normal haroratda vinilxlrod suyuq holatda bo'ladi. Havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. O'z-o'zidan alanganish harorati $+545^\circ\text{S}$, molekulyar massasi 62,5toza texnik monomer 99,9%vinilxlrod saqlaydi, qo'shimchalar atsetilen va uni yuqori gomologlaridir.

Vinilxlrod dixloretanda, aromatik va alifatik uglebodorodlarda, atseton va etil spirtida eriydi. Vinilxlrod odam organizimiga narkotik sifatida ta'sir qiladi. Shu sababli vinilxlrodni ishlab chiqarish xonalaridagi havo tarkibidagi miqdori $0,04\text{mg} / \text{l}$ dan oshmasligi kerak. Vinilxlrod portlovchi modda bo'lgani uchun tashishda, saqlashda alohida ehtiyot choralirini kurishni talab qiladi. Odatda vinilxlrodni po'lat idishlarda (sig'imlarda) – 20°S gacha haroratda idish sig'imini 85%gacha to'ldirilgan holda saqlashadi. Vinilxlrod olinadidan va qayta ishlanadigan apparatlar, jihozlar mis saqlashi kerak emas, sababi vinilxlrod tarkibidagi qo'shimcha bo'lgan atsetilen mis bilan portlovchi mis atsetilenid hosil qiladi.

Vinilxlrodni sanoatda atsetilendan, trixloretandan, etilendan va etandan olinadi. Shu kunda dunyoda eng ko'p tarqalgan usuli bu kalsiy karbiddan olingan atsetilenni vodorod xlorid bilan reaksiyasiga asoslangan usuldir.

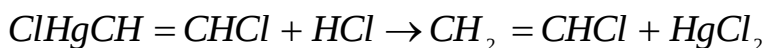
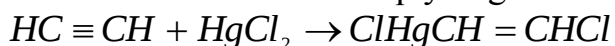


Gidroxloridlash jarayonini gaz va suyuq fazada amalga oshiriladi.

Uzliksiz jarayon gaz fazada quvursimon qurilmada olib boriladi. Bu qurilmaga quritilgan va tozalangan atsetilen hamda vodorod xlor 1:1 molyar

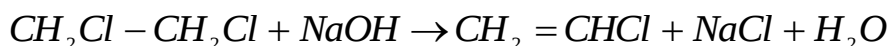
nisbatda beriladi. Katalizator sifatida aktivlangan ko'mirga yurgizilgan xlorli simob qo'llaniladi. Ekzotermik reaksiya bo'lgan gidroxlrlash jarayoning harorari qovurg'alar aro bo'shliqda sirkulyatsiya qiladigan moy yordamida 160 – 220° S da ushlab turiladi. Reaktordan chiqayotgan vinilxlrid vodorod xloridning 10%li eritmasi va suv bilan yuvib tozalanadi. Keyin vinilxlrid kolonnada quritiladi va sovutilib suyuq holatga o'tkaziladi. Monomer undagi qo'shimchalardan va atsetilendan rektifikatsiyalash orqali ajratiladi. Bu usulning afzalligi: dastlabki xom ashyodan foydalanish darajasi yuqoriroq bo'lib, atsetilen boyicha – 97%, vodorod xlorid boyicha – 90%. Bundan tashqari jarayonni uzluksizlashtirib, o'ta toza vinilxlrid (99,9%) olish imkonini beradi.

Suyuq fazada gidroxlrlash jarayoni yopiq reaktorda 20 – 25° S da konsentrlangan xlorid kislotaning suvli eritmasidan katalizator ishtirokida atsetilen o'tkazish yo'li bilan amalga oshiriladi. Katalizator sifatida mis (II)xlorid yoki sulema ($HgCl_2$) ishlatiladi. Katalizatorlarning eruvchanligini oshirish maqsadida alyuminiy xlor va ishqoriy yer metalining xloridlari qo'llaniladi. Sulema, atsetilen va vodorod xlori ta'sirlashishi quyidagicha boradi:



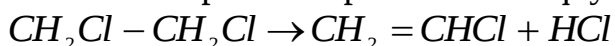
Reaksion gazlarni neytrallash va quritishdan keyin vinilxlor fraksiyalanib yoki absorbsiyalanib ajratib olinadi.

Vinilxlor dixloretanni pirolizlab yoki ishqor bilan sovunlab olinadi. Oyuvchi ishqorning 42%li suvdagi eritmasi dixloretanga ta'sirini quyidagi reaksiya bilan ifodalanadi:



Dixloretanni regidroxlrlash 60 – 70° Sharoratda, 0,3MPa bosimda metal spirit ishtirokida qaytar sovutgich, aralashtirgich bilan jihozlangan silindrsimon reaktorda olib boriladi. Jarayon uzluksiz bo'lib, 5 – 6 soat davom etadi. Vinilxlorni rektifikatsiyalash jarayonida uni olishda hosil bo'lgan qo'shimcha mahsulotlar (atsetilen, atsetaldegid, vinilidenxlor) ajratib olinadi. Bu mahsulotlar keyinchalik qo'llanishi mumkin.

Dixloretanni pirolitik parchalanishi quyidagicha boradi



Dixlotetanni termik pirolizi 480 – 500° S haroratda reaktorda olib boriladi. Reaktor diametrlari 100 va 700mm bo'lgan biri ikkinchisini ichiga kirgizilgan quvurlardan iborat. Ichki trubaning tagida gaz gorelkalari bo'lib, reaktorni qizdirishga xizmat qiladi. Degidroxlrlash ikkita quvur oralig'ida ketadi. Reaktordan so'ng aralashma qatron ajratishiga va sovitishga beriladi. Yakuniy mahsulot dixloretan bilan ajratib olinib, eritmadan haydab olinadi va tozalanadi. Xom vinixlarda qolgan qo'shimchalar sulfat kislota bilan tozalanganda yutiladi. Keyingi suv bilan yuvish va suyultirish natijasida 94 – 95% vinilxlor, 4 – 5% dixloretan va 1% atrofida qo'shimcha saqlovchi suyuqlik hosil bo'ladi. Dixloretanni pirolizlab, vinilxlor olishda ishqor, spirt sarflanmaydi va jarayonni uzluksiz to'la avtomatlashtirilgan holda olib boorish imkonini beradi.

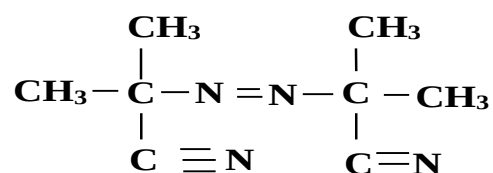
Katalitik pirolizda 400° S haroratda dixloretan bug'larini kaolin yoki aktivlangan ko'mir ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida alyuminiy, temir, qo'rg'oshin, titan kabi metallarni oksidlari va xlorlari ishlatiladi.

3.4. Qo'shimcha xom ashyo

Polivinilxlorodni olishda polemerlashni initsirlash uchun quydagi initsiatrlar qo'llaniladi: azobeizomoy kislotasining dinitrili, benzol peroksid, bodorod korxonasida ammoniy perusulfat va boshqalar.

Azobiizomoy kislotasining dinitrilosi

Oq kiristal kukun bo'lib, ctруктура formulasi quydagichadir:



Bu modda yonuvchan bo'lib, 80° C dan yuqori qizdirilganda gazlar hosil qilib parchalanadi. Suvda erimaydi, ammo atsetonda efirda spirtida eriydi. Suyuqlanish harorati 98° C.

Benzol pereoksid. (C₆H₅COO)₂ Quruq holda ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi, portlovchi modda, qizdirilganda, ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi. Benzoil peroksidining rangsiz kristallari 108° C da parchalanishi bilan suyuqlanadi va keyingi qizdirish portlash bilan tugaydi. Benzoil peroksid suvda erimaydi, ammo atsetonda, dixloretanda, benzolda, toluolda, dietilefirda, muzli sirka kislotada, qaynoq spirtida eriydi. Benzoil peroksidni sintez qilish uchun xom ashyo benzoy kislotasidir.

Nazorat savollari

- 3.1. Stirol nomi qanday paydo bo'lgan?
- 3.2. Stirol olishning qanday manbalari mavjud?
- 3.3. Stirol laboratoriya sharoitida qanday yo'l bilan olinadi?
- 3.4. Sanoatda stirol qanday sharoitida olinadi?

4-Ma'ruza Izobutilenni hosil bo'lish usullari

Reja:

4.1. Izobutilenni polimerlanishi

4.2. Izobutilenni olish usullari

4.3. Izobutilenning fizik va fiziologik xossalari

Tayanch iboralar: kreking, piroliz, degidratatsiya jarayoni,

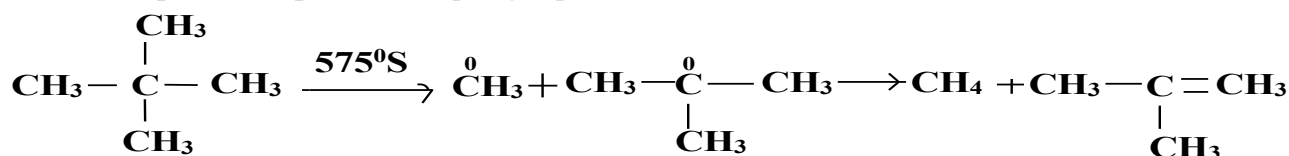
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6

4.1. Izobutilenni polimerlanishi

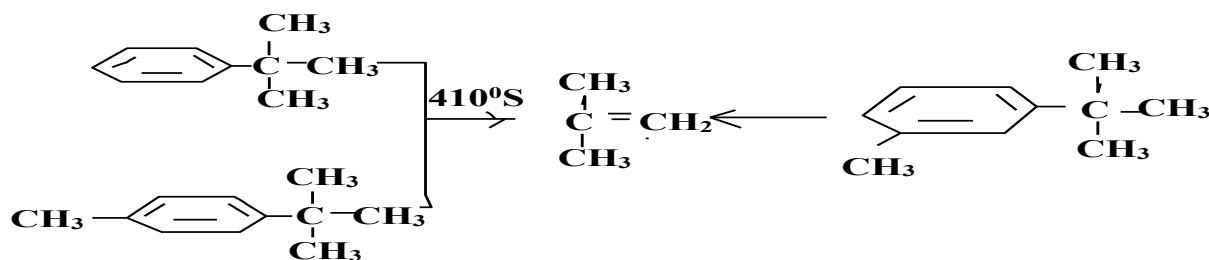
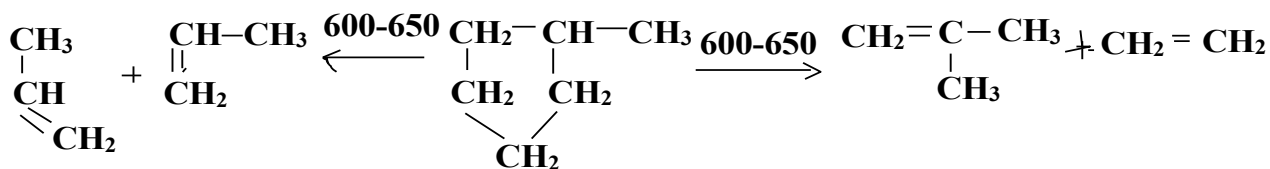
1825 yilda Faradey tomonidan birinchi marta izobutilen hayvon yog'larini yuqori haroratda parchalanishidan olingan. 1875 yilda Vyurs sivush yog'larini pirolizlab izobutilen oldi. 1868 yilda Butlerov uchlamchi butil spirtini degidratatsiyalab izobutilen oldi va uni zuv bilan ta'sirini hamda polimerlanishini o'rgandi. Natijada izobutilenning polimerlanishidan foydalanib, yuqori oktan sonli suyuq yoqilg'i olishda qo'llanildi. Izobutilen butilenkauchuk olish uchun ham asosiy xom ashyo hisoblanadi.

Izobutilen ham etilen kabi uglevodorodlarni yuqori haroratda parchalanish jarayonida hosil bo'ladi. Kreking – gaz tarkibida, ayniqsa neftni gaz fazasidagi krekingida hosil bo'lgan gaz tarkibida 40% gacha izobutilen bo'ladi. Bu gazni past haroratda rektifikarsiyalanganda izobutilen to'rtta uglerod atomini uglevodorodlar fraksiyasida yig'adi. Bu fraksiya izobutilenni olish uchun xom ashyo hisoblanadi.

Neopentanni pirolizi orqali yuqori unum bilan izobutilen hosil bo'ladi:

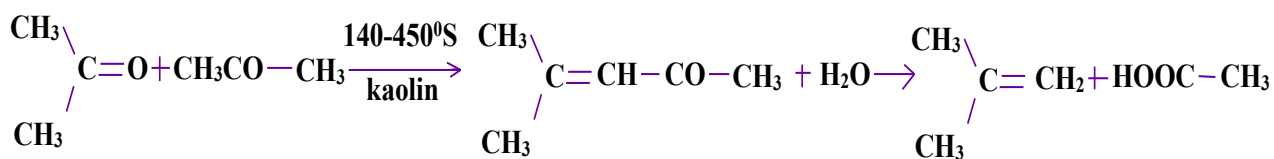


Izobutilen metilsiklopentanni pirolizida etilen va propilen bilan birga hosil bo'ladi. Ko'p miqdorli izobutilen uchlamchi butil guruh saqlovchi aromatik uglevodorodlarni parchalanishi natijasida hosil bo'ladi:

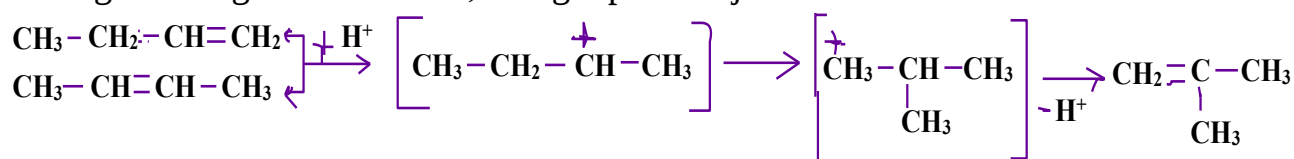


Asetonni 400–450°C da kaolindan yoki 170–260°C da alyumosilikat ustidan o'tkazib izobutilen olish mumkin. Bunda avval kislotalar katalizator ishtirokida

asetonni aldol kondensatsiyasi ketib, mezitilen oksidi hosil bo'ladi. Keyinchalik bu birikma yuqori haroratda suv ta'sirida izobutilen va sirka kislotaga parchalanadi:



To'rtta uglerod atomi saqllovchi monoolefinlarda izomerlanish quyidagicha boradi: masalan, butilen-1, buten-2 stereoizomerlar bir biriga o'tishi mumkin va ma'lum sharoitda u izobutilenga aylanishi mumkin. Butenlarni izobutilenga izomerlanishi kislotali katalizatorlarda olib boriladi. Reaksiya ma'lum bir muvozanat holatigacha boradi. Qo'shbog'ga dastlab proton birikadi, keyin bo'shagan elektron jufti hisobiga metal guruhi ko'chadi, so'ngra proton ajraladi:



4.2. Izobutilenni olish usullari

Toza izobutilen laboratoriya sharoitida izobutil yoki uchlamchi butyl spirtini degidratatsiyalab olinadi. Uchlamchi spirtidan suv shavel kislotasi ta'sirida qizdirilganda ajralib chiqadi. Buning uchun spirtni va kislotani suvli eritmasini qaytar sovutgich bilan jihozlangan kolbada 80°C haroratgacha qizdiriladi. Juda toza izobutilenni shu spirtlarda $250-300^\circ\text{C}$ haroratda aktiv ammoniy oksidi ishtirokida degidratatsiyalab olish mumkin. Hosil bo'layotgan gaz spiral shaklidagi shisha naydan o'tkaziladi. Nayda muz bilan tuz aralashmasiga botirib qoyilgan bo'lib, u yerda gaz spirtidan va suvdan xalos bo'ladi. Keyin gaz karbonat kislotasi va efir aralashmasida sovutiladi. Natijada gaz suyuqlanadi. Suyuq izobutilen past haroratda haydaladi va izobutilen propilendan ajratib olinadi.

Izobutilenni sanoat usulida olishning eng eski usullaridan biri bu uni kreking gazlaridan o'rtacha suyultirilgan sulfat kislotasi bilan absorbsiyalab ajratib olishdir. Barcha monoolefinlar ichida izobutilen suyultirilgan sulfat kislotasi bilan oson ta'sirlashadi. Natijada uchlamchi butilsulfat kislotasi hosil bo'ladi va uni yana izobutilenga qaytarishadi. Izobutilen sovuqda 63% sulfat kislotasi bilan deyarli 100% absorbsiyalanadi. Past haroratlarda ($+10 \div -10^\circ\text{C}$) izobutilenni polimerlanish hisobiga yo'qotilishi kam bo'ladi, ammo harorat ortishi bilan polimerlanish hisobiga yo'qotilish ortadi. Kislotasi konsentratsiyasini ortishi ham izobutilenni yo'qotilishlarini ko'paytiradi. Buni oldini olish uchun reaksiya aralashmani o'ta sovutish kerak. Bundan tashqari, kislotasi konsentratsiyasini ortishi bilan boshqa toyinmagan uglevodorodlarni ham sulfat kislotasi bilan ta'sirlashishi kuzatiladi. Izobutilenni olish uchun xom ashyo sifatida kreking-gazning butan-butan fraksiyasi xizmat qiladi. Gaz aralashmasi $-10 \div +30^\circ\text{C}$ da 60% sulfat kislotadan o'tkaziladi yoki gazlar aralashmasini avval suyultirib keyin shu sharoitda sulfat kislotasi bilan ekstraksiyalanadi. Ikkinchi usul, texnologiya nuqtai-nazaridan qulayroq bo'lib, uning asosida uzluksiz jarayon yaratilgan. Jarayon amalga

oshiriladigan absorberlar ilonsimon sovutgichlar va qorishtirgich bilan jihozlangan. Uchlamchi butilsulfat kislota saqlovchi reaksiya aralashmani absorberlardan so'ng o'ta qizigan bug' bilan gidrolizlanadi va uchlamchi butil spirit olinadi. Olingan spirt 35% sulfat kislota bilan degidratatsiyalanadi. Bu usulda qimmatbaho jihoz va uskunalar ishlatiladi hamda ishlatilgan kislota qaytarish jarayoning murakkabligi bilan ajralib turadi. Bu usulni rivojlantirib, yangi usul yaratilgan, ya'ni uglevodorodlar aralashmasini 65%li sulfat kislota bilan ekstraksiyalab, ajratib olingan suyuqlik kislota konsentratsiyasi 45% bo'lguncha suv bilan suyultiriladi. Keyin past bosimda qizdirilib, to'g'ridan-to'g'ri gaz holidagi izobutilen olinadi. Olingan gaz ishqor bilan yuviladi, sovutilib spirt va polimerlardan tozalanadi. So'ng suv bilan yuvib, bosim ostida suyultiriladi. Ishlatilgan kislota yana 65% konsentratsiyagacha bug'latilib, ekstraksiyalash qaytariladi.

Izobutil spirtini katalitik degidratatsiyalab izobutilen olish mumkin. Uglerod oksidi va vodorodni yuqori bosim ostida sintez qilish natijasida dastlabki xom ashyo olinadi. Degidratatsiya jarayoni yuqoriroq bosimda, 360°S haroratda, aktivlangan alyuminiy oksidi ishtirokida etil spirtini degidratatsiyalash uchun qo'llaniladigan uskunada olib boriladi. Xom izobutilen sovutilib, suvdan va spirt bug'laridan tozalanadi, 5atmbosimda suyultirilib, 75talikopchali kolonnada haydab tozalanadi. Natijada 98% li izobutilen olinadi.

Tabiiy gazdan ham izobutilen olish mumkin. Bu usul gaz mo'l bo'lgan davlatlarning sanoati miqyosida qo'llanilmoqda. Jarayon quyidagicha boradi: tabiiy gaz quyi haroratda fraksiyalarga ajratiladi. Izobutilen olish uchun izobutandan yoki butan fraksiyasidan foydalaniladi. Texnik izobutan to'g'ridan-to'g'ri $500-600^{\circ}\text{C}$ haroratlarda degidrogenlanadi. Jarayon pirolitik katalizatorsiz yoki katalizator ishtirokida olib boriladi. Pirolitik jarayonda qo'shimcha mahsulotlar hosil bo'ladi. Katalizator sifatida xrom oksidi mustahkamlangan silikagel qo'llanilsa, degidrogenlash $350-400^{\circ}\text{C}$ haroratda olib boriladi. Qo'shimcha reaksiyalar bormasligi uchun reaksiya sharoitini aniq ushlab turish lozim. Bu usuldan ko'ra butan fraksiyasi asosida samaraliroq izobutan olish mumkin. Buning uchun butan izobutangacha izomerlanadi, so'ngra izobutan izobutilenga degidrogenlanadi. N-butanni izomerlanishi muvozanatli reaksiya bo'lib, muvozanat shartiga ko'ra, bosim, harorat va katalizator miqdori sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Katalizator sifatida suvsizlantirilgan alyuminiy xlor quruq vodorod xlor ishtirokida, bor ftor va suvsiz vodorod ftor, alyuminiy brom ishlatiladi. Alyuminiy bromni ho'llash izobutan chiqish unumini oshiradi (78–82%), ammo jarayon sekin boradi. Sanoatda suyuq fazada izomerlanish quyidagicha amalga oshiriladi: suyultirilgan N-butan ma'lum miqdordagi alyuminiy xlor bilan aralashtiriladi va hosil bo'lgan suspenziya reaktorga uzatiladi. Reaktor inert toldiruvchi: maydalangan kvars bilan to'ldiriladi. Reaktorda 12–35atmbosim va $50-150^{\circ}\text{C}$ harorat ushlab turiladi. Harorat katalizator miqdori va vodorod xlor miqdori bilan belgilanadi. Bir vaqtning o'zida reaktorga ma'lum miqdordagi vodorod xlor va suyuq N-butan beriladi. Ikkala suyuqlik to'ldiruvchidan oqib tushib aralashadi: bunda uglevodorod bilan alyuminiy xlor kompleksi hosil bo'ladi hamda izomerlanish boradi. Uglevodorodlar aralashmasi reaktorga beriladi, qurilmada alyuminiy xlor ajratib

olinadi, shuningdek bosim ostida haydalib, aralashmadan vodorod xlor chiqarib yuboriladi. Ajratib olingan vodorod xlor yana qaytarib reaktorga beriladi. Vodorod xlor qoldig'idan aralashma ishqorli suv bilan yuvib tozalanadi. Ma'lum vaqt oralig'ida reaktordan katalizator avtomat chiqariladi va qayta tiklanadi (regeneratsiya). Ishlab chiqarish jarayonining ikkinchi bosqichi izomerlangan uglevodoroddan izobutilen olishdir, buning uchun izomerlanish bosqichida hosil bo'lgan mahsulot to'g'ridan-to'g'ri degidrogenlanadi yoki tozalash maqsadida izomerlanish mahsuloti rektifikatsiyalanadi.

Butan fraksiyasi asosida izobutilen ishlab chiqarishning uchinchi usulida degidrogenlash natijasida butilenlar aralashmasi olinadi hamda aralashma izomerlanib izobutilenga aylantiriladi. Degidrogenlashning optimal harorati 500°C . Degidrogenlash atmosfera bosimida olib boriladi, sababi agar bosim ortib ketsa, jarayonda butadiyen hosil bo'lishi mumkin. Degidrogenlash mahsuloti 25%butilendan va vodoroddan, quyi uglevodorodlardan, reaksiyaga kirishmagan butandan iborat bo'ladi. Bu aralashma bosim ostida siqiladi, uglevodorodlardan ajratiladi va rektifikatsiyalanadi. Butan jarayonga qaytariladi, butenlar izobutilenga qayta ishlanadi.

Polimerlanish uchun qo'llaniladigan izobutilen juda toza bo'lishi kerak. Butan fraksiyasidan olingan izobutilen tarkibida butilenlarni bo'lishi uni polimerlanishga xalaqit beradi. Bunday izobutilenni tozalash qiyin, sababi, izobutilen va butilenlarni qaynash haroratlari bir-biriga juda yaqin. Shu sababli izobutilen spirtni degidrogenlab olingan izobutilen osonroq tozalanadi va polimerlanishga engilroq uchraydi.

Toza izobutilen past haroratda suyuq holda inert gaz ostida saqlanadi. Bu uni kislorod ta'sirida oksidlanishdan saqlaydi, peroksidlar hosil bo'lishining oldini oladi.

Izobutilen saqlanadigan idishlar yumshoq varaq po'latdan payvandlanadi va ularni sovutish kuylagi bilan jihozlanadi. Idishning ichi korroziya oldini olish maqsadida boyaladi. To'ldirishdan oldin idish ichi quritiladi hamda undagi havo quruq azot yoki quruq tabiiy gaz bilan siqib chiqariladi.

4.3. Izobutilenning fizik va fiziologik xossalari

Izobutilen- C_4H_8 , Jeneva nomlanishi boyicha 2 – metilpropen (yoki γ – butilen, β – metilpropi len yoki α, α – dimetiletilen) rangsiz, yoqimsiz, yorituvchi gazning hidiga o'xshash hidli suyuqlik. U $-6,9^{\circ}\text{C}$ da oson suyuqlanadi. Barcha engil uchuvchan uglevodorodlar singari havo bilan portlovchi aralashmalar hosil qiladi.

Izobutilen molekula og'irligi 56,1, suyuqlanish harorati $\text{C} - 140,35^{\circ}\text{C}$ qaynash harorat $-6,9^{\circ}\text{S}$, sindirish ko'rsatkichi $1,3814(-25^{\circ}\text{C})$, zichligi $0,6002(15,6^{\circ}\text{C})$, suyuqlanish issiqligi $25,265\text{kal/g}(-140,35^{\circ}\text{C})$, bug'lanish issiqligi $87,7\text{kal/g}(25^{\circ}\text{C})$, yonish issiqligi $11516,7\text{kal/g}(25^{\circ}\text{C})$.

Nazorat savollari

- 4.1. Izobutilen qanday usullar bilan hosil qilinadi?
- 4.2. Izobutilenni laboratoriyada olinishini tushuntiring?
- 4.3. Izobutilen sanoatda qanday usullar bilan olinadi?
- 4.4. Izobutilen tabiiy gazdanqanday texnologiya boyicha olinadi?
- 4.5. Izobutilen qanday idishlarda, qaysi sharoitda olinadi?
- 4.6. Polimerlanish uchun ishlatiladigan izobutilen qanday talablarga javob berishi kerak?
- 4.7. Izobutilen qanday fizik va fiziologik xossalarga ega?

5-MA'RUZA . BUTADIYEN – 1,3. ATSETILEN

Reja:

5.1. Butadien-1,3 xossalari

5.2. Atsetilenning umumiy xossasi

5.3. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari.

Tayanch iboralar: Ingibitor, assimetriya, qutbli, qutbsiz, katalitik, piroliz, kreking
Adabiyotlar: 1,2,5,6,7,8,9,10

5.1. Butadien-1,3 xossalari

1,3–butadiyen $CH_2 = CH - CH = CH_2$, 1910 yilda dietil efirini parchalab olingan. 1913 yilda 1,3–butadiyen etil spirti va sirka aldegidan olindi. Sanoatda 1,3–butadiyen birinchi marta S.V. Lebedev usuli bilan etil spirtini katalitik parchalash orqali ishlab chiqarildi. 1938 yilda Germaniyada 1,3–butadiyenni ishlab chiqarishning sanoat usuli yo'lga qoyildi, ya'ni sxema ko'rinishida:

Atsetilen → *atsetaldegid* → 1,3–butilenglkol → 1,3–butadiyen

Hozirgi vaqtda 1,3–butadiyen tabiiy gazdan va neftning yo'ldosh gazlaridan pirolitik usulda olinmoqda.

Piroliz uchun yengil parafin uglevodorodlari (etan, propan, butan va ularning aralashmalari), quyi oktan sonli benzin fraksiyalari, kerosin-gazoyel va og'irroq o'rta distillyatlar qo'llaniladi. Xom ashyoning tarkibi butadiyenni hosil bo'lish unumini belgilaydi. Xom ashyo naften uglevodorodlariga boy bo'lsa va parafin uglevodorodlar miqdori kam bo'lsa, C_4 uglevodorodlar, shu jumladan, butadiyen chiqish unumi yuqori bo'ladi, piroliz suv bug'i ishtirokida olib boriladi. C_4 fraksiyaning chiqish unumi va tarkibi pirolizni olib borish sharoitiga ham bog'liq. C_4 fraksiyani ekstraksiyalab, rektifikatsiyalash bilan turli erituvchilar ishtirokida ajratib olinadi.

Butadiyen butan-butilenlarni oksidlab degudrigenlash usuli bilan ham olinadi. Degidrogenlash sub bug'i ishtirokida olib boriladi. Bu katalizatorlarni ishlash vaqtini uzaytiradi, ayrim jarayonlarda katalizatorlar o'z-o'zidan regeneratsiyalanib turadi. Jarayon 570–600°Sda suv bug'i va monomerning molyar

nisbati 30:1, kislorod va butilenlarni molyar nisbati 0,6:1 va 0,6MPa bosimda olib boriladi. Reaktordan so'ng gazlar aralashmasi sovutiladi va fraksiyalarga ajratiladi. Toza butadiyenni ajratib olish o'ziga xos xususiyatlarga ega, sababi reaksiya aralashmada kislorod saqlovchi erituvchilarning miqdori ko'pligidir.

Butadiyen ekstraksiyalab rektifikatsiyalash usuli bilan ajratib olinadi. Tozalab olingan mahsulotda butadiyen miqdori 99,9% bo'ladi, qo'shimchalar sifatida 0,05% pentadiyen va 0,035% dan kam karbonil birikmalar bo'ladi.

Butadiyen – 1,3 molekulyar massasi 54,1, suyuqlanish harorati - $-110,9^{\circ}\text{C}$, qaynash harorati - $-4,4^{\circ}\text{C}$, zichligi $650(-6^{\circ}\text{C})\text{kg/m}^3$, sindirish ko'rsatkichi $1,422(-6^{\circ}\text{C})$.

5.2. Atsetilenning umumiy xossasi

Atsetilen $\text{CH} \equiv \text{CH}$, benzol, etilen, propilen, butilen kabi organik mahsulotlar sintez qilish uchun muhim bo'lgan dastlabki xom ashyo hisoblanadi.

Atsetilen va uning hosilalaridan polimer materiallar (plastmassalar), kimyoviy tolalar, sintetik kauchuklar, erituvchilar olinadi.

Atsetilen ikki usulda olinadi: kalsiy karbid va uglevodorod xom ashyosidan.

Kalsiy karbidga suv bilan ishlov berib, atsetilen ajratib olinadi. Lekin bu usulda katta energiya va yuqori sarf-xarajat talab etiladi.

Atsetilenni tabiiy gazdan olish so'ngi vaqtda pivojlanib bormoqda. Buning asosiy xom ashyosi metan va uning hosilalaridir. Metandan atsetilen hosil bo'lishi 800°C dan boshlanib, $1500-1600^{\circ}\text{C}$ da uni chiqish unumi yuqori bo'ladi, atsetilen olish uchun sanoatda metanni elektrokreking, termik kreking usulidan va oksidlanish bilan boradigan piroliz usulidan foydalaniladi.

Reaktordan chiqayotgan 80°C li piroliz gazlari 7–8% atsetilen saqlaydi. Ular soyutilib qurumdan (sajadan) tozalanadi, keyin 10atmgacha siqiladi va moyli absorberlarga yuboriladi. Bu absorberlarda atsetilen o'zining yuqori gomologlaridan xalos bo'ladi, yuvilgan gazlar aralashmasi atsetilenni ajratib olishga yuboriladi. Atsetilen odatda gazlar aralashmasidan organik erituvchilar yoki suv bilan absorbsiyalanib ajratib olinadi. Absorbsiyalovchi erituvchi sifatida eng ko'p dimetilformamid qo'llaniladi, sababi uning atsetilenni eritish qobiliyati yuqori (760mm.simob ustunida 20°C da 1hajm dimetilformamidga 33–37hajm atsetilen eriydi). Yutilgan atsetilen desorberlarda 120°C da ajratib olinadi. Natijada 97–99% atsetilen saqlovchi mahsulot olinadi.

Atsetilen koks gazidan ham olinadi. Bu usul bilan olingan atsetilen tannarxi tabiiy gazdan olingan atsetilen tannarxidan 10% arzon. Lekin bu usulda ko'p miqdorda kislorod ishlatiladi.

5.3. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari

Atsetilen – rangsiz, yengil, sarimsoq hidi kelib turadigan gaz, 0°C da uning zichligi 1173g/l , solishtirma issiqlik sig'imi 15°C da $0,383\text{kal}/(\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C})$, yonish issiqligi $312,3\text{kcal/mol}$. Bir hajm suvda va atsetonda 18°C da mos ravishda 1 va

18hajmatsetilen eriydi. Atsetilen zaharli emas, narkotik sifatida ta'sir ko'rsatadi, kislorod va havo bilan aralashmasi portlashi mumkin.

Atsetilen g'ovak massa bilan to'ldirilgan maxsus ballonlarda atsetondagi eritmasi sifatida saqlanadi va tashiladi.

Piroliz usuli bilan olingan laboratoriya maqsadlarida qo'llaniladigan atsetilen quyidagi meyorlangan ko'rsatkichlarga ega:

Atsetilen, % hajm, kam emas	98,50
Metilatsetilen, % hajm, ko'p emas	0,15
Diatsetilen, % hajm, ko'p emas	0,01
Kislorod, % hajm, ko'p emas	0,20
Namlik, g/m^3 , ko'p emas	0,80

Nazorat savollari

- 5.1. Tabiiy gazdan butadiyen – 1,3 ni qanday olinadi.?
- 5.2. Neftning yo'ldosh gazlaridan butadiyen – 1,3 qanday olinadi?
- 5.3. Butadiyen – 1,3 ni olishning piroliz usuli qanday amalga oshiriladi?
- 5.4. Butadiyen – 1,3 ni butan-butilenlarni oksidlab digedrogenlash usulini bayon qiling?
- 5.5. Atsetilen qanday ahamiyatga ega?
- 5.6. Atsetilen sanoatda qanday usuida olinadi?
- 5.7. Atsetilen qanday fizik xossalarga ega?

6 - Ma'ruza Vinilxlorid haqida tushuncha

Reja:

- 6.1. Vinilxlorning olinishi**
- 6.2. Qo'shimcha xom ashyo**
- 6.3. Vinilxlorning fizik va fiziologik xossalari.**

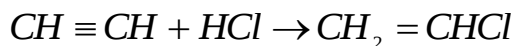
Tayanch iboralar: peroksid, alkillash jarayoni, gidroliz, ingibitor

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

6.1. vinilxlorning olinishi

Vinilxlorod dixlorelanda, aromatik va alifatik uglebodorodlarda, atseton va etil spirtida eriydi. Vinilxlorod odam organizimiga narkotik sifatida ta'sir qiladi. Shu sababli vinilxlorodni ishlab chiqarish xonalaridagi havo tarkibidagi miqdori $0,04\text{mg/l}$ dan oshmasligi kerak. Vinilxlorid portlovchi modda bo'lgani uchun tashishda, saqlashda alohida ehtiyot choralirini kurishni talab qiladi. Odatda vinilxlorodni po'lat idishlarda (sig'imlarda) – 20°S gacha haroratda idish sig'imini 85% gacha to'ldirilgan holda saqlashadi. Vinilxlorod olinadidan va qayta ishlanadigan apparatlar, jihozlar mis saqlashi kerak emas, sababi vinilxlorid tarkibidagi qo'shimcha bo'lgan atsetilen mis bilan portlovchi mis atsetilenid hosil qiladi.

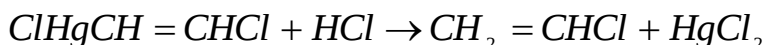
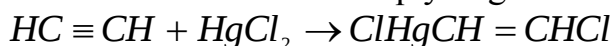
Vinilxlorodni sanoatda atsetilendan, trixlorelandan, etilendan va etandan olinadi. Shu kunda dunyoda eng ko'p tarqalgan usuli bu kalsiy karbiddan olingan atsetilenni vodorod xlorid bilan reaksiyasiga asoslangan usuldir.



Gidroxloridlash jarayonini gaz va suyuq fazada amalga oshiriladi.

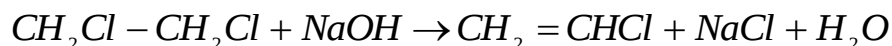
Uzliksiz jarayon gaz fazada quvursimon qurilmada olib boriladi. Bu qurilmaga quritilgan va tozalangan atsetilen hamda vodorod xlor 1:1 molyar nisbatda beriladi. Katalizator sifatida aktivlangan ko'mirga yurgizilgan xlorli simob qo'llaniladi. Ekzotermik reaksiya bo'lgan gidroxlorlash jarayoning harorari qovurg'alar aro bo'shliqda sirkulyatsiya qiladigan moy yordamida $160 - 220^{\circ}\text{S}$ da ushlab turiladi. Reaktordan chiqayotgan vinilxlorid vodorod xloridning 10% l eritmasi va suv bilan yuvib tozalanadi. Keyin vinilxlorid kolonnada quritiladi va sovutilib suyuq holatga o'tkaziladi. Monomer undagi qo'shimchalardan va atsetilendan rektifikatsiyalash orqali ajratiladi. Bu usulning afzalligi: dastlabki xom ashyodan foydalanish darajasi yuqoriroq bo'lib, atsetilen boyicha – 97%, vodorod xlorid boyicha – 90%. Bundan tashqari jarayonni uzluksizlashtirib, o'ta toza vinilxlorid (99,9%) olish imkonini beradi.

Suyuq fazada gidroxlorlash jarayoni yopiq reaktorda $20 - 25^{\circ}\text{S}$ da konsentrlangan xlorid kislotaning suvli eritmasidan katalizator ishtirokida atsetilen o'tkazish yo'li bilan amalga oshiriladi. Katalizator sifatida mis (II) xlorid yoki sulema (HgCl_2) ishlatiladi. Katalizatorlarning eruvchanligini oshirish maqsadida alyuminiy xlor va ishqoriy yer metalining xloridlari qo'llaniladi. Sulema, atsetilen va vodorod xlori ta'sirlashishi quyidagicha boradi:



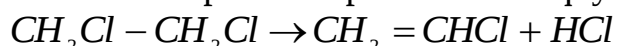
Reaksion gazlarni neytrallashtirish va quritishdan keyin vinilxlor fraksiyalanib yoki absorbsiyalanib ajratib olinadi.

Vinilxlor dixloretanni pirolizlab yoki ishqor bilan sovunlab olinadi. Oyuvchi ishqorning 42%li suvdagi eritmasi dixloretanga ta'sirini quyidagi reaksiya bilan ifodalanadi:



Dixloretanni regidroxlorlash 60 – 70° *Sharoratda*, 0,3MPa bosimda metal spirit ishtirokida qaytar sovutgich, aralashtirgich bilan jihozlangan silindrsimon reaktorda olib boriladi. Jarayon uzluksiz bo'lib, 5 – 6 soat davom etadi. Vinilxlorni rektifikatsiyalash jarayonida uni olishda hosil bo'lgan qo'shimcha mahsulotlar (atsetilen, atsetaldegid, vinilidenxlor) ajratib olinadi. Bu mahsulotlar keyinchalik qo'llanishi mumkin.

Dixloretanni pirolitik parchalanishi quyidagicha boradi



Dixlotetanni termik pirolizi 480 – 500° *S haroratda* reaktorda olib boriladi. Reaktor diametrlari 100 va 700mm bo'lgan biri ikkinchisini ichiga kirgizilgan quvurlardan iborat. Ichki trubaning tagida gaz gorelkalari bo'lib, reaktorni qizdirishga xizmat qiladi. Degidroxlorlash ikkita quvur oralig'ida ketadi. Reaktordan so'ng aralashma qatron ajratishiga va sovitishga beriladi. Yakuniy mahsulot dixloretan bilan ajratib olinib, eritmadan haydab olinadi va tozalanadi. Xom vinixlarda qolgan qo'shimchalar sulfat kislota bilan tozalanganda yutiladi. Keyingi suv bilan yuvish va suyultirish natijasida 94 – 95% vinilxlor, 4 – 5% dixloretan va 1% *atrofida* qo'shimcha saqlovchi suyuqlik hosil bo'ladi. Dixloretanni pirolizlab, vinilxlor olishda ishqor, spirt sarflanmaydi va jarayonni uzluksiz to'la avtomatlashtirilgan holda olib boorish imkonini beradi.

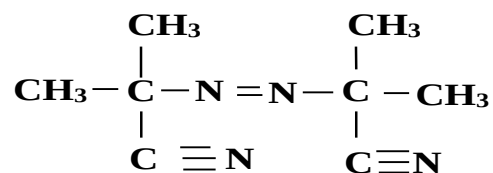
Katalitik pirolizda 400° *S haroratda* dixloretan bug'larini kaolin yoki aktivlangan ko'mir ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida alyuminiy, temir, qo'rg'oshin, titan kabi metallarni oksidlari va xlorlari ishlatiladi.

6.2. Qo'shimcha xom ashyo

Polivinilxlorodni olishda polemerlashni initsirlash uchun quyidagi initsiatrlar qo'llaniladi: azobeizomoy kislotasining dinitrili, benzol peroksid, bodorod korxonasida ammoniy perusulfat va boshqalar.

Azobiizomoy kislotasining dinitrilosi

Oq kiristal kukun bo'lib, ctруктура formulasi quydagichadir:



Bu modda yonuvchan bo'lib, 80° C dan yuqori qizdirilganda gazlar hosil qilib parchalanadi. Suvda erimaydi, ammo atsetonda efirda spirtida eriydi. Suyuqlanish harorati 98° C.

Benzol pereoksid. (C₆H₅COO)₂ Quruq holda ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi, portlovchi modda,

qizdirilganda, ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi. Benzoil peroksidining rangsiz kristallari 108°C da parchalanishi bilan suyuqlanadi va keyingi qizdirish portlash bilan tugaydi. Benzoil peroksid suvda erimaydi, ammo atsetonda, dixloretanda, benzolda, toluolda, dietilefirda, muzli sirka kislota, qaynoq spirtida eriydi. Benzoil peroksidni sintez qilish uchun xom ashyo benzoy kislotasidir.

6.3. Vinilxlarning fizik va fiziologik xossalari.

Vinilxlard normal sharoitda gazsimon, rangsiz modda bo'lib, efir hidiga ega, gazni tiniq suyuqlikka o'tishi $-13,9^{\circ}\text{S}$ da sodir bo'ladi, vinilxlard $-159,7^{\circ}\text{S}$ muzlaydi. Suyuqlikni yashirin bug'lanish issiqligi $360\text{Kdj}/\text{m}$, qovushqoqligi (-20°S) $-2,81\text{MPa}\cdot\text{s}$, zichligi $970\text{kg}/\text{m}^3$. $0,1-0,2\text{MPa}$ bosimda va normal haroratda vinilxlard suyuq holatda bo'ladi. Havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. O'z-o'zidan alanganish harorati $+545^{\circ}\text{S}$, molekulyar massasi 62,5 toza texnik monomer 99,9% vinilxlard saqlaydi, qo'shimchalar atsetilen va uni yuqori gomologlaridir.

7-ma'ruza: Tetraftoretillen olinishi. Vinilatsetat.

Reja:

7.1. Vinilidenxlard

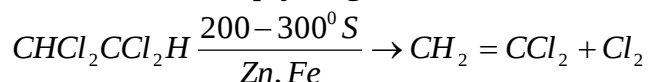
7.2. Tetraftoretillen, vinilatsetat

Tayanch iboralar: ingibitor, assimetriya, qutbli

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

7.1. Vinilidenxlard

Vinilidenxlard quyidagi usul bilan olinadi: asimmetrik tetraxloretan tarkibidan bir molekula xlor chiqarib yuborilsa, vinilidenxlard hosil bo'ladi. Reaksiya rux yoki temir ishtirokida quyidagicha boradi:



Reaksiya natijasida vinilidenxlard bilan bir qatorda simmetrik dixloretillen ham hosil bo'ladi. Shuning uchun reaksiya tufayli hosil bo'lgan vinilidenxlardni begona aralashmalardan tozalab, azot atmosferasida saqlanadi. Vinilidenxlard odatdagi sharoitda rangsiz suyuqlik bo'lib, 32°S da qaynaydi va -123° da qattiq moddaga aylanadi.

Vinilidenxlard yuqori haroratda polimerlanmasdan, balki past haroratda va hatto qorong'i joyda polimerlanadi.

Vinilidenxlardni blok usulida ham polimerlash mumkin. Buning uchun u yuqori bosim ostida suyuq holga keltirilib, peroksidlar ishtirokida qizdiriladi.

Ko'pincha vinilidenxlardni boshqa monomerlar (masalan, vinilxlard, diyenlar, akril kislota efirlari) bilan sopolimerlanib, sanoat uchun muhim ahamiyatga ega bo'lgan sopolimerlar olinadi. Bu sopolimerlarning mo'rtligi kam

bo'lib, mustahkamligi hamda kislota va ishqorlar ta'siriga chidamliligi jihatidan polivinilidenxloridga o'xshaydi. Uning diyenlar bilan hosil qilgan sopolimerlari kauchuk xossalariga ega, shu sababli uni to'rsimon holatga o'tkazish mumkin.

Vinilidenxloridni polimerlash yo'li bilan polivinilidenxlorid olinadi. Polivinilidenxlorid oq, qattiq va mo'rt polimer bo'lib, faqat yuqori haroratda ba'zi organic suyuqliklarda (masalan, tetraxlormetan, tetraxloetan) kam eriydi. Uni suyuqlantirib, sekin-asta sovutilsa yoki bir necha yuz foizga etkazilsa, kristallanadi va mexanik xossalari o'zgaradi.

Kristall holidagi polivinilidenxlorid juda mustahkam polimerdir. Uning mustahkamligini 6 barobar oshirish mumkin. Natijada polivinilidenxloridning mo'rtligi kamayib, elastikligi ortadi.

Bu polimer ham polivinilxlorid va polivinilftorid kabi turli kimyoviy moddalar ta'siriga chidamli. Shuning uchun undan ishqor va kislotalar ta'siriga chidamli har xil trubalar, naylar tayyorlanadi. Polivinilidenxlorid juda mustahkam bo'lganligi tufayli, undan texnikada alohida ahamiyatga ega bo'lgan turli buyumlar ham ishlab chiqariladi.

7.2. Tetraftoretilen, vinilatsetat

Tetraftoretilen $CF_2 = CF_2$, rangsiz gaz, qaynash harorati $-76,3^{\circ}S$, suyuqlanish harorati $-142,5^{\circ}S$. Havo bilan portlovchi aralashna hosil qiladi.

Tetraftoretilen asosan monoxlordiftormetanni yoki monobromdiftormetanni $600-800^{\circ}S$ da kumush yoki platina trubada gidrolizlab olinadi:

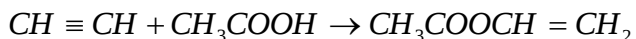


Tetraftoretilen suspensiya va massada yengil polimerlanadi. Eng keng qo'llaniladigan usul suspenszion polimerlanishdir, sababi massada polimerlanganda reaksiya issiqligini muhitga tarqatish qiyin, erituvchida polimerlanishda past molekula massali polimer hosil bo'ladi.

Tetraftoretilen oson radikal polimerlanadi. Polimerlanish oksidlanish-qaytarilash sistemalari sezilarli tezlashadi. Kislorod polimerlanishni tezlashtiradi va polimer molekula massasini kamaytiradi.

Vinilatsetat $-CH_3COOCH = CH_2$, rangsiz, yengil qo'zg'aluvchan suyuqlik, zichligi $930kg/m^3$, qovushqoqligi $20^{\circ}S$ da $0,432Pa \cdot c$, muzlash harorati $-84^{\circ}C$, qaynash harorati $-73^{\circ}C$.

Sanoatda vinilatsetat sirka kislota bilan atsetilenni o'zaro ta'siri orqali olinadi:



Suyuq fazada va gaz fazasida sintezni olib borish usullari mavjud. Suyuq fazada reaksiya $60^{\circ}C$ da simob tuzlari ishtirokida boradi. Gaz fazada esa reaksiya aralashmani aktivlangan ko'mir yoki silikagelga yuritlgan rux atsetati ustidan o'tkaziladi. Vinilatsetat suv bug'I bilan yoki vakuumda haydab tozalanadi. Vinilatsetat katalizator qoldiqlari ishtirokida polimerlanadi. Shu sababli uni yopiq idishlarda ingibitorsiz saqlab bo'lmaydi, chunki portlash roy berishi mumkin. Ingibitor sifatida oltingugurt, mis rezinat yoki difenilamin $0,01\%$ miqdorda qo'llaniladi. Vinilatsetatning eng muhim xossalaridan biri uni polimerlanishi va

boshqa vinil monomerlari bilan sopolimerlanishidir. Natijada sanoatda keng qo'llaniladigan yuqori molekulali birikmalar hosil bo'ladi.

Vinilatsetat birinchi marta 1912 yilda sintez qilingan. 1917yili uni polimerlanish sharoitlari aniqlandi. 1920 yilda uni tajriba ishlab chiqarish yo'lga qoyildi.

Nazorat savollari

- 7.3. Tetraftoretleni fizik, fiziologik qanday xossalari mavjud?
- 7.4. Vinilatsetatning xom ashyo manbalarini bayon qiling?
- 7.5. Vinilatsetat atsetilendan qanday texnologiya boyicha olinadi?
- 7.6. Vinilatsetatni fizik, fiziologik qanday xossalari mavjud?

8-MA'RUZA AKRIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Reja:

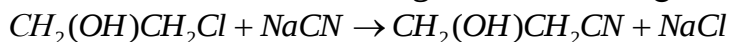
8.1. Akril kislotaning olinishi

8.2. Akrilonitril xossalari

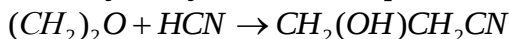
Tayanch iboralar: Ingibitor, assimetriya, qutbli, qutbsiz, katalitik, piroliz, kreking
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10

8.1. Akril kislotaning olinishi

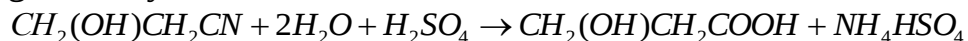
Akril kislotaning formulasi $CH_2 = CH - COOH$. Akril kislota organik peroksidlar ishtirokida $100^{\circ}C$ dan past haroratlarda oson parchalanadi. Akril kislotaning zichligi $1060 kg/m^3$, qaynash harorati $141^{\circ}C$. U etilenslorgidridrindan olinadi. Jarayon bir necha bosqichdan iborat: avval etilenslorgidrin etilensiangidringa o'tkaziladi:



Etilen oksidi va vinil kislotani olishning sanoat usullari pivojlantirilgach, etilensiangidrin quyidagi reaksiya boyicha sintez qilindi:



So'ngra etilensiangidrin gidrolizlanib akril kislota aylantiriladi hamda akril kislota degidratatsiyalanadi:



Jarayonni olib borish uchun bir massa qism etilensiangidrin ikki massa qism sulfat kislota bilan suv yoki spirt aralashmasini bir soat davomida qizdiriladi. Avval polimerlanish bormasligi uchun ingibitor qo'shiladi. Shundan so'ng akril kislotani (yoki efirni) vakuumda haydab olinadi.

Akril kislota efirlarini sintez qilish usullaridan biri atsetilenni uglerod oksidi va spirt bilan o'zaro ta'siridir:



Akril va metakril kislotalar propilendan ham olinishi mumkin. Akril va metakril kislota polimerlari katta amaliy ahamiyatga ega emas. Ularning efirlari asosidagi polimerlar amaliyotda keng qo'llaniladi. Shu sababli monomerlarni sintez qilish jarayoni akril va metakril kislotalarni sintez qilishgacha davom ettiriladi.

Metilmetakrilat katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgan monomerlardan biri hisoblanadi. Metilmetakrilat $100^\circ S$ da qaynaydigan suyuqlik, zichligi $949 kg/m^3$, o'ziga xos hidga ega.

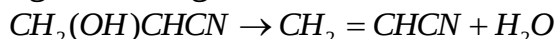
Akril va metakril efirlar molekulasining assimetriyasi yuqori bo'lgani uchun ular oson polimerlanadilar.

8.2. Akrilonitril xossalari

Akrilonitrilning formulasi $CH_2 = CH - C \equiv N$ bo'lib, akril kislotaning nitrili hisoblanadi. Suyuqlanish harorati $-83^\circ S$, qaynash harorati $-77,3^\circ S$, zichligi $806 kg/m^3$, issiqlik sig'imi $2,1 kJ/kg \cdot ^\circ S$ bo'lgan suyuqlik. Uni polimerlanish issiqligi $73,3 kJ/mol$. Akrilonitril deyarli ko'p qutbli va qutbsiz suyuqliklar bilan istalgan nisbatda aralashadi.

Akrilonitril birinchi marta 1893 yili olingan. Ammo uni sanoat miqyosida ishlab chiqarish 1930 yilda yo'lga qoyildi. Olingan akrilonitril asosidagi kauchuklar benzin, yog'lar va erituvchilar ta'siriga chidamlidir.

Akrilonitril etilensiangidrinni degidratatlab olinadi:

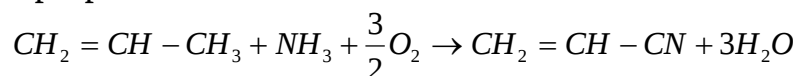


Atsetilendan arzon, yuqori samaradorlikka ega bo'lgan akrilonitril olinadi:



Reaksiyada katalizator sifatida metall xloridlari, masalan mis (I) xlorid, natriy xlorid, kaliy xlorid qo'llaniladi.

Akrilonitrilni propilen asosida ham olish mumkin:



Jarayon $260^\circ S$ dan kam bo'lmagan haroratda kislorod va vismut molibden yoki vismut fosfomolibden ishtirokida olib boriladi.

Akrilonitril molekulyar massasi 53, suyuqlanish harorati $-83 \div -84^\circ S$, qaynash harorati $-77,3^\circ S$, zichligi $806 kg/m^3$, sindirish ko'rsatkichi 1,3911, issiqlik sig'imi $2,1 kJ/(kg \cdot ^\circ S)$, polimerlanish issiqligi $72,3 kJ/mol$.

Nazorat savollari

- 8.1. Akril kislotani etilensiangidrinidan olish sxemasini yozib bering?
- 8.2. Akril kislota efirlari qanday usul bilan olinadi?
- 8.3. Akril kislota efirlarini etilensiangidrinidan olish texnologiyasini bayon qiling?
- 8.4. Akril kislota va hosilalari qandaj fizik va fiziologik xossalarga ega?
- 8.5. Akrilonitril uchun qanday xom ashyo manbalari mavjud?
- 8.6. Akrilonitril sanoatda qanday usuida olinadi?

8.7. Akrilonitril qanday fizik va fiziologik xossalarga ega?

9 - MA'RUZA. SPIRTLAR

Reja:

9.1. Spirtlar tuzilishi

9.2. Spirtlarning xossalari

9.3. Spirtlarning fizik va fiziologik xossalari

Tayanch iboralar: Glikol, triol, tetrol, poliol, akrilat, metakrilat, epixlorgidrin

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10

9.1. Spirtlar tuzilishi

Spirtlarni umumiy formulasi ROH , uglevodorodlarni uglerod atomida gidroksil guruhi tutuvchi hosilalaridir. Gidroksil guruhi saqlovchi uglerod atomida o'rinbosarlar mavjudligiga qarab spirtlar birlamchi ($-CH_2OH$), ikkilamchi ($-CHOH$), uchlamchi ($-COH$) bo'lishi mumkin. Gidroksil guruhlar soniga qarab bir atomli, ikki atomli (glikollar yoki diollar), ko'p atomli (triollar, tetrollar, poliollar) spirtlarga bo'linadi. Spirtlarni uglevodopod radikalining xarakteriga qarab alifatik, aromatik va alisiklik turlarga farqlanadi.

Quyi alifatik spirtlar rangsiz suyuqliklardir. $C_1 - C_3$ spirtlar xarakterli alkogol hidiga, o'tkir ta'mga ega, yuqori spirtlar hidga ega emas. Tarmoqlanmagan zanjirli C_{11} gacha bir atomli spirtlar xona haroratida rangsiz suyuqlik. C_{12} dan boshlab ular qattiq mumsimon moddalardir. Tarmoqlangan zanjirli spirtlar tarmoqlanish darajasiga qarab C_{17} gacha suyuq bo'lishi mumkin.

Glikollar – suvdan og'ir qovushqoq suyuqlik. Gidroksil girihi uchta va undan ko'p bo'lgan spirtlar (glitserin bundan mustasno) toza holatda rangsiz qattiq mahsulotlardir. Ularning ayrimlari, masalan, sorbit geksantril sanoat sharoitida suyuqlik holida ishlab chiqariladi. Bunga sabab: ularda oz miqdorda izomerlar va suvning mavjudligidir.

Vodorod bog'lar hosil qilishga moyilligi tufayli spirtlar mos uglevodorodlarga nisbatan yuqoriroq qaynash haroratiga ega. Spirtlar gigroskopik moddalar hisoblanadi.

Bit atomli $C_1 - C_3$ va ikki atomli $C_2 - C_7$ spirtlar suvda to'la eriydi. Bir atomli $C_4 - C_5$ spirtlar suvda chegarali eriydi, masalan, C_5 spirtlar 10% gacha eriydi, yuqori alifatik spirtlar suvda amalda erimaydi, izomer spirtlarni suvda eruvchanligi birlamchi spirtidan uchlamchi spirtga o'tganda ortadi. Suv bilan spirtlar azeotrop aralashmalar hosil qiladi.

Spirtlar amfoter birikmalardir. Ularni kislotali va asosli xossalari sust ifodalangan.

Spirtlar kislotalar, ularni angidridlari bilan reaksiyaga kirishib murakkab efirlar, boshqa spirtlar bilan reaksiyaga kirishib oddiy efirlar, izosianatlar bilan reaksiyaga kirishib uretanlar, alkilen oksidlari va epoksid birikmalar, atsetilen birikmalar bilan reaksiyaga kirishib vinil efirlarini hosil qiladi.

Quyi bir atomli $C_1 - C_4$ spirtlar ayrim monomerlar (akrilatlar, metakrilatlar, oddiy vinil efirlari olish uchun amino-aldegid) qatronlarni modifikatsiyalash uchun ishlatiladi. Bir atomli spirtlar $C_5 - C_{12}$ spirtlar plastifikatorlar olishda qo'llaniladi. Bir atomli geterosiklik spirtlar fenol-formaldegid, amino-aldegid qatronlarni modifikatsiyalash uchun qo'llaniladi. Glikol va ko'p atomli spirtlar alkid qatronlarini, poliefirlar, poliuretanlar, polimer plastifikatorlari sintez qilishda qo'llaniladi.

9.2. Spirtlarning xossalari

Spirtlar ayrim vakillarining xossalari quyidagicha:

9.1- Jadval

№	Spirt	Mole kulyar massa	Harorat, °C		Zichlik, d_{20}^{20}	Sindirish ko'rsat kichi 20°C	Suvda Eruvchan ligi 20°C, %mass
			qaynash	muzlash			
1.	Metil spirit	32,04	64,5	-97,7	0,7924	0,3286	to'la
2.	Etil spirit	46,07	78,3	-114,1	0,7905	1,3614	to'la
3.	Izopropil spirti	60,10	82,3	-88,5	0,7861	1,3772	to'la
4.	Butil spirit	74,12	117,7	-89,3	0,8108	1,3993	7,7
5.	Etilenglikol	62,07	197,6	-12,7	4,4455	1,4316	to'la
6.	Dietilenglikol	106,12	245,8	-7,8	1,1184	1,4474	to'la
7.	Trietilenglikol	150,17	288	-4,3	1,1255	1,4561	to'la
8.	1,4 – butilenglikol	90,12	230	-19	1,0178	1,4460	to'la
9.	1,5 – pentan diol	104,15	242,4	-15,6	0,9921	1,4489	to'la
10.	Glitserin	92,1	290,4	18,17*	1,2620	1,4747	to'la
11.	1,1,1 – trimetilopropan	134,16	295	57 – 59*	-	-	to'la
12.	Pentaeritrit	136,13	276(30)	261 – 262*	1,396	1,5590	6,0
13.	1,2,6 – geksantrid	134,18	178(5)	32,8	1,1063	1,4771	to'la
14.	Ksilit	152,15	-	93 – 94,5*	-	-	179
15.	Sorbit	182,58	-	96,7 – 97,4*	-	-	235
16.	Furfuril	98,1	170	-14,63*	1,296	1,4868	to'la
17.	Tetragidrofurfuril	102	177,5(743)	-	1,064	1,4505	-

• - suyuqlanish harorati

Etilenglikol – rangsiz yoki engil sariq sharbatsimon tiniq, hidsiz suyuqlik. Suv, atseton, spirt bilan aralashadi. Benzol, xloroform, uglerod (IV)-xlorid bilan aralashmaydi. Etilenglikol gigroskopik suyuqlik bo'lib, zaharli, organizmga tushganda o'tkir zaharlanishni keltirib chiqaradi, buyrakka, nerv sistemasiga ta'sir ko'rsatadi. Kam uchuvchanligi hisobiga uni bug'lari o'tkir zaharlanishga sabab bo'lmaydi. Teri qoplamasiga tushganda zararli ta'sir ko'rsatmaydi.

Etilenglikol etilen oksidini gidratlab olinadi. Olingan etilenglikol eritmasini vakuumda haydab tozalab olinadi. Yonaki mahsulotlar sifatida dietilenglikol va trietilenglikollar olinadi.

Etilenglikol poliefirlar, alkid qatronlar olishda qo'llaniladi.

Dietilenglikol – rangsiz, qovushqoq, gigroskopik suyuqlik. Dietilenglikol zaharli, organizmga tushganda etilenglikol kabi zaharlanishni keltirib chiqaradi. Teri qoplamasiga tushganda zararli ta'siri bo'lmaydi. Dietilenglikol poliefirlar, poliuretanlar, plastifikatorlar olishda qo'llaniladi.

Glitserin – xona haroratida tiniq, rangsiz, qovushqoq, shirin mazali suyuqlik. Glitserin ko'p miqdorda tabiiy moy va yog'lardan sovun ishlab chiqarishda hosil bo'ladi, keyingi paytda sintetik glitserin olish rivojlanmoqda. U propilendan epixlorgidrin orqali olinadi. Bundan tashqari sintetik glitserin shakarlarni gidrogenoliz qilib ham olinadi. Glitserinni solishtirma issiqlik sig'imi $0,5795 \text{ kal/c}(95^{\circ}\text{C})$, suvda erish issiqligi 13 kal/mol , bug'lanish issiqligi $55^{\circ}\text{Cda } 21,06 \text{ kkal/mol}$ va $195^{\circ}\text{Cda } 18,17 \text{ kkal/mol}$.

Glitserin gigroskopik modda, xona haroratida uzoq vaqt saqlanganda $40\% \text{ mass.gacha}$ namlik yutadi. Suvda, metanolda, etanolda to'la eriydi; dietilefirda, etilatsetatda va dioksanda sust eriydi; uglevodorodlarda erimaydi. Zaharli emas.

Glitserin sanoatning ko'p tarmoqlarida qo'llaniladi; uning ko'p miqdori alkid va poliefir qatronlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

9.3. Spirtlarning fizik va fiziologik xossalari

Pentaeritrit – oq kristall mahsulot. Uni ishqoriy muhitda formaldegid bilan atsetaldegidni ta'sir ettirib olinadi. Pentaeritrit hidi yo'q, gigroskopik emas, amalda uchuvchan emas, havoda turg'un. Past bosimda qizdirilganda sublimatsiyalanadi, ya'ni to'g'ridan – to'g'ri bug'lanadi, sovuq suvda kam eriydi, qaynoq suvda oson eriydi, spirtlarda va boshqa organik erituvchilarda chegarali eriydi. Pentaeritritni yonish issiqligi 660 kkal/mol , bug'lanish issiqligi 22 kkal/mol , sublimatsiyalanish issiqligi $31,4 \text{ kkal/mol}$. Pentaeritrit zaharli emas.

Pentaeritrit alkid qatronlar, poliefirlar va poliuretanlar olishda qo'llaniladi.

Trimetilolpropan – oq kristall mahsulot. Trimetilolpropan ishqoriy muhitda formaldegid va moy aldegidni kondensatsiyalanishi natijasida olinadi. Uni vakuumda haydab yoki spirtlar (propanol, pentanol, siklogeksanol) bilan ishlov berib tozalab olinadi. Trimetilolpropan gigroskopik modda, suvda, spirtlarda, atsetonda eriydi, alifatik va aromatik uglevodorodlarda erimaydi.

Trimetilolpropan sintetik qatronlar, sintetik quruvchi moylar, plastifikatorlar, ko'pik poliuretanlar olishda qo'llaniladi.

Takrorlash uchun savollar

- 9.1. Spirtlar deb qanday birikmalar tushuniladi?
- 9.2. Alifatik bir atomli spirtlarni umumiy xossalarini bayon qiling?
- 9.3. Glikollar qanday umumiy xossalarga ega?
- 9.4. Spirtlar qanday umumiy kimyoviy xossalarga ega?
- 9.5. Spirtlar qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
- 9.6. Dietilenglikolni monomer sifatida tushuntiring?
- 9.7. Dietilenglikol, glitserin monomer sifatida qanday qo'llanilish imkoniyatiga ega?
- 9.8. Pentaeritrit, trimetilolpropanlarni monomer sifatida qo'llanilishini tushuntiring?

10-MA'RUZA: KARBON KISLOTALAR

REJA:

10.1. Karbon kislotalarning tuzilishi

10.2. Sintetik yog' kislotalar

10.3. Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari

Tayanch iboralar: Oksalat, malon, dikarbon, dekarboksillash, tetragidroftal, tereftalat kislota, piridin, dimetilsulfoksid, dimetilformamid

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8

10.1. Karbon kislotalarning tuzilishi

Karbon kislotalar umumiy formulasi - $R-COOH$ bo'lgan organik birikmalardir. Bu yerda R -uglevodorod radikali yoki vodorod, $-COOH$ -esa karboksil guruhi. Uglevodorod radikalining xarakteriga qarab alifatik, aromatik, alisiklik, geterosiklik, toyingan va toyinmagan, uglevodorod radikalida vodorod atomlari almashgan va almashmagan kislotalarni farqlashadi. Karboksil guruhlar soniga qarab bir asosli va ko'p asosli kislotalar bo'lishi mumkin.

Quyi toyingan yog' kislotalar C_1-C_9 -o'tkir hidli suyuqliklar, C_{10} kislotalardan boshlab esa qattiq kristall moddalardir. Tarmoqlangan zanjirli toyingan bir asosli yog' kislotalar xona haroratida suyuqliklardir. Toyinmagan yog' kislotalar C_{18} kislotalarni (olein, linol) qo'shganda suyuqliklardir.

Chumoli, sirka, propion kislotalar suvda eriydi; C_{10} kislotadan boshlab toyingan yog' kislotalar amalda suvda erimaydi, oksikislotalar va dikarbon kislotalar suvda yuqori eruvchanlikka ega, kislotalarni ishqoriy tuzlari ($C_{16}-C_{18}$ kislotalarniki ham) suvda eriydi. Bunda qisman gidroliz ketishi hisobiga eritmalar ishqoriy muhit beradi.

Tarmoqlanmagan zanjirli toyingan alifatik dikarbon kislotalar qattiq kristall moddalaridir.

Barcha aromatik kislotalar qattiq kristall moddalar bo'lib, bir xil molekulyar massali va funksionalli alifatik kislotalardan suyuqlanish harorati yuqoriligi bilan ajralib turadi.

Oksalat va malon kislotalar qizdirilganda parchalanadi. Qahrabo (yantar) va glutar kislotalar qizdirilganda halqa angidridlar hosil bo'ladi va ulardan polimerlarni sintez qilish jarayonlarida qo'llashni qiyinlashtiradi. Uglerod atomlarining soni juft bo'lgan dikarbon kislotalar qizdirilganda toq sonli uglerod atomlari saqlovchi kislotalardan turg'unroq bo'ladi (dekarboksillashga kam moyil bo'ladi). Toq sonli uglerod atomlari saqlovchi kislota undan keyin turuvchi juft uglerod atomli kislota nisbatan ko'proq elastiklik beradi.

Aromatik halqali uglerod atomlari oksidlanish va kimyoviy agentlar ta'siriga sikloalifatik yoki alifatik kislotalardagi uglerod atomlariga nisbatan chidamlir oq bo'ladi, bu aromatik kislotalar saqlovchi polimerlarni kimyoviy chidamliligini oshiradi.

Bundan tashqari, aromatik yadroning strukturasi polimerlarga mustahkamlik beradi.

Kislotalar va ularni hosilalari (murakkab efirlar, angidridlar, galogenangidridlar), uglevodorod radikalidagi vodorod almashingan kislotalar (aminokislotalar, oksikislotalar, toyinmagan kislotalar) va ularni hosilalari (laktamlar, laktonlar) ko'p polimer materiallar ishlab chiqarish uchun xom ashyo bo'lib xizmat qiladi. Masalan, alkid qatronlar, poliefirlar, poliamidlar, polibenzimidazollar, epoksid qatronlar, poliangidridlar, plastifikatorlar, erituvchilar.

Lok-boyoq sanoatida ko'p turdagi kislotalar qo'llaniladi. O'simlik moylari va baliq yog'laridan olingan toyinmagan bir asosli bir, ikki, uch va undan ko'p qo'sh bog'li $C_{18} - C_{22}$ yog' kislotalar alkid va epoksid qatronlari, oliflar, moy loklar olishda qo'llaniladi. O'simlik moylaridan ajratib olingan toyingan bir atomli yog' C_{12} kislotalar alkid qatronlari sintezida qo'llaniladi.

Toyingan va toyinmagan yog' dikarbon kislotalar (adipin, malein, tetragidroftal) poliefirlar olishda va alkid qatronlarini modifikatsiyalashda qo'llaniladi.

Aromatik bir asosli va ko'p asosli kislotalar (benzoy kislota, halqadagi vodorod almashingan benzoy, ftal), alkid qatronlari, poliefirlar, plastifikatorlar, poliamidlar olishda ishlatiladi; dikarbon kislotalar epoksid qatronlarini qotiruvchisi bo'lib ham xizmat qiladi.

10.2. Sintetik yog' kislotalar

Sintetik yog' kislotalar neft parafinlarini oksidlaridan hosil bo'lgan mahsulotlardir. Zanjir uzunligi turlicha bo'lgan bir asosli yog' kislotalarini saqlovchi fraksiyalar ko'rinishida ishlab chiqariladi. Masalan, $C_{10} - C_{18}$ va $C_{10} - C_{13}$ fraksiyalar alkid qatronlar ishlab chiqarishda o'simlik moylari o'rniga ishlatiladi.

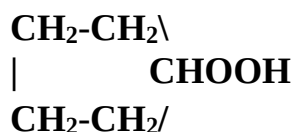
Tall yog' kislotalari-palmitin 6–8%(mass), olein 41–48%(mass), linol-36–39%(mass) va qatron- 2-3%(mass) kislotalar aralashmasidan iborat.

Tall yog' kislotalari tall moyini vakuumda rektifikatsiyalab olinadi. Tall moyi paxta yog'ochidan sulfat usulida selluloza ishlab chiqarishning yonaki mahsuloti bo'lgan sulfat sovunidan ajratib olinadi.

Tall yog' kislotalari alkid va epoksid qatronlarini ishlab chiqarishda qo'llaniladi.

Neft kislotalari-neftni och tiniq va moy haydalmalarini tozalash mahsulotlari bo'lib, ularga quyidagilar kiradi:

Naften kislotalari-alisiklik, ko'p hollarda bir asosli, umumiy formulasi $(CH_2)COOH$ bo'lgan kislotalardir. Ular asosan besh a'zoli uglerod halqalarini saqlaydi.



Quyi naften kislotalar –monohalqali, yuqorilari esa (C_{13} dan boshlab)-di va polihalqalardir. Naften kislotalar molekulyar massasi 11401000 bo'lgan qovushqoq suyuqlikdir. Ya'ni haydalgan kislotalar rangsiz va hidsizdir; saqlash davomida sarg'ayib yoqimsiz hidli bo'lib qoladilar. Naften kislotalar $214-300^{\circ}S$ harorat oralig'ida qaynaydi. Sindirish ko'rsatkichi 1,45–1,52; zichligi molekulyar massasi ortishi bilan 1,45–0,96 gacha kamayadi.

O-ftal kislota, ftal angidridi. Ftal kislota suyuqlanish harorati $200^{\circ}S$ atrofida bo'lgan rangsiz monoklin kristallardir. Suyuqlanish haroratida o-ftal kislota degidratatsiyalanib, ftal angidridini hosil qiladi. Ftal angidridi uzun rangsiz ninalar va rombik yoki monoklinik plastinkalar ko'rinishida kristallanadi. Ftal angidridi engil sublimatsiyalanadi.

Ftal angidridi naftalinni oksidlab olinadi. Bunda qo'shimcha sifatida oz miqdorda malein angidrid va naftaxinon hosil bo'lishi mumkin. Tangasimon yoki suyuqlantirilgan ftal angidridi yondirilganda alangalanadi; uni changlari va bug'lari havo bilan portlovchi aralashmalar hosil qiladi. Ftal angidridi organik erituvchilarda (benzol, ksilol) ftal kislotadan (benzolda erimaydi) yaxshi eriydi. Suvda angidrid tezda kislotaga aylanadi; normal atmosfera sharoitida saqlanganda sekin-asta namlikni shimib oladi.

Ftal angidridi plastifikatorlar, poliefirlar, alkid qatronlar olishda qo'llaniladi. Qo'rg'oshinli tuzi polivinilxloridni stabilizatori sifatida qo'llaniladi.

Tereftalat kislota, dimetiltereftalat birikmasi. Tereftalat kislota-rangsiz ninasimon yoki amorf modda. O-ksilolni havo kislorodi bilan oksidlab olinadi. Uchta benzoldikarbon kislotalari ichida eng yuqori suyuqlanish haroratiga va odatdagi erituvchilarda yomon eruvchanlikka ega. Xona haroratida konsentrlangan sulfat kislotalari, piridinda, dimetilsulfoksidda, dimetilformamidida eriydi.

10.3. Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari

Ayrim karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan

Ayrim di- va polikarbon kislotalarning fizik xossalari

7.1-Jadval

Kislota	Molekulyar massa	Harorat, °S		Zichlik, 20° S	Sindirish ko'rsatkichi, 20° S	Suvli eritmalaridagi 25° S da dissotsiyanlash konstantalari	
		suyuqlanish	Qaynash			K_1	K_2
Oksalat	90,04	189(suvsiz)	150(hayd.)	1,653	1,440	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$
Qahrabo	118,09	185	235(hayd)	1,564(15° S)	1,450	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$
Adipin	146,14	151–153	265(100)	1,366	-	$3,71 \cdot 10^5 (18^0 S)$	$3,87 \cdot 10^{-6}$
Sebasid	202,24	133	295(100)	-	1,4422 (133,3° S)	-	-
Malein (sis)	116,07	130,5	135(parch)	1,590	-	$1,42 \cdot 10^{-2}$	$8,57 \cdot 10^{-5}$
Fumar(tr ans)	116,07	287	290 (200° S dahayd.)	1,635	-	$9,30 \cdot 10^{-4}$	$9,62 \cdot 10^{-5}$
Itakon (metal qahrabo)	130,10	167–168	-	1,6	-	-	-
O-ftal	166,1	206–208	191(parch)	1,593	-	$1,3 \cdot 10^{-3} 18^0 S$	$3,9 \cdot 10^{-5} (18^0 S)$
Tereftal (p-ftal)	166,1	hayd.	hayd.230° S	1,510	-	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-5}$
Piromell it	254,2	276(parch)	-	-	-	-	-
Malein angidrid i	98	53	202	1,48(50° S)	-	-	-
Ftal an-gidridi	148,1	132	295(hayd)	1,527(4° S)	-	-	-
Piromell it angid-ridi	218,1	286	hayd.	-	-	-	-
Dimetil tereftalat	194,2	141–142	hayd.	-	-	-	-

Nazorat savollari

- 10.1. Karbon kislotalar haqida tushuncha bering?
- 10.2. Lok-boyoq sanoatida qanday turdagi kislotalar qo'llaniladi?
- 10.3. Tall yog' kislotalari qanday usulda olinadi?
- 10.4. Naften kislotalari qanday tuzilishga ega?
- 10.5. Tereftalat kislota qanday usulda olinadi?
- 10.6. Oksalat va malon kislotalar qanday xossalarga ega?

11- MA'RUZA: Aminlar

Reja:

11.1. Quyi alifatik aminlar

11.2. Aminlarning organik va noorganik kislotalar bilan ta'siri

11.3. Epoksid qatron

11.4. Mochevina (karbamid).

Tayanch iboralar: **Aminlar, tuzilishi, umumiy xossalari, aminlar qo'llanilish xossalari, mochevina, melamin.**

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7

11.1. Quyi alifatik aminlar

Aminlar azotning organik birikmalari bo'lib, ularni ammiakdagi vodorod atomlarini uglevodorod radikallari bilan almashinish mahsulotlari deb qarash mumkin. Almashingan vodorod atomlarining soniga qarab birlamchi, ikkilamchi, uchlamchi aminlarni farqlashadi. Aminoguruhlar soniga qarab mono-, di-, tri- va poliaminlarni farqlashadi.

Quyi alifatik aminlar – gazlar, o'rta alifatik aminlar – suyuqlik, yuqori vlifatik aminlar qattiq moddalardir. Tarmoqlangan zanjirli aminlar mos tarmoqlanmagan (to'g'ri) zanjirli aminlarga nisbatan uchuvchanroq bo'ladi. amin grkppalar soni ortib borishi bilan (masalan, diaminlarga o'tilganda) alifatik aminlar qaynash temperaturasi ortadi, mos alkanolaminlarning – qaynash teiperaturasi yana ham yuqoriroq bO'ladi. aromatik va geterotsiklik aminlar yuqori meiperaturada qaynovchi, qovushqoq suyuqliklar yoki qattiq kristall moddalardir.

Quyi birlamchi (S_1 - S_6) alifatik aminlar suvda, efirda spirtlarda yaxshi eriydi. Ikkilamchi va uchlamchi aminlar spirtlarda, efirda eriydilar, ammo suvda chegarali eriydilar; uglevodorod zanjirining uzunligi ortishi bilan suvda eruvchanlik kamayadi. Aromatik aminlar, anilindan tashqari, suvda sust eriydilar, aminoguruhlar soni ortishi bilan suvda eruvchanlik ortadi. Barcha aromatik aminlar organik erituvchilarda eriydi.

Oddiy alifatik va aromatik aminlar – rangsiz moddalardi; aromatik aminlar yorug'lik va havo ta'siriga chidamsiz, ular saqlash jarayonida tez oksidlanadilar va qo'ngg'ir rangga kiradilar. Quyi alifatik ammiak hidini beradilar, o'rtachalari (S_4 - S_7) – yoqimsiz baliq hidini beradilar. Yuqorilari esa deyarli hidsiz bo'ladilar.

Aminlar organik asoslardir. Ularni asosligi radikallar tabiatiga va soniga bog'liq. Alifatik radikallar aminlarni asosligini kuchaytirib beradilar, aromatik radikallar esa susaytiradilar.

Alifatik aminlar ammiakdan ko'ra kuchliroq asoslardir. Bundan farqli aromatik aminlar ammiakdan kuchsizroq asoslardir. Birlamchi alifatik aminlarni dissotsiatsiyanish koeffitsienti $(4-6) \cdot 10^{-4}$ atrofida, ikkilamchilarniki – $(7-60) \cdot 10^{-4}$, uchlamchilariniki – $1,8 \cdot 10^{-5}$, aromatik aminlarni dissotsiatsiyanish koeffitsienti $(2,4-4,6) \cdot 10^{-4}$ atrofida.

11.2. Aminlarning organik va noorganik kislotalar bilan ta'siri

Aminlar organik va noorganik kislotalar bilan ta'sirlashadilar. Bunda vodorodlari almashgan ammoniy tuzlari hosil bo'ladi. aminlar lyuks kislotalari bilan kislota-asos komplekslari hosil qiladi, masalan $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_5$. Bu turdagi komplekslar, xususan epoksid qatronlarini latent (yashirin) qatirish katalizatorlari sifatida qo'llaniladi.

Aminlarni fosgen bilan reaksiyaga kirishib izotsianatlarni beradi; organik kislotalar, ularni angidrilari bilan reaksiyaga kirishib poliamidlar hosil qiladi. Aromatik teteraminlar aromatik dikarbon kislotalar bilan ta'sirlashib haroratbardoshligi 640°S gacha bo'lgan polibenzilidazollarni beradi. Birlamchi va ikkilamchi aminlar, ammiak kabi alkilenoksidlar bilan reaksiyaga kirishib aminospirtlar hosil qiladi.

11.3. Epoksid qatron

Aminlar epoksid birikmalar bilan oson reaksiyaga kirishgani uchun ular epoksid qatronlarini qotiruvchilari sifatida keng qo'llaniladi. Aminlar yuqori zaharli moddalardir; ular shilliq pardalarni va terini yallig'lantiradi, nafas organlarini, markaziy nerv sistemasini, yurak mushaklarini zararlaydi.

Aminlar ayrim monomerlarni va polimerlarni sintez qilishda muhim xom ashyodir. Aminlar aminosaldehid qatronlarni, poliamidlarni, poliuretanlarni, poliimidazollarni, polimochevnalarni va boshqa birikmalarni ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ko'p miqdorda ular diizotsianatlarni ishlab chiqarishga, epoksid qatronlarni qotirishga sarflanadilar.

Bundan tashqari ular suvda eruvchan polimerlar olishda, polimerlanishni katalizatorlari, poliuretanlar, poliformaldehid, epoksid qatronlarini sintez qilishda katalizator sifatida, stabilizatorlar sifatida (antioksidant, antiozonant) ko'p qo'llaniladi. Ko'p aminlar sovun shaklida emulgator sifatida emulsion boyoqlar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladilar.

Ayrim aminlarni xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Amin	Molekulyar massa	Temperatura		Sindirish ko'rsatkichi 20°S da	Zichlik 20°S da	Suvdagi eruvchanlik, g/100g
		suyuqlanish	qaynash			
Etilamin	45,08	-80,6	16,6	1,3663	0,759	To'la
N-butilamin	73,14	-50,5	77,8	1,401	0,7401	To'la
Dietilamin	73,14	-50	55,5	1,3873 (18°S)	0,7108 (18°S)	To'la

Trietilamin	101,2	-114,8	89,5	1,4003	0,7229 (25 ⁰ S)	5,5 (30 ⁰ S)
Etilendiamin	60,1	8,5	117,2	1,4540 (26,1 ⁰ S)	0,8994	-
Tetrametilendiamin	88,1	27-28	158,159	-	0,887 (25 ⁰ S)	-
Tetraetilenpentamin	189,3	-	340	-	-	-
Monoetanoamin	61,08	10,5	182,2	1,4544	1,0179	To'la
Dietanolamin	105,1	28	269	1,474 (30 ⁰ S)	1,0919 (30 ⁰ S)	To'la
Trietanolamin	149,2	21,2	360	1,4822 (30 ⁰ S)	1,1258	To'la
Dimetiletanolamin	89,1	-59	134,5	-	0,8879	To'la
Dietiletanolamin	117,2	-	162,1	-	0,8851	To'la
1,3-fenilendiamin	108,1	62,3	287	-	-	-
Melamin	126,1	350	-	-	0,573	-
Urotropin	140,2	128-130	-	-	-	-
Mochevina (karbamid)	60,05	132,7	Parch	-	1,335	-

11.4. Mochevina (karbamid).

Mochevina (karbamid). Mochevina ammiak va uglerod (3) oksidni bosim ostida ta'sir ettirib olinadi. Bundan tashqari mochevinani kaltsiy karbididan ham olish mumkin. Xona temperaturasida mochevina rangsiz, Xidsiz, ta'amsiz kristallardir. Kristallar tetragonal, ninasimon yoki prizma shaklida bo'ladi. mochevinaning suyuqlanish issiqligi 60 kkal/g, suvda erish issiqligi –58 kal/g, solishtirma issiqlik sig'imi 50⁰S da 0,397 kal/(g⁰S). Mochevina juda kuchsiz asos. Uning suvdagi eritmalari neytraldir. Dissotsiatsiyalanish konstantasi $K=1,5 \cdot 10^{-14}$. Kislotalar bilan tuzlar Xosil qilishda mochevina o'zini bir asosli kabi tutadi. Qattiq mochevina oddiy temperaturada va atmosfera bosimida barqarorlardir. Suyuqlanish temperaturasida va atmosfera bosimida mochevina ammiakka, biuretanga, tsianid kislotasiga va boshqalarga parchalanadi. Suyuqlanish temperaturasida va vakuumda mochevina sublimatsiyaga uchraydi. Mochevinaning suvli eritmasi sekin-asta ammoniy karbamatga gidrolizlanadi. Mochevinani suvli eritmalarini uzoq vaqt qizdirilsa biuret hosil bo'ladi. mochevinani suv bilan qaynatishda u ammiakka va uglerod (4) oksidiga parchalanadi. Mochevina spirtlar bilan ta'sirlashib, karbimin kislotani murakkab efirini (uretan) hosil qiladi.

Mochevina zaharli emas. Mochevina mochevina formaldegid qatronlar, polimochevinalar olishda, katalizatorlar sifatida qo'llaniladi.

Melamin – tsianur kislotaning triamidi – rangsiz kristall kukun (monoklin prizmalar).

Melamin tsianamidni dimerlab, so'ng bosim ostida ammiak bilan ishlov berib yoki mochevinani ammiak ishtirokida degidratatsiyalab olinadi.

Melamin 350⁰S atrofida suyuqlanadi. Bunda u qisman parchalanadi va qisman sublimatsiyalanadi.

Ammiak muhitida yoki chuqur vakuumda u deyarli parchalanmasdan sublimatsiyalanadi.

Uni uzoq vaqt 300⁰S dan yuqorida qizdirish ammiakni ajralib chiqishiga olib keladi. Melamin suvda chegarali eriydi. Suvda melamin kuchsiz asos xossalarini namoyon qiladi, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Melamin ko'pchilik organik erituvchilarda deyarli erimaydi, u qaynoq etilenglikolda, etanoaminda va trietanolaminda eriydi.

Suv ta'sirida qizdirilganda gidrolizlanadi.

Melamin melamin-formaldegid qatronlarini sintez qilishda, polimerlarni yonuvchanligini kamaytirishda ko'piksimon poliuretanlar olishda qo'llaniladi.

Nazorat savollari

- 11.1. Organik birikmalarning vakili sifatida aminlarning umumiy tavsifini bayon qiling.
- 11.2. Alifatik aminlarni umumiy xossalari qanday?
- 11.3. Aromatik aminlarni monomerlar sifatida tavsifini bayon qiling.
- 11.4. Aminlarni asoslik xossalari va ularning tuzilishiga qanday bog'liq?
- 11.5. Aminlarni olish usullarini bayon qiling.
- 11.6. Aminlarni monomerlar sifatida qo'llanilishini bayon qiling.
- 11.7. Mochevinani monomer sifatida tavsifini bering.
- 11.8. Melaminni monomer sifatida qo'llash mikoniyatlarini bayon qiling.

12- MA'RUZA: Aldegidlar.

Reja:

- 12.1. Алдегидларнинг тузилиши.***
- 12.2. Формалдегид ва формалин.***
- 12.3. Триоксан, параформ, полиоксиметилен тўғрисида маълумот.***

Tayanch iboralar: Aldegidlar, aldegidlar tuzilishi, umumiy xossalari, formaldegid va formalin, trioksan, paraform, α -polioksiteten.

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7

12.1. . Алдегидларнинг тузилиши.

Алдегидлар умумий формуласи (- углеводород радикали ёки водород) бўлган органик бирикмалардир.

Формалдегид ягона газсимон алдегид, C₂-C₁₁ алдегидлар суюқликлар, C₁₂ дан бошлаб алдегидлар қаттиқ моддалар. Формалдегид, ацеталдегид ва пропион алдегидлар сув билан суст эрийди, C₆ дан юқори алдегидлар эса

амалда сувда эримайдилар. Алдегидлар спиртларда, оддий эфирларда ва кўпгина органик бирикмаларда эрийди. Қуйи алдегидлар кескин буғувчи Хидга эга. С8-С14 алдегидлар ёқимли Хидга эгалар ва шу сабабли парфюмерияда ишлатиладилар. Алифатик (ёғ қатронларидаги) алдегидлар жуда учувчан, ароматик алдегидлар эса кам учувчандир.

Алдегидлардаги карбонил гуруҳининг қўш боғининг реакцион активлиги юқори. Карбонил гуруҳига нисбатан α-Ҳолатга ўринбосарни ўтириши алдегидларни реакцион активлигини сусайтиради. Бу активлик , қаторда камаяди. Алдегидлар турли оксидловчилар ва Ҳаво кислороди таъсирида енгил оксидланадилар, енгил қайтариладилар ва кўпгина бирикиш реакцияларида қатнашадилар. Алдегидлар оксидланиб кислоталарни қайтарилиб бирмасчи спиртларни Ҳосил қилади.

α-водород сақламайдиган алдегидларни (формалдегид, бензалдегид) ишқорлар билан ишлов берилганда молекулалараро диспропорцияланиш (Ўзи оксидлаб, Ўзи қайтарилади) кетиб, эквимол миқдорда спирт ва карбон кислота тузи Ҳосил бўлади (Канницаро реакцияси). Бу реакция иккита турли алдегидлар ўртасида Ҳам кетиши мумкин. Айрим алдегидларни ишқор иштирокида конденсацияланиши натижасида алдоллар Ҳосил бўлади (алдол конденсацияси).

Алдол конденсацияси ва Канницаро реакциялари туфайли формалдегид ва ацеталдегиддан пентаэритрит Ҳосил бўлади.

Мой алдегиди ва пропион алдегидларини формалдегид билан конденсацияси мос равишда триметилпропан ва триметилэтан Ҳосил бўлишига олиб келади.

Алдегидлар Ҳаракатчан (осон алмашинувчан) водороди бор бирикмалар (спиртлар, феноллар, аммиак ва уни Ҳосилалари, амидлар, нитропарафинлар, айрим углеводородлар) билан енгил реакцияга киришадилар. Бунда осон Ҳаракатланувчан водород карбонил группанинг кислородига бирикади, молекуланинг қолган қисми эса карбонил группанинг углеродига бирикади. Бу реакцияларга аминалдегид, фенолоформалдегид ва айрим углеводородоо-формалдегид қатронларни олиниши асосланади. Спиртлар билан алдегидлар ацеталлар Ҳосил қилади.

Саноатда бу реакция поливинил спиртини ацеталларини синтез қилишда қўлланилади.

Алдегидлар γ-нурланиш ва ион инициаторлари таъсирида осон полимерланадилар. Улар олефинлар, эпоксид бирикмалар, Ҳалқа ацеталлар ва эфирлар билан сополимерланадилар. Алдегидларни полимерланиши карбонил боғни очилиши Ҳисобига кетади.

Алдегидларни полимерлари деполимерланишга ва деструкцияга мойилдир.

Алдегидлар полимерлар Хосил бўлишига олиб келувчи кўпгина бириктиш реакцияларига қодирдир. Алдегидларни феноллар, мочевино, меламин ва бошқа мономерлар билан таъсирлашиш маҳсулотлари (фенол-алдегид, мочевино-алдегид, меламин-алдегид қатронлар ва бошқалар) пластмассалар саноатида кенг қўлланилади. Айрим алдегидларни масалан, формалдегидни сополимери ёки гомополимери қимматли хоссаларга эга бўлиб, конструкцион материал сифатида кенг қўлланилади.

Айрим алдегидларни хоссалари қуйидаги жадвалда келтирилган.

Алдегид	Молекуляр масса	Температура, °C		Зичлик, кг/м³ 20°C да	Синдириш кўрсаткичи 20°C да
		суюқланиш	қайнаш		
Формалдегид	30,03	-118	-19,2	0,8153 (-20°C да)	-
Ацеталдегид	44,05	-123,5	-20,16	0,7834	1,3311
Пропион	58,08	-81	47,9	0,8066	1,3636
Н-мой	72,1	-97,1	74,78	0,8016	1,3795
Акролеин	56,06	-87	52,7	0,8389	1,4013
Фурфурол	96,08	-36,5	161,7	1,1598	1,5261

12.2. Формалдегид ва формалин.

Формалдегид ва формалин. Формалдегид кескин Хидли рангсиз газ. Формалдегидни саноатда ишлаб чиқаришнинг асосий усули – метанолни катализатор иштирокида Хаво кислороди билан оксидлашдир. Хосил бўлган формалдегид ва қолдиқ метанол аралашмаси сувда ютидирилади. Натижада 37% (масс) формалдегид ва 5-11% (масс) метанол сақловчи формалин Хосил бўлади. метанол формалдегидни стабилизаторидир.

Формалдегид сувда ва спиртларда яхши эрийди. Бу эритмаларда формалдегид моно- ва полимергидратлар Холида ва гемиформаллар

Холида бўлади. эритмада эркин формалдегидни миқдори жуда кам. Формалдегидни сувда эриш жараёни кучли экзотермикдир (0,5 ккал/г).

Газ Холидаги формалдегид кутбли эритувчилрда енгил эрийди, аммо ацетонда, бензолда, хлороформда, диэтил эфирида ёмон эрийди. Суюқ формалдегид диэтил эфир, этилацетат хлороформ ва углерод (4) хлорид, толуол билан тўла аралашади, аммо кўпчилик углеводородлар билан аралашмайди. Сақлаш жараёнида формалдегид ўз-ўзидан полимерланади, нам, спиртлар, кислоталар юқи полимерланишни тезлаштиради.

Формалдегид марказий нерв системасига таъсир қилади, кўз ва нафас олиш йўлларини шиллиқ пардаларини кучли яллиғлантиради, конъюнктивитларни, дерматит, экзема, ошқозон касалликларини келтириб чиқаради. Аллерген.

Формалин. Формалин ёнувчи суюқлик; буғлари Хаво ва кислород билан портловчи аралашмалар Хосил қилади. Формалин 102°C да қайнайди.

Бунда гидратларни парчаланиши кузатилади ва эркин формалдегид ва сув ажралиб чиқади. Формалин 10°C дан паст температурага совутилганда ундан қаттиқ полимергидратлар чўкмага тушади.

Формалин иситилиб турадиган Хажмларда (катта идишларда) 21°C дан кам бўлмаган температураларда (олий нав учун) ва 7°C дан кам бўлмаган температурада (биринчи сорт учун) сақланади. Чўкма (парафин) тушиб қолса, формалин 50°C дан юқори бўлмаган температурада қиздирилади.

Формалин амин-алдегид, фенол-формалдегид қатронлари ва турли синтетик полимерларни оксидлаш учун манба бўлиб хизмат қилади.

Органик синтез учун ва полимерлар олиш учун формалдегидни манбаи сифатида уротропин ва формалдегидни қуйи молекуляр қаттиқ полимерлари бўлган триоксан, параформ ва α -полиоксиметиленлар ҳам қўлланилади. Бу полимерлар $150-180^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилганда $0,5-1,0\%$ сув сақловчи мономер Холидаги формалдегидга парчаланишади. Кислота ва ишқорлар бу парчаланишни тезлаштирадilar.

12.3. Триоксан, параформ, полиоксиметилен тўғрисида маълумот.

Триоксан. Ўзига хос Хидли рангсиз кристалл модда. Триоксан метаносизлаштирилган $(50-53)\%$ формалинни 2% (масс) сульфат кислота иштирокида қиздириб олинади. Хосил бўлган сув билан азеотропидан триоксан эритувчилар биоан экстракцияланиб ёки 0°C кристалланиб ажратиб олинади. Триоксан ректификацияланиб, кейин қаттиқ ишқор устида Хайдаб тозаланади. Триоксаннинг суюқланиш температураси 62°C , қайнаш температураси 115°C , зичлиги 1170 кг/м^3 (63°C да). Сув билан 70% (масс) триоксан сақловч 91°C да қайновчи азеотроп Хосил қилади. Триоксан қўпгина органик эритувчиларда яхши эрийди. У минерал кислоталар таъсирида гидролизланади.

Параформ (параформалдегид). Параформ кучли формалдегид Хиди келиб турувчи оқ рангли кукундир. Параформ чизиксимон структурали қуйи молекуляр полиоксиметиленоксиддир, бўлиб $n=8-100$. Параформ $90-96\%$ (масс) формалдегид сақлайди, қолгани сувдир. Параформ $150-170^{\circ}\text{C}$ да суюқланади. Сувда эритилганида парчаланади ва гидролизланади (қиздирилганда). Параформ формалинни вакуумда концентрациялаб олинади, қопқоғи зич ёпиладиган полиэтилен канистраларга ёки полиэтилен ёки пластикат қопчиқли резиналаштирилган қопларга қадоқланади. Маҳсулот 25°C дан юқори бўлмаган теипературада сақланади.

α -полиоксиметилен. Формалдегидни полимерланиш маҳсулоти бўлиб, полимерланиш даражаси 100 атрофида. α -полиоксиметилен $99,5\%$ (масс) формалдегид сақлайди, суюқланиш температураси $170-180^{\circ}\text{C}$ α -полиоксиметиленни сувдаги эритмаси ишқор билан қиздирилганда парчаланади ва гидролизланади.

Алдегидлар, алдегидлар тузилиши, умумий хоссалари, формалдегид ва формалин, триоксан, параформ, α -полиокситетилен.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Алдегидларга умумий тавсиф беринг.
2. Алдегидлар гомологик қаторида хоссалари қандай ўзгаради?
3. Алдегидларни кимёвий хоссалари ва тузилишида қандай боғлиқлик мавжуд?
4. Алдегидларга хос реакцияларни баён қилинг.
5. Алдегидлар мономер сифатида қайси соҳаларда қўлланилади?
6. Формалдегид ва формалин нима, уларни мономер сифатида қўллаш имкониятлари нималардан иборат?
7. Триоксан, параформ, полиоксиметиленларни мономер сифатида тавсифланг.

ФОЙДАЛАНИШ УЧУН АДАБИЁТЛАР

Асосий адабиётлар

1. Сырьё и полупродукты для лакокрасочных материалов./ Под ред. М.М.Голодберга, М., 1978.

13-MA'RUZA: IZOSIANATLAR

Reja:

13.1. Organik izosianatlar

13.2. Izosianat xossalari

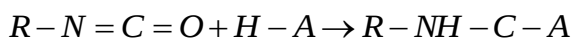
Tayanch iboralar: Fenilizosianat, etilen oksid, mochevina, alifatik, yashirin, tolulendiizosianat, dietilenglikol, dimer, trimer, shaffof, azeotrop

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7

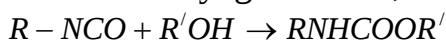
12.1. Organik izosianatlar

Organik izosianatlar bu bir yoki bir nechta izosianat guruhi organik radikal bilan birikkan birikmalardir. Ularni izosianat kislotaning efirlari deb qarash mumkin. Izosianat guruhlarining soniga qarab mono-, di- va poliizosianatlar bo'lishi mumkin. Alifatik va aromatik izosianatlar mavjud.

Izosianatlar yuqori reaksiya qobiliyatiga ega bo'lib, ular organik birikmalar bilan va o'z-o'zi bilan reaksiyaga kirishadilar. Ayniqsa vodorod atomlari faol bo'lgan birikmalar (spirtlar, kislotalar, aminlar, amidlar, fenollar) bilan yengil reaksiyaga kirishadilar. Reaksiya natijasida quyi molekulyar birikma ajralib chiqmaydi, balki faol vodorod izosianat guruhining azotiga birikadi, molekulaning qolgan qismi esa karbonil guruhining uglerodiga birikadi:

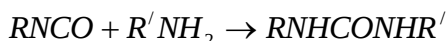


Izosianatlarni spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, uretanlar hosil qiladi:



Agar reaksiyaga ikkita va undan ortiq funksional guruhli birikmalar kirishsa, poliuretanlar hosil bo'ladi.

Fenollar izosianatlar bilan spirtlarga ko'ra sekinroq reaksiyaga kirishadi, shuning uchun reaksiya yuqori haroratda va katalizator ishtirokida boradi. Birlamchi aminlar va izosianatlar osonlik bilan vodorodlari almashingan mochevinalarni hosil qiladi:



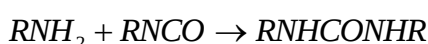
Yuqori haroratda izosianatlar mochevinalar bilan reaksiyaga kirishib biurel hosil qiladi:



Karbon kislotalar izosianatlar bilan reaksiyaga kirishib amidlarni hosil qiladi:



Izosianatlar suv bilan gidrolizlanadi va ikkita vodorodi almashingan mochevinani hosil qiladi:



Almashinishi yengil bo'lgan vodorod saqlovchi birikmalar bilan reaksiyasida aromatik izosianatlar alifatik izosianatlarga nisbatan tezroq reaksiyaga kirishadi. 2,4-toluilendiizosianatda 4-holatdagi guruh 2-holatdagi guruhdan 3-7 marta aktivroqdir.

Izosianatlar halqa dimerlar, trimerlar, yuqori polimerlar hosil qilishi bilan polimerlanishi mumkin. Fenilizosianat dimer va trimer hosil qilishi mumkin.

Diizosianatlarni uchlarida gidrooksil guruhi bor bo'lgan oddiy yoki murakkab poliefirlar bilan ta'sirlashtirib, uchlarida izosianat guruhi bo'lgan forpolimerlar olinadi.

Quyi molekulyar izosianatlar terini, ko'zni, nafas yo'llarini kuchli yallig'lantiradi. Ularni ayrimlari teri orqali shimilishi mumkin.

13.2. Izosianat xossalari

Izosianatlarni uchuvchanligi va zaharliligini kamaytirish, reaksiya aktivligini susaytirish maqsadida ularni guruhlarini yopadilar, ya'ni "yopiq" yoki "yashirin" izosianatlar tayyorlanadi. "Yopuvchi" agentlar sifatida fenollar, aminlar kabi birikmalar qo'llaniladi. "Yopiq" izosianatlar erkin izosianatlarga nisbatan saqlashda turg'unligi barqaror, nam ta'siriga chidamlroq bo'ladi. Qizdirilganda yopiq izosianatlar erkin izosianatni ajratadi yoki aktiv vodorodi bor birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Ayrim izosianatlarni xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

8.1- Jadval

Izosianat	Molekulyar massa	Harorat, °S		Sindirish ko'rsatkichi	Zichlik 20° Sda
		Qaynash	Yaxlash		

				20° Sda	
Monoizosianatlar:					
Fenilizosianat	119,13	165	- 31,3	1,5362	1,0954
N-butilizosianat	99,15	114	-70	1,4064	0,8998
Diizosianatlar:					
1,4 – butandiizosianat	140,14	106(13)	-41	1,4522	-
Geksametildiizosianat	168,18	127(10)	-67	1,4530	1,0460
N-fenildiizosianat	160,12	110(12)	96	-	1,4407
2,4 – toluildiizosianat	174,15	121(10)	21,8	1,5678	1,2178
Toluildiizosianat 80/20	174,15	120(10)	11,5 – 13,5	1,5663(25° Sda)	1,22
Toluildiizosianat 65/35	174,15	120(10)	3,5 – 5,5	1,5666(25° Sda)	1,22
4,4 – difenilmetandi izosianat	250	157(0,1)	40 – 41	1,5906(50° Sda)	1,8550
Poliizosianat (50% difenilmetandiizosianat saqlovchi izosianatlar aralashmasi)	380 – 400	-	-	-	1,225

Toluildiizosianat –kristallanuvchan, yengil suyuqlanuvchan modda. Suyuqlanganda tiniq rangsiz yoki sarg'ish rangli suyuqlik. Toluildiizosianat izomer toluildiizosianatni fosgenlab olinadi.

Toluildiizosianat (102T – mahsuloti)- 2,4 – toluilendaminni fosgenlab olinadigan 2,4 – toluildiizosianat toluildiizosianat (T65/35)-(65±2)%(mass) 2,4 – toluildiizosianat va (35±2)%(mass) 2,6 – toluildiizosianat aralashmasi.

Toluildiizosianat kuchli zaharli, surunkali va o'tkir zaharlanishni keltirib chiqaradi. Ish joyidagi havoda zaharlanishni keltirib chiqaradi. Mumkin bo'lgan chegaraviy konsentratsiyasi 0,5mg / m³.

Toluildiizosianat poliuretan lok-boyoq materiallarini olishda, poliuretan termoplastlar, elastomerlar, elimlar, ko'piklar olishda qo'llaniladi.

Dietilenglikoluretan (DGU)-dietilenglikolni toluildiizosianat bilan ta'sirlashish mahsuloti bo'lib, poliuretan lok emallari va ko'piklarini olishda qo'llaniladi.

Poliizosianat anilin-formaldegid oligomerlarini fosgenlab olinadi. Sintezni olib boorish sharoitiga qarab turli o'rtacha molekulyar massali va funkcionallik poliizosianatlar olish mumkin. Poliizosianatlar -20°S haroratda ham suyuq holatini saqlab qoladi. Poliizosianatning zaharlilik darajasi monomer izosianatlarnikidan ancha kam. Poliizosianatlar yaxlit va ko'pik poliuretan, polioksazomedon, polimochevinalar olishda keng qo'llaniladi.

Nazorat savollari

- 13.1. Izosianatlarni organik birikmalarning vakili sifatida tushuntiring?
- 13.2. Izosianatlarning qanday o'ziga xos xususiyatlarini bilasiz?
- 13.3. Izosianatlarni kimyoviy xossalarini bayon qiling.
- 13.4. Izosianatlarni monomerlar sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.
- 13.5. Toluildiizosianatga monomer sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.

13.6. Geksametilendiizosianat, poliizosianat monomer sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.

14-MA'RUZA: EPOKSID BIRIKMALAR

Reja:

14.1. Eepoksid birikmalar

14.2. Epoksid birikmalarning turlari

Tayanch iboralar: Fenilizosianat, etilen oksid, mochevina, alifatik, yashirin, tolulendiizosianat, dietilenglikol, dimer, trimer, shaffof, azeotrop

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7

14.1. Epoksid birikmalar

Epoksid birikmalar tarkibida uch a'zoli oksiran (α – oksid yoki 1,2-epoksid) halqasini yoki to'rt a'zoli oksietan (β – oksid yoki 1,3-epoksid halqasini saqlovchi organik birikmalar mavjud bo'ladi.

1,2 – epoksidlar efir hidini beruvchi suyuqliklardir. Oksid halqasining mavjudligi ularni mos molekulyar massali uglevodorodlardan va oddiy efirlardan yuqoriroq haroratga ega ekanligini bildiradi. Epoksidlar uglevodorodlarga va oddiy efirlarga qaraganda suvda va qutbli erituvchilarda yaxshi eriydi.

1,2 – epoksidlar engil almashadigan vodorod atomi bor birikmalar bilan oson reaksiyaga kirishadi. Masalan, suv, spirtlar, fenollar, kislotalar, aminlar, amidlar bilan. Bundan tashqari, 1,2 – epoksidlar engil polimerlanadi, bir-biri bilan sopolimerlanadi, kattaroq o'lchamli halqalar (oksietanlar, tetragidrofuran, laktonlar, atsetallar, dikarbon kislotalarni angidridlari) bilan sopolimerlanadi.

1,2 – epoksibirikmalar epoksid qatronlar, sirt-aktiv moddalar, plastifikatorlar olish uchun qo'llaniladi.

1,3 – epoksidlar(oksetanlar) yuqori kimyoviy barqaror va fizik-mexanik xossalari yaxshi bo'lgan polimerlar hosil qiladi.

1,2-epoksid birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan:

Epoksid birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari

8.2- Jadval

Epoksid birikma	Molekulyar massa	Harorat, °S		Sindirish ko'rsatkishi 20° Sda	Zichlik 20° Sda
		Qaynash	Yaxlash		
Etilenoksid(oksilan)	44,0	–112,5	10,7	1,360(8,4° S)	0,8827(10,4° S)
Propilen oksid (metiloksiran)	58,08	–112,1	34,6	1,3664	0,8311
1,2 – butilenoksid	72,1	-	61–62	1,3855(17° S)	0,837(17° S)
Epixlorgidrin	92,5	-	116,1	1,4380	1,1807
Epigidrin(glitsidil)spirti	74,08	-	66(2,5)	1,4302(25° S)	1,1143(25° S)

Fenilglitsidil efiri	150,2	-	245	1,5300	1,050
Allilglitsidil efiri	114,14	-	153,9	1,4347	1,9680
Stirol oksidi	120,15	-	194,2	1,5329 (25° S)	1,0469 (25° S)
Oksasiklobutan (oksetan)	58,08	-	47(750)	1,3893 (25° S)	-

14.2. Epoksid birikmalarning turlari

Etilen oksid-rangsiz gaz bo'lib, etilenxloridni digidroxlorlab yoki etilenni to'g'ridan-to'g'ri katalitik oksidlab olinadi. Etilenoksid suv, spirt, efir va oddiy erituvchilar bilan barcha nisbatlarda aralashadi. Quyi haroratda qaynaydigan uglevodorodlar bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Etilenoksidning suyuqlanish issiqligi $1,236\text{ kkal/mol}$, bug'lanish issiqligi $6,101\text{ kkal/mol}$, yonish issiqligi $312,5\text{ kkal/mol}$, issiqlik sig'imi $11,51\text{ kJ/(mol}\cdot^{\circ}\text{S)}$.

Etilenoksid yonuvchan, portlovchi, o'ta zaharli modda. Kichik miqdorlarda narkotik ta'siri bor, ko'p miqdori burun, ko'z, yuqori nafas yo'llarini yallig'lantiradi. Suyuq etilenoksidning eritmalari ko'z uchun o'ta xavfli va terini kuydiradi. Ishlab chiqarish xonalarining ishchi zonalaridagi havoda mumkin bo'lgan chegaraviy konsentratsiyasi $1\text{ mg/m}^3\text{ dir}$.

Etilenoksid erituvchilar, etanoaminlar, sirt-aktiv moddalar, oksietillangan mahsulotlar olishda qo'llaniladi. Etilenoksidning quyi molekulyar polimeri-polietilenglikol antistatic agentlar, ho'llovchilar sifatida, yuvuvchi bositalarning komponentlari sifatida, poliuretanlar olishda, yuqori molekulyar polimerlar-iplar, plyonkalar, plastinkalar olishda qo'llaniladi.

Epixlorgidrin (1-xlor-2,3-epoksiprop~~an~~) – rangsiz, xloroform hidini beruvchi harakatchan shaffof suyuqlik. Epixlorgidrin allilxloridni gidroxlorlab olinadi. Bunda hosil bo'lgan isomer glitserinxloridrinlar aralashmasi digidroxlorlanadi. Epixlorgidrin bug' bilan haydab ajratib olinadi va haydab tozalanadi. Bundan tashqari epixlorgidrin xlorlangan akroleinni qaytarib olinishi mumkin. Epixlorgidrin ko'pgina organik erituvchilarda eriydi., ammo suvda kam eriydi. Organik suyuqliklar bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Suv bilan azeotrop aralashmasi 88°S da qaynaydi va 75% (mass) epixlorgidrin saqlaydi. Epixlorgidrin yashirin bug'lanish issiqligi $9,06\text{ kkal/mol}$ (qaynash haroratida), yonish issiqligi $4,5244\text{ kkal/g}$, qovushqoqligi $1,03\text{ sP}(28^{\circ}\text{S})$. Assimetrik uglerod mavjudligi sababli epixlorgidrin optik aktivlikni namoyon qiladi.

Epixlorgidrin epoksid guruhi xlorga nisbatan reaksiya faolroqdir. Aktiv vodorod atomi bor bo'lgan birikmalar bilan ta'sirlashganda, avval epoksid halqani ochilishi sodir bo'ladi va keyinchalik ishqor ishtirokida yo'qotiladi. Natijada glitsidil efiri hosil bo'lib, u epoksid guruhi boyicha birikish reaksiyasiga kirishishi mumkin. Epixlorgidrin fenol bilan ham xuddi shunday reaksiyaga kirishadi.

Epixlorgidrin karbon kislotalar bilan o'zaro ta'sir etganda murakkab α -va β -monoefirlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Kislota anhidridlari bilan diefirlar hosil bo'ladi. Epoksid birikmalarni monokarbon kislotalar bilan ta'siri natijasida olingan epoksid qatronlarni toyingan va toyinmagan kislotalar bilan

modifikatsiyalash uchun, kislota angidridlari bilan reaksiyasi esa epoksid qatronlarni qotirish uchun qo'llaniladi.

Epixlorgidrin engil o't oladi, zaharli. Uni bug'larini havo bilan aralashmasi portlaydi. Epixlorgidrin teri orqali yengil yutiladi, hayot uchun muhim bo'lgan organlarni zaharlab xronik zaharlanishni yuzaga chiqaradi.

Nazorat savollari

- 14.1. Epoksid birikmalarga umumiy tushuncha bering.
- 14.2. Epoksid birikmalarni umumiy xossalarini bayon qiling.
- 14.3. Etilen oksidiga monomer sifatida tavsif bering.
- 14.4. Epixlorgidrinni monomer sifatida qo'llashni bayon qiling.

15-MA'RUZA. PLASTIFIKATORLAR VA YUMSHATGICHLAR.

REJA:

15.1. *Plastifikator haqida umumiy tushuncha*

15.2. *Plastifikatorlar va yumshatgichlar*

Tayanch iboralar: Eksploatatsiya, elastiklik darajasi, konsentratsiya, sopolimer, shaffof

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9

15.1. *Plastifikator haqida umumiy tushuncha*

Plastifikator (yunoncha plastos-plastik [ishlovga moyillik] va lotincha fasio-qulaman) polimerlarning plastiklik va elastiklik holatini yaxshilovchi organik birikmalar. Plastifikatorlar polimerlarning sovuqqa chidamliligini oshiradi va ishlov berilishini yaxshilaydi. Plastifikator kimyoviy jihatdan barqaror, suvda erimaydigan, issiq va nurga bardoshli, zaharsiz bo'lishi kerak. Kimyoviy tuzilishiga ko'ra, quyidagicha asosiy turlarga bo'linadi:

1) ftalatlar- ortaftalat kislotalarining efirlari; polimerning sovuqqa chidamliligini oshiradi va dielektrik xossasini yaxshilaydi....

2) Fosfatlar- fosfat kislotalarining murakkab efirlari. Fosfatlar polimerlarni o'tga chidamli qiladi. $(CH_3 - CH_2O)_3P$ – trietilfosfat; $(CH_3O)_3P = O$ – trimetilfosfat.

3) Adipinatlar va sebasinatlar-adipin va sebasin kislotalarining efirlari. $HOOC - (CH_2)_4 - COOH$ adipin kislota. Polimerlarni o'tga chidamli qiladi va past temperaturada elastikligini oshiradi.

4) Epoksidlangan plastifikatorlar- epoksidlangan tabiiy loy va epoksidlangan toyinmagan kislotalarning efirlari. Bular ham stabilizatorlik xizmatini o'taydi.

5) Polimer plastifikatorlar- yuqori molekulali murakkab geterozanjirli polimerlar. Ular moyda, benzolda erimaydi, issiqqa chidamli, uchmaydi.

Plastifikator ishlab chiqarishda muhim ahamiyatga ega. Ishlab chiqariladigan plastifikatorlarning 70%i polivinilxlorid ishlashga sarflanadi. Rezina va lak-boyoq materiallari ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi.

15.2. Plastifikatorlar va yumshatgichlar

Plastifikatsiyalash orqali qayta ishlanishni past temperaturada olib borish, mo'rtligi kam, elastikligi yuqori bo'lgan buyumlar olish imkonini beradi. Plastifikator sifatida quyi molekulyar yuqori temperaturada qaynovchi polimerlar bilan aralashuvchi suyuqliklar ishlatiladi. Plastifikatorlar erituvchilar va disperslovchilardan kam uchuvchanligi bilan farq qiladi. Plastifikatorlar ta'siri natijasida polimer makromolekulali orasidagi tortilish kuchlari kamayadi, hamda polimer makromolekulalining zvenolari va plastifikator molekulyalari o'rtasida bog'lar hosil bo'ladi. Natijada polimerlarni qovushqoqligini kamayishini (plastikligini ortishini) uni nisbatan past temperaturada qayta ishlash imkonini beradi.

Plastifikatorlar yuqori molekulyar birikmalarni eritishi yoki eritmasligi mumkin. Plastifikator sifatida qo'llaniladigan birikmalarning aksariyati erituvchilar guruhiga kiradi. Eritmaydigan plastifikatorlar polimer makromolekulalari solvatlanmaydilar va polimerda alohida qo'shimcha sifatida bo'ladilar. Eksploatatsiya qilish va eskirish jarayonida polimerdan terlab chiqib ketadilar. Eritmaydigan plastifikatorlarga xlorlangan difenil, koechor moyi, kastirol moyi, kam qutubli birikmalar va aralashmalar kiradi. Eritmaydigan plastifikatorlarni erituvchi plastifikatorlar bilan birga ishlatilganda ularni samaradorligi ortadi. Bunda erituvchi plastifikatorlar polimer makromolekulalari bilan solvatlanadilar, eritmaydigan plastifikator molekulyalari esa solvat qobig'ini to'ldirib, sistemani umumiy samaradorligini oshiradilar. Ko'p hollarda eritmaydigan plastifikatorlar kimyoviy barqaror birikmalar bo'lib, polimerlarni eksploatatsion xossalari yaxshilaydilar.

Plastifikator aktivligi va samaradorligi uning erituvchanlik ta'siri va kritik temperatura qiymatiga bog'liq. Kritik temperaturada yuqori molekulyar birikma bilan plastifikator to'la aralasha boshlaydi. Plastifikator aktivligi ikki xil usulda ifodalanadi; 1) polimerni belgilangan darajadagi elastiklik darajasini olish uchun zarur bo'lgan plastifikator; 2) plastifikator quyilganda erishilgan polimerni elastikli darajasi.

Plastifikatorlarni samaradorligi faqat ularni erituvchanlik qobiliyati bilan bog'liq bo'lmay, ularni kimyoviy tuzilishiga ham bog'liq. Masalan: plastifikator tarkibida alkil guruhlarni bo'lishi birikmalarga yaxshi plastifikatsiyalovchi xususiyatni beradi, bundan farqli aromatik guruhlarning bo'lishi (masalan, poftalin turidagi) plastifikatsiyalovchi xususiyatini kamayishiga va plastifikatsiyalangan sistemani sovuqqa chidamliligini yomonlashuviga olib keladi. Sovuqqa chidamlilik tarmoqlangan uglerod zanjirlaridan tashkil etgan plastifikatorlar qo'llanilganda kuzatiladi. Plastifikatorlarni polimer kompozitsiyalarini texnologik xossalari ta'sirining samaradorligi quyidagi ko'rsatkichlar bilan baholanadi: suyuqlanish va oqish temperaturasini, qovushqoqlikni plastifikator kontsentratsiyasiga bog'liqligi, shishalanish temperaturasining pasayish darajasi.

Nazorat savollari

15.1. Plastifikatorlar nima va ular qanday maqsadlarda qo'llaniladi?

15.2. Plastifikatorlarning ta'sirini qanday izohlash mumkin?

- 15.3. Plastifikatorlarning qanday turlari mavjud?
- 15.4. Plastifikatorlarni samaradorligi bilan erituvchanlik o'rtasida bog'liqlik bormi?
- 15.5. Polimer bilan plastifikatorlarni aralashuvchanligi to'g'risida tushuncha bering?
- 15.6. Plastifikatorlar xossalarini bayon qiling?
- 15.7. Plastifikatorlarga qanday talablar qoyiladi?
- 15.8. Plastifikatorlarni samaradorligini qanday ko'rsatkichlar bilan baholash mumkin?

16-MA'RUZA. CHOKLOVCHI AGENTLAR VA BOYOVCHI MODDALAR

REJA:

16.1. Buyovchi moddalarning qo'llanilishi

16.2. Choklovchi agentlar

Tayanch iboralar: pigment, initsiatorlar, qotiruvchilar, choklovchi agentlar

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9

16.1. Buyovchi moddalarning qo'llanilishi

Polimer materiallar asosidagi buyumlarga estetik ko'rinish berish uchun ularga turli ranglar qo'shiladi. Buning uchun buyumlar sirtiga lok-buyoq materiallar surtish, sepish yoki polimer material tarkibiga buyovchi moddalar kiritish orqali amalga oshiriladi.

Polimer materiallarni buyash uchun turli organik va noorganik pigmentlar va buyoqlar ishlatiladi. Buyoqlar quyosh nuri ta'sirida rangsizlanmasligi, qayta ishlashning yuqori temperaturasida rangini o'zgartirmasligi kerak. Boyash natijasida polimer materialining shaffofligi saqlanib qoladi yoki yo'qoladi. Polimer tabiiy xiraligi va ular tarkibiga kiritilayotgan stabilizatorlarni rangi to'q bo'lgani uchun har doim ham yorqin, ravshan boyashga erishilmaydi. Polistirol, sterol sopolimerlari, metilmetakrilat sopolimerlari, polimetilmetakrilat, sellyuloza efirlari kabi polimerlar shaffof va xira hollarda olinib, ravshan va chiroyli boyaladilar. To'ldirilgan polimerlar, rezina, poliolefinlar, polivinilxlorid, ftoroplast, aminoplastlar yetarli shaffoflikka ega emaslar. Ayrim boyovchi moddalar masalan, qurum poliolefinlarni, rezinani atmosfera ta'siriga chidamliligini oshiradi. Ayrim hollarda to'ldiruvchilar masalan, titan oksidi, rux oksidi polimer uchun bir vaqtda boyoq vazifasini o'taydi.

Buyoqlar polimer material tarkibiga turli ko'rinishda suyuq eritma, qattiq granula hamda polimerlarni sintez jarayonida qo'shiladi.

Hozirgi vaqtda boyoqlarni konsentratlar, ya'ni boyoq yoki pigmentni polimer bilan aralashmasi holda ishlab chiqarilmoqda. Ular yordamida polimer materiallar to'g'ridan-to'g'ri qayta ishlash jarayonida boyaladi.

Amalda polimerlarga rang berish uchun boyoqlar ko'p. Masalan, polietilenni boyash uchun quyidagi pigmentlar (erimaydigan kimyoviy birikma bo'lib, lok boyoq mahsulotlarga rang beradi) va loklar qo'llaniladi: sariq pigment (210^0S), ravshan qizil pigment (210^0S), qizil lok (240^0S), antraxinon ko'k pigmenti (240^0S), flotatsion yashil pigment (250^0S), timqora pigment (220^0S), titan IV-oksidi (250^0S), xrom oksidi (*yashil*, 250^0S), `gaz qurumi (*kulrang*, 260^0S). Polistirol asosidagi materiallarni boyash uchun organik boyoqlar, pigment va loklar ishlatiladi. Masalan, tilla sariq kx ($0,1-0,2\%$), ravshan pushti lok ($0,1\%$), ravshan binafsha kub k ($0,05-0,1\%$), moviy kub k ($0,05-0,1\%$), tim qora pigment ($0,5-0,7\%$).

16.2. Choklovchi agentlar

Choklovchi agentlar qayta ishlashning ma'lum bosqichida chiziqsimon makromolekulalarni yagona uch o'lchamli to'tga choklash uchun polimer kompozitsiyalar tarkibiga kiritiladi. Plastmassalarni qayta ishlashda qo'llaniladigan choklovchi agentlar orqali choklanish jarayoni qotirish deb ataladi. Rezina sanoatida choklovchi birikmalar vulkanlovchi agentlar, choklanish jarayoni esa vulkanlash deyiladi. Choklovchi agentlar tabiatini va choklanish sharoitini o'zgartirib to'rsimon polimerlar xossalarini sezilarli o'zgartirish mumkin. Masalan, epoksid qatronlarini qotirish uchun turli choklovchi agentlar-poliamin, dikarbon va polikarbon kislotalar, ularning angidridlari, fenol-formaldegid, karbamid, kremniyorganik qatronlar qo'llash orqali shishalanish temperaturalari, qayishqoqlik moduli, mustahkamligi, relaksatsion (relaksatsiya- kuchlanishni kamaytirish, kuchsizlantirish degan ma'nonimbildiradi, sistemani muvozanat holatiga qaytarib turadigan fizikaviy jarayon) xossalari turlicha bo'lgan polimer materiallar olish mumkin.

Ta'sir qilish xarakteriga qarab choklovchi agentlar qotiruvchilarga, qotirish initsiatori (reaksiyani qo'zg'atish) va katalizatorlarga bo'linadi. Qotiruvchi molekulalari oligomer va polimerlar funksional guruhlari bilan reaksiyaga kirishuvchi moddalardir. Bunday moddalar hosil bo'lgan to'rsimon polimer tarkibiga kiradi. Bunday qotiruvchilar polimer va oligomerning funksional guruhlari soni kam bo'lgan holda qo'llaniladi.

Qotirish initsiatorlari ma'lum bir sharoitda chiziqli makromolekulalarni choklashda ishtirok etadigan radikallarga parchalaydigan moddalardir. Qotirish initsiatorlari qo'shbog'i bor oligomer va polimerlarni radikal polimerlanish mexanizmi bo'yicha choklanishni yuzaga keltiradi.

Katalizatorlar oligomerlar molekulalarini bir-biri bilan yoki qotiruvchilar bilan reaksiyasini tezlashtiradi.

Qotiruvchilar polimer kimyoviy tabiatiga va sistemaning berilgan xossalariga qarab tanlanadi. Qotiruvchilar sifatida polifunksional quyi molekulyar va oligomer moddalar ishlatiladi, asosiy polimerni reaksiya aktivligi yuqori bo'lsa (masalan, epoksid qatronlari), qotiruvchilarni tanlash imkoni ham keng bo'ladi.

Qotiruvchi miqdorini oligomerdan va qotiruvchidagi funksional guruhlari soni bilan aniqlanadi.

Toyinmagan bog'lar saqlovchi polimerlar, oligomerlar uchun qotiruvchi initsiator va tezlatuvchilar qo'llaniladi. Katalizator choklanish tezligini rostdash imkonini beradi. Ularning kompozitsiyadagi miqdori 100 massa qism oligomerga 2-5 massa qism to'g'ri keladi. Katalizatorning kimyoviy tuzilishi reaksiya xarakteri bilan belgilanadi. Masalan, uchlamchi aminlar epoksid guruhlarining gidroksil, karboksil, angidrid kabi funksional guruhlar bilan reaksiyasini katalizatori hisoblanadi. Asoslar va kislotalar qotish reaksiyasini katalizatori sifatida, masalan, izosianat guruhini saqlovchi oligomerlar uchun qo'llaniladi. Sulfokislotalar, fosfor, shavel kabi kislotalar fenol-formaldegid, amino-aldegid qatronlarini qotirish katalizatori sifatida qo'llaniladi.

Polimer tabiatidan qat'iy nazar qotiruvchilar uchun quyidagi texnologik talablar mavjud:

- qotiruvchilar asosiy polimerda erishi kerak;
- zaharsiz bo'lishi;
- kerakli qotish tezligini va berilgan choklanish darajasini ta'minlashi lozim;
- vaqt davomida o'z xossalari deyarli o'zgartirmasligi kerak.

Nazorat savollari

- 16.1. Choklovchi agentlarni qo'llashdan maqsad nima?
- 16.2. Choklash jarayonlari qanday ataladi?
- 16.3. Choklovchi agentlarning turlarini sanab bering?
- 16.4. Qotiruvchila nima va ular qanday funksionallikka ega?
- 16.5. Choklovchi agentlarga qanday umumiy talablar qoyiladi?
- 16.6. Vulkanlovchi agentlar qanday vazifani bajaradi va ular qayerda ishlatiladi?

17-MA'RUZA: PLASTMASSA ISHLAB CHIQARISHDA TO'LDIRUVCHILARNING QO'LLANILISHI

REJA:

17.1. To'ldiruvchilarni qo'llanilish maqsadi

17.2. To'ldiruvchi turlari

17.3. To'ldiruvchilarning ahamiyati

Tayanch iboralar: Epoksid, kompozitsiya, plastik, penoplast, asbest, talk, optimal, slyuda, termoplast, reaktoplast, stekloplastik, pressmaterial

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,7,8

17.1. To'ldiruvchilarni qo'llanilish maqsadi

Plastmassa keng materiallar gruppasidan tashkil topgan bo'lib, asosiy qismi tabiiy yoki sintetik yuqori molekulyar birikmalardan iborat. Yuqori harorat va bosim ostida plastik (yunoncha plastikos- ishlovga moyillik) holatga o'tadi, tashqi kuch ta'sirida formalash mumkin hamda sovitish yoki qotirish natijasida berilgan shaklni barqaror holatda saqlaydi. Yuqori molekulyar birikmalar tarkibidagi barcha

komponentlar bitta monolit (grekcha-mustahkam birikmoq) bo'lib, aralashmaga (kompozitsiya) plastiklik, formalash, elektroizolyatsion, antikorrozion xususiyatlarni beradi. Buning uchun sintetik polimerlardan tashqari sellyuloza efirlari, oqsil moddalar, asfalt kabilar qo'shiladi. Plastmassa tarkibiga ko'ra to'ldiruvchisi (polietilen, polipropilen, polistirol) ya'ni toza yoki qisman qo'shimchali polimerlar va to'ldiruvchili plastiklar, ya'ni aralashma tarkibida to'ldiruvchilar, plastifikatorlar, boyoqlar, stabilizatorlar, qotiruvchilar bo'lgan plastiklar (penoplast, to'qimalar, pressmaterial, stekloplastik) ga bo'linadi.

To'ldiruvchilar qattiq moddalar bo'lib, qo'shish natijasida plastmassaning ma'lum fizik xususiyatini ta'minlaydi va oshiradi, ya'ni mustahkamligini, issiqqa chidamliligini, qotish vaqtida qisqarishni kamaytirish. Shuningdek mahsulotni alangalamaslik, suvga barqarorligini oshiradi, tashqi ko'rinishni yaxshilaydi, dielektrik xususiyatini ta'minlaydi.

To'ldiruvchilar quyidagi talablarga javob berishi lozim: 1) polimer bilan berilgan bir jinslilik darajasidagi sistemani hosil qilib, aralashuvchanlik qobiliyati; 2) polimer suyuqlanmasi va eritmasi bilan ho'llanish qobiliyati; 3) saqlash, plastmassani qayta ishlash va ekspluatatsiya qilish jarayonlarida to'ldiruvchini xossalarini turg'unligi; 4) imkoni boricha past abrazivlik (lotincha abrasion- qirib tashlamoq).

To'ldiruvchilar gazsimon, suyuq va qattiq, organik va noorganik birikmalar bo'lib, kompozitsiya hajmida bir tekis taqsimlanadi, uzluksiz polimer faza bilan yaqqol ko'rinadigan chegara sirt hosil qiladi. Bundan tashqari to'ldiruvchilar kukunsimon (talk, grafit, barit, alyuminiy oksidi, yogo'ch uni), tolasimon (sellyuloza, asbest va shisha tola), yaproqsimon (listli-qog'oz bo'lagi, to'qima-bo'z, shifon, shisha to'qima, asbest to'qima) turlarda bo'ladi.

To'ldiruvchilar aktiv va noaktiv turlarda bo'ladi. Aktiv to'ldiruvchilar zarrachalar o'lchamining kichikligi va yuzasi kattaligi bilan xarakterlanadi. Aktiv to'ldiruvchilar yorilish va struktura barqarorligini oshiradi. Noaktiv to'ldiruvchilar past disperslik darajasiga ega bo'lib, vulkanizatning mexanik xususiyatini kamaytiradi.

17.2. To'ldiruvchi turlari

To'ldiruvchilarning optimal konsentratsiyasi materialning ekspluatatsion xossalarini to'ldiruvchi konsentratsiyasiga bog'liqligi va uni qayta ishlash jarayonining iqtisodiy ko'rsatkichlari bilan xarakterlanadi.

To'ldiruvchi zarrachalarining optimal o'lchamlarini aniqlashda zarralarning disperslik darajasini ortishi natijasida ularni aglomeratlar (lotincha agglomerare-birikish, to'planish) hosil qilishga moyilligini ortishi, zarrachalar o'lchamining zichligi ortishi bilan bog'lovchi qovushqoqligini kamayishi, sedimentatsiyalanish (qattiq zarrachalarni cho'kishi) tezligini ortishiga ahamiyat berish lozim. To'ldiruvchi zarrachalarining disperslik darajasi ortishi bilan ularni polimerga kiritish qiyinlahsadi. Sababi: to'ldiruvchi kiritilishi bilan polimer qovushqoqligi sezilarli ortadi. Odatda to'ldiruvchi zarrachalarining o'lchami $1 \div 40 \mu m$ dan oshmaydi.

Kukunsimon organik to'ldiruvchilarning eng ko'p tarqalgani yog'och uni, texnik uglerod, grafitlar kiradi. Ayrim hollarda turli plastmassalardan tayyorlangan yuqori dispersli kukun to'ldirgichlardan foydalaniladi. Masalan, kukunsimon politetraftoretillenni turli plastmassalar tarkibiga kiritish ularni ishqalanish koeffitsiyentini sezilarli kamaytiradi. Yog'och uni fenol formaldegid va mochevino-formaldegid press-materiallarida to'ldiruvchi sifatida keng qo'llaniladi. Ishqoriy sulfat lignini (lotincha lignum-daraxt, o'simlik to'qimalarida bor bo'lgan organik modda) poliolefinlar asosidagi kompozitsiyalarda to'ldiruvchi sifatida qo'llaniladi.

Noorganik kukunsimon to'ldiruvchilar ichida eng ko'p qo'llaniladigan mel, kaolin (xitoycha-oq yoki yorqin boyalgan tosh), talk (nemischa. magniyning suvli silikati bo'lgan mineral), slyuda, titan (IV)- oksidi, nikel kabilar. Mel polietilen va polivinilxloridlarni eng muhim to'ldirgichlari hisoblanadi. Mel zarrachalarining o'lchami $0,4\text{mkm}$ (kimyoviy cho'ktirilgan mel), $5-20\text{mkm}$ (maydalangan mel) bo'ladi. Talk va slyuda termoplast va reaktoplastlarga kiritiladi. Poliolefinlar, polivinilxlorid, poliuretan qum, kvars, diatomit (kremniy bo'lgan tog' jinslari), asbest, bentonit (inglizcha bentonite-oqartiruvchi tosh turlari) kukunlari bilan to'ldiriladi.

Tolasimon uzluksiz to'ldiruvchilar polimer kompozitsiyalar olish uchun qo'llaniladi. Tola to'ldirgichlar sifatida shisha, asbest, metal, polimer tolalari, paxta tolasi qo'llaniladi. Keyingi yillarda grafit tolalar ham qo'llanila boshladi. Bunday tolalar zichligi qiymati $\rho = 1500\text{kg/m}^3$ da yuqori mustahkamlikni, ya'ni $\sigma = 300\text{MPa}$ namoyon qiladi. Grafitlangan tolalarni tabiiy va sintetik polimerlardan olish mumkin. Bu tolalar bilan to'ldirilgan plastmassalar suvga, kimyoviy agentlar ta'siriga, yeyilishga chidamli bo'lib, kichik ishqalanish koeffitsiyentiga ega. Tola to'ldirgichlar kamchiligi: ularning haroratbardoshligi kichik.

Noorganik tola to'ldiruvchi- asbest plastmassalarga yuqori haroratbardoshlik, olovbardoshlik, kimyoviy bardoshlikni ta'minlaydi. Bundan tashqari shisha tolalar ham keng qo'llaniladi. Lekin shuni eslatish lozimki, asbest kanserogen (lotincha cancer-rak+genez-normal to'qimalarda zararli shish hosil qiluvchi) moddadir, shisha tola esa bog'lovchilarga nisbatan yomon adgeziyaga ega. Bu kamchiliklarni yo'qotish uchun shisha tolalar appretlanadi, ya'ni ularni sirtiga maxsus ishlov berilib, bog'lovchilarga moyilligi orttiriladi.

17.3. To'ldiruvchilarning ahamiyati

Epoksid smolasi va qotirgich bor bo'lgan sistemaga inert to'ldirgich kiritiladi. Inert to'ldirgich afzalligi: tannarxni kamaytiradi, qotish vaqtida issiqlik ajralishini kamaytiradi, natijada kichik ichki kuchlanishni ta'minlaydi, solishtirma zarbdor qovushqoqlik, egilishga barqarorlik, cho'ziluvchanlik, siqiluvchanlik, elastiklik moduli ortadi. Kamchiligi: qotiruvchi bor bo'lgan smola aralashmasining qovushqoqligi ortadi, agar kukunsimon to'ldiruvchi qo'llanilsa, solishtirma egiluvchanlikka barqarorlik kuchli darajada kamayadi, egiluvchanlik darajasi pasayadi. Shuningdek, suvga, erituvchilarga, kimyoviy reagentlarga asosan ishqorlarga barqarorligi kamayadi. Ayrim hollarda og'irligi ortadi, to'ldiruvchi

turiga ko'ra kam yoki ko'p darajada qayta ishlash qobiliyati yomonlashadi. (rasm bor)

Nazorat savollari

- 17.1. Yuqori molekulyar birikmalardan qanday monolit birikma olinadi?
- 17.2. Plastmassa tarkibiga to'ldiruvchilar nima maqsadda kiritiladi?
- 17.3. To'ldiruvchilar qanday talablarga javob berishi lozim?
- 17.4. To'ldiruvchilar qanday turlarda bo'ladi?
- 17.5. To'ldiruvchi zarrachalarining disperslik darajasi qanday ahamiyatga ega?
- 17.6. Inert to'ldirgich afzalligi nimalardan iborat?

18-MA'RUZA: ERITUVCHILAR

Reja:

18.1. Erituvchilar haqida tushuncha

18.2. Polimer eritmalari

18.3. Polimerlarning bo'kishi va erishi

Tayanch iboralar: aromatik, termodinamik, stabilizator, kompozitsion

Adabiyotlar: 1, 2, 3, 4, 5.

18.1. Erituvchilar haqida tushuncha

Yuqori molekulyar birikmalar asosida polimer materiallar olish, ularni buyumlarga aylantirish jarayonlarida erituvchilar quyidagi maqsadlarda qo'llaniladi:

- polimerlarni sintez qilishda muhit sifatida;
- polimerlarni tozalab, ajratib olishda;
- yuqori molekulyar birikmalar tuzilishi, strukturasi va xossalarini tadqiq qilishda;
- polimerlar asosida kompozitsiyalar tayyorlashda;
- polimer materiallar tayyorlashda;
- polimer materiallar, buyumlar sirtiga pardoz berishda, lok-boyoq materiallarni texnologik xossalarini rostlashda.

Erituvchilarga bir qator talablar qoyiladi:

1. Yuqori molekulyar birikmani suyuq oquvchan holatga o'tkazib, ma'lum konsentratsiyali va qovushqoqli eritma hosil qilish qobiliyatiga ega bo'lishi kerak. Bu holatda yuqori molekulyar birikmani kompozitsiyaning boshqa tashkil qiluvchilari bilan aralashishini yaxshilaydi, buyum sirtiga surish imkonini beradi;

2. Polimer kompozitsion material tayyorlash, qoplama hosil qilish jarayonida oson chiqib ketish qobiliyatiga ega bo'lishi kerak. Bundan tashqari, erituvchi qoplama hosil qiluvchini optimal xossalarini ta'minlab beruvchi struktural shakllanishiga olib kelishi kerak;

3. Zaharsiz, kam alanganuvchan, kimyoviy inert, arzon bo'lishi, tanqis bo'lmasligi kerak.

Erituvchi qo'llab polimer materiallar ishlab chiqarish, qayta ishlash va iste'mol qilish jarayonlarining iqtisodiy ko'rsatkichlari va sanitar-gigiyenik holati qo'llanilayotgan erituvchi va suyultiruvchilarni miqdoriga hamda sifatiga bog'liqdir. Masalan, lok-boyoq materiallari ishlab chiqarish xom ashyosining 30%i atmosferani ifloslantirib, zaharlab qaytmas yo'qoladigan erituvchi va suyultiruvchilarga to'g'ri keladi.

Yuqori molekulyar birikmalar asosida materiallar olish C_8 va undan yuqori bo'lgan neft uglevodorodlari, masalan, uayt-spirt, solvat kabilar ko'p qo'llaniladi. Bundan tashqari, spirtlar, ketonlar, murakkab efirlar, galogenuglevodorodlar, ularni aralashmalari ham erituvchi sifatida keng qo'llaniladi.

Muhim polimerlar uchun quyidagi erituvchilar qo'llaniladi:

Polietilen – qizdirilganda, yuqori temperaturada qaynovchi aromatic uglevodorodlar;

Polivinilxlorid – siklogeksanon, xlorlangan uglevodorodlar, tetragidrofuran, nitrobenzol;

Polistirol – xloroform, toluol, tetragidrofuran, dioksan, butilatsetat, murakkab efirlar aralashmasi, aromatic uglevodorodlar.

Erituvchilarni qo'llashda, ayniqsa lok-boyoq texnologiyasida ularni turli xossalarni e'tiborga olish lozim. Ayrim erituvchilarni xarakteristikasi:

10.1- Jadval

Erituvchi	Qaynash harorati	Uchuvchanlik (efir boyicha)	Bug'larini bosimi $20^{\circ}S$ kPa, (mm sim.ust.)	Qo'llanilishi
Uayt-spirt	160–200	30–40	-	Moy, moy-qatron, bitum lok-boyoq materiallari, ksilol bilan aralashmasi, fenol qatronlari
Butilatsetat	125	12,5	1,1(8,7)	Aralash erituvchilar tayyorlash uchun
Ksilol	137–141	13,5	0,87–2,13(6,5–16)	Fenol, bitum, alkid, kremniyorganik qatronlar
Atseton	56	1,8	23,9(180)	Epoksid oligomerlar, aralash erituvchilar tayyorlash uchun
Siklogeksanon	155	40	1,4(10,8)	Aralash erituvchilar tayyorlash uchun
Toluol	110	6,5	3,0(22,5)	Kremniyorganik, perxlor-binil, gliftal oligomerlari
Butanol	116	33	0,73(5,5)	Bakelit, karbamid loklar, aralash erituvchilar tayyor-lash uchun

Erituvchining asosiy texnik ko'rsatkichlari quyidagilar: erituvchanlik qobiliyati, uchuvchanlik, zaharliligi hamda yong'in chiqarish, portlash xavfliligi.

Erituvchanlik qobiliyati (aktivlik) deb, erituvchini ma'lum bir yuqori molekulyar birikma bilan istalgan nisbatda yoki chegarali nisbatlar oralig'ida bir fazali (molekulyar eritma) sistema hosil qilishiga tushuniladi. Erituvchanlik qobiliyati eritilayotgan yuqori molekulyar birikmalar tabiatiga bog'liq ko'rsatkich hisoblanadi. Erituvchining erituvchanlik qobiliyati uning kimyoviy tarkibiga, tuzilishiga, molekulyar massasiga bog'liq. Bir xil kimyoviy tarkibli, ammo turli molyar hajmga ega erituvchilarni erituvchanlik qobiliyati sezilarli farq qiladi. Molyar hajmi kichikroq erituvchining erituvchanlik qobiliyati yuqoriroq bo'ladi. Masalan, normal tuzilishli toyingan uglevodorodlar gomologik qatorida izotuzilishli uglevodorodlarning erituvchanlik qobiliyati normal tuzilishli uglevodorodlarnikidan yaxshi.

Ko'p turli yuqori molekulyar birikmalarga nisbatan yuqori erituvchanlik qobiliyatiga ega bo'lgan erituvchilar **aktiv erituvchilar** deyiladi. Masalan, atseton, atsetatlar, nitrometan.

Lok-boyoq sanoatida erituvchidan tashqari suyultiruvchilar ham keng qo'llaniladi. Suyultiruvchilar o'zi parda hosil qiluvchilarni eritmaydi ammo chin erituvchilar bilan birgalikda erishiga ko'maklashadi, polimerlarni qovushqoqligini kamaytiradi, kompozitsiyani uchuvchan qismining narxini kamaytiradi. Suyultiruvchilar polimerni eritmaganligi uchun ular ortiqcha miqdorda qo'shilganda qoplama xiralashadi yoki cho'kmaga tushib qoladi. Suyultiruvchilar samaradorligi suyultirish soni (K) bilan xarakterlanadi, ya'ni polimer lokda erishning chegarasida yoki cho'kmaga tushish boshlanmagan holatda bo'ladi:

$$K = \frac{\text{suyultiruvchimassasi}}{\text{erituvchi massasi}} \quad (18.1)$$

Qaynash haroratiga qarab quyi haroratda (70°Sgacha), o'rta haroratda ($70-110^{\circ}\text{S}$) va yuqori haroratda (110°S danyuqori) qaynaydigan erituvchilarga bo'linadi.

18.2. Polimer eritmaları

Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalarda erish qobiliyatiga ega. Hosil bo'lgan eritmalar molekulyar kinetik xossalari boyicha, ya'ni osmotik bosimning juda pastligi, diffuziya harakatining kichikligi, yarim o'tkazgich membranalaridan makromolekulaning o'ta olmasligi kolloid eritmalarinikiga o'xshaydi. Bunday o'xshashlik sababi: ikkala xil eritmadagi zarrachalarning o'lchami bir-biriga yaqin bo'lib, oddiy molekulalarda buning aksidir.

Lekin polimer eritmaları kolloid eritmalaridan quyidagicha farq qiladi. Kolloid eritmalaridagi harakatchan zarrachalar mitsella shaklida, ya'ni Vander-Vaals kuchlari yordamida bog'langan molekulalar yig'indisi shaklida bo'ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o'lchamga ega bo'lgan

molekulalar hisoblanadi. Demak, polimer eritmaları oddiy eritmalariga o'xshab bir jinsli va termodinamik barqaror bo'lib, stabilizatorsiz ham turg'un bo'la oladilar, ya'ni polimerlar ma'lum sharoitda chin eritmalar hosil qiladilar.

Chin eritmalarda erish davrida quyidagicha xarakterli xususiyatlar xosil bo'ladi:

- 1) Komponentlar orasida moyillikning mavjudligi;
- 2) Erish jarayonining o'z-o'ziga borishi;
- 3) Vaqt o'tishi bilan eritma konuentrauidsinig o'zgarmasligi;
- 4) Bir jinslik;
- 5) Termodinamik barqarorlik va boshqalar.

18.3. Polimerlarning bo'kishi va erishi

Yuqori molekulyar birikmalar, xuddi quyi molekulyar moddalarga o'xshab har qanday suyuqliklarda erimaydi, ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'ziga erisa, ba'zilarida umuman erimasligi mumkin. Masalan, polistirol benzolda o'z-o'ziga eriy oladi, lekin suvda erimaydi. Jelatin esa suvda yaxshi erib, spirtida erimaydi. Demak, birinchi holda polimer va erituvchi orasida o'zaro moyillik kuzatiladi, ikkinchi hollarda esa moyillik kuzatilmaydi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning erishi quyi molekulyar birikmalarning erishidan farq qiladi. Polimerlar erishidan oldin bo'kadi, ya'ni bo'kish erishining birinchi bosqichidir. Bo'kish davrida yuqori molekulyar modda suyuqlikni yutadi, og'irligi ortadi, yumshoq va cho'ziluvchan bo'lib qoladi, xajmini 10-15 marta orttiradi. Polimerning molekular massasi qanchalik katta bo'lsa, uning erishi va bo'kishi shunchalik qiyin boradi, aksincha qanchalik molekular massasi kamaysa, shunchalik polimerning erishi quyi molekular moddalarning erishiga o'xshab ketadi. Quyi molekular moddalarda erishi jarayonida erigan modda molekulari erituvchi molekulalari orasida tarqaladi, ya'ni bo'kishi jarayoni kuzatilmaydi.

Bo'kish cheksiz va chekli bo'ladi.

Cheksiz bo'kishi ikki suyuqlikning o'zaro aralashmasiga o'xshagan jarayon. Uning o'ziga xos farqi shundan iboratki, konponentlardan birining zanjirsimonligi va bo'kiluvchanlikka egaligidir. Agar polimer molekulalari sferik tuzilishiga ega bo'lsa, ular erishi davrida bo'kmaydi. Masalan, molekular massasi 800.000 bo'lgan glegen molekulari sferik tuzilishiga ega bo'lganligi uchun erish davrida bo'kmaydi.

Bo'kish har doim ham erish bilan tugamaydi. Ko'pincha jarayon ma'lum bo'kish darajasierishi bilan to'xtamaydi. Sababi: polimer bilan erituvchining chekli aralashishidir. Natijada jarayon oxirida citemada ikkita faza hosil bo'ladi, ya'ni yuqori molekular birikmalarning erituvchidagi toyingan eritmasi va erituvchining polimerdagi toyingan eritmasi (iviq). Chekli bo'kish doimo muozanatda bo'ladi, ya'ni ma'lum darajagacha bo'kkan polimerning hajmi o'zgarmas bo'lib qoladi.(agar sistemada kimyoviy o'zgarishi bo'lmasa). Bo'kishining bunday turi suyuqliklarning chekli aralashishiga o'xshaydi. Chekli erishi bilan boradigan bo'kishini polivinilxlorod-atseten va polixloroprin-benzin kabi aistemalarda kuzatish mumkin.

Chekli bo'kish jarayoniga sabab: polimer zanjirlarining o'zaro ta'sirlanishi energiyasi erituvchi molekulalari bilan ta'sirlanish energiyasidan yuqoriroq bo'ladi, natijada zanjirlar bir-biridan to'liq ajralmaydi. Haroratning ortishi zanjir molekulalari orasidaga bog'larni uzadi va chekli bo'kishiga o'tadi. Bundan tashqari polimer zanjirlarining cheklanishi ham chekli bo'kishiga sabab bo'ladi. Cheklanish natijasida polimer to'qsimon moddaga o'xshab qoladi, aylanadi va molekulalararo kimyoviy bog'lar polimer molekulalarining eritmaga o'tishiga xalaqit beradi.

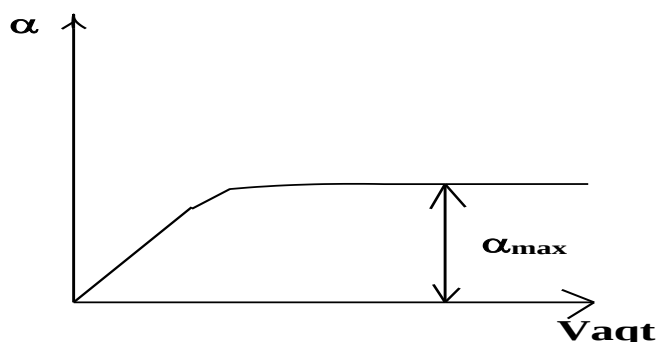
Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi d bilan aniqlanadi:

$$d = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{yoki} \quad d = \frac{v - v_0}{v_0} \quad \text{yoki} \quad d = \frac{v - v_0}{m_0} \quad (18.2)$$

bu yerda: m_0 v_0 - polimerning bo'kilishigacha bo'lgan massasi va xajmi;

m , v - polimerning bo'kkandan keyingi massasi va xajmi.

Bo'kish darajasi α vaqt bilan o'zgaradi.



Polimer bo'kishining egri chizig'i; Egri chiziqning absissa o'qiga parallel bo'lgan qismiga to'g'ri kelgan qismi maksimal yoki muvozanatli bo'kish darajasi α_{maks} deyiladi. α qiymati polimerning bo'kishiga bo'lgan qobiliyatini miqdoriy baholovchi o'lchov hisoblanadi. Bo'kishining vaqt bilan o'zgarishi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(\alpha_{\text{maks}} - \alpha_{\tau}) \quad (18.3)$$

bu yerda $d\alpha/d\tau$ - bo'kish tezligi;

k - bo'kish tezligi kinetikasi

$d\tau - \tau$ vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori.

Nazorat savollari

18.1. Yuqori molekulyar birikmalar asosida polimer materiallar olish uchun va ularni buyumlarga aylantirish jarayonlarida erituvchilar nima maqsadda qo'llaniladi?

18.2. Erituvchilar qanday talablarga javob berishi lozim?

18.3. Erituvchi sifatida qanday materiallar qo'llaniladi?

18.4. Erituvchilar qanday texnik ko'rsatkichlariga ega?

18.5. Suyultiruvchilar nima maqsadda qo'llaniladi?

18.6. Suyultiruvchilar samaradorligi qanday aniqlanadi?

18.7. Polimer eritmalari kolloid eritmalaridan qanday farqlanadi?

18.8. Bo'kish jarayoni necha xil bo'ladi?

MUNDARIJA

No	Nomlanishi	Bet
	Kirish	4-5
1.	<u>Yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari</u>	6-
2.	<u>Polimerlanish usuli bilan olinadigan polimerlar uchun monomerlar</u>	
3.	<u>Stirol va vinilxlorid haqida tushuncha</u>	18-22
4.	<u>Izobutilenni hosil bo'lish usullari</u>	
5.	Бутадиен-1.3.Атцетилен	
6.	Vinilxlorid haqida tushuncha	
7.	Tetraftoretillen olinishi. Vinilatsetat.	
8.	AKRIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI	
9.	SPIRTLAR	
10.	<u>KARBON KISLOTALAR</u>	
11.	Aminlar	
12.	Aldegidlar.	
13.	IZOSIANATLAR	
14.	EPOKSID BIRIKMALAR	
15.	PLASTIFIKATORLAR VA YUMSHATGICHLAR.	
16.	OKLOVCHI AGENTLAR VA BOYOVCHI	

	MODDALAR	
17.	PLASTMASSA ISHLAB CHIQARISHDA TO'LDIRUVCHILARNING QO'LLANILISHI	
18.	ERITUVCHILAR	