

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА
ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

"ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ВА ПЛАСТМАССАЛАР
ТЕХНОЛОГИЯСИ "
кафедраси

ТАСДИҚЛАЙМАН
Ўқув ишлари бўйича
ректор муовини
проф. Эминов А.М.

"__" _____ 2010 й.

**“ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ИШЛАБ
ЧИҚАРИШ ЖАРАЁНИДА СТРУКТУРА ВА ХОССАЛАРИНИ
РОСТЛАШ”**

фанидан

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

Кафедра мудири к.ф.д.,
проф.Джалилов А.Т.

Тошкент-2010

Маъруза матнлари " ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ВА ПЛАСТМАССАЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ " кафедрасининг услубий семинарида _____ июл 2009 йилда муҳокама қилинган (баённома №____) ва институтнинг услубий Кенгашида _____ июл 2009 й. да тасдиқланган (баённома №____).

Тузувчи: " ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ВА ПЛАСТМАССАЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ " кафедраси профессори к.ф.д., проф. Магруппов Ф.А.

Такризчилар: Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтининг "Назарий кимё" кафедраси профессори к.ф.д., проф. Рафиқов А.С.

Тошкент кимё-технология институти "Умумий кимё" кафедраси профессори к.ф.д., проф.Ахмеров Қ.А.

АННОТАЦИЯ

Ушбу маърузалар матни 5522400- Кимёвий технология (ЮМБ, пластмасса ва эластомерлар ишлаб чиқариш бўйича) йўналишида ва бошқа кимёвий технология йўналишларида таълим олиб, 5A522425- Юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси мутахассислиги бўйича таълим олаётган магистрантларга ўқиладиган "Юқори молекулали бирикмаларни ишлаб чиқариш жараёнида структура ва хоссаларини ростлаш" фанидан бўлиб, маърузалар матнини ёзишда, муаллиф асосий мақсад қилиб, матн мазмуни талабалар томонидан енгил эгаллаб олинadиган қилиб ва кейинчалик матнни кенгайтириб янги дарслик яратишни кўйган.

Маъруза матни талабалардан юқори молекулали бирикмаларни узок йиллардан бери ишлатиб келиниши ва бу соҳанинг Ўзбекистонда ривожланиш тарихи билан қисқача таништиради. Юқори молекулали бирикмаларни ўзига ҳос атамалари, хоссалари билан таништиради. Матнда қисқача қилиб юқори молекулали бирикмаларни синтез қилиш жараёнида уларнинг структуралари ва хоссаларига турли технологик факторларни таъсири ёритилиб, ушбу технологик таъсирларни ўзгартириш орқали олинаётган юқори молекулали бирикмалар ва пластик массаларни молекула массаси, молекула-массавий тақсимоти, мономерларни конверсия даражаси ва демак полимерларни чиқиш миқдорларини ростлаш йўллари келтирилган. Ушбу ўзгаришларни полимерларни синтез қилишни саноатда ишлатиладиган асосий технологик усуллари (блокда - массада, суспензияда, эритувчида) билан ишлаб чиқариш жараёнида амалга ошириш йўллари кўрсатилган. Матнда ҳозирги кунда саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган полимер ва пластик массаларни асосий вакиллари кўриб чиқилган бўлиб, айрим маърузаларда келажакда саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши мумкин бўлган полимерларда хосса ва структураларини ростлаш ҳам ёритилган. Маъруза матнлари шундай тузилганки, ушбу маъруза матнлари ҳамда бакалаврлар учун тузилган маъруза матнлари асосида уларга айрим ўзгариш ва қўшимчалар киритилиб, келажакда магистрлар ҳам бакалаврлар фойдаланиши мумкин бўлган дарслик яратилиши кўзда тутилган.

МАЪРУЗА - 1

КИРИШ

Қадим замонлардан одамлар турли моддаларнинг пластик хусусиятларидан фойдаланиб келганлар. Сопол ва чинни олиш, лойнинг пластик хусусиятига асосланган. Табиий асфальт, тропик смолалар ва тўлдиргичлардан олинадиган прессланувчи материаллар, битумнинг тошларни бир-бирига бириктирувчи сифатида ишлатилиши бизнинг эрамиздан 3000-2500 йил аввал маълум бўлган.

Пластмассаларнинг пластмасса кўринишида ишлатилиши 1820 йилдан бошланган. Масалан: 1827 йилда дунё бўйича 3 т табиий каучук ишлаб чиқарилган бўлса, 1929 йилда табиий каучук олиш 890 минг т га етди. 1830 йилда Англияда каучук, пробка кукуни ва минерал краскаи асосида камптуликон номи билан ҳозирги линолеумга ўхшаш материал ишлаб чиқарила бошланган. 1839 йилда каучукнинг олтингугурт ёрдамида вулканизация (қотиши) аниқланганидан сўнг эбонит номи билан янги тур пластмасса ишлаб чиқарила бошланган.

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

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

Пластмассаларни замонавий турларини ишлаб чиқариш фенолни альдегидлар билан конденсациялаши натижасида ҳосил бўладиган смолалардан қуйма ва прессланган фенопластлар олишдан бошланган. Бундай пластмассалар 1900 йилларда Англияда ишлаб чиқарила бошланди. Электротехника, галантерея ва кимё саноати учун фенопластларни кўплаб ишлаб чиқариш 1909 йилдан бошлаб Бакэоланд ва Лебахлар томонидан кўплаб ўтказилган илмий ишлар асосида амалга оширила бошланди.

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

Ўзбекистонда полимерлар кимёси ва технологияси 1958 йилдан бошлаб ривожлана бошлади. 1958 йили пахта целлюлозаси технологияси илмий текшириш институти, Тошкент политехника институтида "Пластмассалар технологияси" кафедраси ва полимер муаммолари лабораториялари ташкил этилди. 1960 йилдан Фарғона гидролиз заводида фуран смолалари (ФА, ФАМ мономерлари, ФМ-2 смоласи ва б.) ишлаб чиқарила бошланди ва фуран бирикмалари лабораторияси ташкил этилди.

Ҳозирги вақтда шу корхонада мочевина-формальдегид смолалари, полиуретанлар олиш учун турли хил полиэфирполиоллар ҳам ишлаб чиқарилаяпти. Чирчиқ "Электрохим" комбинатида чиқарилаётган капролактдан поликапролакт (Полиамид-6) олиш Фарғона синтетик толалар заводида йўлга қўйилди. Шу заводда диацетатцеллюлоза толалари ҳам ишлаб чиқарилади. Навоизотда эпоксид смолалари, полиакрилонитрил ва унинг асосида кимёвий тола ишлаб чиқарилади. Фарғонаазотда диацетатцеллюлоза, Наманган кимё заводида карбоксиметилцеллюлоза олиш йўлга қўйилган.

Ўзбекистоннинг кўп корхоналари асосан полимерларни қайта ишлаш билан шуғулланадилар. Бундай корхоналарнинг энг катталари "Совпластитал", Ангрендаги "Ўзбекрезинотехника", Жиззах пластмассани қайта ишлаш, Қарши пластмассаларни қайта ишлаш, Самарқанд полимер трубалари ва пластмассалардан эшик-ром ишлаб чиқариш заводи, Андижондаги пластмассалардан автомобил деталлари ишлаб чиқариш ва лок-бўёқ корхоналари, Тошкент ва Фарғонадаги синтетик тери ишлаб чиқариш корхоналари, Оҳангарон ва Сергелидаги пластмассалардан қурилиш материаллари ишлаб чиқариш корхоналари, Тошкент лок-бўёқ ишлаб чиқариш корхонаси кабилар ҳисобланади. Ундан ташқари Ўзбекистонда бирон-бир катта корхона йўқки унда пластмассаларни олиш ёки қайта ишлаш цехи бўлмаса. Бу цехларда шу корхоналарни ўзига керакли пластмасса маҳсулотлари ишлаб чиқарилади.

2001 йилдан бошлаб Шўртангаз кимё мажмуасини ишга туширилиб йилига 125 минг т чизикли полиэтилен, Фарғона, Тошкент шаҳарларида қурилган 3 та целлюлоза ишлаб чиқарувчи корхоналарда эса 2000 йилдан 30 минг тоннадан ортиқ целлюлоза ишлаб чиқара бошладилар. Шўртангаз кимё мажмуасини ишга туширилиши Республикамизда ўнлаб полиэтилен ва полиэтилен композицияларини қайта ишловчи янги корхоналарни ишга тушишига сабабчи бўлди.

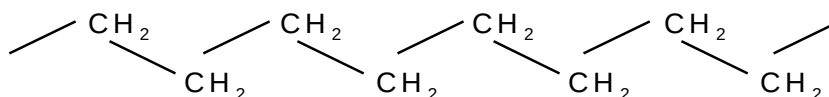
Ўзбекистонда кимё саноатини ривожлантиришни 2010 йилгача кўзда тутилган режасида Қорақалпоғистон АР-сида ишлаб чиқариш унумдорлиги бўйича Шўртангаз кимё мажмуасидан ҳам каттароқ полимерлар ишлаб чиқариш мажмуаси қурилиши мўлжалланган. Янгидан-янги полимерлар ишлаб чиқариш корхоналарини ишга туширилиши Республикамизда полимерларни қайта ишлаш бўйича ҳам бир неча замонавий корхоналарни ишга туширишга олиб келди. Буларга турли рангдаги мастербатч типидagi пластмассаларни ишлаб чиқариш, полипропиленнинг сополимерларидан, газ ва сувлар учун қувурлар ишлаб чиқариш, поливинилхлориддан қувурлар ва турли профиллар ишлаб чиқариш корхоналарини мисол қилиб келтириш мумкин.

Айтилганлардан шу нарса аён бўлиб турибдики, полимерларни ва улар асосидаги турли хил пластик массаларни ишлаб чиқариш, уларни тайёр маҳсулотларга айлантириш Ўзбекистонда кундан-кунга ривожланыапти ва бундан кейин шу ривожланиш давом этади.

ПОЛИЭТИЛЕН

Полиэтилен $[-CH_2-CH_2-]_n$ алифатик тўйинмаган углеводород - этиленнинг карбозанжирли полимеридир. Полиэтиленнинг макромолекулалари бироз тармоқланган чизиқли тузилишга эга бўлади. Полимерланиш усулига қараб полиэтиленнинг молекула массаси ўнг минглардан бир неча миллионларгача бўлиши мумкин.

Полиэтилен - кристалл полимер бўлиб, унинг кристаллик даражаси 50-90% ни (олиниш усулига қараб) ташкил этади. Полиэтиленни макромолекулалари, кристалл қисмида қайтарилиш даври $2.53 \cdot 10^{-4}$ мкм бўлган текис зигзагсимон конформацияга эга бўлади.



Полиэтилен бошқа термопластлардан ўзининг турли-туман комплекс хусусиятлари билан ажралиб туради. Полиэтилендан олинган маҳсулотлар юқори мустаҳкамликка, яхши диэлектрик хусусиятга, турли хил агрессив муҳитлар ҳамда радиация таъсирига чидамли бўлиши билан бир қаторда одам организмига зарарли таъсир ўтказмайдилар. Полиэтилен термопласт полимерларни қайта ишлашнинг ҳамма усуллари ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

Полиэтилен паст ҳароратда (110-130°C) юмшайдиган термопластик полимер бўлиб, хона шароитида биронта ҳам эритувчида эримайди. Ароматик ва хлорланган углеводородларда 70°C дан юқорида бўкади ва эрийди. Полиэтилен концентрланган кислота ва ишқорлар, тузларнинг сувдаги эритмалари таъсирига ҳам чидамли. Атмосфера таъсирига ҳамда иссиқликда оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида полимер таркибига турли хил барқарорловчи-антиоксидантлар қўшилади. Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда, электр изоляция материали сифатида, коррозияга чидамли қопламалар, турли мақсадларда ишлатилувчи пардалар, идишлар олишда, қоғоз, ёғоч, матоларни шимдиришда ва ҳ.к. ишлантилади. Механик ва физик-кимёвий хусусиятларини яхшилиги, қайта ишлашнинг осонлиги ҳамда арзонлиги дунё бўйича ишлаб чиқарилаётган синтетик полимерлар орасида полиэтиленни биринчи ўринга чиқиб олишига сабаб бўлди. Ҳозир дунёда йилига 63 млн. т.дан ортиқ шу жумладан Ўзбекистонда 2002 йилдан 125 минг т. полиэтилен ишлаб чиқарилаяпти.

ҚИСҚАЧА ТАРИХИЙ ШАРХ

Этиленни биринчи маротаба полимерланишини А.М.Бутлеров тадқиқ қилган. Паст молекулали полиэтиленни биринчи бўлиба 1884 йилда Густавсон синтез қилган. Кўпгина олимларнинг изланишларига қарамай узок йиллар молекула массаси 500 атрофидаги паст молекулали суяқ полиэтилен олинган.

Саноатда юқори молекулали полиэтилен олиш 1937 йилда Англияда этиленни юқори босимда полимерлаш усули билан амалга оширилган. Полимерланиш $180-200^{\circ}\text{C}$ да 50 МПа босим остида олиб борилган.

1952 йилда Циглер ва Натта томонидан кашф қилинган катализаторлар юқори молекула массали қаттиқ полиэтиленни, оддий атмосфера босими ёки кичик босим остида олиш имконини берди. Бу катализаторлар иштирокида олинган этилен тўлалигича полимерга ўтиши аниқланди. Саноатда учэтилалюминийни тўртхлорли титан билан комплекси, бу турдаги катализаторларни кўплаб ишлатиладигани хисобланади.

1950 йилларнинг ўртасида "Филлипс" (АҚШ) фирмаси этиленни жуда юқори бўлмаган босим (3-7 МПа) остида полимерловчи янги катализаторлар яратди. Бу катализаторлар ўзгарувчан валентли металлларни оксидларидир. Масалан, алюмосиликатлар юзасига ўтказилган хром оксиди шу усулда полимерловчи катализаторларнинг энг кўп тарқалганидир. Бу катализаторлар иштирокида этиленни полимерланиши $130-170^{\circ}\text{C}$ да 3.5-7 МПа босим остида инерт углеводородлар (пентан, гексан, октан) муҳитида олиб борилади. Ҳосил бўладиган полиэтилен ўз хусусиятлари билан Циглер-Натта катализаторлари иштирокида олинган полиэтиленга ўхшайди.

Филлипс жараёнини янги-янги катализаторлар иштирокида ва шароитларда ўтказилиши ишлаб чиқилган бўлиб, бу жараёнлар умумий ном - "ўртача босимда полимерлаш" номи билан аталадилар.

Аввалги асрнинг 70 йилларидан бошлаб полиэтилен олишнинг юқори самарали усуллари ишлаб чиқилди. Бу жараёнлардан бири бўйича паст босимли полиэтиленни газ фазасида, силикат ташувчиларга ўтказилган хром бирикмали катализаторлар иштирокида 2.2 МПа босимда ва $85-100^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ишлаб чиқарилади. Юқори самарали жараёнларни иккинчиси газ фазасида муаллақ қатламда хром бирикмалари асосидаги ўта самарали катализаторлар иштирокида 0.68-2.15 МПа босимда ва 100°C ҳароратда чиқилган полиэтилен ишлаб чиқаришдир (Юнипол жараёни). Иккала жараён ҳам бир хил дастгоҳларда ўтказилади.

1980 йиллардан бошлаб полиэтилен кенг миқёсда «Склертек» технологияси деб номланган янги технология асосида ишлаб чиқарила бошланди.

«Склертек» («Sclairtech») технологияси Канадада Дю-Пон компанияси томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, ушбу технология биринчи маротаба Сарния шаҳрида ишга туширилган. «Склертек» технологиясида

полимерланиш жараёни реакторлар системасида циклогексан эритувчиси муҳитида 17МПа босимда, 300° С ҳароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Бу технологиянинг ўзига ҳослиги шундаки, ушбу технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил зичликка ва структурага эга бўлади. Шунинг натижасида бу технология бўйича чизиксимон паст зичликли (LLDPE), чизиксимон ўрта зичликли (MDPE), ва чизиксимон юқори зичликли полиэтилен (HDPE) турларини ишлаб чиқариш мумкин. Янги технологияда полимерланиш реакцияси катта тезликда борганлиги сабабли, реакторларнинг ҳажми унча катта бўлиши шарт эмас, чунки мономерни полимерга айланиши учун бир неча дақиқа етарли.

Ҳозирги вақтда саноатда полиэтилен олишнинг қуйидаги усуллари кенг қўлланилмоқда.

Этиленни юқори босимда (150-350 МПа) инициаторлар иштирокида (кислород, органик пероксидлар) конденсирланган газ фазасида 200-300°С да полимерлаш. Олинган полиэтилен 916-930 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен юқори босимли полиэтилен (ЮБПЭ) ёки паст зичликли полиэтилен (ПЗПЭ) деб аталади.

Этиленни паст босимда (0.2-0.5 МПа), 80°С да органик эритувчилар муҳитида, металлоорганик катализаторлар иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 959-960 кг/м³ зичликка эга бўлади. Хроморганик катализаторлар иштирокида этиленнинг полимерланиши 2.2 МПа босим, 90-105°С ҳароратда эритувчиларсиз газ фазасида ўтказилади. Бундай полиэтилен 950-966 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бу усулларда олинган полиэтилен паст босимли полиэтилен (ПБПЭ) ёки юқори зичликли полиэтилен (ЮЗПЭ) деб аталади.

Этиленни ўртача босимда (3-7 МПа), 150°С да эритувчиларда, ўзгарувчан валентли металлларнинг оксидлари иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 960-970 кг/м³ зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен, ўртача босимли полиэтилен (ЎБПЭ) деб аталади.

Этиленни «Склертек» технологияси бўйича (17МПа), 300°С да эритувчиларда, Циглер-Натта катализаторлари иштирокида полимерлаш. Олинган полиэтилен 918кг/м³ дан 965кг/м³ гачан зичликка эга бўлади. Бундай полиэтилен, чизикли полиэтилен деб аталади.

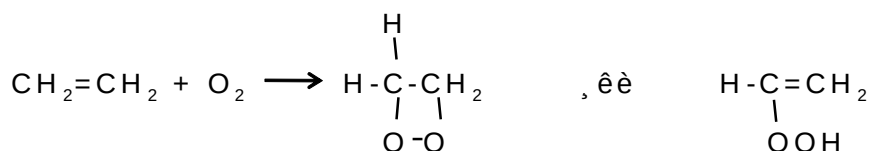
ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН (ПАСТ ЗИЧЛИКЛИ)

Саноатда юқори босимли (ЮБПЭ) полиэтилен этиленни 200-280°С да 150-300 МПа босим остида конденсирланган газ фазасида радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида полимерлаб олинади. Олинган полимер 920-930 кг/м³ зичликка, 80000-500000 ўртача массавий молекуляр оғирликка ва 50-65% кристаллик даражасига эга бўлади.

Полиэтиленнинг зичлигини ҳамда занжирнинг узунлигини полимерланиш шароитини ўзгартириш ва реакция кетаётган муҳитга ҳар хил қўшимча моддаларни (водород, пропан, изобутан, спиртлар, алдегидлар, кетонлар) киритиш билан ўзгартириш мумкин.

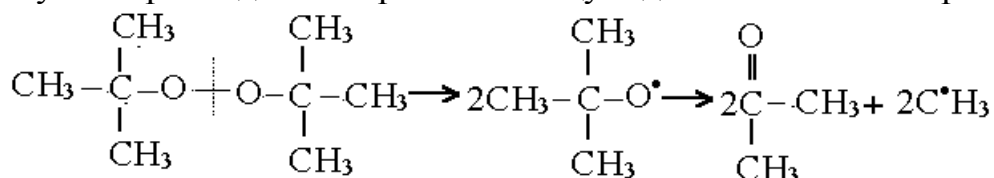
Катта босим таъсирланаётган молекулаларни яқинлашишига ва реакция кетаётган муҳитни гомогенлигини оширишга олиб келади. Полимерланиш реакцияси катта миқдордаги иссиқликни ажралиб чиқиши билан кетади (96.4 кДж/мол ёки 3.7 МДж/кг); адиабатик қиздиришда этилен конверсиясининг 1% га ортиши реактордаги ҳароратни 12-13 градус ортишига олиб келади. Юқори молекулали полиэтилен фақат этиленнинг юқори концентрацияси муҳитида ҳосил бўлганлигидан полимерланиш реакцияси этиленни зичлигини ва демак концентрациясини атмосфера босими шароитидагига нисбатан 450-500 баробар катта бўлишини таъминлаб берадиган юқори босимда олиб борилади. Полимерланиш жараёни мономерни конденсирланган фазасида кислорд ёки радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида ўтказилади.

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

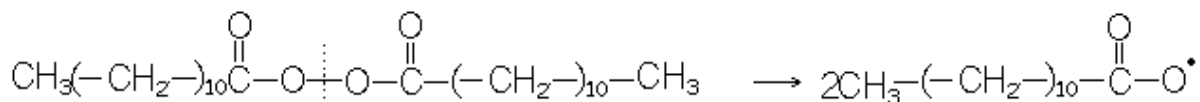


Иссиқлик таъсирида бекарор пероксид боғи -O-O- гомолитик парчаланиб $\cdot\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}\cdot$ ва $\text{CH}_2-\text{CHO}\cdot$ би- ва монорадикаллари ҳосил қилади. Ҳосил бўлган эркин радикаллар этиленни полимерланишини иницирлайдилар.

Инициаторлар сифатида органик пероксидлар ишлатилса, муайян ҳароратларда улар парчаланиб, иккита эркин радикал ҳосил бўлади. Масалан, ди-третбутилпероксиднинг парчаланиши куйидагича амалга оширилади.



Лаурил пероксиди ҳам шу йўсинда парчаланаяди.



Инициаторларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар ($\text{R}\cdot$) мономерлар билан реакцияга киришиб фаол марказ ҳосил қилганликларидан, улар полимер макромолекуласи таркибига кирадилар ва демак полимерланиш жараёнида сарф бўладилар. Шунга қарамасдан этиленни полимерланиш реакциясини бошлаб бериш учун жуда кам миқдорда инициатор керак бўлади. Масалан, инициатор сифатида ишлатиладиган кислородни концентрацияси реакция муҳитида 0.002-0.008% ни ташкил этади.

Этиленнинг поимерланишини самарадорлиги полимерланиш реакциясини тез кетиши, ҳосил бўлаётган полиэтиленнинг хусусиятлари ва мономерни бир маротаба реакция муҳитидан ўтишидаги полимерга айланиш даражаси билан боғлиқ. Полимерга айланиш даражаси эса, ўз навбатида ҳарорат, босим, инициатор концентрацияси ва мономерни реакторда бўлиш вақтига боғлиқ.

Ҳароратнинг кўтарилиши билан полимерланиш тезлиги ва мономерни полимерга айланиш даражаси ортади, лекин полимернинг молекула массаси камаяди. Ҳароратнинг кўтарилиши билан полиэтилен макромолекуласи таркибидаги қўшбоғларнинг миқдори ва уларнинг тармокланиши ортади.

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

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

ҚУВУР КЎРИНИШИДАГИ АППАРАТДА ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноатда ишлатиладиган қувурли полимерловчи реакторлар, қувур ичида қувур типдаги кетма-кет уланган иссиқлик алмашгичлардан иборатдир. Реактор қувурлари ўзгарувчан диаметрли бўлади (50-75 мм). Қувурларнинг бир хил бўлимлари ретубрент ёки калач деб номланувчи массив ичи бўш плиталар ёрдамида бириктирилади. Қувур ва калачлар бири-бири билан кетма-кет бириктирилган қобиқ билан ўралганлар. Этиленни қиздириш ҳамда ажралиб чиқаётган иссиқликни ортиқ қисмини реакция муҳитидан олиб чиқиб кетиш учун иссиқлик ташувчи сифатида 190-230°C ли ўта қиздирилган сув ишлатилади. Ўта қиздирилган сув қувурли реактор қобиғига реакция массаси ҳамда этилен ҳаракатига қарама-қарши томондан юборилади. Юқори ҳароратли ўта қиздирилган сув қувур деворларида полимер пардасини ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида ишлатилади.

Реакторда бир хил ҳароратни ушлаб туриш, ҳамда ажралиб чиқаётган иссиқликни узлуксиз олиб чиқиб кетиш мақсадида, реакторнинг узунлиги бўйича турли бўлимларига қўшимча этилен ва инициатор киритиб турилади. Кўп бўлимли реакторлар бир бўлимли реакторлардан анчагина унумли бўладилар. Бир бўлимли реактор реакция ҳарорати 300°C гача бўлганда этиленни бир маротабалик реактордан ўтишида уни 15-17% ини полимерга айлантиради. Икки бўлимли реакторда ушбу ҳароратда этиленни 21-24% и полимерга айланади. Уч бўлимли реакторда эса (биринчи бўлимга 50%, иккинчи ва учинчи бўлимларга 25% дан этиленни инициатор билан аралашмаси киритилади) этиленни полимерга айланиш даражаси 26-30% гача кўтарилади. Реакторнинг бўлимларини янада кўпайтириш ишлаб чиқариш унумдорлигини оширмайди. Бир хил хусусиятларга эга бўлган

полиэтилен олиш учун реактор бўлимларида доимо бир хил ҳароратни ушлаб туриш зарур.

Реакторни ишлаб чиқариш унумдорлиги унинг катта-кичиклигига боғлиқ бўлганлиги сабабли, ҳозирги вақтда турли узунликдаги ва диаметрдаги қувурлардан ясалган қувурли реакторлар ишлатилаяпти. Катта қувватли реакторларда қувурларнинг узунлиги 1000 м ва ундан ҳам кўпроқ бўлади. Юқори босимли полиэтилен олишнинг қуввати ҳозирги вақтда йилига 75 минг тоннага етади.

Юқори босимли полиэтиленни қувурли реакторда ишлаб чиқариш технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: янги этиленни қайтма газ ва кислород билан аралаштириш, газни икки мартаба сиқиш, этиленни конденсирланган фазада полимерлаш (этиленни зичлиги $400-500 \text{ кг/м}^3$), юқори босимли полиэтиленни ва таъсирланмаган этиленни ажратиш, ажратилган этиленни янгитдан жараёнга қайтариш, полиэтиленни гранулалаш. Керак бўлганида гранула олишдан аввал полиэтиленга бўёқ, барқарорловчи ва тўлдиргичлар қўшилиб, кейин суюқланма ҳолидан гранулаларга айлантирилади.

Расм .1 да қувурли реакторда юқори босимли полиэтиленни узлуксиз усулда олишни умумий схемаси келтирилган.

Расм 1 Газ фазасида юқори босимли полиэтиленни ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-коллектор; 2-паст босимли этиленни аралаштиргичи; 3-биринчи каскад компрессори; 4-юқори босимли этиленни аралаштиргичи; 5-иккинчи каскад компрессори; 6-қувурли реактор; 7-юқори босимли ажратгич; 8-паст босимли ажратгич; 9-гранулаловчи жихоз; 10-тебранма элак; 11,14-циклонли сепараторлар; 12,15-совитгичлар; 13,16-филтрлар; 17-дастлабки сиқиш компрессори

Газларни ажратиш цехидан янги этилен 0.8-1.1 МПа босим остида коллекторга (1) ва ундан кейин аралаштиргичга (2) келиб тушади. Бу ерда у паст босимли қайтма этилен билан аралаштирилади. Бу аралашмага кислород қўшилиб биринчи каскаддаги уч поғонали компрессорга узатилади ва бу ерда 25 МПа босимгача сиқилади. Этилен ҳар поғонада сиқилганидан кейин совитгичларда совитилиб, сепараторларда ёғдан ажратилади ва ундан кейин аралаштиргичга (4) узатилади. Бу ерда у ажратгичдан (7) келаётган юқори босимдаги қайтма этилен билан аралаштирилади. Кейин аралашма иккинчи каскаддаги икки поғоналик компрессорга (5) узатилади ва бу ерда у 245 МПа босимгача сиқилади. Биринчи сиқилган этилен совитгичларда совитилиб, сепараторларда ёғлардан тозаланса, иккинчи поғонада (боскичда) сиқилганидан кейин 70°C да (совитилмасдан) полимерлаш учун қувурли реакторни (6) учта бўлимига узатилади.

Полимерловчи-реактор уч бўлинмадан ташкил топган бўлиб, ҳар бир бўлимдан олдин ишлатилаётган инициатор турига қараб газ ва реакцион аралашмани 120-190°C гача иситиш учун иссиқлик алмашгичлар ўрнатилган. Учинчи бўлим охирида совитгич ўрнатилган бўлиб, унда реакция массаси 200-250°C гача совитилади (схемада иссиқлик алмашгичлар ва совитгич кўрсатилмаган).

Кувурли реакторда этиленни полимерланиши куйидаги шароитларда олиб борилади.

Ҳарорат, °C	190-200
Босим, Мпа	245
Кислород концентрацияси, %	0.002-0.008
Этиленни бир циклда (айланишда) полимерга ўтиш даражаси, %	26-30
Этиленни полимерга ўтиш умумий даражаси, %	95-98

Кувурли реактордан (6) реакцияга киришмаган этилен полимер билан аралашма ҳолида редукция вентили орқали 24.5-26.3 МПа босим остида юқори босимли ажратгичга (7) тушади. Бу ерда этилен ва полиэтилен бир-биридан ажратилади. Ажратгични юқори қисмидан реакцияга киришмаган этилен циклонли сепараторлар ҳамда совитгичларга (12) йўналтирилади. Бу ерда этилен билан бирга олиб кетилган полиэтилен ажратилади. Кейин этилен совитилади ва янги этилен билан аралаштириш учун аралаштиргичга (4) ва ундан циклга қайтарилади.

Суюқлантирилган полиэтилен юқори босимли ажратгичнинг пастки қисмидан дрессели вентил орқали паст босимли ажратгичга (8) йўналтирилади. Паст босимли ажратгичда босим 0.15-0.59 МПа атрофида ушланади. Эриган этилен қолдиқларидан тозаланган 180-190°C полиэтилен суюқланмаси штуцер орқали гранулаловчи дастгоҳларга (9) йўналтирилади.

Гранулаловчи дастгоҳларга барқарорловчи аралашма (фенил- α -нафтиламин дифенил-п-фенлендиамин билан) ва бошқа қўшилувчи моддалар узлуксиз бериб турилади. Барқарорловчи билан аралаштирилган полиэтилен гранулалашга йўналтирилади. Гранулаларни тез совитиш мақсадида гранулаловчи шакл тузсизлантирилган сув билан совитилади. 60-70°C гача совитилган полиэтилен гранулалари сув билан тебранма элакка (10) олиб чиқилади. Тебранма элакка сувдан тозаланган гранулаларни қуриштириш мақсадида иссиқ ҳаво берилади. Тайёр полиэтилен қопларга жойланади.

ЮБ полиэтилен қандай бўлса ўшандоқ ёки турли рангларга бўялган ҳолда чиқарилади.

Реактор деворидан олиб чиқилаётган иссиқлик умумий ажралиб чиқаётган иссиқликнинг 30% ини ташкил этади. Бу ҳолат иссиқлик алмашиниш юзасининг чегараланганлиги билан боғлиқ бўлган, иссиқлик узатиш коэффициентини нисбатан кичкиналиги билан аниқланади. Шунинг натижасида кувурли реакторда этиленни полиэтиленга айланиши 26-30% дан ортмайди.

Жараён шароитларини ўзгартириш йўли билан турли хусусиятларга эга, зичлиги 916-935 кг/м³, суюқланмасини оқиш кўрсаткичи 0.2 дан 200 г/10 мин гача бўлган турли хил полиэтиленларни олиш мумкин.

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕННИ АРАЛАШТИРГИЧЛИ АВТОКЛАВДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноат автоклавлари узлуксиз ишловчи қалин деворли вертикал аппарат бўлиб, аппарат баландлиги бўйича ташқи совитгичи бўлган винтсимон аралаштиргич билан жиҳозланган. Одатда бундай реакторлар 0.5 м³ ҳажмга эга бўлиб, баландлиги 6 м гача ва диаметри тахминан 300 мм атрофида бўлади. Уларни махсус юқори сифатли пўлатдан тайёрлайдилар. Реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлиги йилига 15000 т полиэтиленни ташкил этади.

ЮБ полиэтиленни аралаштиргичли автоклавда олишда полимерлаш инициаторлари сифатида ди-трет-бутил пероксиди, лаурил ва трет-бутилпербензоат пероксидлари ишлатилади. Улар реакция муҳитига тозаланган парафин ёғларидаги 4-25% ли эритмалар сифатида киритилади. Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда ўтказилади:

Ҳарорат, °С	250-270
Босим, Мпа	196-245
Инициатор концентрацияси, %	0.2-0.4
Этиленни полиэтиленга айланиш даражаси, %	15-19

Керак бўлса автоклавлар тўсиқлар ёрдамида учта бўлимга бўлиниши мумкин. Ҳар бир бўлимда ўзининг ҳарорати ушлаб турилади ва ўз инициатори ишлатилади. Аралаштиргичнинг шаклини, айланиш тезлигини, газларни реактор бўлимларида тақсимланишини, инициатор турлари, концентрацияси ва бўлимларида тақсимланишини ўзгартириш билан, исталган хусусиятларга эга бўлган полимер олиш имконияти пайдо бўлади.

Автоклавда полимерлаш ўтказилаётганда этиленни реакторда бўлиш вақти 2 минутни ташкил этади. Аппарат деворларидан иссиқлик чиқарилиши йўқ. Умуман реактор адиабатик режимда ишлайди. Ажралиб чиқаётган иссиқлик 35-40°С гача совитилган реакторга узатилаётган янги этиленни киздириш учун сарф бўлади. Мономерни полимерга айланиш даражаси адиабатик жараёнда реакторга киришдаги ва чиқишдаги ҳарорат фарқи билан белгиланади. Пастроқ молекула массали ЮБ полиэтилен олишда ҳарорат 250°С гача кўтарилиши мумкин (ишчи босим 196 МПа бўлганда). Мос равишда этиленни полимерга айлантириш даражаси 19% ни ташкил этади. Юқори молекула массасига эга полимер олиш учун полимерланиш ҳароратини пасайтириш ва реакторга берилаётган инициатор миқдорини камайитириш зарур. Бунда мономерни полимерга айланиш даражаси ҳам камаяди. Ишлаб турган дастгоҳлар аралаштиргичини айланиш тезлигини минутига 1000 дан 1500 гача ошириш реакторга берилаётган этилен миқдорини 20-30% га оширишга ва демак реакторларни ишлаб чиқариш унумдорлигини кўтаришга олиб келади. Бунда инициаторни ҳам мономер массасида бир текисда тақсимланишига эришилади.

Реакторни ҳамма ерида нисбатан бир хил ҳароратни ушланиши, олинаётган маҳсулотни молекула массавий тақсимланиши чегарасини ҳам тор бўлишига олиб қлади.

Автоклавли реакторларга нисбатан қувурли реакторлар бир қанча устунликка эга.

Биринчидан қувурли реакторда автоклавли реакторга нисбатан девор орқали иссиқликни чиқариб юбориш яхши бўлади ва бу хил полимерланиш жараёнини бир текис ўтказишга имкон беради. Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражаси автоклавда анча паст (тоза адиабатик шароит), чунки ҳароратни қувур реакторнинг ҳар хил бўлимларидаги фарқи фақатгина 70°C бўлса, автоклавда бу катталиқ $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этади.

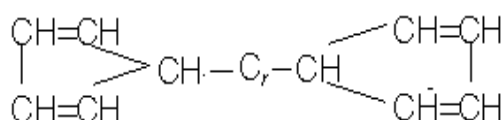
Иккинчидан қувурли реакторда полимерланиш учун инициатор сифатида арзон кислородни ишлатиш мумкин ва бу инициаторни қувурли реакторни ҳар хил бўлимларига турлича миқдорда киритилиши олинаётган полиэтилен таркиби ва хусусиятларини ўзгартиришга имкон беради.

МАЪРУЗА-2

ПАСТ БОСИМЛИ (ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ) ПОЛИЭТИЛЕННИ ГАЗ ФАЗАСИДА ОЛИШ

Паст босимли (ПБ) полиэтилен этиленни газли фазада 2.2 МПа босим остида, 100-105°C ҳароратда силикат асосга ўтказилган хроморганик катализаторлар иштирокида полимерлаб олинади.

Катализаторлар сифатида энг кенг тарқалганлари қуйидагилардир: фаоллаштирилган силикагел юзасига ўтказилган хромоцен-дициклопентадиенилхромат



ва алюминийалкил билан қайтарилиб фаоллаштирилган, силикагел юзасига ўтказилган силилхромат-бис (3-фенилсилилокси) хромат $[(C_6H_5)_3SiO]_2CrO_2$.

Полимерланишда катализаторларни фаоллиги компонентни тозалиги, катализатор ўтказилган асоснинг солиштирма юзаси, ғовакларнинг ҳажми ва уларнинг ўртача диаметри, хроморганик бирикмаларни асос билан ўзаро таъсири шароитларига боғлиқ бўлади.

Хромоцен, силикагелда хемосорбцияланиши натижасида фаолланади. Полимер занжирининг ўсиши Циглер-Натта катализаторлари иштирокидаги полимерланиш механизми бўйича кетади.

SiO_2 юзасига ўтказилган бис (трифенилсилил) хроматни каталитик фаоллиги, уни алкилалюминий, масалан диэтилалюминийэпоксид $[Al(C_2H_5)_2OC_2H_5]$ билан ишланганда анчагина ортади.

ПБ полиэтиленни олиш технологияси қуйидаги жараёнлардан ташкил топган: газларни тозалаш, катализаторларни тайёрлаш, этиленни полимерланиши, полиэтиленга барқарорловчи қўшиб гранулалаш, қопларга солиш.

Этиленни яхшилаб тозаланмаса, у яхши полимерланмайди ва ундан ташқари катализаторни ҳам тез ишдан чиқаради. Катализаторни тайёрлаш анча нозик жараён бўлиб, бу ишни жуда аниқлик билан амалга ошириш керак. Бунда биринчи навбатда асос бўлган силикат ташувчи фаоллаштириб олинади. Ундан кейин хроморганик компонентлар (хромоцен ва силилхромат) олиш, 6% хромоцен ва 6% силилхроматни изопентан муҳитида фаоллаштирилган силикагел юзасига ўтказиш.

Силикагелни юзасида ҳосил бўладиган гидроксил гуруҳлар сони ва демак хромоценни улар билан реакцияга киришиб, ташувчи билан ҳосил қилган кимёвий боғлари сони силикагелни фаоллаштириш шароитларига боғлиқ бўлади. Циклик тузилишга эга структуралар ҳосил бўлишини олдини

олиш мақсадида фаоллашган силикагел юзасида камроқ гидроксил гуруҳлари қолиши керак. Бунга силикагелни 600-800°C да дегидратлаш натижасида эришилади.

Ташувчи-силикагелни юқори ҳарорат таъсирида аввалига иссиқ қуритилган ҳаво, кейин эса азот ёрдамида қайнаётган қатламда фаоллаштирилади. Фаоллаштирилган силикагел кукун кўринишида олинади.

Хромоценни олиш учун, аввалига циклопентадиен билан металл кўринишидаги натрийдан қуритилган тетрагидрофуран муҳитида 5-10°C да натрий циклопентадиенили синтез қилинади. Ажралиб чиқаётган водород азот ёрдамида пуфлаб чиқарилиб турилади. Натрий циклопентадиенили ҳосил бўлган реакторга 40°C да хромни уч хлоридли тузи қўшилиб, ҳароратни 60°C гача кўтарилса хромоцен ҳосил бўлади. Реакторга қуритилган толуол солиниб хромоценни 5% ли эритмаси тайёрланади.

Силилхромт тўртхлоридли углерод муҳитида учфенилсиланол билан хром триоксидини магний сульфати иштирокида, 60°C да таъсир эттириб олинади. Магний сульфати ажралиб чиқаётган водородни ютиш мақсадида ишлатилади. Реакцион муҳитни реакцияга киришмаган моддалардан филтраб тозалаб олинади.

Силилхроматни 70°C да гептанда эритиб, 36°C гача совитилса, у тоза кристаллар ҳолида ажралиб чиқади ва 60°C да қуритиб олинади.

Хроморганик компонентларни силикат ташувчи юзасига ўтказиш мақсадида, аралаштиргичга фаолланган кремний икки оксиди солинади ва қандай катализатор тайёрланишига қараб унга тозаланган изопентан, силилхромат ва диэтилалюминийэтоксиднинг изопентандаги эритмаси, ёки хромоценни эритмаси билан тетрагидрофуран қўшилади. Тозалаб қуритилган катализатор кукун кўринишида идишга туширилади ва у ердан пневмотранспорт ёрдамида полимерланиш реакторига узатилади.

Расм .2 Паст босимли полиэтиленни газ фазасида ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-полимерловчи реактор; 2-ажратгич; 3-пуфлаш идиши; 4-катализатор идиши; 5-ҳаво билан совитгич дастгоҳи; 6-циркуляцияловчи компрессор.

Паст босимда полиэтилен олишнинг принципиал схемаси расм 2 да келтирилган.

Этиленни полимерлаш полимерловчи-реакторда (1) ўтказилади. Реактор, пастки қисмини диаметри 4 м ва юқори қисмидаги диаметри 8 м (ҳажми 140 м³), баландлиги 25 м бўлган колоннадир. Ана шундай реактор йилига 70 минг т полиэтилен ишлаб чиқаради. Реакторга 4чи идишдан тозаланган юқори босимдаги азотли пневмотранспорт ёрдамида кукунсимон катализатор берилади.

Узатилаётган катализатор микдори роторли меъёрлагич ёрдамида ўзгартириб турилиши мумкин. Берилган молекула массали полимер олиш мақсадида реакторга водород киритилади, зичликни ўзгартиришга эса озгина микдорда бутилен, пропилен каби сомономерлар қўшиш орқали эришилади.

Этиленнинг полимерланиши мавҳум қайнашда амалга оширилади. Берилаётган этиленни бир хил тақсимланишини ҳамда мавҳум қайнаш қатламини ҳосил қилиш учун

реакторнинг пастки қисмида перфорацияли панжара ўрнатилган, тепа қисмида эса газ тезлигини камайтириш ва полимер заррачаларини ушлаб қолиш учун кенгайтирилган бўлим мавжуд. Реакцион иссиқлик совитгичлар (5) орқали ўтиб айланаётган газлар ёрдамида чиқариб турилади.

Газни айлантириш бир поғоналик марказдан қочма компрессор (6) ёрдамида амалга оширилади. Ҳосил бўлаётган полиэтилен реакторнинг пастки қисмида йиғилади. Этиленни полимерга айланиш даражаси 6 % ни ташкил этади. Ҳар 6 минутда полиэтилен реактордан чиқариб турилади.

Полимер реактордан ажратгичга (2) узатилади ва бу ерда реакцияга киришмаган этилендан ажратилади. Ажратилган этилен тозалагичдан ўтиб реакция муҳитига қайтарилади, полиэтилен эса 3чи идишга туширилиб, у ерда инерт газ (азот) билан пуфланади. Пуфланган газ филтр орқали ўтиб, филтрда полиэтиленнинг майда заррачалари ушлаб қолинади. Кейин полиэтилен барқарорловчи қўшилиб гранулалашга, у ердан эса идишларга солишга узатилади.

Технологик схемада катализатор, мономер, сомономер, водородларни автоматлар ёрдамида солиш ва ҳосил бўлган полимерни ҳам автоматик тушириб туриш кўзда тутилган. Бу жараёнда катализатордан, эритувчидан, паст молекулалали полимердан тозалаш кўзда тутилмаган. Олинган полимер қуритилмайди.

Хроморганик катализаторларни ишлатиш, $940-950 \text{ кг/м}^3$ зичликка, тор ва кенг молекуляр-массавий бўлинишга (ММБ) эга бўлган полиэтилен олишга имкон беради. Бу ПЭ мавжуд қайта ишлаш усуллариининг ҳаммаси ёрдамида қайта ишланиши мумкин.

СУЮҚ ФАЗА ВА ПАСТ БОСИМДА (ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ) ПОЛИЭТИЛЕН ОЛИШ

Паст босимдаги (ПБ) полиэтилен бу усул билан этиленни 0.3-0.5 МПа босимда, $70-80^\circ\text{C}$ да, органик эритувчилар (бензин ва ш.к.) муҳитида полимерлаб олинади. Полимерланиш Циглер-Натта катализаторлари (диэтилалюминийхлорид ва титантетрахлориди) иштирокида олиб борилади.

Алкилалюминийни титан тўртхлоридга нисбати 1:1 дан 1:2 гача олинади.

Бу катализатор комплекси ҳаводаги кислород ва намлик таъсирида парчаланиб кетиши сабабли, полимерланиш сувсизлантирилган эритма муҳитида ва азот атмосферасида олиб борилиши шарт.

Саноатда полиэтилен $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$ каталитик комплекси иштирокида ярим узлуксиз усулда олинади. Учэтилалюминийга нисбатан полимерланишда диэтилалюминийхлоридни ишлатиш анча қулай. Чунки диэтилаюминийхлорид осон тозаланади, анча арзон ва энг муҳими ёниш ҳамда портлашга мойиллиги анча кам.

Паст босимда полиэтилен ишлаб чиқариш технологик жараёни (расм 3) куйидаги бўлимлардан иборат: катализатор комплексини тайёрлаш, этиленни

полимерлаш, полимерни ювиш, ажратиш ва куриштиш. Ушбу схема бўйича ҳамма бўлимларда жараёнлар узлуксиз амалга оширилади.

Катализатор комплекси 25-50°C да (1) ва (2) ўлчагичлардан узатилаётган диэтилалюминийхлорид билан тетрачлор титанни бензиндаги эритмаларини 3чи аралаштиргичда аралаштириб олинади. Олинган комплекс 15 минут ушлаб турилгач, 4чи аппаратда ҳисоблагич орқали тушаётган бензин билан 1 кг/м³ концентрациягача суюлтирилади.

Катализаторнинг тайёр суспензияси 5чи оралиқ идишга узатилади ва у ердан меъёрий насос билан узлуксиз 6чи полимерланиш аппаратида бериб турилади. Полимерланиш аппаратида ростлагич ёки ҳисоблагич орқали тоза этиленни водород билан аралашмаси ҳам узатиб турилади.

Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда олиб борилади:

Ҳарорат, °C	70-80
Босим, Мпа	0.15-0.2
Бензиндаги катализатор концентрацияси, кг/м ³	1 га яқин
Этиленнинг полиэтиленга айланиш даражаси, %	98 га яқин
1 м ³ аппарат ҳажмидан олинadиган полиэтилен миқдори, кг	100

Полимерланишдан ажралиб чиқаётган иссиқлик 345 кДж/кг ни ташкил этади. Реактор деворлари полиэтиленнинг ёпишиб қолиши натижасида, иссиқликни ёмон ўтказди. Шу сабабли реакцияда ажралиб чиқаётган иссиқлик газ пуфлагич (7) ёрдамида айланиб турган этилен-бензиннинг пар-газ аралашмаси орқали ҳамда 8чи насос ёрдамида айланиб турган бензин орқали олиб чиқиб кетилади. Қизиган пар-газ аралашмаси, 9чи скрубберга узатилади в у ерда совуқ бензин билан совитилади ҳамда полимерланиш аппаратида (6) олиб чиқиб кетилган полимер заррачаларидан тозаланади.

Скруббердан (9) бензин 8чи насос ёрдамида совитгич (10) орқали яна скруббер ва полимерланиш аппаратида қайтарилади. Совитилган этилен эса 9чи скруббердан 11чи газ ажратгич орқали 6чи полимерланиш аппаратида қайтарилади. Тоза этиленни миқдори полимерланиш аппаратидаги босим ёрдамида мувофиқлаштириб турилади.

Полиэтиленни бензиндаги суспензияси 13чи аппаратга узатилади ва у ерда катализатор қолдиқларини парчалаш мақсадида изопропил спирти билан ишланади. Катализатор компонентлари алкоголят кўринишида эритмага ўтади ва эритувчи билан центрифугага узатилади. Узлуксиз ишловчи центрифугада (14) полимер суюқликлардан

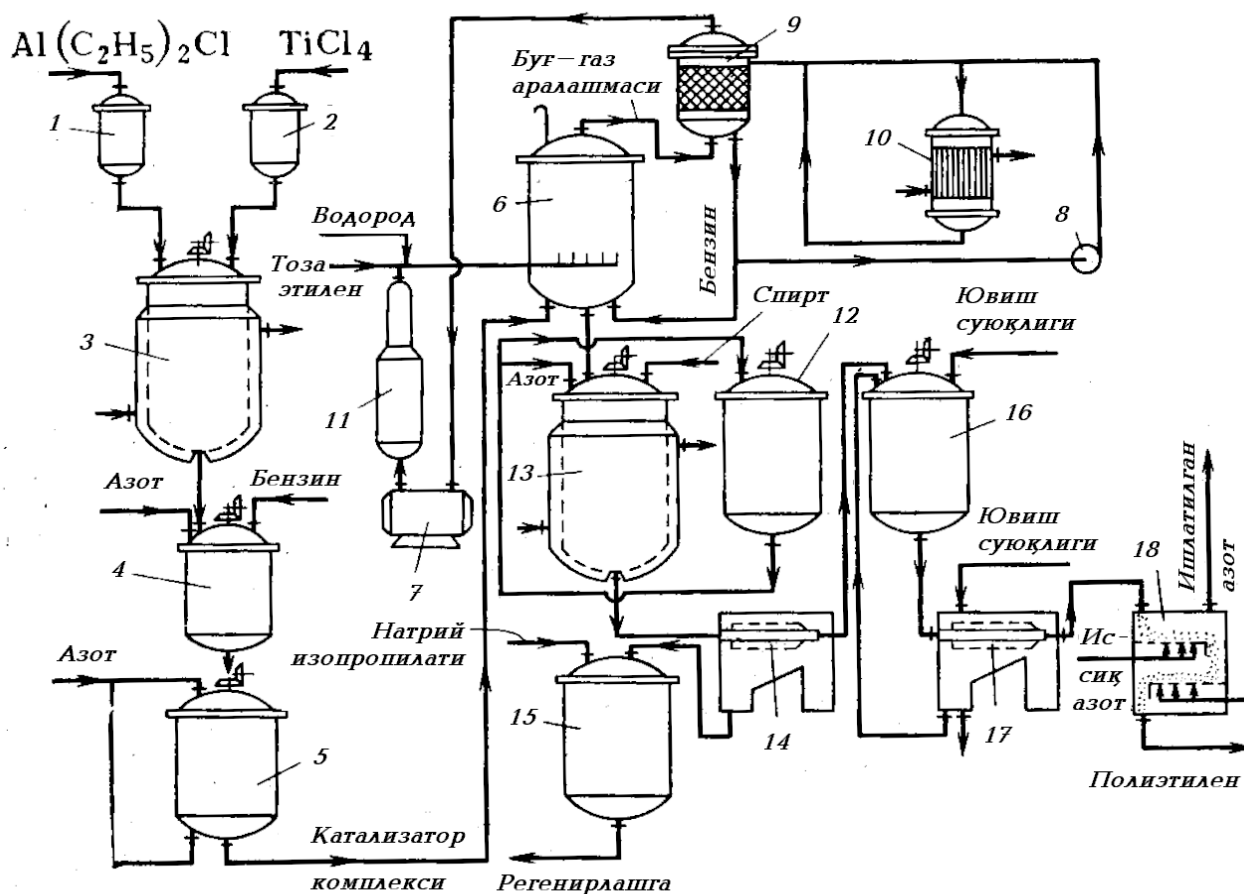


Рис 3. Суюқ фазада паст босимли полиэтилен ишлаб чиқариш жараёнини схемаси:

1-диэтилалюминийхлоридни оғирлик бўйича меёрловчи; 2-титан тетрахлоридини оғирлик бўйича меёрловчи; 3-катализатор комплекси аралаштиргичи; 4-комплексни суюқлантириш идиши; 5-оралиқ идиш; 6-полимерлаш аппарати; 7-газ пуфлагич; 8-марказдан қочма насос; 9-скруббер; 10-кувир қобиқли музлатгич; 11-газ ажратувчи аппарат; 12-суспензия йиғувчи идиш; 13-катализаторни парчалаш аппарати; 14,17-центрифугалар; 15-полимерланишдан чиққан эритувчинини нейтраллаш; 16-ювиш идиши; 18-қайнаш қатламли қуритгич.

ажратиб олинади. Спирт-бензин аралашмасидан иборат суюқлик эса 14чи центрифугадан 15чи аппаратга узатилади ва у ерда изопропилат натрийни 20%-ли эритмаси ёрдамида нейтралланиб регенерацияга берилади.

Полиэтилен пастаси 14чи центрифугадан 16чи аппаратга узатилади ва у ерда ювилади. Полимер охирги маротаба 17чи центрифугада регенирланган эртувчи ёки сув ёрдамида кул миқдори 0.05% қолгунича ювилади ва қуритишга узатилади. Қуритиш 18чи узлуксиз ишловчи қуритгичда, қайнаш қатламида иссиқ азот ёрдамида, полимер таркибида 0.1% дан кам намлик қолгунича амалга оширилади. Қуритилган полимер гра- нулланади ва қопларга солинади.

Ҳозирги вақтда молекула массаси 2000000 дан 3000000 гача бўлган ўта юқори молекула массали ПБ полиэтилен ишлаб чиқарш ҳам йўлга қўйилган.

Бундай полимерлар суюқ фазада гетероген металорганик катализаторлар (Циглер-Натта) иштирокида этиленни полимерлаб олинади. Юқори молекулали ПБ полиэтиленнинг зичлиги $936-940 \text{ кг/м}^3$ суюқланиш ҳарорати $133-137^\circ\text{C}$, зарбий қовушқоқлиги $100-150 \text{ кДж/м}^2$, эгилишдаги қайишоқлик модули $540-580 \text{ МПа}$ ва дарз кетишга чидамлилиги 500 соатдан юқори бўлади. Бу полиэтилен кукун кўринишида ишлаб чиқарилиб, ундан пресслаш усулида ишқаланишга ва зарбий таъсирга чидамли маҳсулотлар олинади.

"ФИЛИПС" ФИРМАСИ ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА, ЎРТАЧА БОСИМДА ОЛИНАДИГАН ПОЛИЭТИЛЕН (ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ)

Ўртача босимда (ЎБ) полиэтилен, этиленни $130-150^\circ\text{C}$ да, $3.5-4 \text{ МПа}$ босимда эритувчи муҳитида алюмосиликат юзасига ўтказилган ўзгарувчан валентли металл (Cr, Mo, V) оксидларидан иборат катализаторлар иштирокида полимерлаб олинади. Катализатор ташувчиси сифатида ишлатиладиган алюмосиликатни $75-90\%$ и кремнийни икки оксиддан иборат.

Хром оксиди асосидаги катализатор, алюмосиликат ташувчини хром уч оксидини (CrO_3) сувдаги эритмаси билан шимдириб тайёрланади. Хром оксиди билан шимдирилган ташувчи $100-200^\circ\text{C}$ да қуритилади. Хром оксидларини оптимал миқдори $5-6 \%$ ни ташкил этади.

Катализаторни фаоллигини ошириш мақсадида ишатишдан аввал уни $500-550^\circ\text{C}$ да 5 соат давомида куруқ ҳаво билан қиздирилади. Ушбу шароитда ишлов берилган катализатор таркибидаги $80-90\%$ хром олти валентли ҳолда бўлади. Фаоллаштирилган катализатор совитилиб яхшилаб беркитилган идишда сақланади.

Ўртача босимда полиэтилен олишни технологик схемаси расм 4 да келтирилган. Жараён қуйидаги бўлимлардан иборат: хом ашёларни (этилен, катализатор, эритувчи) тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полиэтилен эритмасини қуйилтириш, полимерни ажратиш ва грануллаш, катализатор ва эритувчини регенерация қилиш.

Расм 4 Суюқ фазада ўрта босимли полиэтилен ишлаб чиқариш жараёни:

1-катализатор суспензиясини тайёрлаш жихози; 2-суспензияни йиғиш жихози; 3,4,5-полимерлаш идишлари; 6,7,8-иситгичлар; 9-совитгич; 10,12-сепараторлар; 11-полиэтилен эритмасини концентрловчи дастгоҳ; 13-полиэтиленни грануловчи экструдер.

Катализаторни 1чи аппаратда тайёрланган бензиндаги суспензияси 2чи идишга тушади ва меъёрловчи ёрдамида (3), (4), (5) полимерловчи идишларнинг биринчисига узлуксиз бериб турилади. Катализатор билан бир вақтда ушбу полимерловчи идишга аввалдан иссиқлик алмашгичда (6) 120°C гача қиздирилган этилен ва бензин берилади. Полимерловчи реакторда $140-150^\circ\text{C}$ ва 4 МПа босимда катализатор иштирокида этилен полиэтиленни бензиндаги 8% -ли эритмаси ҳосил бўлгунича полимерланади. Полиэтиленнинг бу эритмаси иситиб турилган қувурлар орқали, ҳамда этиленни бензин билан аралашмаси иссиқлик алмашгич (7) орқали, иккинчи полимерлаш реакторига узатилади. Бу ерда биринчи полимерлаш реакторидаги шароитларда полимерланиш,

полиэтиленни эритмадаги концентрацияси 14% бўлгунича давом эттирилади. Реакцион аралашма учинчи полимерлаш реакторига ўтказилади ва бу ерда полимернинг эритмадаги концентрацияси 18-20% бўлгунича давом эттирилади. Иссиқлик, иссиқлик алмашгич (8) орқали иситиб ўтилаётган этилен ёрдамида олиб чиқиб кетилади.

Уччала полимерлаш реактори бир хил конструкцияга эга бўлиб ҳажми 16 м³ ли автоклавдан иборат ва бу автоклавлар қувурли аралаштиргич ҳамда керакли ҳароратни ушлаб турувчи қобик билан таъминлангандирлар. Қуйида реакторларга компонентларни солиш миқдорлари келтирилган (кг/соат):

Полимерланиш учун этилен	1000
Катализатор	1
Иссиқликни олиш учун ишлатиладиган этилен	9000
Бензин	6000

Полимерловчи реактордан пар-газ аралашмаси, паст ҳароратли совитиш агенти билан совитилаётган конденсаторга (9) узатилади. 60°C гача совитилган аралашма 10чи сепараторга узатилади ва у ерда ажратилганидан кейин бензин ва этилен алоҳида-алоҳида тозалагичга йўналтирилади. У ердан циклга қайтарилади. Полиэтилен эритмаси катализатордан филтрлаб ажратилади ва 11чи концентрлаш дастгоҳига ўтказилади. Бу ерда босимни 4 МПа дан 1 МПа гача камайтириш ҳисобига бензин билан эриган этиленни қисман учиб чиқиши натижасида полиэтилен эритмаси 35% ли даражагача келади. Бу аралашма 12чи сепаратор-дозаторга ўтказилади ва бу ерда полиэтилен бензин ва этилендан ажратилади. Полиэтилен 13чи экструдерга узатилади ва бу ерда босимни атмосфера босими даражасигача камайиши ҳисобига қолган бензин қайнаб чиқади, тоза полиэтилен эса гранулаларга айлантирилиб совитилади ва қопларга солинади.

Ўртача босимда полиэтилен олишни ютуқлари сифатида ишлатиладиган метал оксид катализаторларини кам заҳарлилиги ва хавфсизлиги ҳамда бу катализаторларни регенерация қилиш мумкинлигини кўрсатиш мумкин.

Усулни камчилиги сифатида, полимерни ажратиб олиш ва тозалаш билан боғлиқ қўшимча жараёнларни ортиши, ҳамда эритувчининг кўп харж бўлиши ва уни регенирлаш билан боғлиқ янги жараёнларни қийинлигини кўрсатиш мумкин.

МАЪРУЗА-3

SKLEARTECH ТЕХНОЛОГИЯСИ БЎЙИЧА ТУРЛИ МАРКАЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Бу технология бўйича полимерланиш жараёни реакторларда циклогексан эритувчиси муҳотида 17 МПа босимда, 300°C ҳароратда ва Циглер-Натта комплекс катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Ушбу технологиянинг ўзига хослиги шундаки, технология бўйича синтез қилинган полиэтилен ҳар хил зичликка ва структурага эга бўлади. Ушбу технология бўйича чизиқсимон Паст зичликли (LLDPE), чизиқсимон Ўрта зичликли (MDPE) ва чизиқсимон Юқори зичликли (HDPE) полиэтилен турларини ишлаб чиқариш мумкин. Полимерланиш реакцияси жуда катта тезликда бориши сабабли, реакторларни хажми унча катта бўлиши шарт эмас, чунки мономерни реакторда полимерга айланиши учун бир неча секунд етарлидир (технологик жараён аниқ бир режимда ишлаганида бир минутда 270 – 290 кг. полимер ишлаб чиқарилади). Ушбу технология бўйича олинаётган полиэтиленни зичлигини берилаётган сомономер бутен-1 ни миқдорини ўзгартириш ёрдамида, молекул массаси ва молекула массавий тақсимотини эса полимерланиш реакторларига узатилаётган водородни берилиш жойлари ва миқдорини ўзгартириш орқали ростланади.

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш.

Ушбу технология бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий технологик жараёни асосан 3 та бўлимдан ташкил топган:

Биринчи бўлим полимерни синтез қилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади (Расм3.даги 1-14).

Иккинчи бўлим (рецикл бўлими) эритмани қайта тиклаш бўлими бўлиб, ушбу бўлимда реакцияга киришмаган хом-ашё ва материалларни қайта ажратиб тозаланади, уларни тоза ҳолда яна полимерланиш жараёнига қайтарилади(15-20).

Учинчи бўлимда полимерни экструзиялаш, гранулага айлантириш, гранулаларни тозалаш, қуриштириш, аралаштириш ва қадоқлаш амалга оширилади (21-29)

Циглер-Натта катализаторлари полимерланиш жараёнининг асосий калити ҳисобланиб, SKLEARTECH технологиясида икки хил система ктализаторлари ишлатилади.

1. Стандарт катализаторлар системаси (STD) ёки (СТД);

Металларни қайтарилиш реакциялари алкилланиш реакциялари билан бир вақтнинг ўзида кетади. Бу моддаларни ўзи ҳам жуда яхши сокатализаторлар ҳисобланади. Улар Ti ва V ни кейинги босқичларда қайтаради ва алкиллайди. Сокатализатор қзшилганидан сўнг қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари учун тахминан 10 секунд вақт керак бўлса, $VOCl_3$ ни $VOCl_2$ га ўтиш учун 2 секунд етарли бўлади. Демак, шунинг учун ҳам сокатализатор миқдорини керагидан озгина ортиб кетиши Ti ва V ни каталитик инъерт холигача қайтарилишига олиб келиши мумкин. Шу сабабли катализаторларни фаоллигини кераклик даражада сақлаб туриш, катализаторлар аралашмасини тайёрлашдаги сокатализаторнинг оптимал миқдорини аниқлаб олишга боғлиқ. SKLEARTECH технологияси бўйича катализатор ва сокатализаторларни аралаштиришдан олдин уларни циклогександа эритиб олиш керак.

SKLEARTECH технологиясида стандарт катализаторлар номи билан аталувчи САВ катализаторини СТ сокатализатори билан аралаштириб олинади. Яъни стандарт катализатор системасининг таркиби қуйидагича бўлади: STD – САВ/СТ. Ушбу катализаторлар системасида қайтарилиш ва алкиллаш реакциялари $30^\circ C$ ҳароратда бир босқичда амалга оширилиб, 2-3 секунд ичида тугайди. Каталитик аралашма компонентлари СА ва СВ ларни ҳар бирини ўзи алоҳида-алоҳида сокатализатор СТ билан фаол марказ ҳосил қилиб, ушбу фаол марказлар алоҳида-алоҳида макромолекулалар ҳосил бўлишида иштирок этадилар. Шу сабабли алоҳида-алоҳида фаол марказлардан ҳосил бўлган полимерлар структура ва хоссалари билан фарқланадилар. Бу фарқ айниқса полиэтиленни ўртача молекула массаси ва молекула-массавий тақсимотида яққол кўринади. Маслан : агар полимерланиш фақат СА катализатори иштирокида, маълум назорат қилиш мумкин бўлган шароитларда ўтказилган бўлса, қуйидаги расмда келтирилган молекула-массавий тақсимланишига эга бўлган полиэтилен ҳосил бўлади.

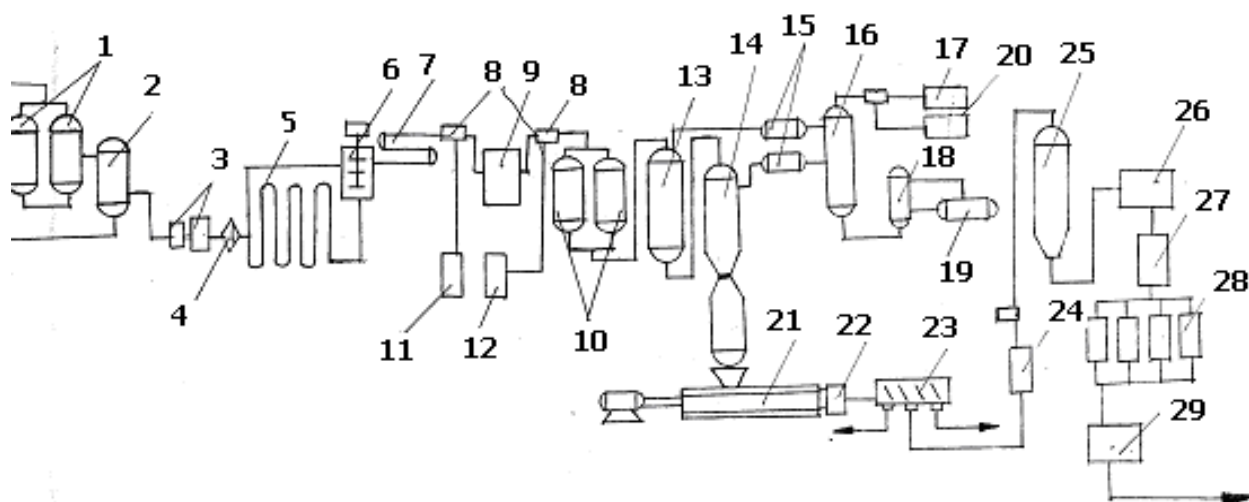
Одатда СА даги Ti нинг фаол боғлари нисбатан паст молекула массасига эга полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. СВ катализаторида эса полимерланиш шароити ўзгармаса ҳам V ни катализатордаги фаол боғлари анча юқори молекула массали полиэтилен ҳосил бўлишига олиб келади. Иккала катализатор аралашмасидан ташкил топган САВ катализатори иштирокида эса молекула-массавий тақсимланиши кам ва ўртача молекуляр массаси ҳам алоҳида-алоҳида катализаторлар иштирокида олинган натижалар оралиғида бўлади.

Ҳарорат таъсирида ишлов берилган (ХИБ) катализаторлар системасини ишлатишдан асосий мақсад, комплекс ҳосил қилувчи катализаторлар системасидаги биринчи реакция – қайтарилиш реакцияларини ҳарорат таъсирида ишлов бериш жараёнида ўтказиб олиш ва полимерланишни умумий тезлигини оширишдан иборатдир. Ҳарорат таъсирида ишлов бериб катализаторлар ситемасини фаоллигини ошириш ўз навбатида реакцион муҳитдаги этилен концентрациясини (СТД катализатори ишлатилганида этиленнинг эритмадаги концентрацияси 13%, ХИБ ишлатилганида 16% ни ташкил этади) ва демак, реакторларни полимер ишлаб чиқариш

унумдорлигини оширишга олиб келади. ХИБ ишлатилганда полимерланишнинг умумий тезлигини ортишини реактордаги хароратни ортишига қараб ҳам билса бўлади (СТД катализатори ишлатилганида реактордаги харорат 206°C ни ташкил этса, ХИБ ишлатилганида 240°C ни ташкил этади).

SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумлаштирилган технологик жараён схемаси расм 5 да келтирилган.

Асосий эритувчи циклогексан тозаланганидан сўнг, қайтма сомономер бутен-1 билан аралаштирилиб, махсус насос орқали совутувчи абсорберга узатилади. Совутувчи абсорберда тоза этилен ва бутен-1 аралашмаси қайтма эритувчида эритилиб, асосий эритувчида эриган бутен-1 билан аралаштирилади ва бу эритма реактор учун "хом-ашё" эритмаси ҳисобланади.



Расм 5. SKLEARTECH технологияси бўйича чизикли полиэтилен ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни схемаси: 1,2 – адсорбер; 3 – насос; 4 – ўлчагич; 5 – реактор №3; 6 – реактор №1; 7 – Триммер реактор; 8 – аралаштиргич; 9 – иситгич; 10 – адсорбер; 11 – PG сақлагич; 12 – PD сақлагич; 13 – IPS сепаратори; 14 – LPS сепаратори; 15 – конденсатор; 16 – LB колонна; 17 – FE колонна; 18 – HB колонна; 19 – RB колонна; 20 – CM колонна; 21 – экструдер; 22 – гранулятор; 23 – классификатор; 24 – иситиб берувчи; 25 – бўғлатиш колоннаси; 26 – қуритгич; 27 – аралаштиригич; 28 – бункер; 29 – қадоқлаш.

SKLEARTECH технологик жараёнида кетма кет жойлашган 3 хил полимерлаш реакторларидан фойдаланилади:

1. Реактор №1 – аралаштиргичли автоклав
2. Реактор №3 – қувурсимон адиабатик реактор
3. Учинчи реактор қувурсимон реакторга ўхшаш бўлиб, қувурсимон реактордан анча қисқа бўлади ва **триммер** реактори деб аталади.

Учта реактордан турли комбинацияларда фойдаланиш орқали турли молекула – массавий тақсимоатга, структурага ва хоссаларга эга полиэтилен ишлаб чиқарилади. Бунинг учун реакторларни уч хил режимда ишлатилади:

1) Реактор №1 режими бўйича асосий полимерланиш жараёни автоклав реакторида амалга оширилади. Автоклав реакторининг аралаштиргичи куракчалар билан жихозланган бўлиб, хом-ашёнинг асосий қисми реакторнинг таг томонидан пуркаб берилади. Лекин 50% га яқин хом-ашё реактор аралаштиргичи 4-чи куракчаси баландлигида пуркаб берилиши мумкин. Катализатор реакторни таг

томонидан пуркаб берилади. Ушбу режимда реактор №1 (6) дан олдин турган №3 (5) кувурли реактор оддий кувур вазифасини бажаради. Чунки кувурли реактордан хом-ашё катализаторсиз ўтади. Хом-ашёни меъёрлаб, реакторни турли жойларидан берилиши орқали реактордаги ҳароратни назорат қилиниб, реакторнинг тепа ва пастки қисмидаги фарқини 5-40°C бўлишига эришилади. Реактор№1 да полимерланиш 200-300°C ҳароратда, 13.4 – 16.9 МПа босимда амалга оширилади. Олинаётган полиэтиленни молекуляр массаси ҳарорат ва берилаётган водородни миқдори орқали ростлаб турилади. Полимерни эчилиши эса бутен-1 миқдорини ўзгартириш орқали ростланади.

Мономер ва сомомерни полимерланиши узлуксиз равишда, циклогексан эритмасида, аралаштиргичли реакторда металл комплекс катализаторлари иштирокида кетади. Қолдиқ мономер, фаол катализатор иштирокида триммерда қўшимча полимерланади ва ундан сўнг реакция массаси фаолсизлантирилади (катализатор фаолсизлантирилади). Бу режимда олинган полиэтилен тор молекула-массавий тақсимотга эга бўлиб, унинг "Кучланиш кўрсаткичи" 1.15 – 1.37 атрофида бўлади.

2) 3+1 реактори системаси режими ўз ичига кувурсимон (5) ва аралаштиргичли реакторларни (6) камраб олади. Бу режимда "хом-ашё" нинг бир қисми кувурсимон реакторда полимерга айланса, иккинчи қисми тўғридан-тўғри биринчи реакторни ўрта қисмига берилади. Катализатор пуркаш йўли билан кувурсимон реактор(5)га ҳам реактор №1 (6)га берилади ва у ерда хом-ашё билан аралашади. Икала реакторда ҳосил бўлган полимер аралаштиргичли реакторда (6) бир хил аралашма ҳосил қилади.

Полиэтиленни молекула массаси реакторлардаги ҳароратни, водород ва хром-ашё миқдорини икала реакторга бериш нисбатини назорат қилиш орқали ростлаб турилади. Молекула-массавий тақсимоли эса катализатор таркиби ва уни кувурсимон реакторга киритиш ҳарорати, ҳамда этиленни полиэтиленга шу реакторда айланиш даражасини назорат қилиш орқали ростланади. Ушбу режим бўйича "Кучланиш кўрсаткичи" 1.4-1.6 бўлган, ўртача молекула-массавий тақсимотга эга бўлган полимер олинади. Икала реакторга ҳам хом-ашё ва катализатор алоҳида-алоҳида берилганидан, иккала реактор бир-бирига боғланмаган ҳолда ишлайди. Реактор№1 дан чиқаётган аралашма триммерга узатилади ва бу ерда полимерланиш давом эттирилиб, этиленни полиэтиленга айланиш даражаси кўпаяди.

3) Реактор 3 → 1 (учдан биргача) режими бўйича асосий жараён учинчи (5) кувурли реакторда олиб борилади. Бу режимда иккала реактор (5 ва 6) кувурсимон автоклав кўринишида ишлайди ва №1 автоклавни аралаштиргичи ишлатилмайди. Хом-ашё ва катализатор №3 реакторга (5) берилади. Одатда кувурли реакторга(5) берилаётган хом-ашёнинг ҳарорати 120°C дан пастга тушиб кетмаслиги керак. Реактор№3 дан полимер эритмаси реактор№1 га ўтади ва у ерда полимерланиш давом этади. Реактор№1 га кираётган аралашманинг ҳарорати 200°C , чиқаётган аралашманинг ҳарорати эса 300°C ни ташкил этади. Одатда кувурли реакторда 60% этилен полиэтиленга айланади ва мономерни полимерга айланиш даражаси реактор№1 да ҳамда триммерда ортади. Ушбу режимда синтез қилинган полиэтилен кенг молекула-массавий тақсимотга эга бўлиб, унинг "Кучланиш кўрсаткичи" 1.652 ни ташкил қилади.

Юқорида келтирилган барча режимларда полимерланиш тугаганидан сўнг, катализатор тезликда фаолсизлантирилиши керак, чунки юқори ҳароратда полимерланишни давом этиши кўпгина қўшимча ва ёрдамчи реакцияларни

кетишига ва полимерни структура ҳамда ҳоссаларини ўзгариб кетишига олиб келади. Фаолсизлантириувчилар сифатида икки хил мода ишлатилади: Биринчи фаолсизлантиргич сифатида ишлатиладиган пеларгон кислотаси (PG) :

$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)-\text{COOH}$ полимер эритмасига аралаштиргич (8)дан қўшилади. Пеларгон кислотаси катализатор билан кучсиз совун лигандини ҳосил қилади. Лигандни ҳосил бўлиши қолдиқ катализатор ни иситгич(9) деворида чўкма ҳсил қилишини олдини олади. Ушбу иситгичда полимер эритмаси 285-300°C гача иситилади. PG нинг суюқланиш харорати анчагина паст бўлганлиги туфайли фаолсизлантирувчи модда нормал иш шароитида юқори қовушқоқликка эга бўлади. Шунинг учун PG берилганидан сўнг, иситгичда иситилиб, нормал оқим таъминланади. Сўнгга кейинги аралаштиргичга (8) ўтказилади. Бу ерда унга иккинчи фаолсизлантирувчи модда ацетилацетон (PD) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ қўшилади. Иккинчи фаолсизлантирувчи модда ацетилацетон катализатор қолдиғи билан хелат модда ҳосил қилади ва эритма адсорбери (10) да катализатор қолдиқларини адсорбцияланишига ёрдам беради.

Катализатор фаолсизлантирилганидан сўнг, уни полимер эритмасидан ажратиб олиш керак. Полимер эритмаси адсорберлари (10) фаоллаштирилган Al_2O_3 билан тўлдирилган бўлиб, фаолсизлантирилган катализаторларни оддий филтрлаш ва физик-кимёвий адсорбциялаш ҳисобига ажратилади.

Катализатор қолдиқларидан тозаланган 285-310°C харорат ва юқори босим остидаги аралашмадан полимерни ажратиб олиш учун ажратувчи сепараторларга узатилади. Бу сепараторлар икки хил бўлиб, биринчиси ўрта босимли IPS (13) , иккинчиси паст босимли LPS (14), сепараторлари дейилади. Ўрта босимли сепараторда полиэтилен реакцияга киришмаган этилен ва бутен-1 дан ажратилади. Бу сепараторда босим 9-11 МПа дан 3 МПа гача пасаяди (полимер маркасига қараб).

Ўрта босимли сепаратордан чиқаётган маҳсулот 50% атрофида полиэтилен сақлайди. Паст босимли сепаратор (14) иккига бўлинган идишдан иборат бўлиб, юқори қисми 1чи босқич ва паст қисми 2чи босқич сепаратори ҳисобланади. Иккала босқич ўртасига филтр ўрнатилган.

Паст босимли сепараторда полиэтилен циклогександан ажратилади. Сепаратор тагидан чиқаётган полиэтиленда циклогексан миқдори 2% дан ошмаслиги керак. Паст босимли сепараторда харорат 200°C ни, босим биринчи босқичда 0.5 МПа, иккинчи босқичда 0.07 МПа ни ташкил этади. Ажралиб чиққан барча енгил учувчи моддалар дистилляция колонналарига (16,17,18,19,20) узатилиб, у ерда тозалангач яна циклга қайтарилади.

Паст босимли сепаратор тагидан полиэтилен экструдер (21)га тушади ва у ерда зичлантирилиб, гранулятор (22) га узатилади. Турли хил қаттиқ ҳолдаги қўшимчалар (антиадгезив ва бошқ.) асосий экструдерга қўшимча экструдер ёрдамида узатилади. Антиоксидантлар, барқарорловчи моддалар, сирғанишни оширувчи моддалар полимерга суюқ ҳолатида қўшилади. Грануляторда бир хил катталиқка эга гранулалар олиниб, сув ёрдамида классификатор (23)га узатилади. Классификаторда полиэтилен гранулалари қолдиқ циклогександан тозаланади. Бунинг учун (25) буғлатгичдан чиқаётган буғ гранула йўналишига тескари қилиб берилади ва полиэтилен таркибидаги циклогексакни миқдорини 2% дан 0.05% гача камайтирилади. Юқори зичликка эга бўлган полиэтиленни тозалаш учун буғ харорати 108°C гача, паст зичликка эга полиэтилен учун эса 102-103°C дан ошмаслиги лозим. Тозаланган полиэтилен гранулалари қуритгич (26)да қуритилиб, хаво ёрдамида аралаштирувчи аралаштиргич (27)га узатилади. Бу ерда хаво ўзи

билан енгил учувчи моддалар, полиэтиленни 3х3 мм. дан кичик бўлган гранула ва бўлакчаларини олиб чиқиб кетади. Аралаштирувчида олинган бир ҳил ўлчамли гранулалар бункерларга (28) ва у ердан қадоқлашга узатилади.

ТУРЛИ ТЕХНОЛОГИК УСУЛ ВА ЖАРАЁНЛАРДА ОЛИНГАН ПОЛИЭТИЛЕННИНГ ХОССАЛАРИ

Полиэтилен зичлиги 910-970 кг/м³, юмшаш ҳарорати 110-130°C бўлган термопластик полимердир.

Саноатда турли усулларда ишлаб чиқарилаётган полиэтилен бир-биридан зичлиги, молекула массаси ва кристаллик даражаси билан фарқланади.

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен (ЮБ)	Юқори зичликли полиэтилен (ПБ ва ЎБ)
Зичлик, кг/м ³	910-930	950-970
Молекула массаси	80000-500000	80000-800000
Кристаллик даражаси, %	50-65	75-90

Хоссалари ва ишлатилиш жойига қараб полиэтилен бир-биридан зичлиги, суюқланмасини оқувчанлик кўрсаткичи, барқарорловчи қўшилган ва қўшилмаганлиги билан фарқланувчи турли маркалар остида чиқарилади.

Қуйида полиэтиленларни асосий физикавий-механик хусусиятлари келтирилади:

Хоссалари	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
Бузилиш кучланши, МПа		
Чўзилишда	9.8-16.7	21.6-32.4
Эгилишда	11.8-16.7	19.6-39.2
Узилишдаги нисбий узайиш, %	500-600	300-800
Чўзилишдаги қайишоқлик модули, МПа	147-245	540-981
Эгилишдаги қайишоқлик модули, МПа	118-255	636-735
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа	13.7-24.5	44.2-63.8
180° га эгилиш сони	3000	1500-2000

Доимий (статистик) оғирликни узоқ таъсири натижасида полиэтилен деформацияланади. Қуйи зичликли полиэтиленни узоқ вақтли бақувватлик чегараси 2.45 МПа, юқори зичликли полиэтиленники эса 4.9 МПа га тенг.

Узоқ вақт кучланиш ҳолатида ишлатиладиган полиэтилен маҳсулотларини ёрилиш эҳтимоли бор.

Молекула массасини ортиши, кристаллик даражасини ва полидисперсликни камайиши билан полиэтиленни ёрилишга чидамлилиги ортади.

Полиэтиленни иссиқлик хоссалари қуйида келтирилган.

Хоссалари	Қуйи зичликли	Юқори зичликли
	полиэтилен	полиэтилен
Суюқланиш ҳарорати, °C	105-108	120-130
Ҳароратбардошлик, °C	108-115	120-135
Иссиқлик ўтказувчанлик, Вт/(м*К)	0.29	0.42
Иссиқлик таъсирида чизикли кенгайиш коэффициенти 0-100°C ўртасида, 1/град	(2.2-5.5)*10 ⁻⁴	(1-6)*10 ⁻⁴
Иссиқлик таъсирида ҳажмий кенгайиш коэффициенти 50-100°C ўртасида, 1/град	(6.0-16.0)*10 ⁻⁴	(5-16.5)*10 ⁻⁴
Мўртлик ҳарорати (совуқбардошлик), °C	-80 дан -120 гача	-70 дан -150 гача

Полиэтилен зичлигини ортиши билан унинг суюқланиш ҳарорати ортади.

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

Полиэтилен юқори сувга чидамлилиқ хоссаларини намоён этади. Қуйи зичликли полиэтилен 20°C да 30 кун давомида 0.04%, юқори зичликли полиэтилен эса 0.01-0.04% сув шимади.

Полиэтилен яхши диэлектрик ҳисобланади. Қуйида унинг электр хусусиятлари келтирилган.

Хоссалари	Қуйи зичликли	Юқори зичликли
	полиэтилен	полиэтилен
1 МГц да диэлектрик сингдирувчанлик	2.2-2.3	2.1-2.4
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги (1 МГц ва 20°C да)	(1(2-3)*10 ⁻⁴	(2-5)*10 ⁻⁴
Солиштирама электр қаршилиги сирт, Ом	<10 ¹⁴	<10 ¹⁴
ҳажмий, Ом*м	10 ¹⁵	10 ¹⁵
1 мм қалинликдаги буюмни ўзгарувчан токка нисбатан электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	45-60	45-60

Юқоридагилардан кўриниб турибдики полиэтиленни зичлиги унинг электр хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатмайди.

Полиэтилен оддий шароитда (хона ҳароратида) органик эритувчиларда эрмайди. Фақат 70°C дан юқорида хлорли ва ароматик эритувчиларда бўкади ҳамда эрийди. У концентрланган кислота, ишқор ва туз эритмалари таъсирига чидамли.

Концентрланган сульфат ва хлорид кислоталари полиэтиленга умуман таъсир этмайди, азот кислотаси ва унга ўхшаш кучли оксидловчилар полиэтиленни парчалаб ташлайди.

Атмосфера, қуёш нурлари таъсирига ва иссиқлик таъсирида оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида, полиэтиленга турли хил барқарорловчилар қўшилади.

Полиэтиленни қайта ишлаш ва ишлатиш

Полиэтилен термопластик полимерларни қайта ишлаш усуллари бarchасида қайта ишланиши мумкин: пресслаш, экструзиялаш, босим остида куйиш ва ҳ.к. ЮБ да ишлаб чиқарилаётган ҳамда структура ва хоссалари бўйича унга яқин полиэтиленларни ярми пленка олишда ишлатилади. Полиэтилендан асосан уй-рўзгор буюмлари, ўйинчоқлар, сантехникада ва бошқа жойларда ишлатилadиган қувурлар, конструкцион деталлар ишлаб чиқарилади. Радиотехника ва телевидениеда, кабел саноатида, қурилишда электр изоляция материали сифатида коррозияга қарши қоплама, мато, қоғоз ва ёғочни шимдиришда ишлатилади.

Ҳамма маркали полиэтиленлар физиологик зарарсиз бўлганлигидан, улар медицинада, уй-жой қурилишида, турли халқ истеъмол моллари ишлаб чиқаришда қўлланилади.

МАЪРУЗА-4

ПОЛИПРОПИЛЕН

Полипропилен $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \end{array}$ саноатда турли хил катализатор ва эритувчилар муҳотида (Циглер-Натта $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_4$) катализаторлари ҳамда экстракцион бензин ва енгил эритувчи - пропан-пропилен фракцияси муҳотида, ўта фаол каталитик жуфтлик $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_3$ ва Люис асослари иштирокида н-гептан муҳотида, мономер массасида) пропиленни полимерлаб олинади.

Пропиленни полимерланиши суспензияда, эмулсияда, эритмада, массада ва газ фазасида амалга оширилиши мумкин. Эритмада полимерлаш жараёни, суспензиядагига қараганда юқорироқ ҳарорат ва босимда ўтказилади. Газ фазада полимерланганда полипропиленни изотактиклик даражаси, полимерланиш тезлиги суяқ фазадагига нисбатан пастроқ бўлади. Суяқ фазада атактик полипропилен миқдори 10% дан ортмайди, газ фазада эса бу катталик 25% ни ташкил этади.

Полипропилен хусусиятларига катализаторларни салбий таъсир этиши сабабли, уларни парчалаб полимер таркибидан чиқарб ташлаш, полипропилендан атактик қисмини ажратиш, оқава суяқликларни тозалаш, эритувчиларни регенирлаш, полипропилен олиш жараёнларини асосий камчилигидир.

Ишлаб чиқарилаётган полипропилен асосан стереорегуляр тузилишга эга бўлган кристалл полимердир.

Полипропиленни қимматли хусусиятлари асосан уни кристаллик даражасини юқори бўлиши билан боғлиқ бўлганидан, уни олишда ишла-тиладиган катализаторлар юқори стереоспецификликка эга бўлишлари керак.

ПРОПИЛЕННИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Пропиленни Циглер-Натта катализаторлари иштирокидаги поли-мерланиш ион-координацион механизм бўйича ўтади.

Пропиленни полимерлаганда, ҳосил бўлаётган полипропилен мак-ромолекулалари тартибли қайтарилаётган иккиламчи ва учламчи углерод атомларини бирикишидан ҳосил бўлган ҳалқалардан ташкил топган бўлади. Ҳар бир учламчи углерод атоми асимметрик бўлиб, D- ёки L-стерик конфигурациялардан бирига эга бўлади. Полимерланиш шароитлари ва катализаторларини ўзгартириш натижасида, аввалдан мўлжалланган қандайдир структурага эга бўлган полипропилен олиш мумкин. Бундай полимерлар изотактик полимерлар деб аталади. Занжирида D- ва L-

конфигурацияли асимметрик атомлар навбатма-навбат қайтариладиган полимерлар синдиотактик полимерлар деб аталади.

Атактик полипропиленда D- ва L-конфигурацияли асимметрик атомлар тартибсиз жойлашган бўлади. Изотактик ва синдиотактик полимерлар, умумий ном - стереорегуляр полимерлар номи билан аталадилар. Булардан ташқари полипропилен макромолекуласи стереоблок структурали қисмлардан, яъни изотактик ва атактик тузилишга эга бўлган структуралардан ташкил топиши ҳам мумкин.

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

Молекула массасига ва изотактик қисмига қараб полипропиленни хоссалари кенг чегарада ўзгариши мумкин. Молекула массаси 80000-200000, изотактик қисми 80-95% бўлган полипропилен катта амалий аҳамиятга эга. Полимер таркибидаги изотактик қисмини кўп-кам бўлиши полимерлашда ишлатилаётган катализаторга боғлиқ. Стереорегуляр полимерлар фақатгина элементар ҳалқаларни аввалги бириккан ҳалқаларга нисбатан маълум ҳолатда йўналтириш хусусиятларига эга катализаторлар иштирокида ҳосил бўлади. Бунда мономер молекулалари аввалига қаттиқ катализатор юзасига абсорбцияланиб маълум тартибда йўналтирилади ва ундан кейин полимер занжирига бирикади.

Пропиленни полимерлаш асосан $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ катализатор комплекслари ва шунга ўхшаш катализаторлар иштирокида олиб борилади. Катализатор компонентларини нисбати, уларни стереоспецифик хусусиятига ва полимерланиш тезлигига таъсир кўрсатади. $\text{AlR}_2\text{Cl}/\text{TiCl}_3$ ни нисбати 2:1 бўлганда катализаторнинг фаоллиги, 3:1 ва ундан юқори бўлганида эса стереоспецификлиги ўта кучли намоён бўлади.

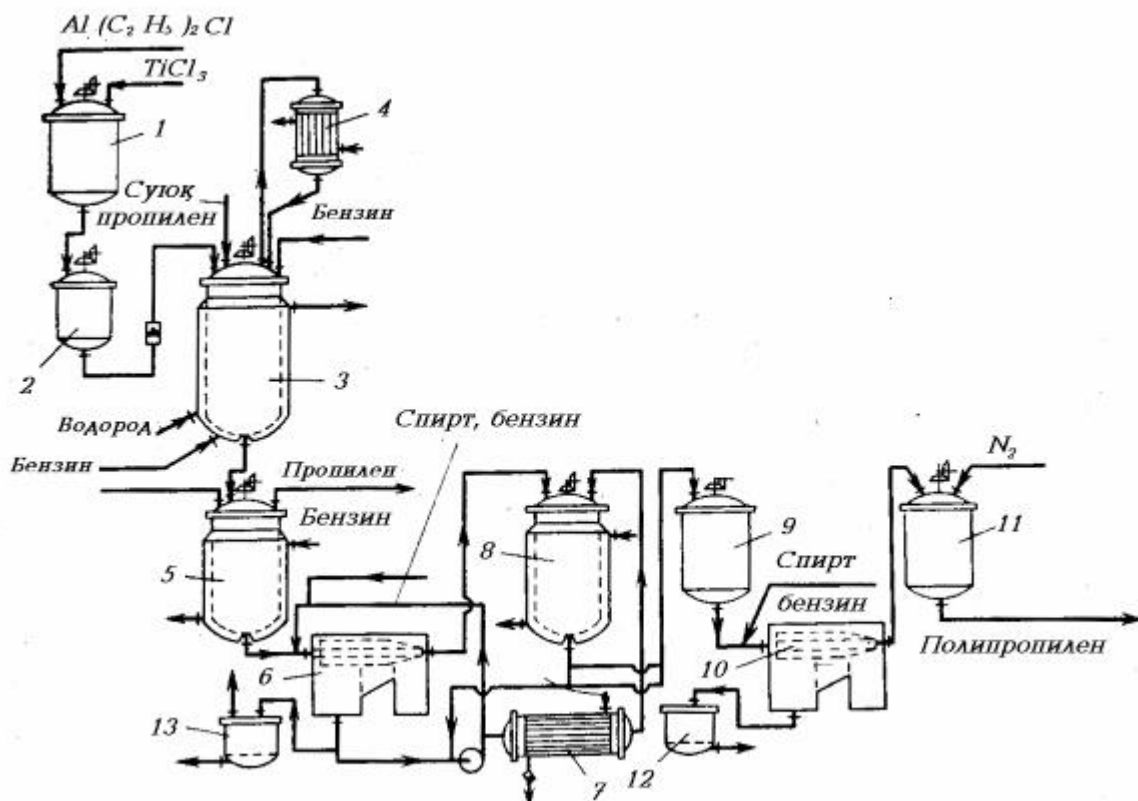
Титан учхлориди бир неча кристаллик кўринишида бўлиши мумкин (α , β , γ , δ). Титан учхлоридини α -шакли (филетовўй) иштирокида изотактик полипропилен миқдори 80-90% бўлса, жигарранг β -шакли иштирокида фақатгина 40-50% ни ташкил этади.

ПОЛИПРОПИЛЕН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноатда полипропилен пропиленни Циглер-Натта комплекс катализаторида стереоспецифик полимерлаш ёрдамида олинади. Пропилен полимерланганда 58.7 кДж/мол ёки 1385 кДж/кг (этиленни полимерланганидан 2.4 маротаба кам) иссиқлик ажралиб чиқади. Бу ҳол ажралиб чиқаётган иссиқликни реактор қобиғига берилаётган сув ёрдамида бемалол реакция муҳитидан олиб чиқиб кетиш имконини беради. Полимерланиш эритувчилар (бензин, н-гептан, уайт-спирит) муҳотида олиб борилади.

Полипропилен олиш технологияси (расм 6) ушбу босқичларни ўз ичига олади: катализатор комплексини тайёрлаш, пропиленни полимерлаш, реакцияга киришмаган мономерни ажратиб олиш, катализатор комплексини

парчалаш, полимерни ювиш, полимердан эритувчини сиқиб чиқариш, полимерни қуриштиш, полипропиленга охириги ишлов бериш, эритувчини регенирлаш.



Расм 6. Полипропилен ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси;

1-катализатор комплекси аралаштиргичи; 2-оралиқ идиш; 3-полимерловчи идиш; 4-совутгич; 5-суспензияни йиғиш жихози; 6,10-центрифуголар; 7-иситгич; 8-катализаторни парчалаш дастгохи; 9-суспензия йиғиш жихози; 11-оралиқ идиш; 12,13-учиб чиқувчи моддларни ушлагичлари.

1 чи аралаштиргичда диэтилалюминийхлоридни бензиндаги 5% ли эритмаси билан титан учхлоридини аралаштириб катализатор комплекси тайёрланади. Катализатор суспензияси 2чи оралиқ идишга тушади ва у ердан 3чи полимерлаш аппаратида меъёрлаб узатилади. Полимерлаш аппаратини ҳажми 25 м^3 бўлиб у якорли аралаштиргич, совитиш ва иситиш учун қобик, 4чи совитгич билан таъминланган. Полимерлаш аппаратида аралаштиргични ишлатиб, суюқ пропилен, катализатор комплекси, бензин ва водород узлуксиз бериб турилади.

Полимерлаш вақти 70°C ва 1.0 мпа босимда 6 соатни ташкил этади. Бунда пропиленни полимерга айланиш даражаси 90% ни ташкил этади.

Қуйида аппаратга қуйиладиган компонентларни нисбати келтирилган (масс.қисм):

Пропилен	100
Катализатор $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_3 \text{ қ } 3:1]$	9
Бензин	225

Полимерлаш аппаратидан полимер суспензия кўринишида 5чи йиғувчи идишга ўтказилади ва бу ерда босимни камайтириш ҳисобига, бензинда эриган реакцияга киришмаган пропилен учуриб юборилганидан кейин суспензияга полимер:бензин нисбати 1:10 (масс.қисм) бўлгунча бензин қўшилади.

Суюлтирилган суспензия бчи центрифугада изопропил спиртининг бензиндаги эритмаси билан 25% ли полимер эритмаси ҳосил бўлгунча ишланади.

8чи аппаратда полимер суспензиясини 60° гача қиздирилган изопропил спиртини бензиндаги эритмаси билан катта тезликда аралаштириб катализатор қолдиғи парчаланади. Полимер суспензияси 9чи йиғиш идиши орқали ювиш ва сиқиш учун 10чи центрифугага, кейин 11чи идишга, у ердан қуритиш, грануллаш ва қопга солишга узатилади.

Реакцияга киришмаган пропилен, эритувчи, ювишга ишлатилган эритувчилар ва азот регенирлангандан кейин циклга қайтарилади.

ПОЛИПРОПИЛЕННИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Изотактик полипропилен зичлиги 900-910 кг/м³, суюқланиш ҳарорати 165-170°С га тенг бўлган қаттиқ термопластик полимердир.

Қуйида полипропиленнинг асосий физик-механик хоссалари келтирилган:

Молекула массаси	80000-200000
Чўзилишдаги бузилиш кучланиши, МПа	245-392
Узилишдаги нисбий узайиш, %	200-800
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	78.5
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа	59-64
НИИПП усули бўйича иссиқбардошлик, °С	160
Юксиз ишлатиш мумкин бўлган ҳарорат, °С	150
Мўртланиш ҳарорати, °С	-5 дан -15 гача
Сув шимиши (24 с), %	0.01-0.03
Солиштира ҳажмий қаршилиқ, Ом*м	10 14-10 15
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги	0.0002-0.0005
50 Гц да диэлектрик сингдирувчанлик	2.1-2.3

Полипропилен полиэтиленларга нисбатан анча юқори иссиқбардошлика эга. Диэлектрик хоссалари кенг ҳарорат чегарасида сақланади. Жуда кам сув шимганлигидан уни диэлектрик хоссалари нам муҳитда ҳам ўзгармайди.

Хона ҳароратида органик эритувчиларда эримайди; 80°С дан юқорида ароматик (бензол, толуол) ва хлорли углеводородларда эрийди.

Полипропилен кислота ва ишқорлар таъсирига юқори ҳароратда ҳам тузларни сувдаги эритмасига 100°С дан юқорида, минерал ва ўсимлик ёғлари (мойлари) таъсирига чидамлидир.

Полипропилен полиэтиленга нисбатан секинроқ ўз хусусиятларини йўқотади ва агрессив муҳит таъсирида ёрилишга чидамлироқ бўлади.

Полипропиленни катта камчилиги, уни совуққа чидамлилигини нисбатан пастлигидир (-30°С). Бу кўрсаткич бўйича у полиэтилендан ёмонроқдир. Полипропиленни термопластларни қайта ишлаш усуллари хаммаси билан қайта ишлаш мумкин.

Полипропиленни изобутилен билан модификациялаш (5-10%) материални қайта ишланишини яхшилайти, эгилувчанлигини, кучланиш таъ-

сирида ёрилишга чидамлилигини оширади, паст ҳароратларда мўртлигини камайтиради.

Полипропилен пардалари юқори тиниқликка эга бўлиб, иссиқбардошлик, мустаҳкамлик ҳамда газ ва буғ сингдирувчанлиги билан ажралиб туради. Полипропилен толалари бақувват бўлиб, улардан техник матолар, арқонлар, қоплар олинади.

Полипропилендан кўпик пластиклар олинади.

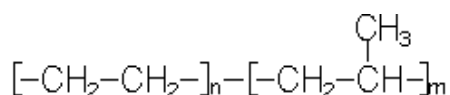
ЭТИЛЕННИ СОПОЛИМЕРЛАРИ

Этиленни винилацетат билан сополимери (севилен)

мономерларни қувурли реакторда юқори босимда, радикал полимерланиш ташаббускорлари (инициатор) иштирокида сополимерлаб олинади. Сополимер 5 дан 50% гача винилацетат ҳалқаларидан иборат бўлади. Севилен тиниқлиги ва эластиклиги бўйича полиэтилендан устун туради.

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

ЭТИЛЕННИ ПРОПИЛЕН БИЛАН СОПОЛИМЕРИ



ПБли полиэтилен олиш шароитларида, металорганик катализаторлар иштирокида суяқ фазада олинади.

Қаттиқ сополимерлар олиш учун таркибида 3-10% пропиленни бўлган аралашма сополимерланади. Бундай сополимерлар кристалл структурага ва юқори техник хоссаларга эга бўлади. Сополимерларда пропилен ҳалқалари миқдорини 20% дан ортиб кетиши сополимерни механик мустаҳкамлигини камайтириб юборади.

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

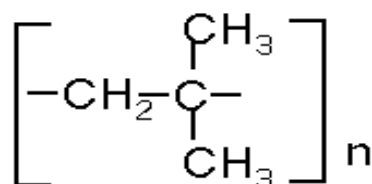
ТУРЛИ ХИЛ α -ОЛЕФИН ПОЛИМЕРЛАРИ

Юқори α -олефинлар кристалл структурали стереорегуляр полимерлар ҳосил қиладилар. Уларни суюқланиш ҳарорати полипропиленникидан анча юқори бўлади. Масалан, поли 3-метилбутен-1 (I) ва поли 4-метилпентен-1 (II) 200°C дан юқорида суюқланади.

Бошқа юқори α -олефин полимерлари ҳам 160°C дан 300°C гача суюқланадир.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕН

Полиизобутилен



каучукка ўхшаш эластик полимердир.

Изобутиленни полимерланишини биринчи бўлиб Бутлеров А.М. 1973 йилда ўрганган. Молекуляр массаси 50000 атрофида бўлган полиизобутилен суриш мойларини қуйилтириш ва турли сурулувчи модалар олишда ишлатилади.

Юқори молекулали полиизобутилен бор учфторид катализатори иштирокида паст ҳароратда изобутиленни катион полимерланишга қратиб олинади.

Саноатда полиизобутилен изобутиленни суюқ этилендаги эритмасини - 100°C ҳароратда полимерлаб олинади. Катализатор билан аралаштирилганда изобутилен шу дақиқадаёқ полимерланади. Ҳосил бўлган полимер 120000-200000 га тенг молекула массасига эга. Олинган изобутиленга нисбатан полиизобутиленни чиқиши 100% ни ташкил этади.

ПОЛИИЗОБУТИЛЕННИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

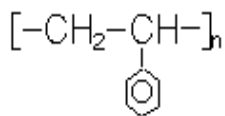
Юқори молекулали полиизобутилен сув ва кимёвий таъсирларга ўта чидамли. У кислоталар (концентранган азот кислотаси таъсирига ҳам) ва ишқорлар таъсирига чидамли. Кимёвий таъсирларга чидамлилиги ҳамда

диэлектрик хоссалари бўйича полиизобутилендан фақат полиэтилен ва политетрафторэтиленлар устун турадилар.

Полиизобутилен турли аппаратларни ички ва ташқи томонларини кимёвий ҳимоялашда, метал қувирларини, темир йўл цистерналарини, кислота сақловчи идишларни сув таъсиридан сақлашда, сим ва кабелларни электр изоляцияси сифатида, зичловчи материаллар сифатида ишлатилади.

МАЪРУЗА-5

СТИРОЛ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ



Полистирол

стиролни полимерлаб олинади. Полистирол

термопластик полимер бўлиб у юқори диэлектриклик хусусиятларига эга. Кимёвий таъсирлар, сув таъсирига чидамли, рангсиз, тиниқ, ароматик ва хлорланган углеводородларда, оддий ва мураккаб эфирларда яхши эрийди.

Аммо полистиролни механик мустаҳкамлиги ва иссиқбардошлиги анча паст.

Ҳаво кислороди иштирокида узок вақт 200°C ҳароратдан юқорида ишлов бериш полистиролни деструкцияга учрашига олиб келади (деполимерланиш даражасига).

Полистиролни хусусиятларини яхшилаш мақсдида уни турли хил винил мономерлари билан сополимерлари олинади. Сополимерлар ичида, стиролни юқори зарбий қовушқоқликка эга бўлган каучуклар билан блок ва пайванд сополимерлари катта аҳамиятга эга (зарбга чидамли полистирол).

Биринчи маротаба полистирол Германияда 1839 йилда олинган бўлиб, уни саноатда иссиқлик таъсирида полимерлаб ишлаб чиқарилиши 1920 йилда амалга оширилган.

Стирол ва ундан полимер ишлаб чиқарилиши айниқса иккинчи Жаҳон уруши йилларида АҚШ да бутадиенстирол (СКС) каучугини ишлаб чиқариш бошлангандан кейин ривожланиб кетди.

Россия ва Украинада стиролни полимерлаш бўйича Залкинд, Зелинский, Ваншейдт каби олимлар 30-йилларда кўпгина ишларни амалга оширганлар ва 50-60 йилларда стиролни полимери ва сополимерларини ишлаб чиқариш кенг йўлга қўйилди.

СТИРОЛНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Стирол радикал ва ион полимерланишига учраши мумкин. Радикал полимерланиш механизми бўйича ҳосил бўлган полимер атактик структурага эга бўлиб аморф полимердир; ион-координацион механизми бўйича олинган полимер, катализаторларни хилига қараб аморф ёки кристалл (изотактик) полимер бўлиши мумкин.

Аморф полимер турли усуллар билан, массада (блокда), эмулсияда, суспензияда ёки эритувчи мҳида, инициаторлар иштирокида, ёки умуман инициаторсиз (фақат иссиқлик таъсирида полимерланиш) олинishi мумкин.

Изотактик полистирол Циглер-Наттанинг стереоспецифик катализаторлари иштирокида олинади. Аммо юқори (250°C) ҳароратда қайта ишланса изотактик полистирол қайтмас аморф ҳолга ўтади.

Саноатда стиролни асосан блокда, эмулсияда ва суспензияда полимерлаш усуллари кенг тарқалган. Эритмада олишнинг кенг тарқалмаганлигининг сабаби, бу усулда олинган полимер нисбатан паст молекула массасига эга бўлиб, полимерни эритмадан ажратиб олиш катта қийинчиликларга олиб келади. Шу билан биргаликда полистиролни эритмасидан олинган қоплама ёки елим мўрт бўлганидан уни эритма ҳолида ишлатиб бўлмайди.

Полистирол олишнинг энг кенг тарқалган саноат усуллари қуйидагилардир:

- 1) мономерни тўлиқ полимерга ўтказмасдан стиролни блокда полимерлаш (узлуксиз усул);
- 2) стиролни суспензияда полимерлаш (узлукли усул);
- 3) стиролни блок-суспензияда полимерлаш (узлукли усул).

Ҳозирги вақтда стиролни тўлиқ полимерга ўтказиб блокда полимерлаш усули қўлланилмайди, чунки бу усулда олинган полимер замонавий талабларга жавоб бермай қўйди.

Кейинги вақтларда стиролни суспензияда катта ҳажмли (100 м^3 ва ортиқ) аппаратларда полимерлаш кенг тарқалди.

Стиролни эмулсияда полимерлаш, блокда, суспензияда ва блок-суспензияда полимерлашга қараганда камроқ тарқалган.

Эмулсион полистирол фақат юқори молекула массага эга полимер талаб қилинадиган плита кўринишидаги конструкцион кўпик пластиклар олишда ишлатилади. Ундан ташқари эмулсион полистирол олиш меҳнатталаб - қуритиш, катта ҳажмдаги сувни стирол ва бошқа зарарли қўшимчалардан тозалаш каби жараёнларни ўз ичига олади. Эмулсион полистиролдан олинган маҳсулотлар бошқа усулда олинганларига қараганда ёмонроқ диэлектрик хусусиятларига эга.

ПОЛИСТИРОЛНИ БЛОКДА ОЛИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

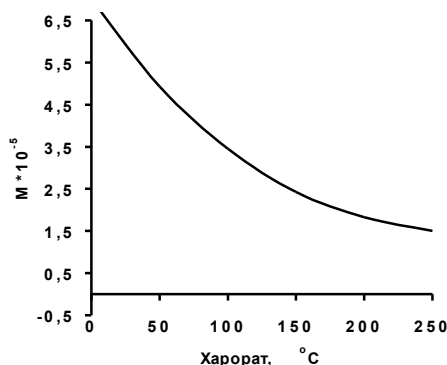
Стиролни блокда полимерлаш ҳозирги вақтда кенг қўлланилаётган усуллардан биридир. Полимерлаш инициатор иштирокида ёки инициаторсиз амалга оширилиши мумкин. Радикал полимерланишни одатда бензоил пероксид, азобисизоёғ кислотасининг динитрили ва шу каби инициаторлар (ташаббускорлар) иштирокида олиб борилади. Инициаторларни парчаланиши натижасида ҳосил бўлган радикаллар макромолекула таркибига киргани сабабли, бу усул билан юқори диэлектрик хусусиятга эга полимер олиб бўлмайди.

Саноатда ўта тоза полистиролни олиш учун, мономерни инициаторсиз полимерланади (фақат иссиқлик таъсирида).

Полистирол олишни кинетикаси полимерланишни юқори даражаларигача ўрганилганлиги, берилган хусусиятларга эга полистирол олишни ҳарорат режимларини аниқ ҳисоблаб чиқиш имконини беради.

Мономерни тўлиқ полимерга ҳарорат таъсирида, колонна типдаги аралаштиргич аппаратларда, (идеал сиқиб чиқариш принципи) полимерлаш ҳозирги вақтда ишлатилмайди, чунки бу усул анчагина камчиликларга эга.

Асосий камчилиги жуда юқори ҳарорат ($200-230^{\circ}\text{C}$) таъсирида узок вақт полимерланиши натижасида 99% мономер полимерга айлансада, олинган полимерни молекула массаси паст бўлиб, кенг молекула-массавий бўлинишга эга бўлади (Расм 7).



Расм 7..Полистиролни ўртача молекула массасини полимерланиш ҳароратига боғлиқлик графиги

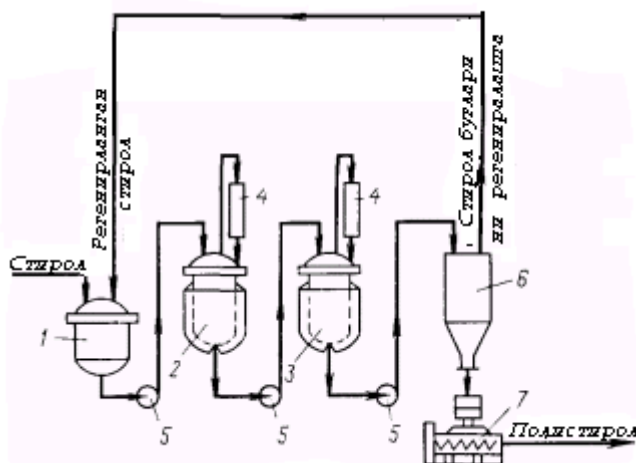
Ундан ташқари мономерни полимерга ўтиши кўпайгани сари реакция массаси қовушқоқлиги реакция охирида жуда ҳам ортиб кетади ($1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$ Па*с).

Стиролни ҳарорат таъсиридаги полимерланишини чуқур олиб борилмаса, (мономерни полимерга айланиши 80-95%) ва полимерланиш аралаштириш билан кетма-кет (каскад) аппаратларда нисбатан паст ҳароратда ($140-160^{\circ}\text{C}$) амалга оширилса, тор молекуляр-массавий бўлинишга эга полимер ҳосил бўлади. Ушбу усулда кам вақт сарфлаб, сифатли полистирол олиш мумкин.

МОНОМЕРНИ ТЎЛИҚ ПОЛИМЕРГА АЙЛАНТИРМАСДАН АРАЛАШТИРУВЧИ РЕАКТОРЛАР КАСКАДИДА УМУММАҚСАДЛИ БЛОКЛИ ПОЛИСТИРОЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Ушбу усулнинг 2 та реакторлар каскадидан ташкил топган технологик схемаси кенг қўлланилади. Жараён ўз ичига стиролни тайёрлаш, I чи ва II чи босқичли реакторларда стиролни полимерлаш, реакцияга киришмаган мономерни реактордан чиқариб ректификация қилиш, полистирол суюқланмасини бўйаш, полистиролни гранулага айлантириш, гранулаларни қадоқлаш каби қисмларни олади.

Реакторлар каскадида полистирол олишни технологик схемаси расм 8 да келтирилган.



Расм 8. Аралаштириб узлуксиз усулда реакторлар каскадида блок полистиролини ишлаб чиқариш жараёни схемаси.

1-стирол учун идиш; 2,3-полимерлаш реакторлари каскади; 4-совутгичлар; 5-насослар; 6-вакуум-идиш; 7-гранулловчи экструдер

Стирол 1-идишдан таги ингичкалашиб борган 16 м^3 ли вертикал цилиндр шаклидаги биринчи реакторга (2) узлуксиз узатилиб туради. Реактор вараксимон аралаштиргич (минутига 30-90 маротаба айланувчи) билан жиҳозланган. Биринчи реакторда олинаётган полимерни маркасига қараб полимерланиш $110-130^\circ\text{C}$ да 32-45% мономер полимерга айлангунича давом этади. Ажралиб чиқаётган иссиқлик буғланаётган стирол ёрдамида муҳитдан олиб чиқилади.

Иккинчи реактор (3) конструкцияси катталиги бўйича биринчи реакторга ўхшаш, аммо у минутига 2-8 маротаба айланувчи лентали аралаштиргич билан жиҳозланган. Бундай аралаштиргичлар юқори қовушқоқли массаларни яхши аралаштириб беради. Олинаётган полистиролни маркасига қараб полимерланиш иккинчи реакторда $135-160^\circ\text{C}$ да 75-88% мономерни полимерга айланишигача давом эттирилади.

Полистиролни стиролдаги эритмаси иккинчи реактордан насос (5) ёрдамида 2.25 МПа босим остидаги буғ билан қиздирилаётган қувурлар орқали 6-вакуум идишга узатилади. Шу жараёнда мономерни полимерга ўтиш даражаси 90% гача кўтарилади.

Полистиролни суёқланмаси $180-200^\circ\text{C}$ гача қиздирилган вакуум-камерага келиб тушади. Вакуум-камеранинг иситгич қувурларида полистирол суёқланмаси 240°C гача қизитилади ва ҳажми 10 м^3 бўлган, қолдиқ босими $2.0-2.6 \text{ кН/м}^2$ ли бўш камерага тушади. Бу ерда суёқланмадан стирол буғланади ва полимердаги мономерни миқдори 0.1-0.3 % гача камаяди. Стирол буғлари тозаланиб, қайтатдан 1чи идишга юборилади.

Полистирол суёқланмаси экструдер (7) га туширилади ва гранулаларга айлантирилади.

СТИРОЛНИ ТЎЛИҚ ПОЛИМЕРГА АЙЛАНТИРИБ ВА ТЎЛИҚ ПОЛИМЕРГА АЙЛАНТИРМАСДАН БЛОКДА ПОЛИМЕРЛАШ УСУЛЛАРИНИ ЮТУҚ ВА КАМЧИЛИКЛАРИ

Стиролни тўлиқ полимерга айлантирмасдан блокда полимерлаш, тўлиқ полимерга айлантириш усулидан қуйидаги устунликлари билан фарқланади:

1) Полимерланиш вақтини қисқариши ҳисобига полимерланиш реакторини ишлаб чиқариш унумдорлиги 2 баробардан кўпроқ ортади ва электр ҳамда бошқа харажатларни қисқаришига олиб келади.

2) аппаратларни жойлашиши, тайёр буюмларни ишлатувчиларни талабларига жавоб берадиган, турли хусусиятларга эга полимерларни, технологик жараён параметрларини ростлаб (ўзгартириб) олиш имконини беради.

3) вакуум-камерада чикаётган полистирол ўз таркибида 0.2 % гача қолдиқ мономер сақласа, мономерни тўлиқ полимерга айлантириш колоннадан чикаётган полимер 0.5 % гача қолдиқ мономер сақлайди.

Ушбу усулни ўзига ҳос камчиликлари ҳам бор. Масалан, мономерни тўлиқ полимерга ўтказмаслик усулида, ҳайдалган стирол конденсати муаммоси пайдо бўлади. Чунки йиллик ишлаб чиқариш 100-120 минг т/йил бўлган корхонада 10-12 минг т/йил ҳайдалган стирол конденсати йиғилиб қолади.

Ҳайдалган стирол конденсатини ишлатиш икки йўналишда олиб борилиши мумкин: 1) ҳайдалган стиролни ректификациялаб стандарт талабларига жавоб берувчи стиролни олиш ва уни ишлаб чиқаришга қайтариш; 2) тозаламасдан полимерлаб, хусусиятлари пастроқ полистирол олиш ва уни маъсулияти камроқ талабли жойларда ишлатиш.

ПОЛИСТИРОЛНИ СУСПЕНЗИЯДА ОЛИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Суспензияда полимерлаш блок усулига нисбатан бир қанча ютуқларга эга. Реакция муҳитида сувни бўлиши, реакцияда ажралиб чикаётган иссиқликни олиб чиқишни осонлаштиради ва реакторни ишлаш параметрларини ростлаш ҳамда бошқариш имконини соддалаштиради.

Суспензияда стиролни полимерлаш, полимерланиш жараёни шароитларини турлича ўзгартириш ва демак турлича ассортиментли полистирол олиш имконини беради.

Берилган молекула массага, ҳамда тор молекула-массавий бўлинишга эга бўлган полистиролни олиш имкони, бу усулда олинган полистиролни зарбий қовушқоқлиги билан иссиқбардошлигини анча оширади. Ундан ташқари суспензион полистирол ўз таркибида жуда кам микдорда (0.1%) қолдиқ стирол сақлайди. Шунинг учун ҳам суспензион полистиролдан озиқ-овқат билан ишланадиган жойларда ҳам ишлатилиши мумкин бўлган буюмлар олинади.

Суспензион полимерланишни камчиликларига, жараёни кўп босқичлилиги, катта микдордаги тозаланиши шарт бўлган оқова сувларини ҳосил бўлиши, ҳамда жараёни узлуклилиги киради.

Саноатда, суспензия барқарорлигини пастлиги, полимерни реактор деворларига ёки аралаштиргичга ёпишиб қолиш имконияти борлиги сабабли, суспензион полимерланиш фақат узлукли усулда олиб борилади.

Узлукли суспензион полимерланишни ишлаб чиқариш унумдорлигини ошириш, полимерланиш олиб бориладиган реакторлар ҳажмини (демак, бир галги полимерланишда кўпроқ полимер олиш) ошириш ёки полимерланиш жараёнини қандайдир усул билан тезлаштириш ҳисобига амалга оширилиши мумкин. Ҳозирги кунда ҳажми 100 м³ бўлган реакторда йилига 15000-18000 тонна полистирол олинади. Каттароқ ҳажмли реакторлардан фойдаланиш,

суспензия усулида олинган полистиролни, блок усулида олинган полистирол билан иктисодий рақобатдошлашиш имконини беради.

Стиролни суспензияда полимерланиши сув муҳитида, мономерда эрийдиган лекин сувда эримайдиган инициаторлар иштирокида олиб борилади. Реакцион массани аралаштирилганида стирол сувда дисперсланади (майда заррачалар ҳолига келади) ва унинг сувдаги дисперсияси ҳосил бўлади. Сувда ҳосил бўлган стиролни майда заррачаларини бир-бири билан яна ёпишиб қолмаслиги учун (дисперсияни барқарорлигини ошириш мақсадида), муҳитга барқарорловчи моддалар қўшилади.

Барқарорловчи моддалар сифатида одатда қуйидагилар ишлатилади:

1) сувда эрувчи полимерлар - поливинил спирти (10-15% совунланмаган ацетат группали), метакрил кислотасининг метилметакрилат билан сополимери, желатин, карбоксиметилцеллюлоза ва б.

2) сувда эримайдиган, аммо майда заррачалар кўринишида сузиб юрадиган (бирдан чўкмага тушмасдан) анорганик бирикмалар: металлари гидрооксидлари, каолин, бентонит, фосфатлар, карбонатлар ва б.

Полимер стабилизаторлари (барқарорловчилари) таркибида гидрофил ва гидрофоб гуруҳлари бўлганлиги сабабли, фазаларни бўлиниш чегарасида йиғиладилар ва мономерни заррачалари юзасида, аралаштириш жараёнида бир-бири билан бирикиб кетишидан ҳимоя қиладиган қават ҳосил қиладилар.

Анорганик барқарорловчилардан дисперсияни барқарорлигини энг кўп оширадиган моддалар - сув ва мономер билан яхши ҳўлланадиган моддалар, яъни магний гидрооксиди ишлатилади.

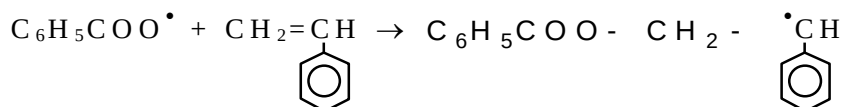
Реакция муҳитида ўзгармас рН ни буфер қўшимчалар - фосфатлар, карбонатлар қўшиш орқали ушлаб турилади.

Стиролни суспензияда полимерланиши радикал механизми бўйича кетади.

Стиролни суспензияда полимерлашда, сувда эримайдиган инициаторлардан, кўпроқ, органик пероксидлар - бензоил пероксиди, трет-бутилпербензоат, трет-бутилперфталат ишлатилади. Шу мақсадда азобисизоёғ кислотасининг динитрили ҳам ишлатилиши мумкин.

Кўпинча стиролни суспензияда полимерлашда турли ҳароратларда парчаланадиган икки хил инициатор ишлатилади. Бундай инициаторлар ишлатилганида полимерлаш жараёнини турли ҳарорат шароитида олиб бориш имконияти мавжуд бўлади: пастроқ ҳароратда ҳарорат таъсирига кам чидамли, юқорироқ ҳароратда эса ҳарорат таъсирига чидамлироқ инициатор парчаланиб, полимерланишни тезлатади.

Бензоил пероксиди билан полимерланиш қуйидаги схема бўйича амалга оширилади:



Бензоат радикали CH_2 -гуруҳга бирикади, чунки бунда бензол ядросининг π -электрони билан мужассамлашган жуфтлашмаган электронли барқарор радикал ҳосил бўлади.

Суспензияда полимерланишда ҳар бир мономер учун унинг сув билан бирор-бир нисбати мавжуд: Сувнинг миқдори одатда полимерланиш тезлигига таъсир этмайди, аммо сув миқдорининг керагидан камайиб кетиши дисперсияни (суспензия) барқарорлигини кескин камайтиради. Сувни ортиқча бўлиши эса реакторни унумдорлигини камайтишига олиб келади.

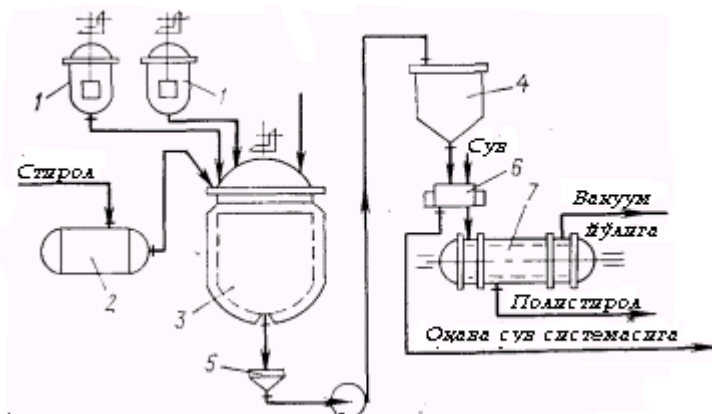
Полимерланиш тугаганида ҳосил бўлган полистирол заррачалари 0.5-1.5 мм катталиқда бўлади.

Ҳосил бўлган полистирол енгил ажралади. Айлантериш тугаганидан кейин заррачалар реактор тагига чўкади ва сувдан филтрлаб ёки центрифугада ажратилади.

ПОЛИСТИРОЛНИ СУСПЕНЗИЯДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Суспензияда полистирол ишлаб чиқариш технологияси ўз ичига, хом ашёни тайёрлаш (стиролни гидрохинондан тозалаш, барқарорловчини сувдаги эритмасини тайёрлаш, инициаторни стиролдаги эритмасини тайёрлаш ва б.), компонентларни аралаштириш, полимерлаш, полимерни ажратиб олиш, полистиролни ювиб центрифугада тозалаш, қуришти, керак бўлганда гранулага айлантириш ва тайёр полистиролни қадоқлаш жараёнларини олади.

Суспензияда узлукли усулда полистирол олиш технологик схемаси расм 9да келтирилган.



Расм 9. Суспензияда полистирол ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-инициаторлар эритмасини тайёрлаш аппаратлари; 2-стирол сақлаш идиши; 3-полимерлаш реактори; 4-оралиқ идиш; 5-элак; 6-центрифуга; 7-қуригич

Инициаторни эритмаси 1чи аппаратлардан, стирол эса 2чи идишдан 3чи полимерланиш реакторига солинади.

Полимерланиш 12-15 соат давомида 85-130°C ҳароратда тўхтовсиз аралаштириб олиб борилади. Жараён тугаганидан сўнг реакция муҳити 45-50°C гача совутилади. Барқарорловчи сифатида магний гидрооксиди ишлатилганда реакция муҳити сульфат кислотаси ёрдамида нейтралланади. Сўнг 5чи элак орқали полистиролни сувдаги суспензияси насос ёрдамида 4чи оралиқ идишга ўтказилади. Бу идишда аралаштиргич ёрдамида полистирол муаллақ ҳолда ушлаб турилади. Кейин полимер 6чи центрифугага

тушиб, у ерда сув фазасидан ажратилади ва сув ёрдамида яхшилаб ювилади. Центрифуга узлукли ёки узлуксиз ҳолда ишлатилиши мумкин. Умуман центрифугадан бошлаб қолган жараёнлар узлуксиз ҳолда ўтказилиши мумкин. Бу ҳолда суспензияда полимерлаш комбинирланган (центрифугагача узлукли, центрифугадан кейин узлуксиз) усулда олиб борилади.

Центрифугада сувдан ажратилган полистирол 4% намлик билан 7чи қуритгичга юборилади. Узлукли усулда барабанли хилдаги қуритгич, узлуксиз усулда қайнаш қатламли қуритгич ишлатилади.

Керак бўлган ҳолларда полистирол турли компонентлар билан аралаштирилиб кейин гранула ҳолига келтирилади. Тайёр маҳсулот қадоқлаш учун узатилади.

ПОЛИСТИРОЛНИ ЭМУЛЬСИЯДА ОЛИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Стиролни эмульсияда полимерлашда бошқа кўпгина мономерларни полимерлашдаги каби дисперс муҳит сифатида сув ишлатилади.

Эмулгаторлар сифатида совунлар (ёғли кислоталарнинг тузлари), ароматик ва парафин каторидаги сулфокислоталарнинг тузлари (масалан, никел) ишлатилади.

Эмульсияда полимерланишнинг инициаторлари сифатида сувда эрувчи пероксидлар: водород пероксиди, калий ёки аммоний персульфати ишлатилади. Инициаторнинг муҳитдаги концентрацияси стиролнинг массасига нисбатан 0.25-0.5% қилиб олинади.

Стирол эмульсияда радикал механизм бўйича полимерланади. Реакция муҳитига занжирни узатувчи моддалар (полисулфидлар, меркаптанлар, ксантогенатлар) қўшиш орқали полистиролни молекула массасини ростлаш мумкин.

Фазаларнинг бўлиниш чегарасида керакли сирт тортилишни ҳосил қилиш учун ростлагич деб аталувчи моддалар - алифатик спиртлар мономер массасининг 0.5% миқдорида қўшиладилар.

Эмулсион полимерланишнинг тезлиги муҳитнинг рН ига боғлиқ бўлганлигидан, керакли рН ни ушлаб туриш учун реакцияга буфер аралашмалари (ацетатлар, фосфатлар ва ҳ.к.) қўшилади.

Эмульсияда олинган полистирол бошқа усулларда олинган полимерларга нисбатан юқорироқ молекула массага эга бўлади. Эмулсион полистирол асосан зичлиги 100 кг/м^3 дан кам бўлмаган кўпик полистирол ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Эмулсион полимерланиш стиролни турли сополимерларини олишда ҳам ишлатилади.

МАЪРУЗА-6

ТУРЛИ ҚОНУНИЯТ ВА ТЕХНОЛОГИК ЖАРАЁНЛАРДА ОЛИНГАН ПОЛИСТИРОЛНИ ХУСУСИЯТЛАРИ В ИШЛАТИЛИШИ

Полистирол зичлиги $1050-1080 \text{ кг/м}^3$ бўлган қаттиқ аморф полимердир. Саноатда ишлаб чиқарилаётган полистиролнинг молекула массаси, уни ишлаб чиқариш усулига қараб 50000 дан 300000 гача бўлади. Фақат эмулсияда олинган полистиролни молекула массаси анча юқори бўлади.

Полистиролнинг хусусиятларига унинг молекула массаси бўйича полидисперслиги катта таъсир кўрсатади. Бу кўрсаткич айниқса блокда олинган полистиролда каттагина.

Саноатда олинаётган полистирол хилларида, уларни молекула массасининг полидисперслиги $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ нисбати 2-4 сонлари билан белгиланади. Полимер таркибида паст молекулали макромолекулаларнинг бўлиши, уни чўзилишдаги, зарбдаги, эгилишдаги бўлиниш кучланишини, иссиқбардошлигини камайтиради. Шунинг учун ҳам блокда полистирол олишни технологик жараёнини, уни полидисперслигини камайтириш нуктаи-назаридан ривожлантириш катта аҳамиятга эга.

Техникада суюқланма оқувчанлигининг катталиги 2-30 бўлган полистирол ишлатилади.

Циглер-Натта катализаторлари иштирокида аморф полистиролга нисбатан юқори механик хусусиятларга ва юқори суюқланиш ҳароратига эга бўлган ($230-240^\circ\text{C}$) изотактик кристалл полистирол ҳосил бўлади. Аммо изотактик полистиролни қайта ишлаш қийин бўлганлигидан у саноатда ишлаб чиқарилмайди.

Турли усулларда ишлаб чиқарилган полистиролни асосий хусусиятлари куйидагичадир:

Кўрсаткичлар	Полистирол		
	блокда олинган	эмулсияда олинган	суспензияда олинган
Зичлик, кг/м^3	1050-1060	1050-1070	1050-1060
Бўлиниш кучланиши (чўзилишда), Мпа	39.2	39.2-44	41.1
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м^2	19.6-21.6	21.6	19.6-27.4
Узилишдаги нисбий чўзилиш, %	2.0	2.0	2.0
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа	137-157	137-196	137-157
Вика бўйича иссиқбардошлик, $^\circ\text{C}$	95-100	100-105	105
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10^6 Гц да	$4 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}-3 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Диэлектрик ўтиш, 10 Гц да	2.4-2.7	2.6	2.5-2.6
Қолдиқ мономерлар миқдори, %	0.5-0.8*	0.15-0.2	0.1-0.5
Сув ютиши (24 соатда), %	0	0.07	0.01-0.02

* Вакуум-сўрувчи жиҳози бўлган экструдер ишлатилганда қолдиқ стиролни миқдори 0.2% гача камаяди.

Полистирол пардалари ва ипларини ишлаб чиқаришда унинг мустаҳкамлигини ошириш мақсадида улар чўзиб ориентацияланади.

Полистирол юқори диэлектриклик ва яхши оптик хусусиятларга эга, сув ҳамда кимёвий моддалар таъсирига чидамли.

Полистиролни диэлектрик хусусиятлари ўраб турган муҳитни намлигига боғлиқ бўлмай, ток частотаси $1 \cdot 10^{-2}$ дан $1 \cdot 10^6$ Гц гача ўзгарганда ҳам -80°C дан 90°C гача умуман ўзгармайди.

Полистирол кислота ва ишқор таъсирига (хлорид, сульфат кислоталари), спиртлар, тузлар таъсирига ўта чидамли.

Аммо полистирол углеродни тетрахлорида, бензолда яхши эрийди, оддий ва мураккаб эфирлар, ароматик, алифатик ва хлорланган углеводородлар таъсирига чидамсиз. Полистирол осон оксидланади, сулфирланади, галогенланади ва нитроланади.

Блокда олинган полистирол тиниқ, рангсиз бўлиб кўринадиган нурнинг 90% ини ўтказди. Ультрафиолет ва инфрақизил нурларда полистиролнинг тиниқлиги камроқ. Синиш кўрсаткичини катталиги $n_D^{25} 1.5-1.6$ полистиролдан турли оптик шишалар ишлаб чиқаришга имкон беради.

Полистиролнинг камчилиги, унинг иссиқбардошлиги ва зарбий қовушқоқлигини пастлиги ҳамда тез эскириш хусусиятларидир.

Полистиролни Мартенс бўйича иссиқбардошлиги $70-75^\circ\text{C}$. Эмулсияда олинган полистиролни бу кўрсаткичи $5-10^\circ\text{C}$ га юқори. Аммо бу катталиклар полистиролни кенг ишлатишга имкон бермайди. Полистирол $80-82^\circ\text{C}$ да шишалаанади ва шу сабабли унинг ишлатилиш ҳарорати 60°C дан юқори бўлмайди.

Полистиролнинг зарбий қовушқоқлиги $19.6-27.4$ кДж/м² бўлиб, ишлатилиш жараёнида унинг мўртлиги эскириши ҳисобига ортиб боради. Шунинг учун ҳам оддий полистирол конструкцион мақсадларда ишлатилмайди.

Бошқа термопластик полимерларга нисбатан, полистирол сирт каттиқлигига эга. Унинг чўзилишдаги қайишоқлик модули юқори бўлиб ($12.9 \cdot 10^3$ МПа), узилишдаги нисбий чўзилиши паст (1.5%).

$300-400^\circ\text{C}$ гача қиздирилганда полистирол мономер ҳолигача деполимерланади.

Полистирол қайта ишлашнинг ҳамма усуллари билан енгил қайта ишланиши мумкин. Асосий усул босим остида қуйиш ҳисобланади.

Ҳалқасимон ёки текис тешик орқали полистиролни экструзиялаб парда ёки ипларни олиш мумкин. Экструдердан чиқишда полистирол пардалари ва иплари чўзилади ва бунинг натижасида макромолекулаларнинг ориентацияланиши содир бўлади. Ушбу жараён полистирол пленка ва ипларини чўзилиш йўналишида мустаҳкамлигини ва эгилувчанлигини анча ортишига олиб келади.

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

Полистиролни бўяш учун турли бўёқлар: бўёқ С, тиюиндиго, Ж маркали сариқ мой ва б. ишлатилади. Блокда полистирол олинганда уни

экструдерда бўялади, суспензион полистиролни устига бўёқ пуфлаб кейин экструдерда бўялади.

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

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

Полистирол кўплаб оптик шиша сифатида ишлатилади. Полистиролдан кўплаб уй-рўзғор буюмлари (идишлар, ўйинчоқлар, галантерея ва кадокловчи идишлар) ишлаб чиқарилади.

Электр таъсирдан в коррозиядн сақлаш мақсадида полистирол локлари ишлатилади.

Эмулсион полистирол пресслаб олинадиган турли кўпик полистиролларни олишда ишлатилади. Кўпик полистирол қурилишда иссиқлик изоляцияси (ўтказмайдиган) сифатида, темир йўл вагонларида ҳамда совутгичларда ишлатилади.

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

Полистиролни хусусиятларини яхшилаш мақсадида унга турли қўшимчалар қўшилади: иссиқбардошлигини ошириш мақсадида минерал тўлдиргичлар - мрамар уни, слюда ва кварц унлари, талк қўшилади. Аммо бунда полистиролни диэлектрик хусусияти ёмонлашади. Полистиролга пластификаторлар қўшилса (учфенилфосфат, учкрезилфосфат ва б.) ёрилиш олдини олади, аммо пластификатор микдори 2% дан ошиб кетса полистиролни иссиқбардошлиги ҳамда мустаҳкамлиги пасайиб кетади.

Иссиқбардошлик ва механик таъсирларга чидамлиликини полистиролни шиша толалари билан армирлаб (шиша толалари полистиролни сувдаги дисперсияси билан шимдирилади, қуришиб прессланади) ошириш мумкин. Армирланган полистирол юқори зарбий қовушқоқликка, эгилишга чидамлиликка ва иссиқбардошликка эга.

Стиролни турли хосилаларидан олинган полимерлар анча юқори иссиқбардошликни намоён этадилар.

Полистиролни кўпгина хусусиятларини уни бошқа мономерлар билан сополимерларини олиш орқали яхшиланади.

Охирги йилларда юқори зарбий қовушқоқликка ва механик хусусиятларга эга бўлган, стиролни каучук билан тикиб олинган сополимери ЗЧПС (зарбга чидамли полистирол) кўплаб ишлаб чиқарилмоқда.

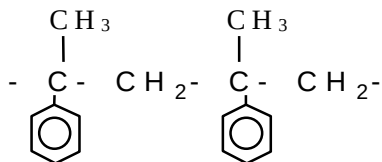
Стиролни акрилонитрил ва бутадиен билан олинадиган сополимери (АБС-пластик) йилдан-йилга кўплаб ишлаб чиқарилмоқда.

Уччала мономерни бирданига сополимерлаб сифатли АБС-пластик олиб бўлмайди. Бунинг учун зарбга чидамли сополимер олгандагига ўхшаб, полибутадиен ва бутадиен-стирол каучуклари билан тикилиш сополимерланиши ўтказилади.

СТИРОЛ ҲОСИЛАЛАРИ ПОЛИМЕРЛАРИ

Стиролни ҳосилаларидан - метилстирол, винилтолуол, галогенстироллар асосида полимерлар олинади.

α -метилстиролни гомополимерлаш натижасида димер ёки олигомер ҳосил бўлади.



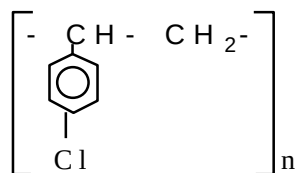
Шу сабабли метилстиролни одатда стирол ёки бошқа мономерлар билан сополимерлари олинади.

Винилтолуолларни аралашмасини полимерлаб саноатда поливинилтолуол олинади.

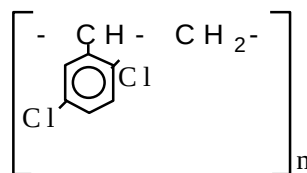
Поливинилтолуол полистиролга нисбатан юқорирак иссиқбардошликка эга (Мартенс бўйича 120°C) ва эритувчилар таъсирига чидамли аморф полимердир.

Поливинилтолуоллар босим остида қуйиш, экструзия усулларида қайта ишланадилар. Улар радио- ва электртехникасида иссиқлик таъсирига чидамли диэлектриклар сифатида ишлатилади.

Стиролни галогенли ҳосилаларидан полихлорстироллар - поли-п-хлорстирол (I) ва поли-2,5-дихлорстирол (II) амалий аҳамиятга эга.



I



II

Бу полимерлар юқори диэлектриклик хусусиятларига эга бўлиш билан бирга, юқори иссиқбардошлик ($115\text{--}117^\circ\text{C}$ гача) ва ёнганда ўз-ўзидан ўчиш хусусиятларига эгалар.

Юқори кимёвий, диэлектриклик хусусиятларни ва иссиқбардошликни полифторстирол намоён этади. Аммо уни олиш технологиясининг мураккаблиги, уни ишлатишни чегаралайди.

СТИРОЛНИ СОПОЛИМЕРЛАРИ

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

Стиролни (10-50% стирол) бутадиен билан сополимерлари юқори сифатли каучуклар олишда ишлатилади. Бу сополимерларни энг кенг тарқалгани СКС-30 маркаси билан белгиланади (30 сони сополимер олиш учун мономерлар аралашмаси таркибидаги стиролни фойизлардаги миқдорини кўрсатади).

Стиролни метилметакрилат билан сополимерлари (МС) суспензияда олинади. Бошланғич аралашмада стирол билан метилметакрилат нисбати 40:60 ни ташкил этади. Бундай сополимерлардан босим остида куйиш усулида буюмлар олиниб, улар полистирол буюмларидан узоқроқ ишлатилиши мумкин. Улар бензин таъсирига чидамлироқ бўлганлари сабабли автомобилнинг турли деталларини олишда ишлатилади.

Стиролни акрилонитрил билан сополимерлаб СН маркасида чиқарилаётган сополимерлар кенг ишлатилади. СН-20 маркали сополимер 80% стирол ва 20% акрилонитрилни суспензияда сополимерлаб олинади. Сополимер полистиролдан юқори иссиқбардошликка ва мустаҳкамликка эга бўлиши билан фарқланади. СН-20 сополимеридан турли дастгоҳларни қобиғи, авторучкалар, хирургик асбобларни корпуслари ишлаб чиқарилади.

СН сополимери бутадиен-нитрил каучуги билан аралаштирилса, зарбга чидамли полистирол ҳосил бўлади.

Стиролни метилметакрилат ва акрилонитрил билан учламчи сополимери МСН маркаси остида ишлаб чиқарилади. Сополимердаги ҳар бир компонент ўзига ҳос хусусиятлар беради. МСН сополимери автомобилнинг турли қисмларини, радиотехник буюмлар, конденсаторларни қисмлари, уй-рўзғор буюмлари олишда ишлатилади. Бу сополимер эгилишга, сув, бензин таъсирига чидамли, турли рангларга осон бўялади.

Учламчи сополимер суспензияда, бензоил пероксиди инициатори иштирокида олинади. Бошланғич аралашма 52.5% метилметакрилат, 40% стирол ва 7.5% акрилонитридан ташкил топган бўлади. Сополимер босим остида куйиш усулида яхши қайта ишланади.

Ҳозирги вақтда полистиролни 50% дан ортиқ қисми унинг сополимерларига тўғри келади. Бундан кейин ҳам бу нисбатда сополимерларни қисми ортиб боради. Стиролни гомополимери асосан электр изоляциясида ишлатиладиган парда, тиниқ қоғоқлар, кўпик пластиклар ва махсус хусусиятли буюмлар ишлаб чиқаришда ўз мавқеини сақлаб қолса керак.

Зарб таъсирига чидамли ЗЧПС ва АБС-пластиклари ишлаб чиқариш кейинги бўлимларда келтирилган.

Кўпик полистирол

Техникада кўпик полистирол икки усулда: пресслаб ва прессламасдан олинади.

Пресслаш усулида (ПС-1 ва ПС-2), эмулсияда олинган майда заррачали полистирол қаттиқ ҳолдаги ғовак ҳосил қилувчи компонент билан аралаштирилади ва прессланади. Прессланган буюмлар махсус шароитларда кўпиклантирилади.

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

Техникада кўпроқ прессламай олиш усули ишлатилади.

ПРЕССЛАШ УСУЛИДА КЎПИК ПОЛИСТИРОЛ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

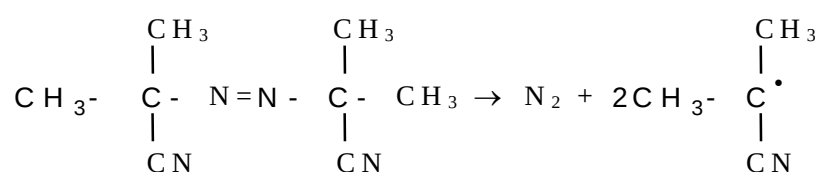
Пресслаш усулида кўпик полистирол олиш қуйидаги жараёнлардан ташкил топган: полистиролни газ ҳосил қилувчи модда (порофор) билан аралаштириш, композицияни пресслаш ва прессланган ярим махсулотни кўпиртириш.

Қуйида кўпик полистирол олишни намунавий таркиби келтирилган (массавий қисмларда):

	ПС-1	ПС-4
Эмульсион полистирол	100	100
Азобисизоёғ кислотасининг динитрили	2-5	0.75-1.0
Аммоний карбонати	-	3-4
Этанол	-	2-3

Компонентлар шарли тегирмонда 12-24 соат давомида бир хил масса ҳосил бўлгунича аралаштирилади. Олинган композицияни 120-145°C да 7.8-11.8 МН/м² босим остида 1.5-2.0 мин (1 мм қалинликгача) давомида прессланади. Ушбу шароитда порофор парчаланиб, ҳосил бўлган газ полистирол массасида бир хил бўлиб тарқалади.

Азобисизомой кислотасининг динитрили қуйидагича парчаланаяди (80-100°C да газ ҳолидаги азотни ажралиб чиқиши билан):



Аммоний карбонати 50-60°C да углерод диоксидини ажралиб чиқиши билан парчаланаяди:



Пресслаш вақтидаги босим ажралиб чиқаётган газларни ҳосил қилган босимидан 10-15% га ортиқроқ бўлиши лозим. Прессланган ярим махсулотлар босим остида 25-30 минут давомида 25-35°C гача совутилади ва қизитиладиган хоналарда 95-100°C да кўпиклантирилади.

Структурани бир хил бўлмаслигидан кўпик пластиклар қийшайиб чиқишини олдини олиш мақсадида шакллар ичида кўпиклантириш мақсадга мувофиқдир.

20-25 мм калинликдаги ярим махсулотларни кўпиклантириш шароитлари қуйидагича:

Камера ҳарорати, °C	96-99
Плиталарни тўғрилашдаги босим, кПа	29-98
Кўпиклантириш вақти, мин	90-120
Камерани сув билан совутиш вақти, мин	15-20

ПРЕССЛАМАСДАН КЎПИК ПОЛИСТИРОЛ ОЛИШ УСУЛИ

Прессламасдан олинадиган кўпик полистирол-стиропор; стиролни блок-суспензия усулида икки босқичда полимерлаб олинган полистиролдан олинади. Биринчи босқичда, блок усулида, стиролни полимерга айланиш даражаси 25-40% бўлгунича форполимер олинади. Иккинчи босқичда суспензия усулида форполимер тўлиқ полимерланади ва бу босқичда полимер таркибига стиролга нисбатан 3-6% енгил учувчи суюқ углеводород (изопентан ёки изопентан фракцияси) киритилади.

Келажакда энг кенг қўлланилиши кутилаётган усуллардан, кўпик полистиролни олишни блок-суспензия усулини моноаппаратли хили, яъни форполимерланиш ҳамда тўлиқ полимерлаш жараёнларини катта ҳажмли (100м^3 ва ундан катта) аппаратларда олиб бориш усулидир. Ушбу усулда кўпик полистирол олиш технологик схемаси 3.3. расмда келтирилган суспензион полистирол олиш технологик схемасига ўхшаш бўлади.

Суспензион полимерланиш сув муҳитида (ванна модули 1:1) радикал полимерланиш инициаторлари (бензоил пероксиди ва азобисизоёғ кислота-сининг динитрили) иштирокида ўтказилади.

Ванна модулини 5:3 гача ошириш (суспензион полистирол олишга ўхшаб) ҳосил бўлаётган полимер заррачаларини деворларга ва аралаштиргичга ёпишиб қолиши сабабли мумкин эмас. Бу ҳол ностандарт полимер олишга ва иссиқлик алмашиниш жараёнини бузишга олиб келади.

Кўпик полистиролни 20 м^3 ли реакторда олинишида олтига белкуракли, варақсимон ёки трубиналик аралаштиргичдан фойдаланиш тавсия этилади. Ҳажми 100 м^3 бўлган реакторлар учун учта белкуракли махсус конструкцияланган, айланиш тезлигини минутига 10 дан 60 мартагача ўзгартириш мумкин бўлган қуввати 100-150 кВт ли аралаштиргич ишлатилади.

Кўпик полистирол олиш учун мўлжалланган полистиролни блок-суспензия усулида олишнинг технологик жараёни ўз ичига хом ашёни тайёрлаш (поливинил спиртини сувдаги эритмасини тайёрлаш, инициаторни стиролда эритиш), стиролни массада форполимерлаш, форполимерни барқарорловчини сувдаги эритмасидаги суспензиясини олиш, тўлиқ полимерлаш, центрифугада полимерни ажратиш, қуриштириш, элакдан ўтказиш ва қадоклаш каби босқичларни олади.

Стирол форполимерини тўлиқ полимерлаш, аралаштиргичи узлуксиз ишлаб турган автоклавда 70°C да ва $290\text{-}580\text{ кН/м}^2$ босим остида 16-20 соат давомида амалга оширилади. Изопентанни ёки изопентан фракциясини автоклавага тўлиқ полимерлашни ўтказишдан аввал солинади.

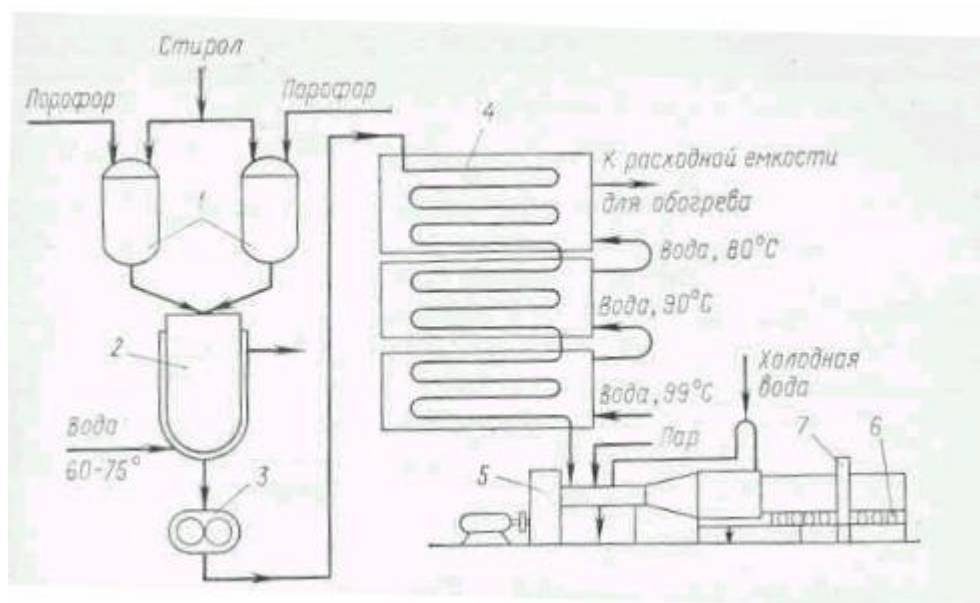
Кўпик полистиролни узлуксиз усулда олишнинг асосий қийинчилиги, суспензия барқарорлигини пастлигидадир.

Кўпик полистирол олиш учун полистиролни суспензияда полимерлаб ҳам олиш мумкин. Бу ҳолда мономерни 70-75% полимерга айланганида кўпиртирувчи моддалар - гексан, пентан қўшилади.

Кўпик полистиролни прессииз усулда олиш технологияси гранулаларни бирламчи кўпиртириб олиш, бирламчи кўпиртириб олинган гранулаларни қуритиш ва ушлаб туриш, гранулаларни тўлиқ кўпиртириш жараёнларидан иборат.

Кўпик полистирол полимерланиш ва кўпиклантириш жараёнларини бир вақтда амалга ошириб мономерни ўзидан узлуксиз технология бўйича ҳам олиниши мумкин. Бу усулда ишлатилаётган азобисизоёғ кислотасининг динитрили (порофор) бир вақтни ўзида инициатор ҳамда кўпиртирувчи бўлиб хизмат қилади.

Кўпик полистиролни узлуксиз усулда олишнинг технологик жараёни расм 10 да келтирилган.



Расм 10. Кўпик полистиролни узлуксиз усулда ишлаб чиқариш схемаси:

1-аралаштиргичлар; 2-оралиқ идиш; 3-насос; 4-полимерланиш жиҳози; 5-борган сари кенгаювчи каллакли бурғули пресс; 6-транспортер; 7-махсулотни қирқувчи пичок.

Аралаштиргич (1) дан порофорнинг стиролдаги эритмаси меёрлаш идиши (2) га туширилади ва бу ерда 60-75°C гача қиздириб, насос (3) ёрдамида 980 кПа босим остида 4чи полимерлаш аппаратида ўтказилади. Полимерлаш аппарати кувурсимон бўлиб, бўлимларга бўлинган. Бўлимлар бўйича ҳарорат 80°C дан 100°C гача кўтарилади. Реакцион масса аппаратдан бурғули прессга (5) туширилади ва бу ерда ҳарорати 120-140°C гача кўтарилади. Бурғули прессда порофорнинг тўлиқ парчаланиши содир бўлади ва ажралиб чиққан азот полимер массасида бир хил тақсимланади. Бурғули прессдан материал секин аста кенгайдиган каллак тешигига узатилади ва бу ерда кўпикланиш содир бўлади. Каллак тешигининг шаклини ўзгартириш орқали турли шаклдаги кўпик полистирол олиш мумкин.

Шу усул билан майда-говакли, бўшлиқлари берк ПС-А маркали кўпик полистирол олинади. Синтез пайтида антипирен қўшиб юборилса кам ёнувчи кўпик полистирол олиш мумкин.

Бу усулда катта шакли ва ҳажмли буюмларни олиш бурғули пресснинг габаритларини чегараланганлиги сабабли мумкин эмас.

Шу усулда ПСВ (прессиз) маркали кўпик полистирол ҳам олиш мумкин. Бунинг учун бурғули прессга полистиролни ингичка ип кўринишида чиқарувчи каллак ўрнатилади. Каллакдан чиқаётган иплар совутилиб гранулаларга майдаланади.

КЎПИК ПОЛИСТИРОЛНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Кўпик пластиклар структурасини баҳоловчи асосий катталиқ - туюлма зичлик бўлиб, у пластикдаги қаттиқ ва газ фазалари нисбатини белгилайди.

Кўпик пластикларни нам таъсирига чидамлилиги ҳам катта аҳамиятга эга.

Кўпик полистирол ҳам оддий полистирол каби минерал муҳитлар таъсирига чидамли (концентрланган азот кислотасидан ташқари). Кўпик полистироллар орасида прессланмай олинган кўпик пластиклар энг яхши кимёвий чидамлилиқка эга.

Кўпик полистирол биологик таъсирларга ҳам чидамли: чиримайди, турли бактерия ва грибоклар таъсирига, курт-кумурсқаларга чидамли.

Кўпик полистиролни механик хусусиятлари, унинг ғовак структура-сига, яъни ғовакларни шакли ва катталигига, ғовак деворларининг мустаҳкамлигига боғлиқ бўлади.

Кўпик полистиролни механик хусусиятларини солиштириш асосан уларни чўзилишдаги ва сиқилишдаги мустаҳкамлигига қараб амалга оширилади. Механик хусусиятлари бўйича пресслаб олинган кўпик полистирол, прессланмасдан олинган кўпик полистиролга нисбатан бақувват бўлади. Чунки пресслаб олинган кўпик полистирол молекула массаси анча юқори бўлган эмулсион полистиролдан, прессланмасдан олинган кўпик полистирол эса молекула массаси кичик суспензион полистиролдан олинади.

Прессланмай олинган кўпик полистиролни тузилишидаги бўлиниш кучланиши, пресслаб олинган кўпик полистирол (ПС-4) кучланишини 50-60% ини ташкил этади.

ПС-4 кўпик пластиги ПС-1 га нисбатан ёмонроқ диэлектрик хусусиятларга эга.

Конструкцион материал сифатида кўпик полистирол 60-75°C гача ишлатилиши мумкин.

Қуйида турли хил кўпик полистиролларни хусусиятлари келтирилган.

ПС-1

Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	0.29-4.9*
60°C да 24 соатда чизиқли катталигини кичиклашиши, %, кўп эмас	0.4
24 соатда сув ютиши, кг/м ² , кўп эмас	0.3

ПС-4

Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа, кўп эмас	0.8-1.0
24 соатда сув ютиши, кг/м ² , кўп эмас	0.3
Туюлма зичлик, кг/м ³ , кўп эмас	25

ПСВ

Эгилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	0.1
Микдори, %	
колдик мономерники, кўп эмас	0.25
Говак ҳосил қилувчи, кам эмас	5
намлик, кўп эмас	1
* туюлма зичлигига қараб.	

Тайёр маҳсулот яхшилаб беркитилган идишларда сақланиши керак, чунки очик ҳолда сақланса (айниқса иситиладиган хоналарда ёки ёз иссиғида) полимер таркибидаги кўпиклантирувчи модданинг учиб кетиши ҳисобига, кўпиклантириш жараёнида унинг кўпикланиш даражаси пасайиб кетади. Стиропорни ҳаттоки яхши берк идишларда ҳам кўп вақт сақлаш мумкин эмас.

Кўпик полистиролнинг таркибида ёнувчи кўпиклантирувчи (изопентан) бўлганлигидан у яхши ёнади. Бу ҳол кўпик полистиролнинг асосий камчилиги ҳисобланади.

Полимерланишда стиролни хлорли ҳосилаларини (моно- ёки дихлорстирол) ишлатиш, ёки сурма оксиди каби антипиренларни қўшиш кўпик полистиролни ёнишини анча камайтиради, ёки умуман ёнмайдиган қилади.

Композиция таркибига фосфорорганик бирикмалар бромэтилбензол, тетрабром-п-ксилол каби моддаларни қўшиш ўз-ўзидан ёнишдан тўхтайдиган кўпик полистироллар олишга олиб келади.

Кўпик полистирол қурилишда, музлаткич техникасида, транспортда, мебел саноатида иссиқлик- ва товуш ўтказмайдиган материал сифатида кенг ишлатилади. Кўпик полистиролдан иссиқлик ўтказмайдиган қурилиш конструкциялари учун плиталар ишлаб чиқарилади. Кўпик полистиролнинг қуруқ ҳолдаги иссиқлик ўтказиш коэффициентини 0.0326 Вт/(м*К) ни ташкил этади.

Кам иссиқлик ўтказиш, яхши амортизаторлик хусусиятлари, енгиллиги, кўпик полистиролни жуда яхши қадоқловчи материал сифатида ишлатиш имконини беради (зарбдан қўрқувчи шиша идишлари, фарфор, ридиоаппаратлар, телевизорлар ва ҳ.к.).

МАЪРУЗА-7

ВИНИЛХЛОРИД ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШДА УЛАРНИ СТРУКТУРА ВА ХОССАЛРИНИ РОСТЛАШ

Поливинилхлорид (ПВХ) $[-CH_2-CHCl-]_n$ элементар ҳалқаси асосан "бош думча" хилида бириккан, хлор сақловчи юқори молекулали бирикмадир.

Поливинилхлорид шишаланиш ҳарорати $70-80^{\circ}C$, қовушқоқ оқувчан ҳолга ўтиш ҳарорати $150-200^{\circ}C$ (молекула массасига қараб) бўлган термопластик полимер. Саноатда ишалаб чиқарилаётган ПВХ нинг полимерланиш даражаси 400 дан 1500 гача ўзгаради.

Поливинилхлориднинг хусусиятлари ва ишлатилиш соҳаси, уни ишлаб чиқариш усулига жуда боғлиқ. ПВХ нинг ҳоссаларини кимёвий модификациялаб ҳам ўзгартириш мумкин. Хом ашёнинг мўллиги, полимер олишни осон усуллари мавжудлиги, қимматли ҳоссалари ПВХни ишлаб чиқаришни ривожланишига ва кўплаб ишлаб чиқарилишига сабаб бўлди.

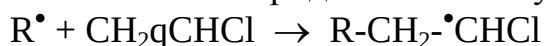
Поливинилхлорид асосидаги пластик массалар электр техникасида, кимё саноатида, қурилишда кўплаб ишлатилади.

Реню исмли олим 1835 йилда газ ҳолидаги винилхлоридни ёруғлик нури таъсирида кукунга айланишини аниқлаган. Винилхлоридни полимерланишини 1872 йилда Бауман тадқиқ қилган. Ундан 40 йил ўтгандан кейин Остромысленский билан Клатте поливинилхлоридни нур таъсирида саноат миқёсида олишни таклиф этдилар. Кейинчалик инициаторлар иштирокида полимерлаш усуллари топилди. Саноат миқёсида поливинилхлорид биринчи мартаба 1930 йилда сувдаги эмулсияда амалга оширилди. Ундан кейин винилхлоридни суспензияда, кейинчалик эса массада полимерлаш усуллари ҳам ишлаб чиқилди.

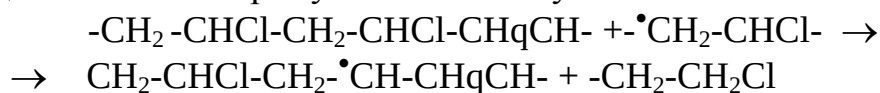
ВИНИЛХЛОРИДНИ ПОЛИМЕРЛАНИШ ҚОНУНИЯТИЛАРИ

Поливинилхлорид (ПВХ) винилхлоридни массада, суспензияда, эмулсияда ва эритмада радикал полимерлаб олинади. Саноатда суспензия усули кенг тарқалган. Полимерланишни иницирлаш пероксид ёки азобирикмаларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган радикаллар ёрдамида амалга оширилади.

Бирламчи радикал асосан винилхлоридни метилен гуруҳига бирикади:



Поливинилхлоридни $75^{\circ}C$ ҳароратдан юқорироқ ҳарорат таъсирида де-гидрохлорланишини ва бу жараён натижасида, ҳосил бўлган аллил гуруҳи ёнидаги хлорни ажралиб чиқиши имкониятини ҳисобга оладиган бўлсак, радикални полимерга узатилишини кузатамиз:



Ушбу реакция натижасида паст фаолликка эга аллил радикаллари ҳосил бўлади. Бу радикаллар полимерланиш реакциясини анча секинлаштиради. Дегидрохлорланишни бартараф этиш ва назарий хлор миқдорини сақлаган ПВХ олиш учун полимерланиш жараёнини 70-75°C ҳароратдан пастда олиб бориш тавсия этилади.

Винилхлоридни радикаллари фаоллиги катта бўлганлигидан, бу радикаллар мономер таркибидаги турли аралашмалар билан ҳам реакцияга киришади. Ҳосил бўлган янги радикаллар асосий полимерланиш реакциясини кескин секинлашишига олиб келади.

Поливинилхлорид олишнинг ҳамма усулларида кислород полимерланишни боришига ва полимер хусусиятига салбий таъсир кўрсатади. Системада кислородни бўлиши полимерланишда индукцион вақт пайдо бўлишига, полимерланиш тезлигини пасайишига, ПВХ нинг ўртача молекула массасини камайишига, тармоқланган молекулаларни ҳосил бўлишига, ПВХ нинг иссиқбардошлигини пасайишига ва уни пластификатор билан аралашини қийинлашишига олиб келади.

Шунинг учун ҳам реакция муҳотида винилхлоридга нисбатан кислороднинг миқдори 0.0005-0.001% дан ортмаслиги керак.

Винилхлоридни полимерлашда катта миқдорда (1466 кДж/кг) иссиқлик ажралиб чиқади ва бу ҳолат полимерни олиш технологиясига сезиларли таъсир этади.

Винилхлорид массада полимерланганда ҳосил бўлган полимер мономерда эримаганлигидан пастга қаттиқ ҳолатда чўқади. Полимерланиш бошланганидан, мономерни асосий миқдори полимерга айлангунича полимерланиш тезлиги орта боради ва реакция охирларида секинлашади.

Полимерланиш тезлигини ортиши қаттиқ фазанинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Чўкмага тушган қаттиқ полимер юзасидаги ўсаётган занжирлар ҳаракатчанлигини камайиши натижасида занжирни узилиш реакцияси сезиларли даражада секинлашади, лекин мономер молекулаларини ҳаракатчанлиги занжирни ўсиш тезлигини сақлаб қолади. Шунинг учун қаттиқ фазани пайдо бўлиши полимерланиш реакциясини тезлигини ортишига олиб келади.

Юқорида кузатилган винилхлоридни гетероген шароитда полимерланишидаги автокатализ, одатда гел-эффект деб аталади. Аммо бу ҳол намунавий гел-эффектлардан тубдан фарқланади. чунки намунавий гел-эффект ҳодисаси ўз мономериди эрувчи полимерларда намоён бўлади.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ МАССАДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШДА СТРУКТУРА ВА ХОССАЛАРИНИ РОСТЛАШ

Винилхлоридни массада полимерланиши аввалдан инициатор эритилган суюқ мономер муҳотида амалга оширилади. Инициаторлар сифатида диэтилгексил перкарбонат (ПДЭГ) ацетанилциклогексилсулфонилпероксид (АЦСП) азобисизоёғ кислотасининг динитрили (порофор) ишлатилади.

Полимерланиш шароитини яхшилаш ва керакли хоссаларга эга бўлган полимер олиш мақсадида реакция муҳитига 0.05-0.1% водород хлоридини акцепторлари бўлган моддалар (металларнинг стеарат тузлари) қўшилади. Поливинилхлоридни заррачалари фақат полимерланишни бошланишида (10^{13} заррачалар 1 мол винилхлоридга) ҳосил бўлади. Кейинчалик заррачалар юзасида адсорбирланган мономерларни полимерланиши ҳисобига заррачаларни ўсиши кузатилади.

Полимерга занжирнинг узатилиши натижасида поливинилхлорид макромолекулаларининг ўртача ҳар 50-100 мономер халқасида биттадан ёнлама занжир ҳосил бўлади. Шу сабабли массада олинган поливинилхлорид, бошқа усулларда олинган поливинилхлоридларга нисбатан кўпроқ тармоқланган структурага эга бўлади.

Винилхлоридни массада полимерланишини асосий қийинчилиги, реакция муҳитидан полимерланиш иссиқлигини чиқариб юборишдир. Полимерланиш даражаси орта бориши билан суёқ фазанинг йўқолиб, катта-катта қаттиқ полимер бўлақларини ҳосил бўлиши иссиқликни чиқариб юбориш масаласини қийинлаштиради. Бу жараён автоклав деворларига полимер парчаларини ёпишиб қолиши натижасида янада мураккаблашади.

Ушбу сабабларга кўра винилхлоридни оддий автоклавларда массада полимерлаш жараёнини мономерни 20-25% и полимерлангунича олиб борилади. Винилхлоридни массада полимерлаш технологиясини ўзига ҳослиги, полимерланишни икки босқичлигидадир: оддий автоклавда форполимер олинади ва иккинчи босқичда ҳосил бўлаётган полимерни катта тезликда аралаштириб туришни таъминловчи ва демак иссиқликни чиқариб турувчи, горизонтал ёки вертикал цилиндр автоклавларида полимерланишни тугалланади.

Жараён оддий автоклавда 30-70°C да диметилфталатда эрийдиган инициаторлар (диэтилгексилперкарбонат ёки ацетанилциклогксилсулфонилпероксид) ёки мономерда эрийдиган бошқа инициаторлар иштирокида бошланади. Полимерланиш, массани тўхтовсиз аралаштириб, мономерни 10% и полимерга айланишигача олиб борилади. Сўнгра ҳосил бўлган полимерни мономердаги суспензияси асосий автоклавга ўтказилади. Асосий автоклав махсус конструкцияли аралаштиргич билан жиҳозланган бўлиб, унга тоза винилхлорид, инициатор ва водород хлориднинг акцептори солинган бўлади. Олинаётган ПВХ нинг маркасига қараб асосий автоклавда мономер конверсияси 70-85% ни ташкил этади.

Полимерланмаган винилхлорид филтр орқали мономер учун мўлжалланган конденсаторга тушади. Тортувчи пневмотранспорт ёрдамида ҳаво билан аралашма ҳолида поливинилхлорид бункер-циклонга узатилади. Шундай қилиб ушбу усулни қўллаш полимерни филтрлаш ва қуритиш жараёнларини қисқартиришга олиб келади. Бунинг натижасида бу усул иссиқликни ташқарига чиқаришдаги қийинчиликларга ҳамда мономер конверсиясининг пастлигига қарамай суспензион ва эмулсион полимерланишга қараганда тежамлироқ бўлиб қолади. Бу усулда саноатда эмулгатор ва бошқа моддалар билан ифлосланмаган, юқори электр ўтказмаслик хоссасига эга ПВХ олинади.

Саноатда горизонтал ёки вертикал, ҳажми 20-50 м³, иситиш қобиғи ва уч белкуракли ёки тасмаспиралли аралаштиргич билан жиҳозланган автоклавлар ишлатилади. Аралаштиргич ўқининг ичи бўшлиқ бўлиб, у ерга реакция иссиқлигини чиқариш мақсадида сув юборилади.

Винилхлоридни полимерланиши узлукли усулда 40-70°C да ўтказилади.

Поливинилхлоридни массада ишлаб чиқариш технологияси винилхлоридни қисман полимерлаш, охиригача полимерлаш, олинган полимерни майдалаш ва элаш, қайтма винилхлоридни регенерация қилиш каби жараёнлардан иборат.

Поливинилхлоридни массада олиш технологияси расм 11. да келтирилган.

Расм.11. Поливинилхлоридни массада ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-форполимер олиш автоклави; 2-винилхлорид сақлаш идиши; 3-асосий полимерловчи автоклав; 4-филтр; 5-регенерланган винилхлорид конденсатори 6-бункер-циклон; 7,11-майдалаб саралагич; 8,12,14,18-поливинилхлоридни қабул қилиш идишлари; 9-оралиқ идиш; 10-майдалагич; 13-автомат тарозилар; 15-тегирмон; 16-хаволи филтр; 17-барабанли таминлагич.

Реактор-автоклавга (1) мономер массасига нисбатан 0.05-0.1% инициатор солинади ва 2чи идишдан ҳисоблагич ёки тортувчи ўлчагич орқали суюқ винилхлорид солинади.

Реакторни қобиғига реакцион массани иситиш мақсадида 1-1.5 соат ичида иссиқ сув юборилади. Полимерланиш реакцияси доимий аралаштирилиб 0.9-1.1 МПа босимда мономерни 10% и полимерга айлангунича (реакция иссиқлиги ташқарига чиқариб турилади) ўтказилади. Ҳосил бўлган полимерни мономердаги суспензиясини 3чи автоклав-реакторга қуйилади ва бу ерда унга янги мономер, инициатор, водород хлориднинг акцептори қўшиб аралаштирилади.

Аралаштиргич билан жиҳозланган реактор-автоклавда полимерланиш 60-85% мономерни полимерга айланишигача давом эттирилади. Керакли ҳарорат реактор қобиғида айланиб турган сув ёрдамида ростланади. Полимерланиш 8-11 соат давом этади. Полимерланмаган винилхлорид 4чи филтр орқали 5чи конденсаторга пуфлаб туширилади. Суюқликка айланган винилхлорид 2чи идишга оқиб тушади. Полимерланиш амалга оширилишидан аввал 1чи ва 3чи автоклавлар вакуум ҳосил қилиш ёки азот билан пуфлаш орқали яхшилаб ҳаводан тозаланади. Ҳосил бўлган поливинилхлорид реактордан ҳаво ёрдамида чанг-ҳаво аралашмаси кўринишида 6чи бункер-циклонга ўтказилади ва бу ерда ҳаводан ажратилиб элакка юборилади. Кукусимон поливинилхлорид майдалаб саралаш ва қабул қилувчи идиш (8) орқали ўтиб 11чи элак орқали 12чи қабул қилувчи идишга тушади. Бу ердан қадоқлашга узатилади.

Полимерни йирик бўлаклари (фракцияси) 7чи майдалаб саралагичдан 10чи майдалагичга, ундан 14чи қабул қилувчи идишга ва ностандарт кукусун 15чи тегирмонга, тегирмондан ҳаволи филтр орқали қабул қилувчи идиш (18) га ва қадоқлашга жўнатилади.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ СУСПЕНЗИЯДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Бу усул билан ҳозирги вақтда салкам 70% поливинилхлорид ишлаб чиқарилади. Полимерланиш 20-200 м³ ҳажмли импеллер типдаги аралаштиргич билан жиҳозланган реакторларда ўтказилади. Ҳажми 50 м³ гача бўлган реакторларни ичи эмалланган, ёки зангламайдиган махсус пўлатдан ясалган бўлади. Катта ҳажмдаги 80-200 м³ реакторлар, иссиқликни осон олиб чиқиб кетиш мақсадида, қайтар совутгичлар билан жиҳозланган бўлади. Жараён ЭХМ ёрдамида бошқарилади. Реакторлар ишини унумини ошириш мақсадида, узлуксиз ишлайдиган, унумдорлиги 10 т/соат бўлган, икки поғонали қувур-қуритгич типдаги қуритиш агрегатлари яратилган.

Суспензияда полимерлаб нисбатан тор молекула массавий бўлинишга эга ҳамда полимерланиш даражаси 200 дан 2000 гача бўлган полимерлар олинади. Ажралиб чиқаётган иссиқлик дисперсия муҳити (сув) орқали осон четга олиб чиқиб кетилади ва технологик жараёни осон ростлаш имконини беради. Сув муҳитида суспензиянинг гидрофил-барқарорловчиси иштирокида суюқ винилхлорид дисперсияга айлантирилади. Суспензия барқарорловчиси сифатида метилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, винил спиртини винилацетат билан сополимерлари ишлатилади.

Сувда эрувчи 26-32% метоксил группасини сақловчи метилцеллюлоза мономер заррачаларини бир-бири билан бирлашиб қолишини олдини олади.

Инициатор сифатида винилхлоридни массада полимерлаш инициаторлари ҳамда лаурил пероксиди, бензоил пероксиди ишлатилади. ПДЭГ ва АЦСП инициаторлари ишлатилганда, йирикрок гранулаларни олиш ва суспензияни филтрлашни осонлаштириш мақсадида эпоксидланган соя ёғи қўшимча сифатида қўшилади. Инициаторларнинг аралашмаси энг унумли инициатор ҳисобланади.

Муҳитни рН ини доимий ушлаб туриш мақсадида полимерланишда буфер қўшимчалар (сувда эрувчи карбонатлар, фосфатлар, гидроксидлар) ишлатилади.

Полимерланиш реакциясининг тезлиги аввалига ортиб боради ва максимал қийматга эришганидан сўнг секин камая бошлайди. Реакциянинг умумий тезлиги, фаолланиш энергияси ва полимернинг ўртача молекула массаси, массада полимерланган полимер кўрсаткичларидан кам фарқ қилади.

Суспензияда полимерланишда ҳар бир мономер томчисида мономерда бўлган бирламчи заррачалар ҳосил бўлади ва бу заррачалар мономер конверсияси 20-30% га етганида бир-бири билан бирикадилар. Кейинчалик бирлашган заррачалар зичлана бошлайдилар. Полимерланиш жараёни заррачалардан ғовак қаттиқ микроблоклар ҳосил бўлиши орқали ўтиб, охирида монокаттиқ микроблоклар ҳосил бўлиши билан якунланади.

Полимер заррачаларининг катталиги ишлатилган барқарорловчи хили ва микдори ҳамда реакция муҳитини аралаштириш тезлигига боғлиқ бўлади. Суспензияда олинган ПВХ заррачаларининг ўртача катталиги 100-200 мкм, бир хиллариники 600 мкм гача бўлади.

Полимернинг молекула массаси ва молекуласининг тармоқланганлик даражаси асосан полимерланиш ҳароратига боғлиқ. Тор молекула-массавий бўлинишга эга ПВХ олиш учун берилган ҳароратдан 0.5°C дан ортиқ четга чиқиш мумкин эмас.

Суспензион поливинилхлорид хусусиятларига ишлатилаётган инициатор ва барқарорловчининг хоссалари, мономер ва сувнинг нисбати, мономерни конверсия даражаси ва бошқалар катта таъсир кўрсатади. Шунинг учун сувдаги суспензияда полимерланиш жараёнида ҳароратни, бошланғич компонентлар нисбатини ўзгартириш, керакли инициатор ва барқарорловчини танлаш орқали полимерланиш реакцияси тезлигини ростлаб, полимер хоссаларига таъсир ўтказиш ҳамда полимерни иссиқбардошлигини, физикавий хоссаларини ошириш мумкин.

Суспензияда поливинилхлорид узлукли ёки ярим узлуксиз усулларда олинади. Винилхлоридни суспензияда полимерлашни намунавий андозаси куйидагича (масс. қисмларда):

Винилхлорид.....	100
Деминералланган сув.....	150-200
Инициатор.....	0.03-0.17
Барқарорловчи.....	0.03-0.08
pH ростлагич.....	0.01-0.4

Сувни мономерга нисбати 1.5:1 дан 2.0:1 гача ўзгаради. Суспензияда ПВХ олишнинг технологияси (расм 12.), хом ашёларни тайёрлаш, винилхлоридни полимерлаш, суспензияни газсизлантириш (дегазация), суспензияни ўртача ҳолга келтириш, центрифугалаш, полимерни куриштиш, элаклаш, қадоклаш, полимерланмаган винилхлоридни рекуперациялаш, оқова сувларни ҳамда газ чиқиндиларини тозалаш каби жараёнлардан иборат.

Расм 12. Поливинилхлоридни суспензияда узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-полимерловчи реакторлар; 2-барқарорловчи эритмаси учун идиш; 3-филтр; 4-пўстлоқ шилгич; 5-суспензияни газдан тозаллагич; 6-суспензияни йиғиб ўртача ҳолга келтирувчи идиш; 7-центрифуга; 8-куритгич; 9-бункер; 10-кукунли элаш бўлими.

Хом-ашёни тайёрлаш винилхлоридни тозалаш, сувни ионитлар ёрдамида тузсизлантириш, инициаторни мономерда эритиш ва суспензия барқарорловчисин сувда эритишдан иборат.

Реакция муҳитини иситиш ва совутиш учун қобиқ ҳамда аралаштиргич билан жиҳозланган полимерловчи-реакторга ҳисоблагич ёки тортувчи ўлчагич орқали минералсизлантирилган сув, 2чи идишдан 3чи филтр орқали барқарорловчи эритмаси ҳамда инициатор эритмаси қуйилади. Сўнгра реакция муҳитида вакуум ҳосил қилинади ёки азот билан ҳавоси сиқиб чиқарилади ва доимий аралаштирилиб туриб суяқ винилхлорид узатилади. Компонентларни солиб бўлинганидан сўнг реактор қобиғига берилган ҳароратгача иситиш мақсадида иссиқ сув юборилади. Полимерланиш $45-70^{\circ}\text{C}$ ҳарорат ва 0.5-1.4 МПа босимда 5-10 соат давом этади. Бунда мономерни конверсияси 80-90% ни ташкил этади. Полимерланиш жараёни реакторда босим 0.05-0.2 МПа гача

пасайганида тугатилади. Реакцияга киришмаган винилхлорид аввалига пуфлаб, кейин эса вакуум ҳосил қилиб реактордан газголдерга ўтказилади ва регенирлашга жўнатилади. Регенирланган винилхлорид яна полимерланишга жўнатилади. Поливинилхлорид суспензияси пўстлоқ ажратгич (4) орқали 5чи аппаратга, реакцияга киришмаган винилхлорид, водород хлорид ва бошқа қўшимча моддалардан ажратиш учун узатилади. Винилхлорид бу ердан ҳам газголдер орқали регенирлашга тушади.

Сўнгра суспензия йиғувчи-ўртача ҳолга келтирувчи идишга (6) ўтказилади. Бу идишга бошқа жараёнларни ўтган суспензиялар ҳам солиниб ҳаммаси ўртача ҳолга келтирилгач, суспензиядан полимерни ажратиш мақсадида 7чи центрифугага узатилади. Филтрдан ўтган суюқлик оқава сувларни тозалашга жўнатилади. Кукуримон полимер 20-30% намлик билан 8чи қуритгичга ўтказилади. Қайнаш қаватида қуритишда, қуритгичга кираётган ҳаво ҳарорати 115-120°C, қайнаш қаватининг турли нукталарида 35-65°C бўлади. Қуритилган полимер таркибида намлик 0.3-0.5% дан ортиқ бўлмаслиги керак. Сўнгра кукуримон полимер сиқилган ҳаво ёрдамида 9чи ҳажмга, ундан элаш учун 10чи идишга узатилади. Тайёр поливинилхлорид кукуримон кўринишида қадоқланади, йирикрок фракцияси эса майдалашга жўнатилади.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ ЭМУЛСИЯДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Винилхлоридни эмулсияда (латексда) полимерлаш сув муҳитида, сувда эрувчи инициаторлар, эмулгаторлар ва бошқа қўшимчалар иштирокида ўтказилади.

Эмулгатор сифатида сирт-фаол моддалар - турли хил совунлар ишлатилади (алифатик ва ароматик карбон кислоталарнинг тузлари, алифатик сулфокислоталарнинг натрийли ва калийли тузлари, алкилсулфонатлар).

Полимерланиш инициаторлари сифатида сувда эрувчи пероксид ва гидрооксидлар (аммоний, калий, натрий персулфатлари, водород пероксиди), оксидланиш-қайтарилиш системалари ишлатилади.

Муҳит рН ини ростлагичлари сифатида буфер моддалар - фосфатлар, карбонатлар ишлатилади.

Эмулсион полимерланишнинг катта тезликда амалга оширилиши, саноатда полимер олишни ҳарорат чегараларини кенгайтиришга, ва демак полимерланиш ҳароратини турлича ўзгартириб полимерни ўртача молекула массасини ва бошқа хоссаларини ростлаш имконини беради.

Эмулсияда полимерланиш ўтказилишида ишлатилаётган инициатор мономерда эримади, лекин сувда яхши эрийди. Шу сабабли эмулсияда полимерланиш, суспензияда полимерланишдан бошқача механизмда амалга оширилади.

Сувда эрувчи инициаторнинг парчаланишидан ҳосил бўлган эркин радикаллар эмулгатор мицеллалари сиртига осонгина диффузия орқали ўтади. Мицеллаларда эриган мономер радикаллар билан тўқнашади ва мицеллада полимерланиш бошланади. Мономер 15-20% конверсияланганда заррачалар юзаси адсорбцияланган эмулгаторни юпка қавати билан қопланган мономерда бўккан полимердан ташкил топган бўлади. Ана шу полимер заррачаларида мономер тугагунича полимерланиш жараёни давом этади.

Шундай қилиб полимерланиш мицеллаларда бошланиб, полимер-мономер заррачаларида тугалланади.

Эмулсияда полимерланиш натижасида заррачалари 0.1 дан 1 мкм катталикка эга латекс ҳосил бўлади; латексдан полимер майда кукун кўринишида ажратиб олинади.

Эмулсион поливинилхлорид олишнинг технологияси (расм 13) хом ашёни тайёрлаш (эмулгатор ва инициатор эритмаларини тайёрлаб олиш), винилхлоридни полимерлаш, латексдан газларни чиқариб юбориш, латексни нейтраллаш ва барқарорлаштириш, поливинилхлоридни латексдан ажратиб олиш, полимерни қуритиш ва қадоқлаш каби жараёнлардан ташкил топган.

Расм 13. Поливинилхлоридни эмулсияда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1- эмулгаторни эритиш аппарати; 2,5,12-филтрлар; 3-сув фазаси йиғилиш идиши; 4-полимерланиш ўтказиш аппарати; 6-латексни газсизлантирувчи идиш; 7-латексни йиғиш идиши; 8-сода эритувчиси; 9-сода эритмасини йиғиш идиши; 10-латексни барқарорлаш идиши; 11-вакуум насос.

Эмулсияда полимерлашни намунавий андозаси куйидагичадир (масс. қисмларда):

Винилхлорид.....	100
Минералсизлантирилган сув.....	150-200
Инициатор.....	0.5-1.0
Эмулгатор.....	1.5-2.0
pH ни ростловчи.....	0.2-0.5

Эмалланган 4чи реакторга (куракли аралаштиргич, иситиш ва совутиш қобиғи билан жиҳозланган вертикал цилиндр кўринишидаги) узлуксиз суюқ винилхлорид, эмулгатор, инициатор ва буфер моддасини сувдаги эритмаси тушириб турилади. Реакторни юқори қисмида катта куракли аралаштиргич ёрдамида мономерни сувдаги эмулсияси ҳосил қилинади. Эмулсия пастга тушгани сари 40-60°C да 92-95% мономер полимерланади. Полимерланиш битта ёки бир-бири билан кетма-кет бириктирилган иккита реакторда амалга оширилади. Реакцияда ажралиб чиққан иссиқлик қобиқ орқали олиб чиқилади. Винилхлоридни сувга бўлган нисбати 1:1 дан 1:2 гача бўлади.

Полимерланиш жараёни эмулсиянинг зичлиги ва автоклавдаги реакция муҳитининг ҳарорати ёрдамида назорат қилинади. Полимерланиш тўғри амалга оширилганда реактордан чиқаётган эмулсиянинг зичлиги 1120 кг/м³ га тенг бўлади.

Поливинилхлориднинг миқдори 42% гача бўлган латекс 5чи филтр орқали 6чи газсизлантиргичга узатилади. Мономерни қолдиғини латексдан вакуум ҳосил қилиш орқали ажратилади. Ажратилган винилхлорид газголдага жўнатилади. Газсизлантиргич (6) дан латекс 7чи йиғувчи идишга, у ердан насос ёрдамида 10чи идишга сода эритмаси ёрдамида барқарорлаштириш учун узатилади. Барқарорлаштирилган латекс пуркаб қуритиладиган қуритгичга қуритиш учун йўналтирилади. Қуруқ полимер кукун (0.35% намлик билан) махсус машиналарда қадоқланади.

Латексни ўзи ҳам тайёр махсулот сифатида ишлатилиши мумкин. 40-50% полимер сақлаган поливинилхлорид латекслари матоларни, терини, қоғозни ва бошқа материаллар юзасини пардозлаш ҳамда уларни шимдиришда ишлатилади.

Эмулсияда олинган поливинилхлоридни асосий камчилиги уни хар хил модда қолдиқлари билан ифлосланганлиги ҳисобланади. Шунинг натижасида эмулсияда олинган ПВХ ни кул ҳосил қилиши 0.3-0.5% бўлиб, бу катталик суспензион ПВХ нинг кул ҳосил қилишидан (0.03-0.08%) анча катта. Ундан ташқари эмулсион ПВХ 5% гача намлик ютса, суспензион ПВХ фақат 0.5%

намлик ютади. Бу камчиликлар эмулсион полимерни ишлатиш сохаларини анча чегаралаб қўяди.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД ХОССАЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ УСУЛИГА БОҒЛИҚЛИГИ

Поливинилхлорид зичлиги $1350-1460 \text{ кг/м}^3$ бўлиб оқ кукун кўринишида бўлади. Саноатда ишлаб чиқарилаётган поливинилхлоридларни молекула массаси $30000-150000$. Кристаллик даражаси 10% .

Полимерланиш даражасини ортиб бориши билан бир қаторда ПВХ нинг полидисперслиги ҳам орта боради.

Поливинилхлоридни ўртача рақамий молекула массаси $\bar{M}_n$ ни характеристик қовушқоқликни қуйидаги қийматидан ҳисоблаш мумкин.

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

Амалда поливинилхлоридни молекула массасини Фикентчер константаси ёрдамида аниқланади (K_f).

$$K_f \approx 1000 \cdot k$$

k коэффиценти қуйидаги тенглама ёрдамида аниқланади.

$$\lg \eta_{\text{нисб}}/C \approx 75k^2/(1+1,5kC) + k$$

бу ерда: $\eta_{\text{нисб}}$ - поливинилхлориднинг циклогексанондаги эритмасини нисбий қовушқоқлиги (одатда 100 см^3 эритувчида 0.5 ёки 1 г полимер эритилади).

Турли усулларда ишлаб чиқарилган поливинилхлоридларни молекула массаларини характерлайдиган Фикентчер константаси K_f ни қийматлари қуйидагича:

Суспензион ПВХ.....	47-76
Блокда олинган ПВХ.....	56-72
Эмулсион ПВХ.....	54-77

Поливинилхлоридни келтирилган қовушқоқлиги ($\eta_{\text{келт}}$), Фикентчер константаси K_f ва ўртача рақамий молекула массаси $\bar{M}_n$ ўзаро қуйидагича боғлиқликка эгалар:

$\eta_{\text{келт}}$	1.80	1.98	2.20	2.44	2.70
K_f	55	60	65	70	75
$\bar{M}_n$	50000	65000	80000	90000	100000

Таркибида кўп хлор (56% га яқин) сақлаганлигидан ПВХ алангаланмайди ва ёнмайди ҳисоб. Поливинилхлорид $130-150^\circ\text{C}$ да секин-аста, 170°C да эса тез парчаланиб, водород хлорид ажратиб чиқаради.

Поливинилхлорид мономерда, сувда, спиртда, бензинда ва кўпгина эритувчиларда эрмайди. Қиздирилганда у тетрагидрофуранда, хлорланган углеводородларда, ацетонда эрийди. Оддий шароитда циклогексанонда яхши эрийди.

Поливинилхлорид яхши электр ҳамда иссиқлик ўтказмайдиган хоссаларга эга, кучли ва кучсиз кислота ҳамда ишқорлар таъсирига, сурковчи мойлар таъсирига чидамли.

Иссиқлик ва механик таъсирлар натижасида поливинилхлоридда де-гидрохлорланиш, оксидланиш, деструкция, тикилиш каби жараёнлар кетади. Полимерни ўз хоссаларини йўқотишига олиб келадиган асосий реакция - HCl ни ажралиб чиқишидир.

Деструкцияни олдини олиш мақсадида поливинилхлоридга барқарорловчи моддалар қўшилади. Оксидланишни олдини олувчилар сифатида фенол ва карбамидни турли ҳосилалари ишлатилади.

Хона ҳароратида поливинилхлорид қаттиқ ва мустаҳкам полимердир. У турли хил пластификаторлар билан яхши аралашади. Техникада поливинилхлорид антикоррозион материал сифатида кўплаб ишлатилади. Яхши электр ўтказмаслик хоссаси, уни кабеллар ишлаб чиқаришда кўплаб ишлатилишига сабабдир.

МАЪРУЗА-8

ВИНИЛХЛОРИД АСОСИДАГИ ПЛАСТИК МАССАЛАР

Поливинилхлорид асосида пластик массаларни икки хили ишлаб чиқарилади: таркибида пластификатор сақламаган, қаттиқ пластмассалар (винипластлар), ва пластификатор сақлаган юмшоқ пластик массалар (пластикатлар ва пластизоллар).

ҚАТТИҚ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД - ВИНИПЛАСТНИ ОЛИШ

Винипласт пластификатор қўшилмаган ёки озгина пластификатор қўшилган поливинилхлориддан олинадиган қаттиқ конструкцион материалдир. Ундан варақ, кувур, парда каби махсулотлар ишлаб чиқарилади. Винипласт поливинилхлоридни барқарорловчи, сурковчи моддалар, пигмент ва бўёқлар билан аралашмасини валцлаш ёки экструзиялаш натижасида олинади.

Парда кўринишидаги винипласт суспензияда ёки эмулсияда олинган поливинилхлориддан олинади. Барқарорловчилар сифатида калций ёки барийни стеарат ва лауратлари, кўрғошин карбонати ишлатилади. Компонентларни аралаштириш, керакли аралаштиргичларда ёки шарли тегирмонларда амалга оширилади.

Олинган аралашма 160-170°C да валцланади. Валцлаш натижасида поливинилхлоридни термик пластификацияланиши вужудга келади, бу ҳол эса массага гомогенлик ва пластиклик беради. Зич, ҳаво пуфакчаларисиз масса олиш мақсадида валцлаш, валларни айланма тезлиги нисбати - фрикцияси 1:1.2 да амалга оширилади.

Одатда валцлаш поливинилхлоридни оқувчанлик ҳароратидан юқориқроқ (150-160°C) ҳароратда амалга оширилади. Валцланган масса каландрлашга узатилади.

Каландрда массада қолган-қутган ҳаво сиқиб чиқарилади ва масса зичланади, керакли қалинликдаги ва энликдаги узлуксиз парда олинади.

Парда кўринишидаги винипластлар 175-180°C да экструдерларда ҳам олинади.

Парда кўринишидаги винипласт коррозияга қарши ва электрдан изоляцияловчи материал сифатида, кимёвий аппаратларни ичини қоплашда, сепараторлар, электролиз ванналарини ишлаб чиқаришда, варақ винипластлар олишда ишлатилади.

Варақ винипласт экструзия усулида олинади. Қуйида аралаштиргичга солинадиган махсулотларни миқдорлари келтирилган (масс.қисм):

ПВХ.....	100
Меламин.....	2
Трансформатор мойи.....	2

Стеарин..... 1

ВИНИПЛАСТНИ ҲОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Винипласт зичлиги 1390 кг/м^3 , ранги оч жигаррангдан тўқ жигарранг ранггача бўлган, қаттиқ материалдир. У юқори мустаҳкамликка, яхши диэлектрик хусусиятларга эга.

Винипласт антикоррозион материал бўлиб, унинг ишлаш муддати фаолит, текстолит ва бошқа нometалл антикоррозион материаллар ишлаш муддатидан 2-3 баробар кўпдир.

Винипластдан олинган буюмлар техникада кўплаб ишлатилади. У турли аппаратлар, бирлаштирувчи муфтalar, клапанлар, қувурлар, вентиллар, вентиляторларни корпуслари, кимёвий аппаратларни қисмлари, лаборатория асбобларини қисмлари ва бошқа турли буюмларни олишда ишлатилади.

ЮМШОҚ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ (ПЛАСТИКАТ) ОЛИШ

Пластикат оддий ҳароратда юмшоқ бўлиб, у полимерга кўп миқдорда пластификатор қўшиш натижасида олинади.

Пластификаторлар сифатида фталатлар, себацинатлар, учкрезилфосфат ва бошқа юқори ҳароратда қайновчи ва кам учувчи суюқликлар ва уларни аралашмалари ишлатилади.

Пластификаторларни полимерга қўшиш, поливинилхлоридни эластиклигини яхшилаб, уни совуққа чидамлилигини оширади ва шу билан бир қаторда макромолекулаларни бир-бирига нисбатан ҳаракатчанлигини ошириб поливинилхлоридни пластик хусусиятларини яхшилайди.

Пластификатор поливинилхлорид билан яхши аралашishi, паст қотиш ҳароратига эга бўлиши, кам учувчи, зарарсиз, турли таъсирларга чидамли, аппаратларни коррозияга учратмайдиган, поливинилхлорид, барқарорловчиларга кимёвий таъсир ўтказмайдиган бўлиши керак.

Барқарорловчилар сифатида калций, кадмий стеаратлари, калций карбонати ишлатилади. Пластикатларни турли ҳилларига тўлдиргичлар қўшилади.

Парда кўринишидаги пластикат валцлаш ва экструзиялаш ёрдамида олинади.

Тиниқ пластикат олишда ишлатилadиган компонентларни нисбатлари куйидагича (масс.қисмларда):

ПВХ	100
Диоктилфталат	24
Дибутилфталат	24
Калций стеарати	2

Экструзиялаш бурғули айланиш тезлиги 12-20 айл/мин да $110-140^{\circ}\text{C}$ ҳароратда амалга оширилади.

Компонентларни аралашити, пластификацияланиши, гомогенланиши экструдерда амалга оширилади ва ясси тирқишли каллакдан узлуксиз тасма кўринишида сиқиб чиқарилади. Тасма узлуксиз равишда тўрт валлик каландрга узатилиб у ерда 140-170°C да каландрланади.

Каландрлаш жараёнида макромолекулаларни валлар айланиш йўналишида ориентацияланиши вужудга келади ва парда қалинлиги бир хил ҳолга келтирилади.

Кабелда ишлатиладиган пластикат валцлаш ва экструзиялаш ёрдамида олинади.

Қуйида аралаштиргичга пластикат тайёрлаш учун олинadиган компонентларни миқдорлари келтирилган (масс.қисмларда):

ПВХ.....	100
Диоктилфталат.....	50
Парафин.....	1
Рух карбонати.....	8
Каолин.....	10
Титан диоксида.....	2

Компонентлар аралаштиргичда аралаштирилади. Аралаштиргичдан аралашма пластификациялашга ва гранулага айланитиришга келиб тушади. Экструзиялаш 110-115°C да амалга оширилади. Каллакдан чиқаётган экструдат совутилиб гранулага майдаланади.

Поливинилхлориддан олинган пластикат юқори эластик, атмосфера, намлик таъсирига чидамли, ёнмайдиган, бензин ва мойларга чидамли, юқори диэлектрикли хусусиятларга эга.

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

КЎПИК ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Эмулсион поливинилхлорид асосида кўпик пластиклар (ёпик ёки бир-бири билан боғланмаган бўшлиқлар) ва ғовак пластиклар (очиқ бир-бири билан қўшилиб кетган бўшлиқлар) олинади.

Саноатда кўпик ва ғовак пластиклар икки усулда: узлуксиз прессланмасдан ва пресслаш усулларида чиқарилади.

Улар кислоталар, ишқорлар, мойлар, сув ва нам таъсирига чидамли.

Поливинилхлорид ишлаб чиқаришни ва уни модификациялашни ривожланиш йўллари қуйидагилардир:

а) поливинилхлорид ишлаб чиқариш технологик жараёнини такомиллаштириш. Ушбу масала асосан агрегатларни қуввати ва унумдорлигини ошириш, полимерланиш ва полимерларни қайта ишлаш жараёнларини автоматлаштириш ва интенсивлаштириш ҳисобига амалга оширилиши керак;

б) юқори молекулали $K_{\phi}q80-100$ ли ПВХ хилларини, турли мономерларни озгина қўшиб модификацияланган поливинилхлоридларни,

иссиқлик таъсирига чидамли шишаланиш ҳарорати 100°C дан юқори поливинилхлоридларни ишлаб чиқариш ҳисобига поливинилхлорид хиллари сонини ва сифатини яхшилашга эришиш;

в) поливинилхлоридни қайта ишланишини енгиллаштириш мақсадида уни хоссаларини яхшилаш ҳамда поливинилхлорид буюмларини ишлатиш муҳлатини ошириш.

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноатда поливинилиденхлорид винилиденхлоридни пероксид инициаторлари иштирокида полимерлаб олинади (бензоил пероксиди, водород пероксиди).

Полимерланишни ўтказиш ва совутиш ҳароратига қараб аморф ёки кристалл поливинилиденхлорид олиш мумкин. Полимер тез совутилганда суюқланма ҳолидаги кристалл полимер аморф ҳолга ўтади, юмшоқ бўлиб қайта ишланиши осонлашади. Кристалл поливинилиденхлоридни суюқланмаланиш ҳарорати $185\text{--}200^{\circ}\text{C}$, Мартенс бўйича иссиқбардошлиги $75\text{--}90^{\circ}\text{C}$. Аморф поливинилиденхлориднинг шишаланиш ҳарорати -19°C .

Винилиденхлоридни эмулсияда, суспензияда полимерлаш энг кўп тарқалган усулдир.

Поливинилиденхлоридни олиш технологияси поливинилхлоридни олиш технологиясига ўхшайди.

Винилиденхлоридни бошқа мономерлар билан сополимерланишини одатда эритмада ўтказилади. Пастроқ молекулали сополимерлар дихлорэтанда, хлорбензолда ва этилацетатда эрийди, яхши адгезия хоссасига эга ва кимёвий таъсирларга чидамли локлар тайёрлашда ишлатилади.

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИДНИ ХОССАЛАРИ

Поливинилиденхлоридни зичлиги 1875 кг/м^3 , суюқланмага ўтиш ҳарорати $185\text{--}200^{\circ}\text{C}$, парчаланиш ҳарорати $210\text{--}220^{\circ}\text{C}$. Поливинилиденхлорид 150°C ҳароратдан юқорида қиздирилганида водород хлорид ажралиб чиқа бошлайди ва бу жараён 200°C да тезлашиб кетади. Паст ҳароратда водород хлоридини ажралиб чиқиши ҳамда суюқланиш ҳарорати билан парчаланиш ҳароратларини яқинлиги поливинилиденхлоридни қайта ишлашни анча қийинлаштиради. Юмшаган поливинилиденхлорид совутиб чўзилганида ориентацияланиб кристалл ҳолга ўтади.

Поливинилиденхлорид оддий эритувчиларда (диэтилсулфатдан ташқари) эримайди. У кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли.

Кўпроқ винилиденхлоридни винилхлорид ва акрилонитрил билан сополимерлари ишлатилади.

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Политетрафторэтилен (фторопласт-4 ёки фторлон-4) $[-CF_2-CF_2-]_n$ тетрафторэтиленни пероксид инициаторлари иштирокида полимерлаб олинади.

ТЕТРАФТОРЭТИЛЕННИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Тетрафторэтилен радикал механизм бўйича катта тезликда полимерланиб, полимерланишда 197 кДж/мол иссиқлик ажратиб чиқаради. Ажралиб чиқаётган иссиқлик таъсирида мономерни парчаланиб портлашга олиб келишини олдини олиш мақсадида чиқаётган иссиқликни тез ва вақтида четга олиб чиқилишини таъминлаш керак.

Тетрафторэтиленни полимерлашда инициаторлар сифатида пероксидлар ва азобирикмалар ишлатилади. Полимерланиш сув муҳитида суспензияда ёки эмулсияда ўтказилади. Ҳаво кислороди полимерланишни секинлатиб, олинаётган полимер молекула массасини пасайтирганлиги сабабли, полимерланишни кислородсиз муҳитда ўтказилади.

Катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши ва бу иссиқликни тезликда четга чиқариш имконини чекланганлиги, тетрафторэтиленни массада полимерлашни чеклаб қўяди.

Эритмада полимерланиш ўтказилса, занжирни эритувчига узатилиш реакциясини катта тезликда кетиши ҳисобига анча паст молекула массасига эга полимер ҳосил бўлади. Паст молекулали политетрафторэтилен сурилиш мойлари сифатида ишлатилади.

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕННИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Политетрафторэтилен ғовак толасимон кукун кўринишида ёки ок сарғимтир лойқа сувдаги суспензия кўринишида олинади. Керак бўлган ҳолларда полимер майда заррачали кукун сифатида (0.1-0.3 мкм) суспензиядан чўктириб олинади.

ТОЛАСИМОН ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Тетрафторэтиленни сув муҳитида эмулгаторлар ишлатмасдан полимерланади. Жараён якорли аралаштиргич, иситиш ва совутиш системаси билан жиҳозланган, 9.81 МПа дан кўпроқ босим таъсирига чидайдиган, зангламайдиган пўлатдан ясалган автоклавда олиб борилади.

Автоклав азот (таркибида кислород сақламаган) билан пуфлаб, кислороддан тозаланади ва шундан кейин унга сув билан инициатор солинади.

Компонентлар қуйидаги нисбатда автоклавга солинади (масс.қисм):

Тетрафторэтилен.....	30
Дистилланган сув.....	100
Аммоний персулфати.....	0.2
Бура.....	0.5

Полимерланиш тугаганидан сўнг автоклав совитилади, реакцияга киришмаган мономер азот ёрдамида пуфлаб чиқариб юборилади ва масса центрифугага йўналтирилади. Сувдан ажратилган полимер майдаланади, кўп мартаба сув билан ювилади ва қурилади (120-150°C).

Политетрафторэтилен олишнинг технологик схемаси расм 14. да келтирилган.

Расм 13. Политетрафторэтиленни (фторопласт-4) ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси;

1-мономерни буғлантириб ўлчагичи 2-дистилланган ва газдан тозаланган сув ўлчагичи; 3-полимерланиш реактори; 4-томчилаб турувчи идиш; 5-суспензияни қабул қилиш идиши; 6-пулпани қабул қилиш идиши; 7-репульпатор; 8-коллоид тегирмон; 9-пуфлаб қуриладиган қуритгич; 10-музлатгич; 11-калорифер.

Тетрафторэтилен ўшлагич-буғлатгич (1) дан 3 чи полимерловчи реакторга тушади. Ундан аввал реактор кислороддан тозаланиб, керакли ҳажмгача дистилланган, эриган ҳаводан тозаланган сув (2) билан тўлатилган бўлади. Мономерни реакторга солишдан аввал инициатор аммоний персульфати эритилади. Реактор туз эритмаси ёрдамида -2-4°C гача совитилади ва 1.47-1.96 МПа босим остида полимерланиш бошланади. Агар автоклавга мономер солинганидан кейин полимерланиш бошланмаса, реакторга озгина-озгинадан жараённи фаолловчи 1% ли хлорид кислотасидан қўшилади.

Полимерланиш реакторида ҳарорат 60-70°C гача кўтарилиб, босим атмосфера босимигача камайганда тўхтатилади. Сўнгра реакцион масса ўзи оқиб суспензияни қабул қилувчи идишга (5) тушади ва бу ерда ажралган сувдан ажратилади. Политетрафторэтиленни сув қолдиғини сақловчи суспензияси эса доимий айлантириб туриб насос орқали пулпани қабул қилиш идишига (6) узатилади. Кейин репульпатор (7) ва коллоид тегирмон (8) ишга туширилади. Бу ерда полимер заррачалари бир неча мартабалаб ювилади ва суспензияда майдаланади. Репульпаторда қаттиқ ва суюқ фазалар нисбати 1:5 бўлади. Нам модда ҳаво билан қуришти қуритгичига (9) келиб тушади (полимерни қуришти ҳарорати 120°C). Қуруқ политетрафторэтилен элақлар ёрдамида ҳар хил фракцияларга ажратилиб қадоклаш учун узатилади.

ДИСПЕРС ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Дисперс политетрафторэтилен тетрафторэтиленни сув муҳотида, эмульгаторлар иштирокида (перфторкарбон ва моногидроперфторкарбон кислоталарининг тузлари) полимерлаб олинади. Инициатор сифатида янтар кислотасининг пероксиди ишлатилади. Жараён автоклавда (аралаштиргичли) 55-70°C ҳароратда 0.34-2.45 МПа босим остида олиб борилади. Полимерланиш натижасида заррачалари шар кўринишидаги полимер ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган сувдаги дисперсияни концентратланади ёки ундан полимер кукун кўринишида ажратиб олинади.

Полимерни сувдаги 50-60% ли суспензиясига полимер заррачаларини бир-бири билан бирикиб қолмаслиги учун 9-12% сирт-фаол моддалар қўшилади.

Дисперс политетрафторэтилен (фторопласт-4Д ёки фторлон-4Д) майда заррачалари кукун кўринишида (0.1-1 мкм), 50-60% полимер сақловчи сувдаги суспензия кўринишида ишлаб чиқарилади.

ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕННИ ҲОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Политетрафторэтилен (фторопласт-4) зичлиги 2250-2270 кг/м³, тўкилиш (сочишиш) зичлиги 400-500 кг/м³ бўлган оқ рангли кукун. Унинг молекула массаси 140000-500000 га тенг. Фторопласт-4 ни кристаллик даражаси 80-85% бўлиб, суюқланиш ҳарорати 327°C гача, аморф қисмининг шишаланиш ҳарорати 120°C атрофида бўлади. Политетрафторэтиленни қиздирилганда унинг кристаллик даражаси камаяди ва 370°C да у аморф полимерга айланади. Совитилганда политетрафторэтилен яна кристалл ҳолга ўтади ва унинг зичлиги ортади. Кристалланишнинг энг катта тезлиги 310°C да кузатилади.

Фторопласт-4 ни ишлатилиш шароитида кристаллик даражаси 50-70% ни ташкил этиб, Вик бўйича иссиқбардошлиги 100-110°C ни ташкил этади. Ишлатилиш ҳарорати -269 дан +260°C гача.

Политетрафторэтилен 415°C дан юқорида қиздирилганда суюқланмасдан секин-аста тетрафторэтилен ва бошқа газ кўринишидаги моддаларга парчаланади.

Политетрафторэтилен ёнмайди, -60 дан 200°C гача бўлган ҳароратда ўзгармайдиган жуда яхши диэлектрик хусусиятига эга, механик ва ишқаланишга чидамлилиги юқори, ишқаланиш коэффициенти жуда паст.

Қуйида фторопласт-4 ни асосий физик-механик ва электр хоссалари келтирилган:

Бўлиниш кучланиши, МПа, чўзилишда	
тобланмаган намуна.....	13.7-24.5
тобланган намуна.....	15.7-30.9
статик эгилишда.....	10.8-13.7
Қайишқоқлик модули (эгилишда), МПа .	
-60°C да.....	1290-2720
20°C да	461-834
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	98.1
Узилишдаги нисбий чўзилиш, %.....	250-500
Қолдиқ чўзилиш, %.....	250-350
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа.....	29.4-39.2
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, Ом·м	10 ¹⁵ -10 ¹⁸
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ Гц да.....	0.0002-0.00025
Диэлектрик ўтиш, 10 ⁶ Гц да.....	1.9-2.2

Политетрафторэтиленни кимёвий таъсирларга чидамлилиги ҳамма маълум синтетик полимерлар, махсус қотишмалар, қимматбаҳо металллар, коррозияга чидамли керамика ва бошқа материаллар кимёвий чидамлилигидан кучлидир.

Политетрафторэтилен бирон-бир маълум органик эритувчи ва пластификаторда бўкмайди ва эримади (у фақат фторланган керосинда бўкади).

Сув полимерга ҳар қандай ҳароратда ҳам таъсир этмайди. Нисбий намлиги 65% бўлган шароитда политетрафторэтилен умуман сувни ютмайди.

Иссиқлик таъсирида парчаланиш бошланиш ҳароратигача политетрафторэтилен қовушқоқ-оқувчан ҳолга ўтмайди, шунинг учун ҳам уни таблетка кўринишида пресслаб олиб, кейин ярим махсулотни 360-380°C да пишириш орқали қайта ишланади.

Политетрафторэтилен - фторопласт-4 авиацияда, кимё, радиотехник, музлатгичлар ишлаб чиқариш саноатларида зичлантирувчи буюмлар, электр ва радиотехник буюмлар, қувурлар, насослар, антифрикцион материаллар олишда ишлатилади.

Фторопласт-4Д, фторопласт-4 ни қайта ишлаш қийин бўлган махсулотларни олишда (симларни қобиклари ва ҳ.к.), фторопласт-4Д суспензияси эса металл устини антикоррозион қоплама билан қоплашда ишлатилади.

ПОЛИУЧФТОРХЛОРЕТИЛЕН

Полиучфторхлорэтилен (фторопласт-3 ёки фторлон-3) $[-CF_2-CFCl-]_n$ учфторхлорэтиленни радикал полимерлаш ёрдамида олинади.

УЧФТОРХЛОРЕТИЛЕННИ ПОЛИМЕРЛАШ

Саноатда учфторхлорэтиленни суспензияда ва эмулсияда органик ва анорганик пероксид инициаторлари ҳамда оксидланиш-қайтарилиш системалари иштирокида полимерлаш кенг тарқалган.

Учфторхлорэтиленни паст молекулали полимерларини, уни занжир осон узатиладиган хлорланган эритувчиларда (хлороформ) полимерлаб олинади.

Бошқа мономерларни озгина қисми билан полимерлаб олинган полимерлар фторопласт-3М маркаси билан ишлаб чиқарилади.

ПОЛИУЧФТОРХЛОРЕТИЛЕННИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Учфторхлорэтиленни радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида, сувли суспензияда полимерлашда, суспензияни барқарорлигини оширувчи модда сифатида органик кислоталарнинг галогенли тузлари ишлатилади.

Жараён аралаштиргичли автоклавда 20-30°C ҳароратда, 0.34-1.77 МПа босимда, 2.5-3.0 рН да мономерни 79-90% ли конверсиясигача олиб борилади. Реакция тугагач автоклаждан реакцияга киришмаган мономер азот ёрдамида пуфлаб чиқарилади ва ҳосил бўлган полимер суюқ фазадан ажратилиб, иссиқ сув билан ювилади ва қурилади.

Паст молекулали фторопласт-3 хлороформда (эритувчи сифатида) олинганида, жигарранг ёғга ўхшайди ва 200°C ҳарорат таъсирида вакуумда кобалтни учфторидли тузи билан ишлангач, юқори кимёвий ва ҳарорат таъсирига чидамлиликка эришади.

ПОЛИУЧФТОРХЛОРЕТИЛЕННИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Полиучфторхлорэтилен молекула массаси 20000-360000 бўлган ок рангдаги қаттиқ кукун кўринишида бўлади. Юқори молекула массасига эга бўлган полимер пластмассалар олишда ишлатилади.

Полиучфторхлорэтилен (фторопласт-3) ва модификацияланган полиучфторхлорэтилен (фторопласт-3М) кристалл полимерлар ҳисобланади. Кристаллик фазасининг суюқланиш ҳарорати 215°C , аморф фазасининг шишаланиш ҳарорати 50°C га тенг.

Фторопласт-3, фторопласт-4 га нисбатан анча пластик, аммо унинг ҳарорат таъсирига чидамлилиги $80-100^{\circ}\text{C}$ га кам. Фторопласт-3 ташқи куч таъсирисиз -195°C дан $125-170^{\circ}\text{C}$ гача, ташқи куч таъсирида -60°C дан 70°C гача ишлатилиши мумкин.

Совикда полиучфторхлорэтилен ҳеч қандай эритувчида эримади, аммо юқори ҳароратларда у мезитилен, углерод тетрахлориди, бензол, циклогександа эрийди.

Фторопласт-3 яхши диэлектрик хусусиятларига эга, аммо бу кўрсаткич бўйича ҳам у фторопласт-4 билан рақобатлаша олмайди. Фторопласт-3 ни 120°C дан юқорида қиздирилса унинг диэлектрик хоссалари тубдан пасайиб кетади.

Кимёвий таъсирларга чидамлилиги бўйича ҳам фторопласт-3 политетрафторэтилендан кейинда туради. Юқори ҳароратда суюқланган ишқорий металллар ҳамда фтор элементи таъсирида фторопласт-3 парчаланади.

Фторопласт-3М асосий хоссалари бўйича фторопласт-3 га ўхшаш бўлиб, ундан кристалланиш тезлигини пастлиги билан фарқланади. У узок вақт $150-170^{\circ}\text{C}$ ҳароратда қиздирилса ҳам ўз хоссаларини ўзгартирмайди. Юқорирак эластикликка эга ва демак зарбий таъсирга чидамлироқ ҳисобланади.

Полиучфторхлорэтилен полимерларни қайта ишлашнинг ҳамма усулларида қайта ишланиши мумкин.

Фторопласт-3 дан олинган парда, варақ, қоплама ва сурилгичлар техникада кенг қўлланилади.

МАЪРУЗА-9

АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАЛАРНИНГ ХОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР (ПОЛИАКРИЛАТ ВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТЛАР)

Бу гуруҳ полимерларидан энг кўп тарқалганлари метакрил кислотасининг эфирлари, нитриллари ва амидлари асосидаги полимерлардир.

Полиакрил кислотаси 19-асрнинг 70-йилларида биринчи мартаба олинган. Калбаух биринчи бўлиб 1880 йилда полиметилакрилат, шу йилни ўзида Энгелхорн полиметакрил кислотасини олишга муваффақ бўлдилар. Аммо бу полимерларни хусусиятларини ўрганиш ва ишлаб чиқариш технологик усуллари кўллаш 20-асрнинг 30-йилларидан бошланди. Полиметилметакрилатни биринчи мартаба 1933 йилда олинди, ва 1934 йилда акрил полимерларини саноатда ишлаб чиқарила бошланди.

Полиакрилонитрилни Моро биринчи мартаба 1893 йилда олди, уни сополимерлари 1937 йилда олинди. Полиакрилонитрил ва унинг сополимерлари, уларни эритиш учун эритувчи тнлашга (диметилформамид) эришилганидан кейин, 1943 йилдан ишлаб чиқарила бошланди.

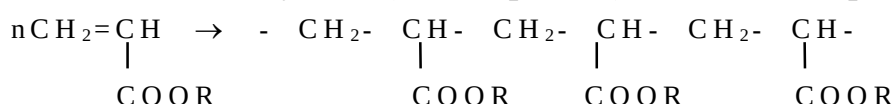
Бу синф полимерлари ичидан энг кўп, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил, полиметилакрилат, полиакриламид, полибутилметакрилат ва уларни турли тармоқланган ва блок сополимерлари ишлатилади.

АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАЛАРИ ЭФИРЛАРИНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Акрил ва метакрил кислотасининг эфирлари массада (блокда), суспензияда, эмулсияда ва эритмада полимерланади. Инициаторлар сифатида пероксид ва гидропероксидлар, азобисизоғ кислотасининг динитрили, персулфатлар, оксидланиш-қайтарилиш системалари ва б. ишлатилади.

Акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари фақат иссиқлик таъсирида жуда секин ва анча юқори ҳароратлардагина полимерланади.

Пероксидлар иштирокида акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари радикал механизм бўйича полимерланиб чизикли аморф полимерлар ҳосил қилади. Полимерларда алоҳида мономер қолдиқлари бир-бирлари билан асосан "бош думча" (α , β -бирикиш) схемасида бириккан:



Метакрил кислотасининг эфирларидан олинган полимерлар ичида энг катта аҳамиятга эга бўлиб полиметилметакрилат ҳисобланади.

Блокда радикал полимерланишни ҳароратни аста-секин 50 дан 120°C гача кўтариб олиб борилади.

Метилметакрилатни полимерланиши натижасида 570 кДж/мол ёки 545 кДж/кг иссиқлик ажралиб чиқади. Блокли полимерланишда, полимерланишни катта тезлиги, полимерни иссиқликни ёмон ўтказиши, реакцион массани қовушқоқлигини юқорилиги натижасида, иссиқлик реакциясини чиқариб юбориш ва демак полимер молекула массасини ростлаш анча қийинлашади. Шунинг учун ҳам полимерланиш жараёнида катта миқдорда ажралиб чиққан иссиқлик ҳисобига реакцион массани ҳарорати кўтарилиб кетади ва бу ҳолат молекула массаси паст бўлган полимер ҳосил бўлишига олиб келади. Ундан ташқари ҳароратни блок ўртасида тез кўтарилиб кетиши, блокли жуда иссиқ кетган жойларида ғовақлар ҳосил қилишга олиб келади. Шунинг учун ҳам полимерланишни ўтказиш вақти ва олинаётган буюмни сифати асосан ажралиб чиқаётган иссиқликни вақтида ва тез олиб чиқиб кетишга, буюмни қалинлигига ва шаклига боғлиқ.

БЛОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ (ОРГАНИК ШИША) ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Полиметилметакрилат (пластификацияланган ёки пластификацияланмаган) инициаторлар иштирокида силикат шишалардан ясалган шаклларда метилметакрилатни блокда полимерлаб олинади. Шаклларда полимерланишда ажралиб чиқаётган иссиқликни камайтириш ҳамда полимер совуганда зичлашиш ҳисобига катталигини кичиклашишини камайтириш мақсадида, шаклларга полиметилметакрилатни мономердаги 10-30% ли эритмаси (сироп) солинади. Пластификацияланган полиметилметакрилат олишда пластификатор сифатида фталатлар (дибутилфталат), фосфатлар ва бошқа бирикмалар (мономер миқдорини 5-15% и миқдорида) ишлатилади.

Варақ кўринишидаги органик шиша олишни узлукли усулида технологик жараён ўз ичига шиша шаклларни тайёрлаш, мономер ёки сиропни тайёрлаб шаклларга қуйиш, полимерлаш (мономер ёки сиропни), совутиш, шаклларни очиш, тайёр махсулотга ишлов бериб қадоқлаш каби босқичларни олади.

Шакллар катталиги 1200·1400, 1450·1600 ва 1600·1800 мм қалинлиги 5-11 мм бўлган силикат шишалардан тайёрланади. Шиша аввалига ювилиб махсус қуритгичларда қуритилади. Силикат шишасини четларига пластификатланган поливинилхлориддан олинган шлангалар қўйилади ёки уларни орасига поливинил спирти билан шимдирилган қоғоз билан ўралган резина шланги қўйилади. Силикат шишалари оралиғидаги масофа органик шиша қалинлигини аниқлайди.

Мономер хона ҳароратида аралаштиргичли аппаратда тайёрланади. Аппаратга метилметакрилат ва инициатор солинади (инициатор бензоил пероксиди мономер массасини 0.1-1.0% ини ташкил этади). Аралашма яхшилаб аралаштирилади. Тайёрланган мономер махсус ўлчагич-аппаратига, у ердан эса шаклга берилади. Мономерни шаклларда полимерланишини тунелли полимерланиш камерасида иссиқ ҳавони доимий алмашилиб туришида

ўтказилади. Махсус аравачаларга горизонтал ҳолда шакллар жойланади ва ҳаво ҳароратини секин-аста ошира бориб 45°C дан 120°C гача 24-48 соат мобайнида қиздирилади. Шакллар кетма-кет бир нечта камерадан ўтиши ёки битта камерада қиздирилиши мумкин.

Полимерлаш учун сироп ишлатилганда полимерланиш икки босқичдан ташкил топади: метилметакрилатни сироп (форполимер) ҳосил бўлгунча полимерлаш ва ҳосил бўлган сиропни охиригача полимерлаб органик шиша олиш. Сиропни ишлатиш юқориқроқ полимерланиш даражасига эришишга (занжирни узилиш реакцияси камайиб, полимерни молекула массаси ортади) олиб келади, ҳамда уни ишлатганда полимерда ғоваклар ҳосил бўлиши камаяди ва демак органик шиша хоссалари яхшиланади. Форполимер қайтар музлатгич, иситиш-совутиш қобиғи ва аралаштиргич билан жиҳозланган аппаратда 0.05-0.1% инициатор иштирокида, 70-80°C да 2 соат давомида олинади. Полимерланиш натижасида 5-10% полимер сақловчи полимерни мономердаги эритмаси ҳосил бўлади. Совутилгач ҳосил бўлган сиропга инициатор қўшиб яхшилаб аралаштирилади ва сироп охиригача полимерланишга учраши учун шаклларга қуйилади.

Сиропни полиметилметакрилатни чиқиндиларини мономерда эритиб ҳам олиш мумкин. Аралаштиргич-аппарат 1 га (расм 14) метилметакрилат, инициатор, пластификатор, полиметилметакрилат чиқиндилари ва бўёқ (бўялган органик шиша олишда) солинади.

Расм 14. Варақ органик шиша ишлаб чиқариш технологик жараёни схемаси:

1- аралаштириш жиҳози; 2-вакуумловчи жиҳоз; 3- шакллар; 4-полимерлаш камералари.

Полимер чиқиндиси органик шишани бракка чиқарилган варақлари, қирқилган қолдиқларини майдалагичда майдалаб элакдан ўтказилади ҳамда 1-8 соат давомида 40-150°C ҳароратда ишлов берилиб, керакли молекула массасига келтирилади.

Қуйида компонентларни аралаштиргич-аппаратига солиниш миқдорлари келтирилган (масс.қисмда):

Метилметакрилат (ММА).....	100
Полимер чиқиндиси.....	1-6
Дибутилфталат.....	5-8
Стеарин.....	1-2
Бензоил пероксиди.....	0.12-0.2
Бўёқ.....	0.002-0.5

Ялтирокмас, перламутрли шиша олиш учун компонентларга 6-9 масс.қисм полистирол ҳам қўшилади.

Аппарат 1 да аввалига ПММА ни чиқиндиси ММА да 45°C да 2-3 соат давомида аралаштирилиб эритиб олинади ва сўнгра пластификатор, инициатор ва бошқа компонентлар қўшилади. Ҳосил бўлган сиропни аралаштириб туриб, вакуум ҳосил қилувчи идишга (2) солинади ва бу ерда вакум ёрдамида сиропдан эриган ҳаво тортиб чиқарилади. Сўнгра сироп шаклларга (3) солиниб, бу шакллар полимерловчи шкафларга (4) жойланади. Шкафларга калориферларда қиздирилган ҳаво юборилади. Полимерланиш ҳароратини олинаётган варақни қалинлигига қараб секин-аста 40°C дан 100°C гача кўтарилади.

Полимерланиш вақти шишани қалинлигига боғлиқ бўлиб 20 соатдан 100 соатгача давом этиши мумкин.

Полимерлаш тугаганидан сунг шакллар совитилиб очилади ва ичидан варақлар ёки блоклар кўринишидаги полимер чиқариб олинади. Олинган орагник шиша варақлари

ишлов бериш ва назорат қилишга юборилади. сўнгра керакли катталиқда қирқилиб устига қоғоз ёпиштирилади ва тахланади. Силикат шишали шакллар яхшилаб ювилгач қайтадан ишлатилади.

Метилметакрилатни полимерлашда инициатор сифатида перкарбонатларни ҳам ишлатиш мумкин. Органик шиша варақлари қалин қилиб ёки блоклар кўринишида олинadиган бўлса, метилметакрилатни пастроқ ҳароратда полимерланишини таъминлайдиган оксидловчи-қайтарувчи системалар ишлатилади.

ПОЛИАКРИЛАТ ВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЛАРНИ ЭМУЛСИЯДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Акрил ва метакрил кислоталари эфирларини эмулсияда (латексда) полимерлаш, сув муҳитида, сувда эрувчи (мономерда эримайдиган) инициаторлар иштирокида ўтказилади. Реакция катта тезликда кетади ва ҳосил бўлган полимерни молекула массаси, блокда, суспензияда ва эритмада олинган полимерлар молекула массасидан катта бўлади.

Полимер латекс кўринишида ҳосил бўлади ва ундан қаттиқ полимер, заррачалари жуда кичик кукун кўринишида ажратиб олинади.

Эмулсияда полимерлашда, эмулгаторлар сифатида турли совунлар (олеинли), органик сулфоқислоталарнинг тузлари, сулфирланган ёғлар ва турли ионоген бўлмаган сирт фаол моддалар ишлатилади. Инициатор сифатида сувда эрувчи аммоний персулфати, водород пероксиди ва бошқа пероксидлар ишлатилади.

Полимерланиш нейтрал ёки кучсиз кислотали муҳитда олиб борилади. Мономер, сув, эмулгатор ва инициаторларни нисбати, суспензияда полимерланишдаги нисбатларга тенг. Реакция ҳам суспензиядаги полимерланиш шароитларида 60-90°C ҳароратда ўтказилади. Жараён полимердаги бўш мономер миқдори 1-2% қолгунича ўтказилади. Эмулсиядан полимер кукуни, эмулсияни сульфат кислотаси ёрдамида парчалаб, ёки сувни буғлатиб юбориб ажратиб олиниши мумкин. Олинган полимер заррачалари центрифугада филтрланиб эмулгатордан сув ёки спирт билан ювилади ва 40-70°C да қуритилади.

Эмулсияда полимерлаш усули полиметилметакрилат ва полибутилметакрилат ва бошқа полиакрилатларни олишда кенг қўлланилади.

ПОЛИАКРИЛАТ ВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТЛАРНИ ЭРИТМАДА ПОЛИМЕРЛАШ

Бу усулдан эфирлардан олинган полимерлар лок кўринишида ишлатилган ҳолларда фойдаланилади. Эритувчилар сифатида бензол, изопропилбензол, хлорбензол, толуол, ацетон, циклогексанонлар ишлатилади. Инициаторлардан бензоил пероксиди, азобисизоёғ кислотасининг динитрили ва бошқа радикал типдаги инициаторлар ишлатилади. Эритмада полимерлаш натижасида, занжирни эритмага узатиш реакциялари кетади ва шу сабабли анча паст молекула массасига эга полимер ҳосил бўлади.

Саноатда метилметакрилатни 30:70 нисбатидаги сув-метанол аралашмасида (мономер эрийди, полимер эримади) полимерланади.

Полиметилметакрилат кукун кўринишида чўкмада ҳосил бўлади. Полимер центрифугада филтрланади, сув-метанол аралашмаси эса жараёнга қайтарилади.

АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИ ЭФИРЛАРИ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Акрил ва метакрил кислотаси эфирларининг полимерлари - ялтироқ ёки рангсиз, аморф термопласт полимерлардир. Тузилишига қараб хона ҳароратида улар қаттиқ, эластик ва юмшоқ бўлишлари мумкин. Полиметилметакрилатлар, полиалкилакрилатларга нисбатан қаттиқроқ бўлади.

Полиалкилакрилат ва полиалкилметакрилатларнинг физик-механик хоссалари мураккаб эфирни ҳосил қилувчи спирт радикалининг катталигига боғлиқ бўлади. Радикал узунлигини ортиши билан полимернинг қаттиқлиги, зичлиги ва бошқа механик хоссалари ёмонлашади, полимерни юмшаш ҳарорати пасаяди. Катта спирт радикалли полиалкилакрилатлар қовушқоқ суюқликлардир.

Полиметилметакрилат молекула массаси 20000 дан 200000 гача бўлган (олиш усули ва полимерлаш шароитига қараб) қаттиқ полимер.

Блокда олинган полиметилметакрилат (органик шиша) юқори механик бақувватликка эга бўлиб, у енгил ва нурни яхши ўтказиш қобилиятига эга. Пластификацияланмаган полиметилметакрилат 1180-1190 кг/м³ зичликка, Вика бўйича 105-115°C, Мартенс бўйича 60-80°C иссиқбардошликка эга бўлиб, унинг сув ютиши 0.2%. Полиметилметакрилатни нур синдириш кўрсаткичи 1.49 бўлиб у нурни инсон кўрадиган қисмини 91-92% ини, ультрафиолет нурларини 75% ини (силикат шиша 0.6-3% ни ўтказди), инфрақизил нурни анчагина қисмини ўтказиш қобилиятига эга.

Полиметилметакрилат юқори диэлектрикли хусусиятларга эга ва оддий шароитда хоссаларини барқарорлигини яхши сақлайди. Блокда олинган полиметилметакрилат 120°C да яхши шакл олиш қобилиятига эга ва чўзилишга мойил.

Паст ҳароратда олинган стереорегуляр изотактик полиметилметакрилатни шишаланиш ҳарорати 45°C ва суюқланиш ҳарорати 160°C бўлса синдиотактик полимерни шишаланиш ҳарорати 115°C ва суюқланиш ҳарорати 200°C га тенг.

Ташқи кучлар, айниқса чўзилиш кучланишлари таъсири натижасида органик шишада ёрилишлар пайдо бўлиши кузатилади. Кумушланиш деб аталадиган бундай ҳолат органик шишанинг сифати ва хоссаларини пасайишига олиб келади. Пластификатор қўшиб, 140-150°C гача қиздирилган полимерни иккита ўзаро перпендикуляр йўналишда тортиб ориентациялаш органик шишани ёрилишга чидамлилигини оширади. Ундан ташқари органик шишанинг зарбий қовушқоқлигини 7-10 маротаба ошириб юборади.

Акрил ва метакрил кислотаси эфирларидан олинган полимерлар 160°C гача қиздирилганда улар суюқланадилар, ундан юқори ҳароратларда дест-

рукцияга учрай бошлайдилар. Масалан, полиметилакрилат 250°C да деструкцияга учраб паст молекулали полимерга айланади ва бу жараёнда углерод диоксиди билан метанол ажралиб чиқади. Полиметилметакрилат эса 300°C да деполимерланишга учраб 80% мономер ҳосил бўлгунича парчаланади.

Полибутилметакрилат 250°C дан юқорида изобутилен ва бошқа паст молекулали моддалар ажралиб чиқиши билан деструкцияга учрайди.

Акрил ва метакрил кислотаси эфирларининг полимерлари мураккаб эфирларда, кетонларда ва хлорланган ҳамда ароматик углеводородларда яхши эрийди, аммо алифатик углеводородлар билан спиртларда ёмон эрийди. Паст кутбили эритувчиларда полимерни эриши мураккаб эфир группасидаги алифатик радикал узунлигини ортиши билан яхшиланади. Албатта полимерни молекула массасини ортиши уни эрувчанлигини камайтиради. Хона ҳароратида бу полимерлар кўп моддалар таъсирига чидамли. Нурланишни полиалкилакрилатларга таъсири, полимерни қисман деструкцияга учраб, молекулаларини тикилишига олиб келади.

Полиалкилакрилат ва полиалкилметакрилатлар мос бўёқ ва пигментлар қўшилганда турли рангларга бўялиш хусусиятига эга.

Полимерлар ичида энг кўп ишлатиладигани полиметилметакрилат бўлиб - у ҳам асосан органик шиша олишда ишлатилади.

Физик-механик хусусиятлари, юзасини ҳолати оптик хоссаларига қараб органик шиша турли нав ва маркаларда чиқарилади.

Полиметилметакрилат электротехникада қуруқ юқори волтли разрядниклар конструкциясида ишлатилади.

Кимё саноатида полиметилметакрилатни графит билан тўлдирилган хили ишлатилади. Бу композиция, хлорли ванналарни электродларини олишда ҳамда кимёвий иссиқлик-алмаштиргич аппаратлари ясашда ишлатилади.

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

Акрил ва метакрил кислотаси эфирлари полимерларини модификациялашда сополимерланиш кенг қўлланилади.

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

Метилметакрилатни стирол билан сополимери турли сохаларда ишлатилади.

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

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ

Акрил кислотаси нитрилининг полимерини (полиакрилонитрил) биринчи бўлиб Моро 1893 йили этилциангидрин ва акрил кислотасининг

амиди асосида олган. Карозерс 1931 йили полиакрилонитрил асосида латекс олиш усулини яратди. Кейинчалик, 1940 йилда акрилонитрилни бутадиен билан сополимерлаш усули ишлаб чиқилди.

Полиакрилонитрил маълум эритувчиларда эрмагани сабабли, ундан тола олиб бўлмасди. Биринчи мартаба тола полиакрилонитрилни диметил-формаиддаги эритмасидан олинган.

Кейинчалик полиакрилонитрил калций ва натрий роданит тузларининг сувдаги концентрланган эритмаларида эриши аниқланди. Бу ҳол полиакрилонитрил ишлаб чиқариш технологиясини мукамаллаштиришда катта аҳамиятга эга бўлди.

Полиакрилонитрил ва унинг турли сополимерлари "нитрон" типидagi тола, бутадиен-нитрил каучуклари, зарбга чидамли полистирол олишда кенг қўлланилади.

АКРИЛОНИТРИЛНИ ПОЛИМЕРЛАШ

Акрилонитрил инициаторлар иштирокида енгил полимерланади. Полимерланиш 73,3 кДж/мол иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради.



Инициатор сифатида пероксидлар, азо- ва диазобирикмалар ҳамда элементоорганик моддалар ишлатилади

Акрилонитрилни полимерлашда кислород ингибитор таъсирини кўрсатганидан, полимерланиш жараёни азотли муҳитда олиб борилади. Полимерланиш тезлиги мис ёки темир ионларини озгинагина қўшиш натижасида ортиб кетади.

Акрилонитрилни полимерлашда оксидловчи-қайтарувчи системалар ҳам ишлатилади. Кўпинча полимерланишни пастроқ ҳароратда ўтказиш имконини берадиган ва каттароқ молекула массасига эга полимер олиш мумкин бўлган инициаторлар - аммоний персулфатини натрий тиосульфат ёки гидросулфити билан аралашмаси ишлатилади. Акрилонитрил сувда эрийди (20°C да 7% акрилонитрил эрийди).

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

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛНИ МИНЕРАЛ ТУЗЛАРНИНГ СУВДАГИ ЭРИТМАСИДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Акрилонитрилни полимерлашда натрий роданит, натрий, калций, алюминий ва магнийни перхлоратларини сувдаги эритмалари ишлатилади. Полимерланиш аралаштиргич, совутиш ва иситиш қобиғи билан жиҳозланган аппаратда узлуксиз усулда 79-80.5°C да атмосфера босимида олиб борилади. Реакторга 50.5% ли натрий роданитнинг сувдаги эритмаси

солиниб, унга 92% акрилонитрил, 6% метилакрилат, 1% итакон кислотаси, 0.1% инициатор - азобисизоёғ кислотасининг динитрили аралашмаси ва бошқа занжирни ўсишини ростловчи қўшимчалар солинади. Реакцион аралашма аппаратга узлуксиз паст томонидан киритилади ва полимерни эритмаси юқори қисмидан чиқариб турилади. Полимерланиш вақти 1-1.5 соат. Мономерни конверсияси 78% ни ташкил этади.

Ҳосил бўладиган полимер натрий роданидининг сувдаги эритмасида эрийди. Полимерланиш натижасида характеристик қовушқоқлиги 1.2 га тенг бўлган полиакрилонитрил ҳосил бўлади. Эритмадан нитрон синтетик толаси ва пленкалар олинади. Бу усулда олинган полимерни молекула массаси 40000-45000 га тенг.

ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Полиакрилонитрил суюқланмайдиган ва қийин эрийдиган аморф полимер. Полимер 220-230°C да юмшайди ва газ моддалар (асосан аммиак) ажралиб чиқиш билан парчалана бошлайди. Полиакрилонитридан 170°C да водород цианиди ажралиб чиқа бошлайди.

Полиакрилонитрил оддий эритувчиларда эримайди ва бўкмайди. Полимер диметилформаидда, янтар кислотасининг динитрилида, бир хил минерал тузларнинг концентрланган эритмаларида эрийди.

Пластификацияланмаган полиакрилонитрил мўрт бўлади. Қизитилганда кам юмшайди ва шу сабабли уни қайта ишлаш анча қийин.

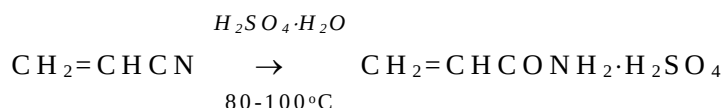
Полиакрилонитрил кўпгина кимёвий реагентлар таъсирига чидамли. Ишқорларни кучсиз эритмалари умуман тъсир кўрсатмайди, аммо ҳарорат оширилиб ишқорни концентрацияси ҳам оширилса, полиакрилонитрилни нитрил группаси совунланиб аввалига амид кейин эса амид группасини бир қисми карбонил группасига айланади.

Полиакрилонитрилни сода эритмаси билан ишланса, совунланиш даражаси 30-40% ни ташкил этади. Полиакрилонитрилга совукда концентрланган сулфат кислотаси (75-95% ли) таъсир эттирилса имид қолдиқлари сақловчи модда ҳосил бўлади. Ҳароратни ортиши билан имидланиш жараёни ҳам орта боради. Радиоактив нурлар таъсирида полиакрилонитрилни парчаланиши натижасида турли газ ҳолидаги моддалар ажралиб чиқади.

Полиакрилонитрилни катта қисми кимёвий тола олиш учун ишлатилади. Бу тола турли хил матолар, балиқ тутиш тўрлари, транспортер тасмалари олишда, қатлам пластиклар олишда эса тўлдиргич сифатида ишлатилади.

ПОЛИАКРИЛАМИД

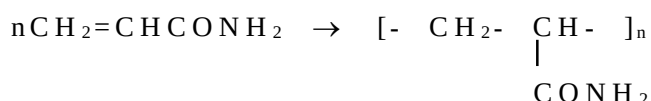
Полиакриламид олиш учун хом ашё бўлиб акриламид хизмат қилади. Акриламид, акрилонитрилни сулфат кислотасининг моногидрати иштирокида гидролизлаб олинади.



Акриламидни сулфат комплексининг совутилган эритмасидан оҳак сути ёки аммиак билан нейтраллаб ажратиб олинади.

Акриламидни қуруқ ҳолда олиш учун ажратилган 8% ли эритма вакуум остида буғлантирилади.

Полиакриламид акриламидни радикал механизм бўйича полимерлаб олинади:



Акриламидни полимерланишида 81,7 кДж/мол иссиқлик ажралиб чиқади. Полимерланишни сувли эритмасида (8-10% эритма) оксидловчи-кайтарувчи (аммоний персулфати - калий метагидросулфат) инициатори иштирокида ўтказилади.

Полимер сувдан вакуумда, паст ҳароратда сувни буғлантириб юбориш орқали тозаланади.

Полиакриламид сувда яхши эрувчи оқ кукун кўринишидаги полимер. У ацетонда, гександа, метанолда ва этанолда эримади, этиленгликолда, глицеринда, музли уксус ва сут кислоталарида ёмон (1% атрофида) эрийди, пропиленгликол, морфолин, пропион кислотасида бўкади. Сирт-фаол моддалар билан яхши аралашади, сувда эрувчи кўпгина табиий ва сунъий полимерлар билан яхши аралашади.

Полиакриламидни 100°C дан юқорида қиздириш унда азот миқдорини камайишига олиб келади. Полимерни 150°C да 48 соат қиздирилса полимер таркибидаги азотнинг миқдори 18,8% га камаяди.

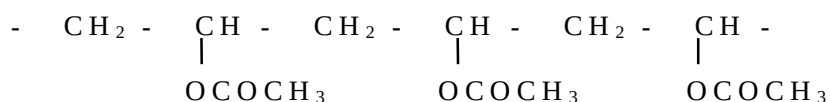
Полиакриламид қоғоз саноатида кенг ишлатилади. Қоғозни полиакриламид эритмаси билан ишлаш уни мустаҳкамлигини сезиларли даражада оширади. У табиий каучук ва поливинилацетат латексларини барқарорловчи модда сифатида ҳам ишлатилади. Барқарорловчилик хусусияти бўйича у поливинил спиртидан устун туради. Полиакриламид тупроқни структурасини жуда ҳам яхшилаш хусусиятига эга.

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

МАЪРУЗА-10

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

Поливинилацетат



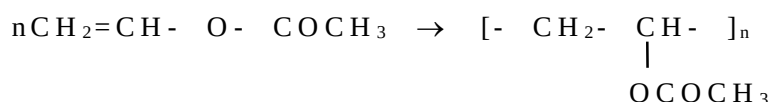
аморф структурага эга тиниқ рангсиз полимер. Уни винилацетатни полимерлаб олинади. Винилацетат биринчи маротаба 1912 й. да ацетилен ва уксус кислотасидан олинган. Полимерланиш шароитлари 1917-1920 й. ларда ўрганилган.

Винилацетат ишлаб чиқаришда С.Н.Ушаков ва унинг мактабини ўрни катта.

ВИНИЛАЦЕТАТНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Винилацетат иссиқлик, инициаторлар ва катализаторлар, нур таъсирида газ ва суюқлик фазасида осон полимерланади. Реакция 89,2 кДж/мол иссиқлик ажралиб чиқиши билан кетади. Ишлатилаётган инициаторларни табиатига ҳамда полимерланишни ўтказиш шароитларига қараб турли хил: суюқ, қовушқоқ холдан қаттиқ полимергача бўлган моддалар ҳосил бўлади.

Винилацетатни инициаторлар иштирокида полимерланиши радикал механизм бўйича кетади:



Занжирда элементар халқалар асосан бир-бири билан α,β -боғланишда, яъни "бош-дум" принципида боғланган бўладилар. Аммо поливинилацетат макромолекулалари таркибида 1-2% халқалар бир-бири билан "бош-бошга" (α,α -бирикиш) бирикканлар.

Винилацетат полимерланганда чизикли макромолекулалар билан бир қаторда, метил группасидан занжирни узатилиш реакцияси натижасида ажралиб чиққан водород ўрнидан тармоқланиш кетиб, тармоқланган полимерлар ҳосил бўлади.

Винилацетат кўплаб мономерлар билан сополимерланиш реакцияларига осон учрайди. Кўпчилик холларда сополимерланиш реакциялари, гомополимерланиш реакцияларидан секинроқ кетади.

Техникада винилацетатни эритмада, эмулсияда, суспензияда ва массада полимерланади. Поливинилацетатни кўпроқ микдори эритмада (лок усулида) ишлаб чиқарилади.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Поливинилацетатни эритмада олиш.

Винилацетатни алифатик спиртлар, бензол, ацетон, сирка кислотасининг мураккаб эфирлари ва бошқа органик эритувчилар муҳитида полимерланади. Полимерланиш инициаторлари сифатида азобисизоёғ кислотасининг динитрили, бензоил ёки ацетил пероксидлари ишлатилади. Винилацетатни полимерлашда муҳит сифатида мономер ҳам полимер ҳам эрийдиган эритувчи ишлатилади.

Ҳосил бўладиган поливинилацетатни эритмаси - "лок", шу кўринишда ишлатилиши мумкин ва ундан полимер чўктириб олиниши мумкин.

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

Поливинилацетатдан поливинил спирти ёки поливинилацеталлар олинганда, одатда эритувчи сифатида метанол (гидролиз ёки алкоғолиз реакцияларини ишқорий муҳитда амалга оширилишни осонлаштириш мақсадида) ишлатилади. Поливинилацетатни қуруқ кукун кўринишида ёки локда ишлатилганда эритувчи сифатида этилацетат, ацетон ёки бензол ишлатилади.

Поливинилацетатни эритмада олинганда, иссиқликни олиб чиқиб кетиш анча осонлашади ва бу ҳол полимерланиш жараёни шароитларини ростлаш имконини беради.

Техникада поливинилацетатни эритмада олиш узлукли ва узлуксиз усуларда амалга оширилади.

Узлукли усул

Винилацетат иккита кетма-кет жойлашган реакторларда полимерланади. Полимерланиш 65-70°C да мономерни конверсия даражаси 60-70% бўлгунча, азот атмосферасида, метанол муҳитида ва инициатор - азобисизоёғ кислотасининг динитрили иштирокида олиб борилади. Реакцияга киришмаган винилацетат азеотроп аралашма кўринишида ҳайдаб олингач, реакторда поливинилацетатни метанолдаги 25% ли эритмаси қолади.

Реакторлар колонна кўринишидаги аппарат бўлиб, улар алюминийдан ёки пўлатдан тайёрланган бўлса ички тарафи шиша ёки анорганик эмал билан қопланган бўлади. Реакторлар икки қаватли рама кўринишидаги аралаштиргич, иситиш ва совутиш учун қобиқ, қайтарувчи музлатгич билан жиҳозланган.

Поливинилацетат олиш технологияси (расм 15.), инициатор эритмасини тайёрлаш, винилацетатни полимерлаш, реакцияга киришмаган винилацетатни ҳайдаш жараёнларини ўз ичига олади.

Винилацетат 1 чи реакторга узлуксиз узатилиб туради ва бу реакторга инициаторни метанолдаги эритмаси ҳам солинади.

Реакторга компонентлар қуйидаги миқдорда солинади:

Винилацетат % (умумий миқдор).....	95
Метанол, % (умумий миқдор).....	5
Азобисизоғ кислотасининг динитрили, масс.қисм.....	0.30

Полимерланиш 65-68°C да 4 соат давомида, мономерни 35% и конверсиялангунча давом эттирилади.

Сўнгра реакция аралашмаси 2 чи реакторга солинади ва бу реакторга узлуксиз метанол ҳамда инициаторни метанолдаги эритмаси солиб турилади. Реакторда метанолни миқдори 25-30% гача (умумий миқдор) ва инициаторни миқдори 0.065-0.075 масс.қисмгача олиб борилади (винилацетатга нисбатан). Полимерланиш 68-70°C да 4-5 соат, мономер конверсияси 60-65% бўлгунча давом эттирилади. Полимерланиш тугаганидан кейин реакция муҳити метанол қўшиб суюлтирилади.

Расм 15. Узлукли усулда поливинилацетат ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1,2 – полимерловчи реакторлар; 3,5,7 – иссиқ алмаштиргичлар; 4- колонна; 6- буғлатувчи

Винилацетатни метанолдаги эритмаси винилацетатни ҳайдаб олиш учун 4чи ректификация колоннасига узатилади. Винилацетат 6чи буғлатгич ор- қали берилаётган метанол ёрдамида ҳайдалади. Винилацетат, метанол ва ацеталдегидларни буғлари 7чи конденсатор орқали регенирлаш учун юборилади. Поливинилацетатни метанолдаги 25% ли эритмаси қабул қилиш идишига туширилади.

Мономерни метанолдан битта уч колоннали аппаратда ажратиб олинади. Винилацетат тозалангач яна циклга қайтарилади. Метанол экстракти ректификациядан ва қўшимча тозалашдан сўнг поливинилацетат локини суюлтириш учун ишлатилади.

Қаттиқроқ полимер олиш учун винилацетат ва метанол тўлиқ ҳайдалганидан сўнг, суюқланган полимер сиқилган ҳаво ёки шнек ёрдамида ингичка тиркич орқали сиқиб чиқарилади. Чиқаётган полимер тасмаси совутилиб ингичка қилиб қирқилади ва ундан гранула ёки кукун олинади.

Эмулсион поливинилацетат ишлаб чиқариш

Винилацетатни эмулсияда полимерланиши сув муҳитида, сувда эрувчи инициаторлар - водород пероксиди, калий ёки натрийнинг персульфати иштирокида амалга оширилади. Турли совунлар, ёғли сульфат кислоталарнинг тузлари, поливинил спирти эмулгаторлар сифатида ишлатилади. Керакли рН ни ушлаб туриш мақсадида натрий бикарбонати, чумоли кислотаси каби буфер моддалар қўшилади. Эмулсиянинг сифати ишлатилаётган компонентлар ва эмулсияни олиш усулига боғлиқ. Эмулсия икки кўринишда ишлаб чиқарилади: майда дисперсли (латексли), заррачаларнинг катталиги 0.05 дан 0.5 мкм гача ва йирик дисперсли, заррачаларнинг катталиги 0.5 дан 10 мкм гача. Техникада кўпроқ йирикдисперсли поливинилацетат эмулсияси ишлатилади.

Поливинилацетат эмулсияси узлукли ва узлуксиз усулларда олинади.

Узлуксиз усул

Полимерланиш сув муҳитида, инициаторлар сифатида оксидловчи-қайтарувчи система - водород пероксиди ва икки валентли темир тузи FeSO₄ иштирокида олиб борилади.

Поливинилацетат олиш технологияси сув фазасини тайёрлаш, винилацетатни полимерлаш, дисперсияни нейтраллаш ва пластификациялаш каби жараёнларни ўз ичига олади.

Сув фазасини 1чи аппаратда (расм 16) тайёрланади. Бу аппарат рамали аралаштиргич ва иситиш қобиғи билан жиҳозланган. Аппаратга поливинил спиртини сувдаги эритмаси, тузсизлантирилган сув ва чумоли кислотаси, мухитни рН и 2.8-3.2 бўлгунча қўшилади.

Сўнгра аралаштириб туриб темир сульфатнинг сувдаги эритмаси қўшилади.

Куйида 1-чи аппаратга солинадиган компонентларни миқдорлари келтирилиган (масс.кисмларда):

Дистилланган сув.....	80.0
Поливинил спирти, 100% ли.....	7-7.5
Чумоли кислотаси, 90% ли.....	0.14-0.34
Темир сульфати, 95% ли.....	0.0005-0.0014

Расм 16. Узлуксиз усулда поливинилацетат дисперсиясини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-сувли фазани тайёрлаш аппарати; 2,3 – идишлар; 4,11,12 – меёрловчилар; 5,6,7-полимерлаш реакторлари; 8 – совутгич; 9 – оралиқ идиш; 10 – стандартловчи идиш; 13 – филтр; 14 – дисперсияни йиғиш идиши.

Аралаштирилгандан сўнг сув фазасининг куруқ қолдиғи аниқланади. Куруқ қолдик поливинил спиртининг ковушқоқлигига қараб 6.8-7.5% ни ташкил этиши керак. Ҳосил бўлган сув фазаси 2чи оралиқ идишга куйилади.

Винилацетат 3 та кетма-кет ўрнатилган, узлуксиз ишлайдиган, аралаштиргичлар, иситиш ва совутиш қобиклари ҳамда қайтар музлатгичлар (8) билан жиҳозланган аппаратларда (5,6,7) полимерланади.

Реактор 5 га 3чи идишдан 20-30°C гача иситилган винилацетат ва 2чи идишдан 45-50°C гача иситилган сув фазаси узлуксиз солиб турилади. Водород пероксиди сув фазасини узатиш йўлига 4чи ўлчагичдан келиб қўшилади.

Реакторга солинадиган компонентларни миқдори куйидагича (масс. кисмларда):

Винилацетат.....	100
Сув фазаси.....	88
Водород пероксиди, 30% ли.....	1.0-3.0

Реакцион масса навбатма-навбат ўз оғирлиги остида уччала реактор орқали ўтади. Бунда реактордан-реакторга ўтишда мономерни конверсияси орта бориб учинчи реактордан 7 чиқаётганда 99% ни ташкил этади.

Ҳарорат 5чи реакторда 80-85°C, 6чи реакторда 70-75°C ва охириги 7чи реакторда 65-70°C ни ташкил этади.

Берилган ҳарорат реакторларни қобиклари орқали совутиш ва иситиш ҳамда винилацетат-сув азеотроп аралашмаси буғларини 8чи қайтар музлатгичларда конденсацияланиши ҳисобига ушлаб турилади.

Полимер дисперсияси таркибидаги мономер миқдорини камайтириш мақсадида, 6чи реакторга қўшимча водород пероксиди бериш кўзда тутилган.

Поливинилацетат дисперсияси 7чи реактордан ўзи оқиб 9чи оралиқ идишга ва у ердан азот босими остида 10чи стандартловчи идишга тушади. Бу ерда 20-30°C да бир неча маротаба полимерланган дисперсия аралаштирилиб ўртача ҳолга олиб келинади. Шу ерни ўзида 20-25% ли аммиакни сувдаги эритмаси ёрдамида рНq4.5-5.5 гача келтирилиб, дибутилфталатни аралаштириб пластификацияланади. Керак бўлганда дисперсияни

хоссаларини яхшилаш мақсадида вакуумда қолдиқ мономер ҳайдалади. Тайёр дисперсия 13чи филтр орқали 14чи қабул қилиш идишига узатилади.

Поливинилацетатни сувдаги дисперсиясининг қуруқ қолдиғи 48-52% ни, қолдиқ мономер миқдори 0.5% ни, зичлиги $1020-1030 \text{ кг/м}^3$, 20°C да қовушқоқлиги 0.05-0.5 кПа·с, кислота сони 2 дан кам бўлиши керак. Пластификацияланган дисперсияда пластификаторни миқдори 5-35% ни, қуруқ қолдиқ 50% дан кўп, қолдиқ мономер миқдори 0.8% дан кам $\text{pH} 4.0-5.5$ бўлиши керак.

Поливинилацетат эмулсиясининг (латекслари, дисперсиялари) ўзига хос хусусиятларидан бири, бу эмулсияларда полимерни миқдори юқори бўлгани ҳолда улани қовушқоқлигини пастлигидир. Улар турли қопламалар олишда, сувли бўёқлар тайёрлашда, қоғоз матоларни шимдиришда, сунъий тери олишда ишлатилади.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Поливинилацетат рангсиз, ҳидсиз, зичлиги $1180-1190 \text{ кг/м}^3$ бўлган тиниқ полимердир. Полимерни одам организмига зарарли таъсири йўқ. Полимерни молекула массаси уни олиш усули ва шароитларига қараб 10000 дан 1600000 гача ўзгаради. Поливинилацетат аморф ссруктурага эга. Вика бўйича иссиқбардошлиги $37-38^\circ\text{C}$, шишаланиш ҳарорати 28°C .

Поливинилацетат ёруғлик нури таъсирига чидамли. У 120°C да қовушқоқ оқувчан ҳолатга ўтади. Поливинилацетатни 170°C гача киздирилганда деструкцияга учрайди ва бунда сирка кислотаси ажралиб чиқиб, асосий занжирда кўш боғлар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган кўшбоғлар ҳисобига юқори ҳарорат ва ҳаво кислороди таъсирида полимер тикилган ҳолга ўтади.

Поливинилацетат кутбли полимер бўлганлигидан, у сувда бўқади, кучли кислота ва асослар таъсирида парчаланади. Кислота ва ишқорларни сувдаги эритмаси таъсири остида поливинил спиртигача осон гидролизланади. Поливинилацетат кўп органик эритувчиларда яхши эрийди, пластификаторлар, целюлоза эфирлари, хлорланган каучук, полиэфирлар, фенолформалдегид олигомерлари билан аралашма ҳосил қилади. Юқорида келтирилган кўпгина полимерлар билан поливинилацетатни модификациялаш, уни сув таъсирига чидамлилигини ва сирт қаттиқлигини оширади. Поливинилацетат яхш адгезия хоссаларига эга. Пластификациялаш поливинилацетатни адгезиясини янада яхшилайд.

Қаттиқ поливинилацетат, кичик қаттиқликка, паст совуқ- ва иссиқбардошликка эга бўлиб, сув ва кимёвий моддалар таъсирига чидамсиз бўлганлиги сабабли жуда кам ишлатилади. Тўлдиргичлар киритиш поливинилацетатни иссиқбардошлигини оширади ва шу кўринишда у галантерея буюмлари олишда ишлатилади.

Поливинилацетат асосан турли лок, бўёқ ва елимлар олишда ишлатилади. Поливинилацетат тери, қоғоз, матоларни сиртига ишлов беришда, сунъий тери ишлаб чиқаришда ишлатилади.

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

Винилацетатни, винилхлорид, метилметакрилат, акрилонитрил билан сополимерлари кўплаб ишлатилади ва бу сополимерлар тўғрисидаги маълумотлар бошқа бўлимларда келтирилган.

ОДДИЙ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИ

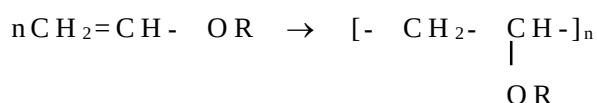
Оддий винил эфирларининг полимерлари $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OR}$ (R-алкил ёки арил радикаллари) структурасига эга бўлган мономерлардан олинади.

Оддий винил эфирлари 1870 йилда синтез қилинган бўлиб, 1887-1888 йилларда Фаворский А.Е., ацетилен углеводородларига ўювчи калий иштирокида спиртларни бириктириш реакциясини очди ва шу усул асосида саноатда винил эфирлари ишлаб чиқариш йўлга қўйилди.

ОДДИЙ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИ ПОЛИМЕРЛАРИНИ ОЛИШ

Оддий винил эфирлари қуюқ суюқлик кўринишидаги ёки қаттиқ полимерлар ҳосил қиладилар. Мураккаб винил эфирларидан фарқли, оддий винил эфирлари ионли механизм бўйича полимерланадилар.

Полимерланиш қуйидагича амалга оширилади:



бу ерда R - алкил ёки арил радикали.

Катализаторлар сифатида металлларни хлоридлари ёки фторидлари: SnCl_2 , SnCl_4 , FeCl_3 , BF_3 , AlCl_3 (SnCl_2 ва BF_3 ни аралашмаси) ва минерал кислоталар ишлатилади.

Полимерланиш реакциясига кириша олиши ва ҳосил бўлган полимерларни хоссаларига қараб оддий винил эфирлари икки гурппага бўлинади. Биринчи гурппага бир атомли спиртларни винил эфирлари киради. Уларга винилизопропил, винилизобутил, винилметил, винилэтил ва винил-н-бутил эфирлари киради. Иккинчи гурппага, икки-, уч- ва кўп атомли спиртларни винил эфирлари киради. Бу эфирлардан энг кўп ишлатиладигани дивинилгликол ва учвинилгликол эфирларидир. Биринчи гурппа мономерлари хона, ўртача ва юқори ҳароратларда полимерлана оладилар. Хона ва юқори ҳароратларда суюқ ва қуюқ суюқликлар ҳосил бўлади. Ҳарорат пасайиши сари полимерни молекула массаси орта бориб -10°C ва ундан паст ҳароратларда қаттиқ каучуксимон полимерлар ҳосил бўлади. Винилэтил, винилизопропил, винилизобутил эфирлари 0 дан -25°C гача ҳароратда ўрта фаолликдаги катализаторлар иштирокида қаттиқ полимерлар ҳосил қиладилар. Суюқ пропанда суюқлантирилган винилизобутил эфири бор учфториди иштирокида юқори молекулалали каучуксимон полимерлар

ҳосил қилади. Иккинчи группа мономерлари хона ҳароратида ёки юқори ҳароратда қаттиқ ёки мўрт, ёмон эрувчи ёки умуман эримайдиган полимерлар ҳосил қиладилар.

Уларни молекула массаси катализаторлар табиатига, концентрациясига ва реакция ҳароратига боғлиқ.

Саноатда оддий винил эфирларининг полимерлари эритмада узлуксиз усулда олинади. Жараён айлантиргич, иситиш ва совутиш қобиғи ва қайтар музлатгич билан жиҳозланган аппаратларда амалга оширилади. Полимерланиш 20°C ҳароратда ўтказилади. Винил-н-бутил эфири темир хлорид тузининг этил ёки н-бутил спиртидаги эритмаси иштирокида полимерланади (0.03-0.15%). Реакция тугагач, полимердан катализатор ювиб чиқарилади ва полимер қурилади. Полимер кукун ёки гранула кўринишида ишлаб чиқарилади.

Оддий винил эфирларининг полимерлари эритувчиларда концентранган эритма кўринишида (толуол), ёки қаттиқ модда кўринишида ишлаб чиқарилади.

ОДДИЙ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Поливинилалкил эфирлари ҳамма оддий эритувчиларда (этанолдан ташқари) яхши эрийдилар. Поливинилметил эфири эса ҳаттоки совуқ сувда ҳам эрийди. Бу полимерлар кислота ва ишқорларни сувдаги эримасига чидамли бўладилар.

Бир атомли спиртларни эфирларининг полимерлари шишага, металлга, матога, ёғочга ва бошқа материалларга нисбатан яхши адгезияга эга.

Улар лок-бўёқ саноатида, матоларни шимдиришда, сунъий тери олишда, турли хил елимловчи материаллар тайёрлашда, полимерларни шишаланиш ҳароратларини пасайтирувчи қўшимча суюқликларни қуюқлаштирувчи сифатида ишлатилади. Поливинилбутил эфири медицинада "Шостаковский балзами" номи билан куйган жойларни даволашда ишлатилади.

Узун алкил радикалли винил эфирлари бошқа полимерларни ички пластификациялашда ишлатилади. Оддий винил эфирларини акрилонитрил, винилхлорид, винилиденхлорид, винилацетат, малеин ангидриди ва унинг ҳосилалари билан сополимерлари ҳам турли соҳаларда ишлатилади.

Оддий винил эфирларини метилметакрилат билан сополимерлари майдаланиб кетмайдиган икки қаватли шишалар тайёрлашда қават оралиғи materiali ўрнида ишлатилади.

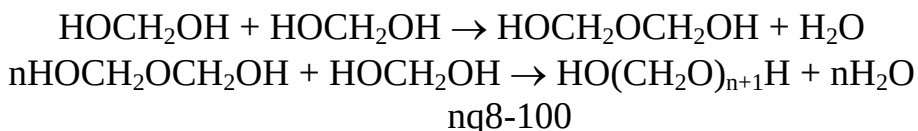
МАЪРУЗА-11

ПОЛИФОРМАЛДЕГИД

Формалдегидни олигомерлари биринчи марта А.М.Бутлеров томонидан олинган. Аммо техникада ишлатилишга ярокли полиформалдегид 1950 йилларнинг ўрталарида, юқори молекулали полиформалдегидларни (ММ-40000) синтез қилишга эришилганидан кейин амалга ошди.

ПАСТ МОЛЕКУЛАЛИ (ОЛИГОМЕР) ПОЛИФОРМАЛДЕГИД

Параформ. Ўз таркибида 90-96% формалдегид (қолгани сув) сақлаган, 8-100 молекуладан иборат полиоксиметиенгликолар аралашмасидан иборат. Параформ формалдегидни концентрланган сувдаги эритмасини қаттиқ куб қолғунича вакуумда қуритиш орқали олинади. Сувни миқдори камайган сари поликонденсатланиш даражаси ортиб боради.



Олинган маҳсулот майдалаб қурилади. Параформни суюқланиш ҳарорати 120-150°C (парчаланиш билан), кристаллик даражаси 100%.

α-полиоксиметилен. α-полиоксиметилен формалдегидни полимери бўлиб $\text{НО}(\text{СН}_2\text{О})_n\text{Н}$ ($n \geq 100$), у 99,3-99,7% формалдегид молекулаларидан ташкил топган. Уни 37% ли метанолсиз формалин ва концентрланган сульфат кислотаси (10:1) аралашмасини узлуксиз совутиб (0-10°C) олинади. α-полиоксиметилен совуқ сувда ёмон эриганлиги сабабли чўкмага тушади. Қаттиқ полимер катализатордан сув билан ювилади ва вакуумда қурилади. Полимерни суюқланиш ҳарорати 170-180°C (парчаланиш билан).

ФОРМАЛДЕГИДНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Формалдегид кимёвий беқарор ва шу сабабли ўз-ўзидан турли моддалар иштирокида полимерланади. Формалдегидни полимерланиши учун озгина миқдорда аминлар, тўртламчи аммоний асослари, Р, As ва Sb ларнинг алкил бирикмалари, Al_2O_3 , BF_3 , Люис кислоталарининг қўшилиши етарлидир. Формалдегид озгина сув иштирокида ҳам яхши полимерланади. Полимерланиш жараёни 100°C дан пастда олиб борилади, чунки 100°C дан юқорида полимер таркибидаги ОН группалар полимерни катта тезликда деполимерланишига олиб келади. Шу сабабли юқори ҳарорат таъсирига чидамлилигини ошириш мақсадида ҳамда юқори ҳароратда қайта ишлашни амлга ошириш мақсадида (суюқланиш ҳарорати 180°C) полиформалдегидни ОН группаларини ацетиллаб беркитилади.

Полиформалдегидни ацетиллаш уксус ангидриди ёрдамида 140-150°C да амалга оширилади. Бунинг натижасида ацетат группалари билан

беркитилган ОН группалари 90-95% ни ташкил этади. Бундай полиформалдегид вакуумда ёки инерт муҳитда 250°C гача чидамли, аммо кислород иштирокида 160°C дан бошлаб парчалана бошлайди. Полиформальдегидга ди-β-нафтил п-фенилендиалиен, дифениламин каби антиоксидантлар қўшилса, бундай гомополимер 220°C да (30-40 минут) парчаланмай қайта ишланади.

Полиформалдегидни иссиққа чидамлилигини уни этиленоксид ёки 1,3-диоксалан билан сополимерлаш ёрдамида ҳам ошириш мумкин. Сополимерланишни BF_3 иштирокида олиб борилади. Сополимер таркибида сомономернинг миқдорини ортиши билан унинг иссиқбардошлиги ортади, аммо кристаллик даражаси, суюқланиш ҳарорати, иссиқлик таъсирида деформацияга чидамлилиги, механик хусусиятлари ёмонлашади. Одатда 5% гача сомономер сақлаган сополимерлар синтез қилинади (суюқланиш ҳарорати 164-168°C).



Ҳозирги вақтда полиформалдегидни 3 хили ишлаб чиқарилади. Уларни бири формалдегидни гомополимери бўлиб унинг ОН группалари ацетат группаларига алмаштирилган, иккинчи ва учинчиси формалдегид ёки триоксани С-С боғли моддалар билан сополимерларидир.

Гомополимер юқори кристаллик даражасига, катта қаттиқлик ва мустаҳкамликка эга. Шунинг учун у одатда машинасозликда ва асбобсозликда конструкцион материал сифатида ишлатилади (втулкалар, тишли ғилдираклар, шестернялар, дастгоҳларнинг корпуслари, вентиллер, переключателлар ва ҳ.к.). Сополимерлар кўпинча полиацеталлар деб аталади. Полиацеталлар ишқаланишга ва паст ҳарорат (-40°C) таъсирига чидамли бўладилар.

ПОЛИФОРМАЛДЕГИДНИ МОНОМЕР ФОРМАЛДЕГИДДАН ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Полиформалдегид олишнинг технологияси формалинни тайёрлаш, газ ҳолатидаги формалдегидни олиш ва тозалаш, формалдегидни полимерлаш, полиформалдегидни ацетиллаш, полиформалдегидни ювиш ва қуриштириш, барқарорлаш ва грануллаш каби жараёнлардан ташкил топган.

Формалинни тайёрлаш, ундан вакуум остида тарелкали ректификация колонналарида метанолни ҳайдаб, техник формалинни концентрацияланган эритмасини олишдан иборат.

Формалин ректификация колоннасида концентранган формалин йиғувчи идишга 1 (расм 17) тушади. У ердан иситилаётган буғлатувчи (2) га газ ҳолатидаги формалдегид олиш учун узатилади. Олинган формалдегид суюқ фазадан 3 ва 5чи совитгичларда ҳамда 4 ва 6чи газ ажратгичларда ажратилиб, тозалашга узатилади. Формалдегид музлатгич (7) га узатилади. Газ ҳолатидаги формалдегид, музлатгични совутилаётган қувурлари орқали ўтиб қисман полимерланади (сув ва бошқа қўшимчаларни бириктириб олади). Ҳосил бўлган 25-40% формалдегидга нисбатан қаттиқ олигомер (параформ) қувур деворларига ўтириб қолади ва йиғилгани сари махсус ускналар ёрдамида қириб олинади. Параформ сувда эритилиб, ҳосил бўлган формалин концентратлаш учун ректификация колоннасида

узатилади. Тоза газ ҳолидаги формалдегид полимерланишга (11 чи полимерловчи аппаратга) узатилади.

Расм. 17. Полиформальдегид ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси (гомополимер).

1- Концентрланган формалин йиғиш идиши; 2-буғлатувчи; 3,5,10,16-қувур қобикли совутгичлар; 4,6-газ ажратгичлар; 7-музлатгич; 8-уайт-спирт йиғиш идиши; 9-катализатор эритмаси йиғиш идиши; 11-полимерлаш реактори; 12- қабул қилиш идиши; 13,18-центрифуголар; 14-ацетиллаш реактори; 15-сирка ангидриди идиши; 17- мутилник; 19-ювиш идиши; 20-барабанли вакуум-филтр; 21-вакуум –куритгич; 22-аралаштиргич; 23-гранулловчи жихоз.

Полимерланиш 8чи идишдан узлуксиз тушиб турган уайт-спирит муҳотида олиб борилади. Катализатор сифатида 9чи идишдан тушаётган калций стеаратини уайт-спиритдаги эритмаси ишлатилади. Полимерлаш реактори (11) совутгич (10), пропеллерли аралаштиргич ҳамда иситиш-совутиш қобиғи билан жиҳозланган цилиндр кўринишидаги аппарат. Полимерланиш 40-50°C да амалга оширилади.

Полимерни уайт-спиритдаги қоришмаси 12чи қабул қилувчи идишга, у ердан 13чи центрифугага узатилади. Сиқиб олинган полиформалдегид ацетиллашга, уайт-спирит эса регенерацияга узатилади. Ацетиллаш 15чи идишдан тушаётган сирка алдегиди билан, уайт-спирит муҳотида натрий ацетати ва пиридин иштирокида 14 чи ацетиляторда ўтказилади.

Ацетиллаш 135-140°C да 4 соат давомида амалга оширилади. Ацетиллаш тугаганидан сўнг, реакция аралашмаси 30°C гача совутилади ва 17 чи ювиш идишига туширилади. У ердан 18чи центрифугага узатилади ва полимер суюқ фазадан ажратилади. Полиформалдегид 19чи ювиш идишига узатилиб, у ерда ювинди сувларини нейтрал реакциясигача кўп маротаба ювилади. Ювиш идиши аралаштиргич ва ювинди сувларини чиқариб юбуровчи филтр билан жиҳозланган.

Ювилган полимер 20чи вакуум-барабанли филтрга ва ундан 21чи буғ билан иситилаётган вакуум-куритгичга туширилади. Полимердаги кодик намлик 0.2% ни ташкил этади.

Куритилган полиформалдегид барқарорлашга узатилади. Барқарорлаш Вернер-Пфлейдер аралаштиргичида 1-1.5 соат давомида амалга оширилади (22чи аралаштиргич).

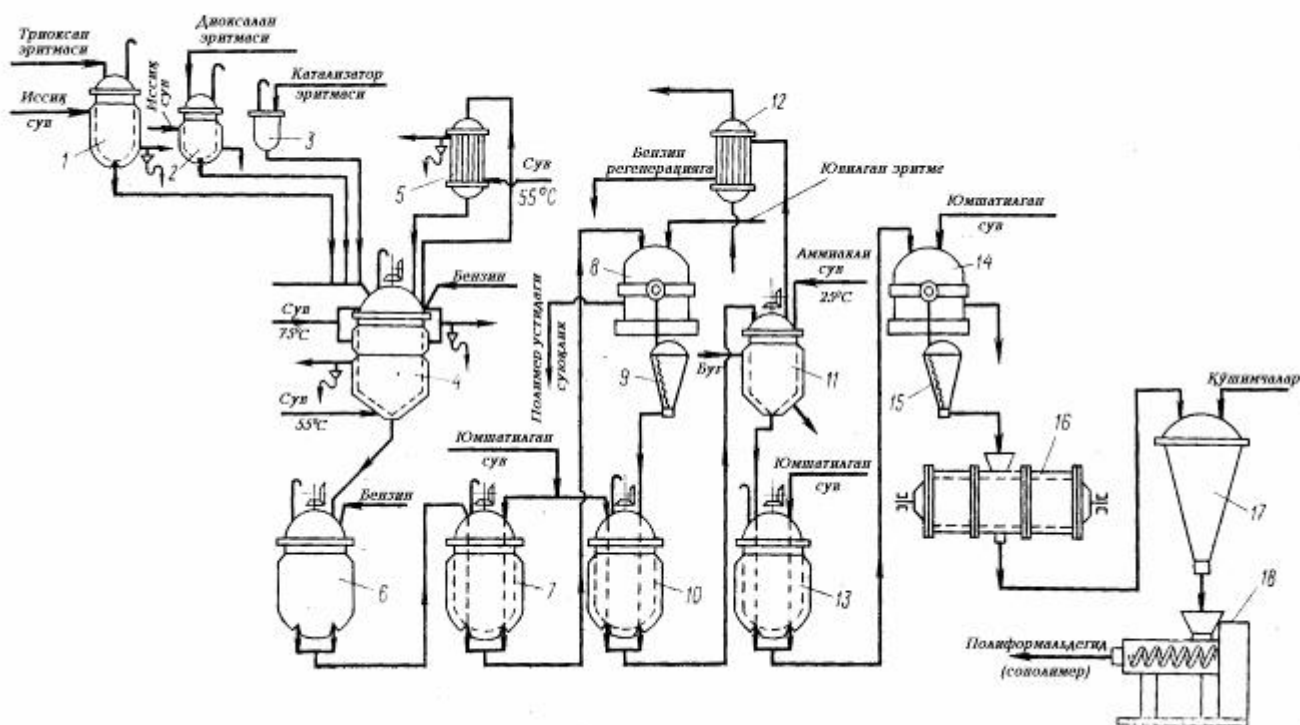
Қуйида компонентларни аралаштиргичга солиш миқдорлари келтирилган (масс.қисм):

Полиформалдегид.....	100
Дифениламин.....	2
Титан оксиди.....	0.4
Полиамид ПА-54.....	1-2

Тайёр полиформалдегид 23чи грануляторга грануллашга узатилади.

ФОРМАЛДЕГИДНИ 1,3-ДИОКСАЛАН БИЛАН СОПОЛИМЕРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Формалдегидни 1,3-диоксалан билан сополимерини учфтор бор эфирати - инициатори иштирокида олинади. Реакторга диоксаланни циклогександаги эритмаси солиниб 30-35°C гача қиздирилади. Сўнггра навбатма-навбат инициатор ҳамда яхшилаб тозаланган формалдегид киритилади. Сополимерланиш тугаганидан сўнг массага куритиб совутилган циклогексан қўшилади ва буғлатиш аппаратида сиқиб туширилади. Буғлатиш аппаратида инициаторни қолдиғи 2% ли ишқор билан парчаланади ва суспензияга (полимер циклогександа эримайди) сув қўшилади.



Расм-18. Полиформальдегид ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси (сополимер)

1-триоксан эритмасининг вазний меёрловчиси; 2- диоксалан эритмасининг вазний меёрловчиси; 3-катализатор эритмасининг вазний меёрловчиси; 4-полимерлаш реактори; 5,12-кувур қобикли совутгич; 6-суспензияни суюлтириш аппарати; 7,10,13-мутилниклар; 8,14-центрифугалар; 9,15-бункерлар; 11-барқарорлаш аппарати; 16-эшакли вакуум-суспензия ҳосил бўлгунича сув кўчилади. Лойқалатиш идишидан суспензия вакуум-филтрга ва у ердан яна лойқалатиш идишига узтилади. Бу ерда 4-6% ли аммиакли сув билан ишлангач, сувда яхшилаб ювилади. Аммиак билан ишлов берилганда, сополимер таркибидаги қолдиқ формалдегид ҳамда сополимерни қисман парчаланишидан ҳосил бўлган формалдегид аммиак билан боғланиб уротропин ҳосил қилади. Уротропин ва аммиак иссиқ сув билан ювиб чиқариб ташланади.

Филтрланиб 30% гача намликка эга полимер циклонли куритгичда куритилади. Куритигичдан сополимер гранулалашга узтилади. Сополимерда диоксоланни микдори 2-4% ни ташкил этади.

ТРИОКСАННИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Триоксан формалдегиддан фарқли ўлароқ анча брқарор бирикма бўлиб турли аралашмалардан енгил тозаланади. Триоксан катион полимерланишга учраб унчалик кўп иссиқлик ажралиб чикмайди - 22,6 кДж/мол (71,0 кДж/мол формалдегид полимерланганда ажралиб чиқадиган иссиқлик). Шунинг учун ҳам кўп энергия сарфига қарамай полиформалдегидни триоксанда олиш рентабелли ҳисобланади.

Триоксанда полимерни газ, суюқ, қаттиқ фазаларда ҳамда эритмада олиш мумкин. Бунда ҳосил бўлган полимерни кимёвий тузилиши, формалдегиддан олинган полимердан фарқ қилмайди. Аммо бу полимернинг морфологик ўзига ҳослиги сабабли полимерни гетероген шароитда ацетиллаб бўлмайди ва демак барқарорлигини ошириб бўлмайди. Шунинг учун

саноатда асосан триоксанни бошқа мономерлар билан, масалан 1,3-диоксолан билан сополимери ишлаб чиқарилади (расм 7.2).

Полимерланиш 1.5-2% диоксолан, 40-50% триоксан сақлаган бензин муҳитида, катион катализаторлари иштирокида олиб борилади. Реакция одатда мономерларни 35-60% ли конверсиясигача бир неча соат давом этади.

ПОЛИЭТИЛЕНОКСИД

Олиниш усулига ва молекула массасига қараб полиэтиленоксиднинг турли хиллари бир-бирларидан тубдан фарқ қиладилар. Макромолекулаларнинг учида ОН группалари билан тугалланувчи полимерлар - полиэтиленгликолар этиленоксидни этиленгликол (инициатор) иштирокида полимерлаб олинади. Бундай полиэтиленгликоларни молекула массаси 40000 гача бўлиб полимерланишга қанча кўп этиленгликол олинса, шунча паст бўлади. Қуюқ суюқлик ҳолатидаги полиэтиленгликолар одатда юқори эластикликка эга бўлган эластик кўпик полиуретанлар олишда полиэфирполиоллар сифатида ишлатилади.

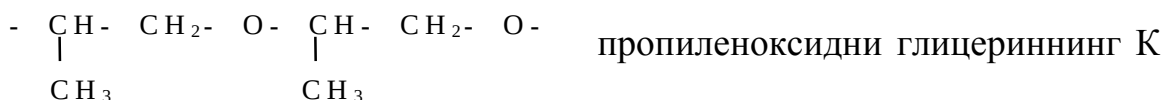
Юқори молекулали полиэтиленоксид ($M_n 500000-1000000$) сувда яхши эрийди. Полиэтиленоксидни кукун ёки гранула кўринишида Zn- ва Mg-органик катализаторлари иштирокида этиленоксидни суспензияда полимерлаб олинади. Полимернинг кристаллик даражаси 92-95% ни ташкил этади. У кўпгина эритувчиларда (парафин углеводородларидан ташқари) эрийди.

Экструзия, босим остида куйиш каби усуллар ёрдамида енгил қайта ишланади.

Юқори молекулали полиэтиленоксид латекси бўёқлар ишлаб чиқаришда куйилтирувчи сифатида, озиқ-овқат саноатида кадокловчи материал сифатида ишлатилади. Медицина ва фармацевтикада ҳам кадокловчи сифатида ишлатилади. Юқори молекулали полиэтиленоксид яхши коагулянт ва флокулянтдир. Полиэтиленоксидни сувдаги ёки сув-органик эритувчилардаги 0.001-0.003% ли эритмаси, шу эритмаларда гидродинамик қаршиликни 70% гача камайтиришга олиб келади. Бу кўрсаткич полимер молекула массасини ортиши билан кучаяди, ҳароратни ортиши билан камаяди.

Шунинг учун полиэтиленоксид кўплаб қувурлар орқали турли суюқликлар, эритмалар, пулпаларни ҳайдашда гидродинамик қаршиликни камайтиришда ишлатилади.

ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД



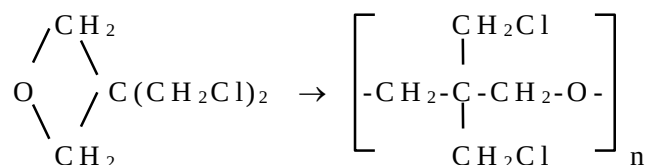
(калийли) тузи иштирокида (моноглицерат К) полимерлаб олинади. Полипропиленоксид оч сариқ рангидан жигарранг рангигача бўлган қуюқ

суюқлик бўлиб, у ўз таркибида 1.5-1.7 (мгКОН/г) гидроксил группаларини сақлайди (занжирни учларида).

Пропиленоксидни этилноксид билан сополимерлари сирт-фаол хусусиятига эга.

Плипропиленоксид ва унинг сополимерлари ОН сақловчи полиэфирполиоллар сифатида эластик кўпикполиуретанлар олишда кўплаб ишлатилади.

ПЕНТАПЛАСТ [ПОЛИ-3,3-БИС (ХЛОРМЕТИЛ)ОКСАЦИКЛОБУТАН]



3,3-бис(хлорметил) оксациклобутанни органик эритувчилар муҳитида (метиленхлорид ва б.) BF₃ иштирокида (учалюминий ҳам яхши катализатор) инерт газ муҳитида (азот муҳитида) полимерлаб пентапласт деган полимер олинади. Полимернинг молекула массаси 250000-400000 гача бўлади. Бириккан Снинг миқдори 45,5% гача. Хлор атомлари полимер молекуласида углерод атомлари билан боғланганликлари сабабли, бундай боғлар юқори кимёвий муҳит барқарорлигига эга бўладилар. 285°C гача қиздирилганда пентапласт (пентон) юмшайди, лекин деструкцияга учрамайди.

Пентапласт фақат циклогексанон ва хлрбензолда ҳамда қайнаётган диоксан ва диметилформамидда эрийди. Юқори кимёвий барқарор полимерлардан бири. Кимёвий таъсирларга чидамлилиқда поливинилхлориддан устун, аммо фторопластлардан камроқ чидамли. У 100°C гача қиздирилганда ҳам концентрланган минерал кислоталар таъсирига чидамли, аммо оксидловчилик хусусияти бор кислоталарда парчаланади. Майдалаб кукун ҳолига келтирилган хром оксидини тўлдиргич сифатида ишлатиш пентапластни кимёвий таъсирларга чидамлилигини оширади.

Пентапластни 0.5% ли эритмасининг (циклогексанондаги) келтирилган қовушқоқлиги 1.6 гача бўлса, уни кимёвий аппаратлар ва қувурларни юзасида коррозияга қарши қопламалар қоплаш учун ишлатилади.

Келтирилган қовушқоқлиги 1.6 дан юқори бўлган полимерлардан варақлар олиниб, улар билан катта ҳажмдаги кимёвий аппаратларни ичлари қопланади. Қоплама эпоксид елимлари ёрдамида ёпиштирилиб, қопламаларни учрашиш жойлари кавшарланади. Юпқа қопламалар 0.5 мм гача - кукун кўринишидаги полимерни газ алангаси ёрдамида чанглатиб ҳам олинади.

$$\text{---HN---}\underset{\text{||}}{\text{C}}\text{---O---}$$

Аралаштиргич ва қобик билан жиҳозланган реакторга бутиленгликол солинади ва азот атмосферасида 85-90°C гача қиздирилиб, катта тезликда аралаштириб турилган ҳолда озгина-озгинадан 30-60 минут ичида гексаметилендиизоцианат қўшилади. Экзотермик реакция тугагач ҳароратни 190-210°C га кўтарилиб шу ҳароратда реакция охиригача етказилади. Жараён полимер суюқланмасини қовушқоқлиги ёки полимерни м-крезолдаги эритмасини қовушқоқлиги орқали назорат қилинади.

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

ПОЛИУРЕТАНЛАРНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Хом ашё ва компонентларнинг табиати, тузилишига қараб полиуретанлар термопластик ва терморезистив, улардан олинган бумлар эластик, мўрт, юмшоқ ва қаттиқ бўлиши мумкин.

Паст молекулали гликолардан олинган чизикли полиуретанлар тола ҳосил қилиш хусусиятига эгалар. Тортилиш ҳисобига тола олиш жараёнида макромолекулалар ориентацияланади ва бу ҳол полимерни кристаллик даражаси ҳамда мустаҳкамлиги ортишига олиб келади.

Чизикли полиуретанларни мустаҳкамлиги кўп жиҳатдан кўшни макромолекулалардаги имин ва карбонил гуруҳлари орасида пайдо бўладиган водород боғларига боғлиқ. Шундай макромолекулалараро водород боғларининг камайиши полимерни кристаллик даражасини пасайишига ҳамда унинг юмшаш ҳароратини ва механик мустаҳкамлигини камайишига олиб келади.

Полиуретанларни асосий занжиридаги кислород атомлари полимерни суюқланиш (юмшаш) ҳароратини камайтиради ва полимерни органик эритувчиларда эришини яхшилайдди. Шу билан бирга кислород атомларини занжирда борлиги полиуретанларга эластиклик (эгиловчанлик) беради ва полимерни қайта ишлашни осонлаштиради. Полиуретанлар сувни кам шимади, совукбардош, юқори адгезияга ва ишқаланишга чидамликни намоён этади.

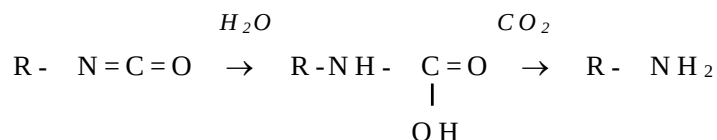
Полиуретанлардан эластик ва эскирмайдиган тола ва пардалар олинади. Ҳимоя қопламалари, симларни эмаллаш, мебел ва оёқ-кийим ишлаб чиқаришда иссиқбардош, сув ва атмосфера таъсирига чидамли полиуретан елимлари ва локлари ишлатилади. Молекула массаси 1000-3000 бўлган оддий ва мураккаб полиэфирполиоллар асосида олинган полиуретан эластомерлари ёғ-, бензин таъсирига чидамли, юқори эластиклик ва катта мустаҳкамликка эга (узилишдаги нисбий чўзилиши 500-1000%, чўзишдаги бузилш кучланиши 19,6-49,0 МПа) полимерлардир. Полиуретан эластомерлари едирилишга ўта чидамли бўлганликлари сабабли, улардан шиналар, тоғ жинсларини ташувчи конвейер тасмалари ишлаб чиқарилади.

Аммо полиуретанлар асосан кўпик полиуретанлар олишда ишлатилади.

КЎПИК ПОЛИУРЕТАНЛАР

Кўпик полиуретанлар ди- ва полиизоцианатларни оддий ва мураккаб гидроксил сақловчи полиэфирлар билан сув ва катализатор иштирокида ўзаро таъсирлашиши натижасида олинади. Кўпиклантирувчи модда сифатида

изоцианатларни сув билан реакцияси натижасида ажралиб чикувчи углерод икки оксиди хизмат қилади:

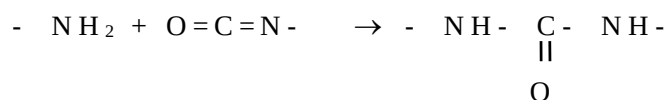


Катализаторлар сифатида учламчи аминлар ва рухнинг органик бирикмалари ишлатилади. Кўрсатилган компонентлардан ташқари кўпик пластиклар рецептурасига турли хил моддалар - кўпикни барқарорловчи, кўшимча кўпиртирувчи моддалар (масалан, фреонлар), буёқ, сирт фаол моддалар, реакциялар тезлигини ростлагичлар кўшилади.

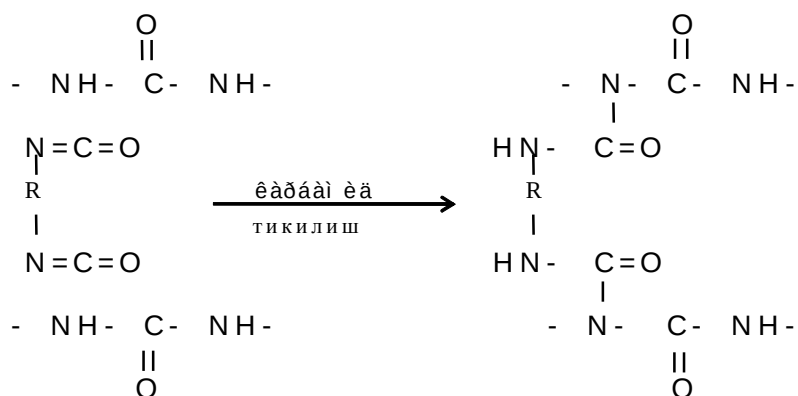
Кўпик полиуретанларни икки гуруҳга бўлиш мумкин: чизиқли ёки озгина тармоқланган полиэфирлар асосидаги эластик кўпик пластлар ҳамда ўта тармоқланган зич тикилган полимерлар ҳосил қилувчи полиэфирлар асосидаги қаттиқ кўпик пластлар.

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

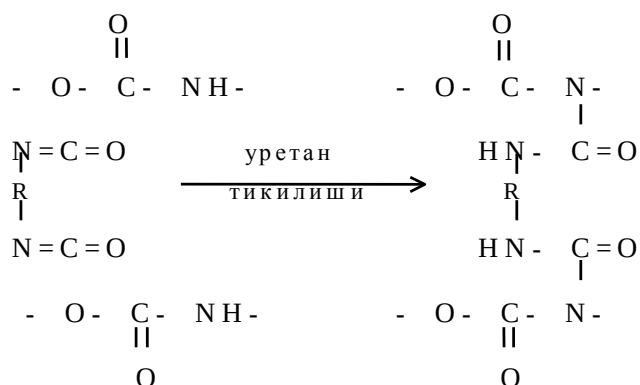
Бошқа хилдаги кўшимча реакцияларни кетиши ҳисобига, кўпик полиуретанларни олишда, уретан боғлардан ташқари турли боғлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, изоцианат гуруҳини сув билан реакцияси натижасида ҳосил бўладиган бирламчи аминоксид гуруҳи изоцианат гуруҳи билан қуйидагича реакцияга киришади.



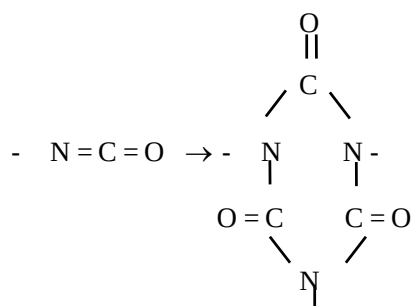
Реакция натижасида ўрин алмашган карбамид ҳосил бўлиб, унда азотга бириккан водород атомларининг ҳаракатчанлиги туфайли, улар изоцианат гуруҳлари билан юқори ҳароратда реакцияга киришиб макромолекулаларни қисман тикилишига олиб келади (“карбамид” тикилиш):



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



Макромолекулаларда бўш ҳолда қолган изоцианат гуруҳлари тримерланиб, ўрин олмошган изоциануратларга айланиши ҳам мумкин:



Саноатда кўпик полиуретанлар икки усулда олинади: бир босқичли ва икки босқичли усулларда.

Бир босқичли усулда ҳамма компонентлар - полиэфир, сув, катализатор, барқарорловчи, эмулгатор, изоцианат аралаштиргичли аппаратда аралаштирилади. Кўпикланиш шу заҳотиёқ, кўпикни кўтарилиши 10 секундлар атрофида бошланади ва 1-2 минут ичида тугалланади. Кўпикнинг қотиши бир неча соатдан бир кунгача давом этади.

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

ЭЛАСТИК КЎПИК ПОЛИУРЕТАНЛАР

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

Поролонни блок усулида олишни технологияси (расм 19) хом ашёни тайёрлаш, полиуретанни кўпиртириш, поролонни етилиши ва поролон блокларини қайта ишлаш жараёнларидан иборат.

Расм 19. Поролон ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1 - фаолловчи аралашма компонентлари идишлари; 2 - вазний меёрловчи; 3 - фаолловчи аралашма аралаштиргичи; 4-УБТ-6,5 машинаси; 5-ролганг транспортери; 6- курилиш камераси; 7- блокларни қирқадиган машина; 8-тахлагич; 9-этажерка; 10- етилиш камераси; 11 –қирқиш станогги.

Хом ашёни тайёрлаш ўз ичига фаоллаштирувчи аралашмани тайёрлашни олади. Аралашма 3 чи аралаштиргичга 1 чи оралиқ идишлардан 2 чи меёрловчи орқали катализатор (диметиланилин), эмулгатор (сулфокислоталарнинг натрийли тузлари), ғоваклар катталигини ростловчи қўшимча (парафин ёғи) ва сув солиб, аралаштириб тайёрланади.

Фаоллаштирувчи аралашма, мураккаб полиэфир ва толуилендиизоцианатларни аралашмаси, узлуксиз равишда УБТ-65(4) машинасининг аралаштирувчи каллагига киритилади. Ҳосил бўлган аралашма куйиш тирқиши орқали ингичка оқим кўринишида узлуксиз ҳаракатланаётган қоғоздан ишланган шаклга тушади ва шу ерда кўпикланади. Кўпикланиш ташқаридан иссиқлик берилмасдан 1 минут ичида тугалланади. Шакл кўпик билан кучли вентиляцияланаётган туннел орқали ўтиб (бу ерда кўпикдан турли газлар ажралиб чиқади), 5 чи ролганга тушади ва 6 чи курилиш камерасига узатилади. Курилган кўпик пластик блокларга қирқиш учун 7 чи машинага узатилади. Олинган блоклар 8 чи тахлагичлар ёрдамида 9 чи этажеркаларга жойланади ва 10 чи камерада етилиш учун сақланади. Етилиш жараёнида компонентлар орасидаги реакциялар тугалланиб, кўпик яхшилаб қотади ва керакли мустаҳкамликка эга бўлиб олади. Етилиш 12-24 соат давомида блокларни узлуксиз хона ҳароратидаги ҳаво билан пуфлаб ўтказилади.

Тайёр блоклар қирқиш дастгоҳларида 11 варақларга қирқилиб кадоқланади.

Кўпик полиуретанларни айрим хоссаларини композиция таркибига боғлиқлиги куйидагича (I-IV):

Композиция таркиби массавий қисмларда	I	II	III	IV
Полиэфир.....	100	100	100	100
Толуилендиизоцианат.....	45	39	39	31
Сув.....	6,0	5,0	2,5	1,8
Катализатор.....	1,0	1,0	0,5	0,5
Эмулгатор.....	4,2	2,0	1,0	1,0
Туйилма зичлик.....	25	34	50	59
Бўлиниш кучланиши, МПа				
Чўзилишда.....	0,34	0,17	0,20	0,21
сиқилишда (25% га эгилиш).....	0,0055	0,0062	0,011	0,013
Узилишдаги нисбий чўзилиш, %.....	398	450	400	350

Эластик кўпик полиуретанлар иссиқлик ва товуш ўтказмаслик, яхши диэлектрик ва амортизациялаш хоссаларига эга. Улар ёғоч, металл, қоғоз, матолар билан осон елимланади. Мураккаб полиэфирлар асосидаги эластик кўпик полиуретанлар, оддий полиэфирлар асосида олинган эластик кўпик полиуретанларга нисбатан юқориқроқ чўзилишдаги мустаҳкамликка, оксидланиб эскиришга чидамлилиқка, эритувчи ва ёғлар таъсирига чидамлилиқка эга, аммо кмроқ қайишқоқликка, совуқбардошлиқка эга ва намлик таъсирида тезроқ эскиради.

Ёпиқ ғовакли эластик полиуретанлар сузиб юрүвчи буюмлар олишда, иссиқлик ва совуқликдан ҳимоя қилувчи буюм сифатида ишлатилади. Очиқ ғовакли кўпикпластлар, ёстик, ўтирғич, сунгичлар сифатида ишлатилади.

Ҳозирги вақтда кўплаб интеграл кўпик полиуретанлар (зич сиртқи пленкага эга ва ўртаси кўпиклашган) ишлаб чиқарилмоқда.

ҚАТТИҚ КЎПИК ПОЛИУРЕТАНЛАР

Қатик кўпик полиуретанлар асосан қуйиш ва пуфлаб чанглатиш усулларида олинади.

Юқорирак ҳароратда ва аралаштириб туриб полиэфир, катализатор, эмулгатор ва сувни аралашмаси тайёрлаб олинади. Бир оз вақт (20-30 мин) 30°C ҳароратда ушлаб турилганидан сўнг толуилендиизоцианат солиб 1-2 минут аралаштирилади. Аралаштириш натижасида массанинг ҳарорати 5-10°C га, қовушқоқлиги ортиб, қисман кўпикланади. Сўнггра тайёр маҳсулот шаклига мос чегараланган шаклларга қуйилади. Кўпикланган полиуретан шаклларда 30-35 мин ушлаб турилади ва бу вақтда кўпикпласт керакли структура ва қаттиқликка эришади.

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

Чанглатилган қатламнинг қалинлиги 5-50 мм бўлиб, олинган кўпикпластнинг зичлиги 35-200 кг/м³ бўлади.

Мураккаб полиэфирлар ва диизоцианатлардан олинган қаттиқ кўпик полиуретанларни айрим хоссалари қуйида келтирилган:

Туюлма зичлик, кг/м ³	60	100	200
Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа.....	0,20	0,78	2,45
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	0,48	0,39	0,59
Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, Вт/(м·К).....	0,024	0,031	0,057
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ¹⁰ Гц.....	1,05	1,1	1,23
Совуганда чизикли қисқариш, 24 соатда, %.....	0,6	0,3	0,5
Ишчи ҳароратни юқори чегараси, °C.....	100	130-150	170
Сув ютиши, 24 соатда, кг/м ²	0,2	0,1	0,1

Қаттиқ кўпик полиуретанлар иссиқлик ўтказмайдиган материаллардир. Улар қайнаётган сув, бензин, керосин, сурилувчи ёғлар, тузларнинг сувдаги эритмаси, этил спирти таъсирига чидамли. Кўпик пластикларнинг юзаси совунли сув билан осон тозаланади ва улар чиришга чидамли. Қаттиқ кўпик полиуретанлар яхши электр изоляция хоссасига эга. Ундан ташқари улар ёғочга, металлга, матоларга ва бошқа материалларга юқори адгезия хусусиятини намоён этадилар. Кичкина зичлик ва оз миқдорда сув ютиши қаттиқ кўпик полиуретанларни чўкмайдиган қайиқлар ва понтонлар, уч ҳамда кўп қаватли конструкциялар (юқори иссиқбардош, тебранишга чидамли ва электромагнит тўлқинларини яхши ўтказувчи) олишда ишлатиш имконини беради. Қаттиқ кўпик полиуретанлар қурилишда, авиа-, авто- ва катта қайиқлар қуришда, музлатгичлар олишда ишлатилади. Қаттиқ кўпик полиуретанларни хоссаларини яхшилаш ва қийматини арзонлаштириш мақсадида турли хил тўлдиргичлар ишлатилади (шиша толалари ва матолари).

Полиуретан кўпик пластиклари билан бетонли конструкцияларни тирқишлари, эшик деразалари бўшлиқлари тўлатилади.

Шунинг билан бирга қаттиқ кўпик полиуретанларни ўзига хос бир қанча камчиликлари бор. Бу камчиликларга уларни аланга таъсирида 100% ёниб кетиши, юқори ҳароратларда (150°C дан юқорида) парчаланиб захарли газлар ажратиб чиқариши киради. Шунинг учун ҳам кўпик полиуретанларни ушбу камчиликларини йўқотиш катта аҳамиятга эга.

Бу йўналишда Тошкент кимё-технология институти “Юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси” кафедрасида (2000 йилгача кафедра “Пластмассаларни қайта ишлаш технологияси” номи билан аталган) охириги 20 йилда қилинаётган ишлар диққатга сазовордир.

ПОЛИУРЕТАНЛАР АСОСИДА ҚУЙМА БУЮМЛАР

Қуйма буюмлар ишлаб чиқариш учун гексаметилендиизоцианат ва бутиленгликол асосида олинган чизикли полиуретан ишлатилади. Молекула массаси 13000-15000 бўлган полиуретанлардан тола ишлаб чиқарилади. Юқорироқ молекула массасига эга полиуретанлардан босим остида қуйиш усулида турли буюмлар олинади.

Қуйма полиуретан буюмларини физик-механик хоссалари қуйидагича:

Туйилма зичлик, кг/м^3	12010
Бузилиш кучланиши, МПа.....	
Чўзилишда.....	49,0-58,7
Сиқилишда.....	78,4-83,2
Эгилишда.....	69,0-78,4
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м^2	49,4
Суюқланмага ўтиш ҳарорати, $^{\circ}\text{C}$	176-180
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, $^{\circ}\text{C}$	60
Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, $\text{Вт/м}^{\circ}\text{C}$	0,31
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	$1\cdot 10^{-14}$ - $2\cdot 10^{-14}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10^6 Гц.....	0,014-0,020
Диэлектрик сингдириш, 10^6 Гц.....	4,5-4,8
Электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	20-25
Қуйишдаги қисқариш, %.....	1,0-1,2
Сув ютиши (максимал), %.....	2

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

МАЪРУЗА-13

ФЕНОЛ – АЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Фенолалдегид полимерлари фенол ва унинг гомологлари аниоллар, асосан формалдегид билан поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлади. саноатда турли хил феноладегид полимерлари ишлаб чиқарилади. одатда аввалига молекула массаси жуда катга бўлмаган (ммк 1500 — 2000) олигомер моддалари олинади. уларни тўрсимон полимерга айланиши қайта ишлаш жараёнида амалга оширилади.

Тоза ҳолда фенолалдегид олигомерлари жуда кам ишлатилади. Улар одатда турли хил композициялар таркибида ишлатилади. Улар елим, пресс — кукунлар, волокнитлар, қатлам пластиклар, локлар олишда ишлатилади. Улар асосида турли уяли ва кўпик пластиклар ҳам ишлаб чиқарилади. Улар каучуклар, поливинилхлорид, поливинилбутирал каби олимерлар билан яхши аралашма ҳосил қилади, гидроксил гуруҳи осон этерификацияга учраб турли ёғларда эрувчи олигомерларга айланади, эпоксид ва карбамид олигомерларини қотиргичи бўлиб хизмат қилади.

Жуда юқори ҳарорат таъсирида карбонланиш ҳисобига фенолалдегид полимерларидан углеродли моддалар (кокс) ҳосил бўлади. Бундай кокслар юқори ҳарорат таъсирига ўта чидамли бўлади. Карбонланиш жараёнида фенолалдегид полимерлари инерт муҳитда ўта юқори ҳароратда ушлаб турилса, шишауглерод деб номланувчи модда ҳосил бўлади. Шишауглерод асосидаги полимер композициялари абляция таъсирига барқарор бўлганидан (ўта юқори ҳароратли газ оқими таъсирига чидамлилик) улар авиация ва космик техникада иссиқлик таъсиридан химоялаш воситаси сифатида ишлатилади.

Фенолалдегид олигомерларини турли материалларга адгезиясининг яхшилиги (айниқса модифицирланган олигомерлар), уларни кўп ҳолларда елим сифатида ишлатилишига олиб келади. Фенолалдегид олигомерларидан турли — туман лок — бўёқ материаллари, прессида қайта ишланувчи буюмлар ишлаб чиқарилади.

Фенол билан ацеталдегиддан хлорид кислотаси иштирокида биринчи мартаба смоллага ўхшаш маҳсулотни 1872 йилда Байер олган. Аммо бу иш органик кимё нуқтаи назаридан, маълум бир моддани ажратиш олишга ҳалақит берганлигидан нотўғри қўйилган эксперимент деб баҳоланган. 1891 йилда Клиберг, фенолни ортикча формалдегид билан реакцияга киришиши натижасида эримайдиган ва суюқланмайдиган ғовак модда ҳосил бўлишини аниқлади. 1909 йилда Бекеланд ва Лебах фенолформалдегид олигомерлари олиш ва улардан пластик массалар олиш мумкинлигини исботладилар.

ФЕНОЛАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ.

Фенол ва алдегидларни реакцияси натижасида турли хил олигомер ва полимерлар ҳосил бўлади. Уларни тузилиши ва хоссалари ишлатилган фенолни функционалликка, алдегид хилига, реакцияга киришаётган моддаларни моллар нисбатига ва реакция муҳитини РНига боғлиқ. Бундан чизиқли (ёки озгина тармоқланган) новолак деб аталувчи термопластик моддалар, ёки тармоқланган резол деб аталувчи термореактив резол олигомерлари ҳосил бўлади.

Фенолларда гидроксил гуруҳига нисбатан о-ва п -ҳолатлардаги водород атомлари реакцияга киришиш қобилиятига эга. Шу сабабли бир атомли феноллардан – фенол, м-крезол, 3,5-ксиленол уч функционалли, икки атомли феноллардан – резорцин уч функционалли ҳисобланадилар.

Фенол м-крезол 3,5-ксиленол резорцин

Крезол ва ксиленолнинг бошқа изомерлари, пирокатехин ва гидрохинонлар икки функционалли бирикмалар ҳисобланади.

Формалдегид ва фурфурол уч функционалли феноллар билан термопластик ва термоактив олигомерлар, бифункционал феноллар билан эса фақат термопластик олигомерлар ҳосил қилади.

Алдегидлардан фақат формалдегид ва фурфурол термореактив олигомерлар ҳосил қилади. Қолган алдегидларни реакцияга киришиш фаоллиги паст бўлганидан, ҳамда фазовий қийинчиликлар туфайли термореактив олигомерлар ҳосил қилмайдилар.

Новолак олигомерлари қуйидаги ҳолларда ҳосил бўлади:

а) кислотали катализаторлар иштирокида, ортиқча фенол иштирокида (фенол: формалдегид нисбати 1: 0,78-0,86); ортиқча фенол бўлмаса ушбу шароитда ҳам резол олигомерлари ҳосил бўлади;

б) формалдегидни каттагина ортиқча миқдори иштирокида ҳам (фенол: формалдегид 1:2-2,5) кучли кислота катализаторлари иштирокида қиздирилганда қотмайдиган олигомерлар ҳосил бўлади, аммо бундай олигомерлар таркибига озгина асос қўшилса улар эриймайдиган ва суюқланмайдиган ҳолга ўтадилар.

Термореактив резол олигомерлари қуйидаги ҳолларда ҳосил бўлади

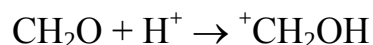
а) учфункционалли фенол формалдегидга нисбатан ишқорий муҳитда ортиқчароқ олинганида (ишқорий муҳитда термореактив олигомерлар

фенолни миқдори анчагина ортиқча бўлганида ҳам ҳосил бўлади ва бу ҳолда ортиқча фенол реакция маҳсулида эриган бўлади);

б) ишқорий муҳитда ҳам кислотали муҳитда ҳам фенолга нисбатан формалдегид ортиқроқ олинганида.

КИСЛОТАЛИ МУХИТДА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ.

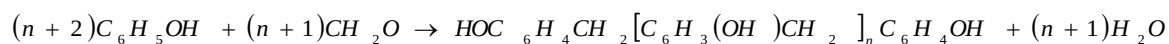
Кислотали муҳитда реакция қуйидагича механизм бўйича амалга ошади. Аввалига формалдегид протонланади:



Сўнгра ҳосил бўлган корбоний иони фенол билан бирикиб гидроксиметилфенол ионини ҳосил қилади.

Кислотали муҳитда гидроксиметилфеноллар нисбатан барқарор ва узок яшовчи карбонат ионларига айланадилар. Бу ионлар ўз навбатида электрофил агент сифатида фенол ёки унинг гидроксиметил ҳосиласи билан таъсирланади:

Умумий ҳолда новолак ҳосил бўлиш жараёнини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бу ерда n 4-8

Учфункционалли феноллардан ёки таркибида озгина учфункционалли феноли бор аралашмадан олинган новолак олигомерлари таркибида орто- ва пара- ҳолатларда фаол водород атомлари сақланиб қолади. Шундай олигомерларга ишқорий муҳитда формалдегид билан ишлов берилса, улар резол ёки бирдан эримайдиган резит ҳолатига ўтиши мумкин. Формалдегид ўрнига формалдегидни паст молекулали полимерлари (параформ, 2-полиоксиметилен) ёки гексаметилентетрамин ишлатилиши мумкин.

Бифункционал феноллардан олинган новолаклар (о-ва п- крезоллардан) формалдегид қўшилганда эримайдиган ҳолга ўтмайдилар. Аммо бундай олигомерлар 180 °С дан юқори ҳароратда қиздирилса, секин бўлса ҳам эримайдиган ҳолга ўта бошлайдилар. Худди шундай ҳолат 1 мол фенол ва 0,8 мол формалдегиддан олинган новолакларни 250-280 °С гачан қиздирилганда кузатилади. Ушбу ҳолатлар фенол гидроксиги нисбатан мета-ҳолатдаги водородни фаоллашиши билан тушунтирилиши мумкин.

ИШҚОРИЙ МУХИТДА ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШ

Ишқорий мухитда фенол формалдегид билан реакцияга киришганида, кислотали мухитдагига ўхшаб, аввалига о- ва п – гидроксиметилфеноллар, сўнгра 2,4-ва 2,6- дигидроксиметил-феноллар ва охирида учгидроксиметилфеноллар ҳосил бўлади. Ишқорий мухитда ҳосил бўлган гидроксиметилфеноллар (кислотали мухитдан фарқли) анча барқарор моддлар бўлиб, 60⁰С дан паст ҳароратда реакциянинг асосий маҳсули ҳисобланадилар. Ҳароратни ортиши билан гидроксиметилфеноллар бир-бири билан ва фенол билан реакцияга кириша бошлайдилар.

Резол олигомерлари чизикли ва тармоқланган молекулалар аралашмасидан ташкил топган бўлиб, уларни тузилишини умумий кўринишда қуйидагича ёзиш мумкин:



бу ерда nq25; mq4-10;

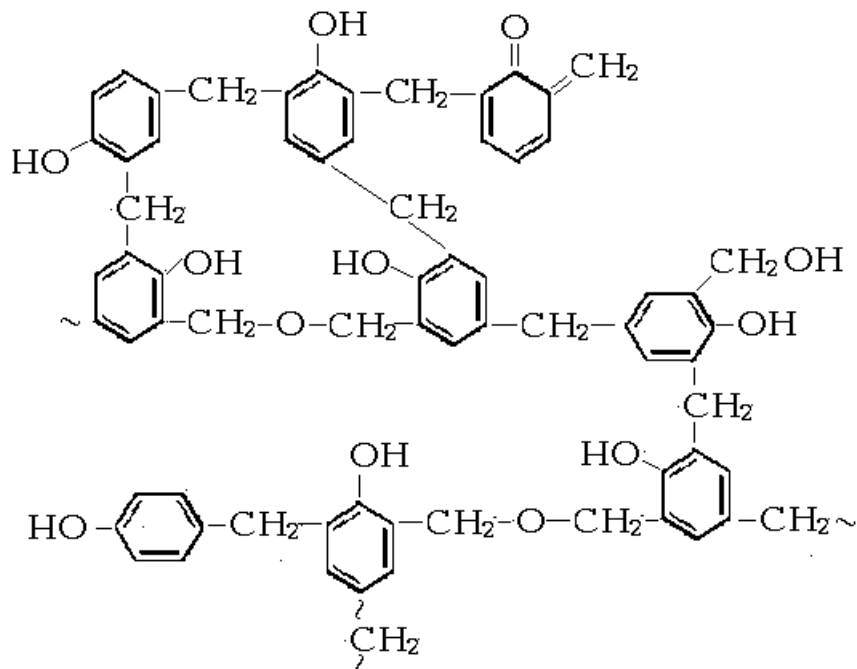
Резол олигомерларини молекула массаси 400 дан 1000 гачан бўлиб, новолак олигомерларини молекула массасидан кичикроқ бўлади. Қиздирилганда резол олигомерлари секин-аста тикилган ҳолга ўтади. Резол олигомерлари қотаётганда уч босқични кўрсатиш мумкин.

А босқичда. Олигомер резол деб аталиб, новолак олигомерларига ўхшаб суюқланма ҳолга ўтади ҳамда эритувчиларда (спирт, ацетон) эрийди.

В босқичда. Полимер резитол деб аталади ва спирт ҳамда ацетонда қисман эрийди, аммо ҳали юмшоқ (қиздирилганда каучукка ўхшаш ҳолга ўтади) ва эритувчиларда бўкиш қобилиятига эга.

С босқичда. Полмер резит деб аталиб, бу холат қотишни охири бўлиб, эримайдиган, суюқланма холига ўтмайдиган, қиздирилганда юшмайдиган холати бўлади.

Резит босқичда полимер мураккаб фазовий тузилишга эга.



Ушбу формула фақатгина полимер таркибидаги айрим гуруҳларнинг миқдори ва уларни нисбатларини кўрсатади. Умуман олганда ҳозирги вақтда фенол-формалдегид полимерлари зич тикилмаган деб ҳисобланади. Яъни қотиш жарпаёнида ҳамма функционал гуруҳларнинг 25% реакцияга киришади деб ҳисобланади.

НОВОЛАК ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Саноатда новолак олигомерларини узлукли ва узлуксиз усулларда олиш мумкин.

Узлукли усулда олигомерларни синтез қилиш ва қуришиш битта жихозда (бир жихозли жараён) олиб борилади. Технологик жараён хом ашёни тайёрлаш ва жихозга юклаш, поликонденсация, олигомерни қуришиш, қуйиб олиб совитиш ва майдалашдан иборат (расм 20.).

Хом ашёни тайёрлаш ва сақлаш. Хом ашёни тайёрлаш асосан вазний ўлчагичларни тўлдиришдан иборат. Фенол оддий шароитда каттиқ холда бўлганлиги сабабли, унинг суюқланмасини бир идишдан иккинчисига қувирлар орқали ўтказиш учун жихозни иситиш ва қувирларни яхшилаб иссиқ ўтказмайдиган материаллар билан ўраш керак. Кўпинча фенолни қувирларда қотиб қолмаслиги учун уни формалдегидни сувдаги эритмаси билан керакли нисбатдаги аралашмасини яхшилаб аралаштириб олинганидан сўнг вазний ўлчагичга узатилади. Новолак олигомерларини ишлаб чиқаришда реакторга

солинаётган хом аъшёлар миқдорини аниқ хисоблаш катта аҳамиятга эга. Хом аъшёлар миқдорини хисоблашда янглишиш (масалан формалдегид миқдорини керагидан ортиқроқ олиб юбориш) новолак ўрнига резол олигомерларини олинишига ва бу олигомерни реакторда тикилган холга ўтиб қолишига олиб келади.

Одатда новолак олигомерларини олишда 100 масс. қисм фенолга 25,0-27,5 масс. қисм формалдегид (фенол ва формалдегидни моллар нисбати 1:0,78-0,86) тўғри келади. Новолак олигомерларини айрим хилларини олишда фенол билан формалдегидни моллар нисбати 1:0,97 ни ташкил қилади.

Новолак олигомерларини олишда минерал ёки органик кислоталар катализатор сифатида 100 масс. қисм фенолга нисбатан 0,2-0,15 масс. қисмда олинади. Минерал кислоталардан асосан хлорид кислотаси ишлатилади. Новолак олигомерларини олишда бошланғич аралашманинг РНи 1,5-1,8 булиши керак.

Фенолни формалдегид билан поликонденсатланиши кўп миқдордаги иссиқликни ажралиб чиқиши, ҳамда катта тезликда кетиши муносабати билан, бу жараён реакция мухитини қайнаши билан кетади. Шунинг учун реакция мухитини аппаратдан улоқтириб ташланишини олдини олиш мақсадида хлорид кислотасини икки-уч галда озгина-озгинадан солинади ва аппаратни хом аъшё билан тўлдириш коэффиценти нисбатан пастроқ олинади.

Расм 20. Новолак фенол-формалдегид олигомерларини узлукли усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1,2,3,4,5,9,13 - хом ашё ўлчагичлари; 6-тўрли филтр; 7-поликонденсация ва куришти реактори; 8-босимли идиш; 10-шавел кислотасини эритиш аппарати; 11-олеин кислотасининг суюқланмага ўтказиш идиши; 12-олеин кислотасининг босимли идиши; 14-қувур қобикли совитгич; 15-конденсация сувини йиғувчи идиш; 16-совитиш барабани.

Органик кислоталаридан шавел кислотаси ишлатилади. Бу кислота иштирокида реакция тезлигини ростлаш мумкин бўлганидан (реакция анча секин кетади) реакторни тўлдириш коэффициенти юқорироқ олинади ва шу йул билан реакцияни узокроқ кетиш вақти компенсацияланади.

Ишлатилаётган катализаторни табиати фақатгина поликонденсатланиш тезлигигагина таъсир кўрсатмай, ҳосил бўлган новолак олигомерининг технолгик хусусиятларига ҳам таъсир этади. Хлорид кислотаси қуришти жароёнида сув билан осон олиб чиқиб кетилади. Шавел кислотаси эса қисман олигомер таркибида қолиб кетади. Демак шавел кислотаси иштирокида нисбатан диэлектрик хусусиятлари ёмонроқ, лекин очроқ ва нур таъсирига чидамлироқ олигомерлар олинади. Хлорид кислотасининг ишлатишдаги камчиликларга яна уни реакторларни коррозияга учратиши ҳам киради.

Сульфат кислотаси фенол-формалдегид олигомерларини олишда ишлатилмайди. Чунки улар биринчидан олигомер таркибида қолиб кетади ва нейтраллаш реакциясини ўтказиш керак бўлади, иккинчидан эса бу кислота иштирокида ўта тўқ рангли олигомерлар олинади.

Олигомерни конденсатлаш ва қуришти. Реакторга ҳамма компонентларни солиб бўлингандан кейин аралаштириб туриб ҳароратни кўтара бошланади. Жароённи бу қисмида совутгич қайтарувчи совутгич бўлиб ишлайди ва учиб чиқаётган мономерларни мухитга қайтариб туради.

Поликонденсатланиш даражасини ортиб бориши билан реакция мухити икки қаватга ажрала бошлайди: олигомер қавати ва ўзида реакцияга киришмаган мономерларни ҳамда сувда эрувчи гидроксиметилфенолларни сакловчи сув қавати. Поликонденсатланиш жароёни бундан кейин гетероген системада амалга оширилади. Фенол сувли мухитга нисбатан олигомер мухитида кўпроқ бўлади, формалдегид билан кислотанинг асосий миқдори эса сувли мухитда бўлади. Поликонденсация жароёни қаватларга бўлингандан сўнг иккала фазада давом этади. Поликонденсация вақтини узайтириш фенол билан формалдегидни кўпроқ бирикишига, новолак олигомерини чиқишини ортишига ва уни молекула массасини юқори бўлишига олиб келади. Поликонденсатланиш жароёнининг турли шароитлари бир хил бўлиб, формалдегидни фенолга нисбатан моллар миқдори ортиши билан (новолак олигомери учун рухсат этилган ораликда), фенолга нисбатан олигомерни чиқиш даражаси, суюқланмага ўтиш ҳарорати ва унинг ўртача молекула массаси юқори бўлади.

Фенол билан формалдегидни ўртасидаги реакция натижасида новолак ҳосил бўлиш реакцияси экзотермик бўлиб 1 кг фенол реакцияга киришганда 586,6 кДЖ иссиқлик ажралиб чиқади. Шу сабабли реакция мухитини қиздириш ҳарорат 55-65 °С га етгунча амалга оширилади. Ундан кейинги реакция мухитини қайнаш ҳароратигача (90-98 °С), ҳарорат экзотермик иссиқлик ҳисобига кўтарилади. Айрим ҳолларда реакция мухитининг қайнаш тезлигини камайтириш мақсадида реактор қобиғига совуқ сув юборилади.

Поликонденсатланиш жароёнида олигомер ва сув фазаларида фенол билан формалдегидни миқдори секин-аста камайиб бориб, маълум вақтдан кейин (1 соатлардан кейин) ўзгариши жуда ҳам секинлашиб бир миқдорда сакланиб туради. Бу ҳолат поликонденсатланиш жароёнини биринчи боқичи тугалланганидан далолат беради.

Олигомерларни қуриштишда совутгич тўғри совутгич ҳолатига ўтказилади. Қуриштиш жароёнида учувчи моддалар-сув, формалдегид, катализатор, реакциянинг қўшимча маҳсулотлари, ва реакцияга киришмаган фенолнинг бир

қисми учиб чиқиб кетади. Қуритиш жараёни вакуумда (қуритишни бошланишида қолдиқ босим 332 кПа дан ортик бўлмаслиги керак) амалга оширилганидан харорат буғланиш хисобига тезликда 85-90⁰С гачан пасаяди. Қуритиш жараёнида поликонденсатланиш реакцияси давом этиши хисобига бўш фенол микдори камайиб олигомерни қовушқоқлиги ортиб боради. Қуритиш охирларида хароратни 120-130⁰С (алохида холларда 160 ⁰С гача) ошириш олигомерни қовушқоқлигини ва айникса суюқланмага ўтиш хароратини ортишига олиб келади. Қуритиш тугатилгандан сўнг олигомер таркибига суртилиш моддалари, масалан олеин кислотаси қўшилади.

Новолак олигомерларини узлуксиз усулда ишлаб чиқариш "идеал" аралаштириш ва сиқиб чиқариш аппаратларида амалга оширилади.

Саноатда узлуксиз усул хар секцияси "идеал" аралаштириш режимига яқин шароитда ишлайдиган кўп секцияли аппаратда амалга оширилади. Новолак олигомерларини ишлаб чиқаришда (расм 21) поликонденсация, бир-биридан ажратгичлар ёрдамида беркитилган уч ёки тўртта секциядан (царгадан) ташкил топган колоннали реакторда олиб борилади. Бундай реакторда хом аъшё концентрациясини аралашмадаги концентрацияси асосан харакатлантирувчи куч хисобланади. Бу фарқ секин аста биринчи секциядан кейингиларида камайиб боради.

Расм 21. Новолак фенол-формалдегид олигомерларини узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1-меёрловчи насос; 2-рекуперацияловчи иссиқ алмашгич; 3-реактор; 4-қаватларга ажратгич; 5-насос; 6-буғлатиш аппарати; 7-стандартловчи реакторлар; 8-совитгич; 9-совутиш барабани.

Аппаратни узлуксиз ишлаб туриш шароитида, ишлаб чиқариш унумдорлигини, реакцион аралашмани солиш, реактордан чиқариш ҳамда хароратни кўтаришга кетган вақтни қисқартириш хисобига ошириш мумкин. Кўп секцияли аппаратда хом аъшёни кўплаб маротаба аралаштирилиши,

реактордан чиқаётган массада бўш мономерлар миқдорини камайтириб юборилишига олиб келади. Узлуксиз усул хоссалари барқарор бўлган олигомерлар олиш вақтини 3 баробардан кўра кўпроқ қисқартиришга олиб келади. Бу усул асосан бир хил навдаги новолак олигомерини кўплаб ишлаб чиқаришда кенг қўлланилади. Қуйида шу усулда новолак олигомерини ишлаб чиқаришни технологик жараёни келтирилган (расм.21).

Фенол, формалин ва катализатор меёрловчи насос (1) ёрдамида 2 чи рекуперацияловчи иссиқ алмаштиргичга узатилади. Иситилган бошланғич моддалар 3 чи реакторга узатилади. Хосил бўлган буғлар 2 чи рекуперациялаш иссиқ алмашгичга тушиб у ерда бошланғич хом ашёни қизитиш учун ўз иссиқлигини беради. Реакторда харорат $94-98^{\circ}\text{C}$ да ушлаб турилади. Реакцияга киришаётган аралашма аввалги секцияни тепа қисмини кейинги секцияни паст қисми билан туташтирувчи колоннанинг ташки қувирлари орқали бир секциядан иккинчи секциясига ўтади. Аралаштириш секцияларнинг қобикларига берилаётган буғ ёрдамида реакция мухитини қайнаши амалга оширилади. Аралашма-узлуксиз ишловчи чўктирувчи (4) га узатилади ва у ерда сув ҳамда олигомер қаватларига ажратилади. Бу ердан олигомер 5 чи насос ёрдамида 2 та кетма кет уланган бир қувирли 6 чи қувур қобикли иссиқ алмашгичга узатилди. Сув эса оқава сувларни тиндириш системасига узатилади. Олигомер қувурни ички қисмидан юпка қават қилиб $110-190^{\circ}\text{C}$ ҳамда 532 ГПа босимда бир маротаба ўтказилишини ўзидаёқ қурилади. Қуриш аппаратидан суюқланма холидаги олигомер ва учувчи моддаларнинг буғлари стандартловчи аппаратлардан (7) бирига келиб тушади. Ўз таркибида фенол ҳамда формалдегид ва сув буғлари сақлаган учувчи моддалар 8 чи совитгичда конденсирланади. Хосил бўлган конденсат (30% гачан фенол ва 2,5% гачан формалдегид) поликонденсация жараёнига қайтарилади. Олигомер суюқланмаси 7 чи стандартловчи аппаратдан 9 чи айланаётган барабанга узатилади ва барабан юзасида ингичка қатламда совитилади. Қотирилган олигомер барабандан ингичка қават қилиб қирқиб (сидириб) олинади.

НОВОЛАК ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИНИ ХОССАЛАРИ

Фенол-формалдегид новолак олигомерлари оч-жигарранг рангдан тўқ жигарранг рангача бўлган каттик термопластик моддалардир. Улар метил-, этил спиртларида, ацетонда яхши эрийди, аммо ароматик углеводородларда эримайди. Узоқ сақланганда ҳамда 180°C гачан қиздирилганда ҳам қотмайдилар.

Техникада ишлатиладиган новолак олигомерлари қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

Томчи узилиш (тушиш) харорати, $^{\circ}\text{C}$	95-105
Қовушқоқлик (50%ли спиртдаги эритма), H c/m^2	0,07-0,16
Фенолга ўтказиб хисоблангандаги бромланувчи моддалар миқдори, %	9
кўп эмас	

Новолак олигомерлари учун мумкин бўлган чегарада фенол ва формалдегидни нисбатини ўзгартириш ҳамда қуриш хароратини ўзгартириб узилиши 115°C бўлган томчи олигомерлар ҳам олиш мумкин.

Новолак олигомерлари термопластик ҳолда ишлатилмайди. Чунки бу ҳолда уларни иссиқбардошлиги, кимёвий таъсирларга чидамлилиги ҳамда механик мустаҳкамлиги жуда ҳам паст. Шу сабабли новолаклар албатта резол ҳолатига ўтказилиши керак.

Новолакларни резолга қўидаги усулларда ўтказилади:

1. Суюқ новолак олигомерларини формалдегидни 30-40%ли эритмаси билан ишланади ва олинган маҳсулот елим сифатида ишлатилади;
2. Тўлдиргич қўшилмаган новолак олигомерига гексаметилентетрамин (уротропин) қўшилади;
3. Тўлдиргич қўшилган новолак олигомерига уротропин қўшилади.

Иккинчи ва учинчи усулларда олинган композиция 160-180 °С гача қиздирилганида, новолак олигомерларини уротропин билан реакцияга киришиши натижасида эритмага ўтмайдиган резит полимери ҳосил бўлади. Новолак олигомерлари таркибида бўш фенол қанча кам бўлса, ҳамда реакцияга киришмаган пара-ҳолатида бўш гуруҳларни сони қанча кўп бўлса олигомерни қотиш тезлиги шунчалик катта бўлади.

Новолак олигомери таркибидаги бўш фенол миқдорини олигомерга ўткир буғ билан ишлов бериш ёки уни узоқ вақт реакторда 180-200 °С ҳароратда қиздириш орқали камайтириш мумкин. Шу усулда олигомер таркибидаги бўш фенол миқдорини 0,1% гачан камайтириш мумкин.

Новолак олигомерлари уротропин иштирокида резол олигомерларига нисбатан ҳам анча тез қотади. Бу ҳол кўпгина маҳсулотларни (айниқса пресс-кукунларни) қайта ишлашда жихозларни ишлаб чиқариш унумдорлигини оширишга олиб келади. Шу билан биргаликда резол олигомерлари узоқ вақт қовушқоқ-оқувчан ҳолда сақланганлари сабабли (новолак олигомерларига нисбатан), қалин деворли катта шаклдаги буюмларни олишда, ҳамда кам оқувчан композицияларни қайта ишлашда ишлатилади. Шу сабабли резол олигомерлари асосида ишлаб чиқариладиган буюмлар анчагина кўп бўлади.

МАЪРУЗА-14

РЕЗОЛ ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ҚОНУНИЯТЛАРИ

Резол олигомерлари фенол билан формалдегидни (формалдегид миқдори фенолга нисбатан кўпроқ олинади) конденсациялаб олинади. Турли маркадаги резол олигомерлари учун фенол: формалдегидни моллар нисбати 1:1,1-2,1 ўртасида ўзгариб туради. Поликонденсатланиш катализаторлари сифатида барий гидроксиди, аммиак суви ёки уювчи натрий ишлатилади (1,2-2 масс. қисм 100 масс. қисм фенолга нисбатан).

Ишлатилишига қараб резол олигомерлари суяқ холдан қаттиқ холгача ишлаб чиқарилиши мумкин. Қаттиқ холдаги резол олигомерлари, суяқ холдагиларига нисбатан сақланганда хоссаларини барқарор сақлайдилар, Ўз таркибида кам бўш фенол сақлаши ва диэлектрик хоссаларини юқори бўлиши билан фарқланадилар. Қаттиқ новолак олигомерларидан фарқли қаттиқ резол олигомерлари таркибида 8-12% гачан суяқ резол олигомерларида эса 20% гачан бўш фенол бўлади.

Булардан ташқари резоллар лок олиш учун, эмулсия кўринишида ёки конденсациянинг бошланғич моддалари фенолспиртларни-сувдаги эритмаси сифатида ишлаб чиқарилади.

Узлуксиз усулда резол олигомерлари ҳам новолак олигомерларини ишлаб чиқариш технологик жараёнидаги каби технологияда олинади. Факат резол олигомерларини синтез қилишда поликонденсация вақти ва харорати аниқ ушланиши керак. Синтез вақтини ошириш олигомер қовушқоқлигини оширишга (бир хил ҳолатларда олигомерни реакторда қотиб қолишига) ва демак бундай олигомерлардан катта хажмга эга бўлган буюмларни олиб бўлмасликка олиб келади.

Резол олигомерларини олиш шароитларида фенол билан формалдегидни реакцияга киришиши натижасида новолак олигомерларини олишдагига нисбатан кам иссиқлик ажралиб чиқади (1кг фенол 335 кДЖ). Шу сабабли иситишни юқорирок хароратда тўхтатилади (75-80С).

Ундан ташқари резол олигомерларини олишдаги реакцияни бошланғич маҳсулотлари реакция мухитида яхши эрийди (гидроксиметилфеноллар структурасида кўплаб CH_2OH гурухларини ҳосил бўлиши хисобига), шунинг учун олигомер сувдан анча кейин қаватланади. Паст молекулали олигомерлар олишда умуман қатламларга ажралмайди.

Резол олигомерларини қуритиш жараёнида ундан доимо намуналар олиб турилади ва бу намуналарни шартли қотиш тезлиги аниқланади (1г олигомерни 150 °С да металл плитасида аралаштириб турилганидаги қотиш вақти билан белгиланади). Қуруқ холдаги резол олигомерлари учун бу катталиқ 50с. дан кам бўлмаслиги керак. Керакли поликонденсатланиш даражасига эришилгандан сўнг резол олигомерларини катта тезликда совитиш керак. Шунинг учун ҳам тайёр резол олигомери суяқланмаси новолак олигомерлари сингари барабанларга эмас, балки олигомерларни

ингичка қатламда тез совушини таминлаб берадигон совитгич-вагонларга қўйилади. Аммо резол олигомерлари хона хароатида ҳам секин-аста ўз қовушқоқлигини орттириб боради, шунинг учун уларни алохида шароитларда сақлаш даркор. Олигомерлар лок кўринишда олинадиган бўлса қуришти тугатилгандан кейин, 5-17% намлик сақлаган олигомер аралаштириб гомоген эритма ҳосил бўлганига тқадар спиртда эритилади ва эритма 30-40 °C гачан совитилади.

Агарда резол олигомерларидан кўпик пластик ишлаб чиқариладиган бўлса, қуришти тугаганидан сўнг, унга 100 масс.қ. сирт-фоол модда ҳамда 30 масс.қ. алюминий кукунини аралаштириб тайёрланган гомоген масса (паста) қўшилади.

Турли хил композицияларни ишлаб чиқаришда резол олигомерларини эмулсияси ишлатилади. Бундай олигомерларни конденсацияланиш реакцияси пастроқ хароратда (85 °C гачан) олиб борилади ва конденсация вақти тугаганидан кейин озгина қуриштилади ёки тиниш учун ушлаб турилади. Қуритилган олигомерда сувни миқдори 14-18% ни, тиндирилган олигомерда эса 30% ни ташкил этади. Бундай олигомерлар қиздирилганда кўпроқ вақт суюқланма ҳолатида бўлади. Шунинг учун ҳам бундай олигомерлар асосида олигомерларни ёмон шимадиган тўлдиргичлар қушиб композициялар яратилади.

Фенол-формалдегид олигомерларини сувдаги эритмаси фенол спиртлари деб аталади ва улар фенолни моно-, ди-, тригидроксиметил ҳосилалари аралашмасини сувдаги эритмаларидир. Фенолдаги гидроксиметил гурухларини қиймати ортиши билан унинг сувда эриши ёмонлашади. Фенол спиртлари сувдаги 50% ли эритма сифатида ишлатилади. Уларнинг саккиз секцияли колоннада, реакция муҳитини сиқилган ҳаво билан аралаштириб узлуксиз усулда олинади. Колоннанинг биринчи 5 та секциясида харорат 75-80 °C, охириги 3 та секциясида 70-75 °C атрофида ушлаб турилади. Масса факатгина биринчи секциядагина (бўлимда) қиздирилади, қолган бўлимларда эса берилган харорат совитиш суви ёрдамида ушлаб турилади. Фенол спиртларини сақлаш муддатини ошириш мақсадида конденсация тугаганидан сўнг айрим ҳолларда бор кислотаси қўшиб нейтраланади. Тайёр фенол спиртларида 2-3% бўш фенол ва 3,5-4,5% бўш формалдегид бўлади.

РЕЗОЛ ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

Резол олигомерлари қаттиқ ёки суюқ ҳолда бўлиши мумкин. Улар харорат таъсирида ёки хона хароратида кислоталар иштирокида тикилган ҳолга ўтади. Қотиш тезлиги хароратни ортиши билан ҳамда орто-ориентацияловчи катализаторлар иштирокида ортади (бўш гидроксиметил гурухларининг пара-ҳолат билан реакцияга киришиш тезлиги, орто-ҳолат билан реакцияга киришишидан катта).

Олигомерларни эрувчанлиги, уларнинг молекула массасига боғлиқ: бошланғич моддалар моно-, ди-, тригидроксиметилфеноллар сувда эрийди, юқоририқ молекула массасига эга олигомерлар эса ($P \geq 5$) спиртлар ва кетонларда яхши эрийди. Олигомерларни ранги оч жигаррангдан (аммиак

ва аминлар катализатор сифатида ишлатилганида) тўқ жигарранг (ишқорлар иштирокида) ранггачан бўлади.

Олиниш шароитларига караб резол олигомерларини хоссалари бир-биридан тубдан фарқ қилади (новолак олигомерларини хоссалари бир-бирига анча яқин бўлади). Резол полимерлари гексаметилентетрамин билан қотирилган новолак полимерларига нисбатан юқори диэлектрикликни, сув хамда кимёвий таъсирларга чидамликни намоён этади. Резитлар (қотирилган резоллар) тоза холда катта ички кучланишлар хосил қилиши натижасида ёрилиб кетади ва шу сабабли жуда кам ишлатилади.

Қотирилган резоллар (резитлар) харорат таъсирига анча чидамли бўлиб, 200°C да узоқ вақт ишлатилиши мумкин. Резол композицияларидан олинган буюмлар $200-250^{\circ}\text{C}$ орасида бир неча кун, $500-1000^{\circ}\text{C}$ орасида бир неча минут, $1000-1500^{\circ}\text{C}$ орасида бир неча секунд ишлатилиши мумкин. 250°C дан юқорида секин-аста қизитиш натижасида резитни деструкцияга учраши, харорат таъсирига чидамли механик мустахкамликка эга бўлган углеродли қолдиқ (кокс) хосил бўлишига олиб келади.

ФЕНОЛ ГОМОЛОГЛАРИ ВА ФОРМАЛДЕГИД АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР.

Новолак ва резол олигомерларини олишда фенолни гомологларидан крезоллар ва ксиленолларнинг аралашмаси ишлатилади. Бу аралашмаларни олигомерлар олишда ишлатилиши, уларни таркибидаги 3,5-ксиленол ёки м-крезолларни миқдори билан аниқланади. Чунки аралашмадаги шу изомерларгина уч функционалли моддалар хисобланади. Ундан ташқари фенолнинг ушбу гомологлари формалдегид билан фенолга нисбатан тезрок реакцияга киришадилар. Масалан, агарда фенол билан формалдегидни реакцияга киришиш тезлигини бирга тенг деб олсак, у холда гомологлари формалдегид билан реакцияга киришиш тезлиги:

3,5-Ксиленол.....	7,8
м-Крезол	2,9
3,4-Ксиленол.....	0,8
о-Крезол	0,8
2,5-Ксиленол.....	0,7
п-Крезол	0,4
2,6-Ксиленол.....	0,2

Умуман аралашмалардаги турли изомерларни хисобга олганда уларни формалдегид билан конденсацияланиш тезлиги анча паст бўлади.

Ксиленолформалдегид олигомерлари, крезолформал-дегид олигомерларига нисбатан анча секин қотади. Одатда новолак олигомерларини айрим хиллари фенол ва ксиленолларни формалдегид билан бирга конденсациялаб олинади.

Крезол формалдегид олигомерларини олишда конденсация реакциясини шундай ўтказиш керакки реакцияга асосан м-крезол киришсин. Қолган изомерларни эса реакциядан сўнг хайдаб чиқариб олиш мумкин бўлади.

Аммо бу усул анча мураккаблиги ҳамда кўплаб хом ашёни йўқотилиши сабабли ишлатилмайди. Ундан ташқари крезол-формалдегид полимерлари таркибида термопластик компонентларни бўлиши (п-крезол асосидаги олигомер), қотирилган полимерга пластификатор сифатида таъсир кўрсатиб уларни эластиклик хусусиятларини оширади.

Саноатда новолак ва резол типдаги крезолформалдегид ҳамда крезол-фенолформалдегид олигомерлари, фенолформалдегид олигомерларини олиш технологиялари бўйича ишлаб чиқарилади.

ФЕНОЛ ВА БОШҚА АЛДЕГИДЛАР АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР.

Фенол-алдегид олигомерлари ичида, фенолформалдегид (гомологлари билан) олигомерларини ишлаб чиқариш 95% дан ортиқни ташкил этади. Фенол ацеталдегид, ёғ ёки бензалдегид билан реакцияга киришганда фақат термопластик олигомерлар ҳосил бўлади. Асосан бу хил олигомерларидан фенолфурфурол олигомерлари катта аҳамиятга эга.

Фенолфурфурол полимерлари.

Фурфурол кислотали муҳитда қаттиқ ва эримайдиган полимер ҳосил қилади. Фенол билан фурфуролни конденсация реакцияси шу сабабли ишқорий муҳитда олиб борилади. Новолак олигомерлари фенол ва фурфуролни моллар миқдори 1:0,9-0,95 бўлганида олинади. Агарда фурфуролни миқдори ортиқча олинса 180 °С дан юқори ҳароратда қотадиган термореактив олигомерлар ҳосил бўлади.

Новолак типдаги фенол-фурфурол олигомери куйидагича технология бўйича олинади.

Фенол, фурфурол ва катализатор (уювчи натрий ёки барий гидроксиди) аралашмаси реакторга солинади ва аралаштириб туриб 20-40 мин. ичида қайнагунича қиздирилади. Қайнаш ҳароратида (92-110 °С) аралашма, ишлаб турган қайтарувчи совитгич билан 5-6 соат ушлаб турилади. Ажралиб чиққан сувни хайдаб, реакция тезлигини ошириш мақсадида реакция бошланганидан 2 соат кейин вақти-вақти билан совитгич тўғри холга ўтказиб турилади. Реакция массасининг қовушқоқлиги 3 кПа С га етганида олигомерни ҳарорати 125-130 °С гачан кўтарилиб қуритиш бошланади. Иситиш 130 °С га етганида тўхтатилади, аммо инерция ҳисобига массани ҳарорати 140 °С гачан кўтарилади. Олигомерни томчи тушиш ҳарорати 85-105 °С бўлганида қуритиш тўхтатилади.

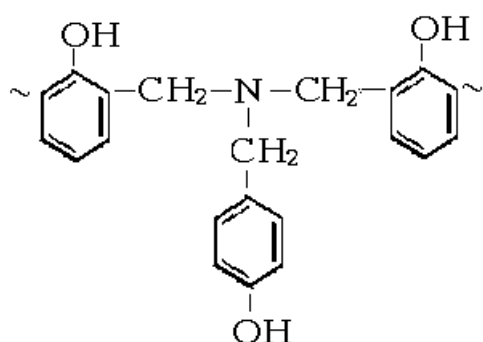
Фенолфурфурол олигомерлари фақат пресс кукунлар ишлаб чиқаришда ишлатилганлиги сабабли, уларни аппаратдан қуйиб олишдан аввал улар таркибига суртилувчи моддалар (ўсимлик кислоталари) қўшилади ва 5-10 минут аралаштирилганидан сўнг идишларга қуйиб олинади.

Фенолфурфурол олигомерлари, фенолформалдегид олигомерларига нисбатан оқувчанроқ бўлганликларидан, улар турли тўлдиргичларга яхши шимилади. Улардан олинган буюмлар бир хил рангда бўлиб чиройлироқ кўринишга эга бўлади. Улар 130-150 °С ҳароратда узоқ вақт оқувчанликни

сақлайдилар ва фақат 180-200 °C да тез қотадилар. Масалан фенолфурфурол олигомери 10% гексаметилентетрамин билан 150 °C да 200-400 секундда, 180 °C да эса 40-60 секундда қотади.

Саноатда кўпинча фенолфурфурол ва фенолформалдегид олигомерларини аралашмаси ишлатилади.

Фенол билан конденсацияланишда алдегидлар ўрнига гексаметилентетрамин ишлатиш мумкин. Поликонденсация жараёни фенолни анча ортиқча миқдори иштирокида (фенол: гексаметилентетрамин 3-6:1) сувдаги ёки спиртдаги эритмада, эритманинг қайнаш ҳароратида ёки массада 115 °C да ўтказилади. Хосил бўлган фенолгексаметилентетрамин олигомерлари ўз таркибида 8% гачан бириккан азот (дигидроксидибензиламин (1) ёки тригидрокситрибензиламин (2) курунишда) сақлайди:



(1)

(2)

Олигомер қотиши жараёнида лабил аминометил гурухлари ҳарорат таъсирида чидамлироқ метилен гурухларига айланади ва аммиак ажралиб чиқади. Фенолгексаметилентетрамин олигомерлари боғловчи сифатида пресс-кукунлари, қатлам пластиклар ва лок-бўёқ маҳсулотлари олишда ишлатилади.

Модифицирланган фенолформалдегид полимерлар.

Полимерлардан олинган буюмларга турли хил талаблар қўйилади.

Одатда полимер материаллари иссиқбардошлик, мустаҳкамлик, юкори диэлектриклик хоссалар, сув ва кимёвий таъсирларга чидамлилики каби хусусиятлар билан бир қаторда совуққа, ёғ, бензин таъсирига чидамлиликини ҳам ўзларида мужассамлантирган бўлишлари керак. Маълум полимерларни бирортаси ҳам бундай бир-бирига қарама-қарши бўлган хоссаларга эга эмас. Шунинг учун турли хил хоссаларга эга бўлган полимерлар олиш учун улар модификацияланади. Саноатда фенолформалдегид олигомерлари қуйидаги усуллар ёрдамида модифицирланади:

1. Уч ва ундан ортиқ мономерларни бирга поликонденсацияга учратиш (фенол ва анилинни формалдегид билан, фенол ва карбамидни формалдегид билан, фенолни формалдегид ва фурфурол билан) орқали;

2.Полимеранологик ўзгариш реакцияларини ўтказиш орқали;

3.Фенолформалдегид олигомерларини бошқа олигомер ва полимерлар билан аралаштириш орқали;

Биринчи усул асосан феноланилинформалдегид олигомерларини олишда, иккинчи усул ёғда эрийдиган олигомерлар олишда, учинчи усул эса махсус хоссаларга эга полимерлар олишда ишлатилади.

Одатда аралаштирилган полимерлар уларни таркибига кирган полимерларни хоссаларини ўзида мужассамлайди. Аралашма полимерларни олиш ўз механизми бўйича блок-ёки тикилган сополимерларни олиш механизмига ўхшаш. Амалда терморреактив фенолформалдегид олигомерлари термопластик олигомерлар билан аралашма қилиб олинади. Шу сабабли аралашма таркибида термопластик полимернинг миқдори ортиб бориши билан аралашманинг тикилган ҳолга ўтиши қийинлашиб боради.

Ёғда эрувчи фенолформалдегид полимерлари.

Фенол ва формалдегиддан олинган олигомерлар қутибли хоссага эга бўлганлигидан ёғ ва алифатик углеводородларда эримайди. Ёғда эрувчи олигомерлар олиш мақсадида (лок-бўёқ саноати учун) ҳам аъшё сифатида бифункционал, пара ўрни алмашган алкил-ёки арилфеноллар ишлатилади. Аммо бу олигомерлар ҳам ёғлар билан яхши аралашмайди.

Саноатда асосан п-трет-бутилфенол асосидаги олигомерлар ишлаб чиқарилади. Каттагина бўлган қутибсиз гуруҳни бўлиши, қутбли ОН гуруҳлари улушини камайтириб юборади ва бу олигомерлар ёғда эриш хусусиятига эга бўладилар. Ҳом аъшё п-терт-бутилфенол, бифункционал мономер бўлганлигидан у формалдегид билан реакцияга киришганида чизикли олигомер ҳосил бўлади (ММқ800-1000)

Бу олигомерларни қотадиган ҳолга ўтказиш учун уларни ёғлар билан ёки ёғлар билан модифицирланган алкид олигомерлари билан аралаштирилади. Алкилфенол олигомерлари асосидаги лок-бўёқ қопламлари тиниқ рангли бўлиб, қаттиқ, сув ва кимёвий таъсирларга, ёруғлик нурига чидамли бўлади. Фенолформалдегид олигомерларини ёғларда эрувчанлигини яхшилашни усулларида яна бири фенол гидроксил гуруҳларини беркитишдир. Бунга 180 °Сда фенолформалдегид ёки крезолформалдегид олигомерларини канифол билан бирга аралаштириб қиздириш орқали эришилади. Олинган аралашмани кислота сонини камайтириш мақсадида уларни кўп атомли спиртлар (глицерин, пентаэритрит) билан этерификацияланади. Бундай полимерлар суний қопалар деб аталади. Улар, тунг ва бошқа ёғларда яхши

эрийди ва сув-, ишқор, нур таъсирларига чидамли бўлади. Фенолли копаллар нитроэмаллар олишда, крезолли копаллар эса озиқ-овқат билан контактдан бўладиган юзаларни қоплашда қўлланиладиган локларни олишда ишлатилади.

Аралашма полимерлар.

Полиамидлар билан аралаштирилган полимерлар. Юқори эластик, сувга чидамли ва иссиқбардош полимерлар олишда фенолформалдегид олигомерлари полиамидлар билан аралаштирилади. Аралашма саноатда новолак олигомерлари билан полиамидларни суюқланма холида аралаштириб олинади. Улар пресс-кукунлар олишда ишлатилади.

Поливинилхлорид билан аралаштирилган полимерлар. Новолак олигомерларини поливинилхлорид билан аралаштириб олинган полимер сув-, кимёвий таъсирлар (кислоталар)га чидамли бўлади. Тўлдиргич сифатида яхшилаб майдаланган кокс ишлатилса ишқорлар таъсирига ҳам чидамли бўлади. Бу усулда модифицирланган полимерлардан фенолит, декоррозит каби пресс массалар ишлаб чиқарилади.

Новолак олигомерлари поливинилхлорид билан валцларда (ишчи вал харорати 100-130 °С иккинчи вал харорати 55-85 °С) аралаштириб олинади. Бунда олигомер поливинилхлорид билан қисман кимёвий боғ ҳосил қилади.

Каучук билан аралаштирилган полимерлар. Юқори зарбий қовушқоқликка эга пресс-композициялари олиш мақсадида фенолформалдегид олигомерларини каучуклар билан аралашмаси олинади. Яхшилаб майдаланган новолак олигомери аралаштиргичларда 60-80 °Сда 15-25% бутадиеннитрил каучуги билан суюқланма холида аралаштирилади. Аралашмага гексаметилентетрамин ва бошқа моддалар билан валцларда кўшимча ишлов берилади.

Поливинилбутирал билан аралаштирилган полимерлар. Резол фенолформалдегид олигомерларини поливинил-бутирал билан аралаштириш терига, пахта матосига, шиша матосига, ёғочга нисбатан юқори адгезия хоссаларига эга полимерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай олигомерлар саноатда ва кундалик ҳаётда елим сифатида кўплаб ишлатилади. Бу елимлар турли маркаларда (БФЛ, БФ-2, БФ-3 в.х.к.) ишлаб чиқарилиб улар бир-биридан фенолформалдегид олигомери ва поливинил-бутирални ўзаро нисбатлари билан фаркланадилар.

Шишатеколлит олишда ишлатиладиган БФ-3 елимини олиш технологияси асосан икки қисмдан, яъни поливинилбутирални спиртдаги эритмасини тайёрлаб олиш, ҳамда бу эритмани фенолформалдегид олигомерини спиртдаги эритмаси билан аралаштириб олишдан иборат.

Бунинг учун вакуум ҳосил қилинган аппаратга спирт солинади, сўнггра қисим-қисмлар билан поливинилбутирал солинади. Ундан кейин аппарат ичидаги масса 50-60 °С гачан қиздирилиб поливинилбутирал эригунича

ушлаб турилади (7-8 соат), ва керакли қовушқоқликка эришиш мақсадида поливинилбутирал, айрим ҳолларда эса спирт қушилади. Сўнгра яхшилаб айлантириб туриб фенол-формалдегид олигомерларини спиртдаги эритмаси қўшилади ва 65⁰С ҳароратда 40-60 минут аралаштирилади. Тайёр маҳсулот совитилиб, турли филтрдан ўтказиб идишларга солинади.

Ойналарни кумуш амалгамасини қоплаш учун резол типдаги фенолформалдегид олигомери ва поливинилбутиралдан (1 маас.қ. 5 масс.қ. олигомерга) тайёрланган шиша эмали ишлатилади.

Елимларни ишлаб чиқаришда поливинилбутиралдан ташқари поливинилформалэтилал ҳам ишлатилади. Поливинилформалэтилал 45-55⁰Сда спирт билан ацетон аралашмасида эритилади. Хосил бўлган эритмага барқарорловчи модда-ортокремний кислотасининг этил эфири қўшилади ва сўнгра фенолформалдегид олигомерининг сув-спирт аралашмасидаги эритмаси қўшилади. Елим турли шишапластиклар ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Эпоксид олигомерлари билан аралаштирилган полимерлар. Кислота ва ишқорлар таъсирига чидамли лок қопламалари, ҳамда юқори ҳароратга чидамли (эпоксид олигомерлари асосида олинганларга нисбатан) қатлам пластиклар олиш мақсадида фенолформалдегид олигомерлари эпоксид олигомерлари билан аралашма кўринишида ишлатилади. Бундай аралашмаларда новолак ёки резол типдаги фенолформалдегид олигомерлари эпоксид олигомерларини қотиргичи бўлиб хизмат қилади. Қотириш 175-200⁰Сда 20-30 минут давомида олигомерларни гидроксил ва эпоксид гуруҳлари ўртасидаги реакция ҳисобига амалга оширилади. Қотиргич катализаторлари сифатида учламчи аминларни (м: 0,5% х-метилбензилдиметиламин) ёки 1-2% фосфор кислотасини ишлатиш қотириш ҳароратини 150⁰С гача пасайтириш имконини беради. Олигомерлар аралашмасида кўпинча резол типдаги фенол- ёки крезолформалдегид олигомерларини миқдори 25-40% ни ташкил этади.

Карбамидформалдегид ва бошқа олигомерлар билан араплаштирилган полимерлар.

Саноатда фенолформалдегид олигомерларини карбамид- ёки меламинаформалдегид олигомерлари билан аралашмаси кўплаб ишлатилади. Бундай аралашма олигомерлар тайёр олигомерларни аралаштириб, ёки фенол, карбамид, меламина ва анилинларни формалдегид билан турли нисбатларда бир вақтда конденсатлаб олиниши мумкин. Бундай олигомерларни олиш жараёнлари бошқа бўлимларда келтирилган.

Резорцинформалдегид полимерлари.

Икки атомли феноллардан (о-, м-, п-дигидрокси-бензол) фақат м-дигидроксибензол-резорцин асосида термореактив олигомерлар хосил бўлади. О-Дигидроксибензол (пирокатехин) ва п-дигидроксибензол (гидрохинон)

формалдегид билан анча юқори хароратда секин тўрсимон холга ўтадиган олигомерлар ҳосил қиладилар. Бунинг асосий сабаби шундаки о- ва п-ди-гидроксибензоллардаги фенол гидроксиди уларни м-холатидаги водородини анча фаоллаштиради ва маълум шароитларда (юқори харорат таъсирида) формалдегид билан реакцияга киришиш қобилиятини оширади. Резорцин молекуласидаги иккинчи гидроксил гуруҳи о- ва п-холатларидаги водородни фаоллигини анча оширади. Ундан ташқари иккинчи гидроксил гуруҳини мавжудлиги, бензол халқалари орасида эфир боғлари ҳосил қилишга олиб келиши мумкин. Шу сабабли, резорцин формалдегид билан фенолга нисбатан анча тез реакцияга киришади ва бу реакция катализаторларсиз хона хароратида ҳам кетиши мумкин. Иккита гидроксил гуруҳи факат о- ва п-холатларидаги водородларнигина эмас, балки м-холатидаги водородни ҳам анча фаоллаштиради. Бу ҳол улар ўртасидаги реакцияни тез кетишидан ташқари тармоқланган олигомерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Бундай ҳолатлардан ҳалос бўлиш мақсадида реакцияда формалдегидга нисбатан резорцинни миқдорини анча кўп олинади (1 мол резорцин 0,5-0,6 формалдегид). Ундан ташқари реакция резорцин миқдорига нисбатан 20% спирт (реакция тезлигини камайтириш мақсадида) қўшилган сув муҳитида олиб борилади. Бундай олигомерларни сувдаги эмульсияси совуқда қотувчи елим, герметик сифатида ҳамда шина кордларини шимдиришда ишлатилади. Вакуум остида қуритилган олигомер, қаттиқ ва осон майдаланадиган бўлиб, унга резорцин массасига нисбатан 10-15% гексаметилентетрамин қўшилади, сўнгра ацетон ёки спиртда (этил ёки бутил) эритилади. Олигомерни эритмаси фанерани елимлашда ва қатлам пластиклар олишда ишлатилади. Қуруқ олигомер таркибида 27-28% бўш резорцин бўлади. Бундай олигомерни Уббеллоде бўйича томчи тушиш харорати 85-90 °C.

Резорцинни формалдегид ва гексаметилентетрамин билан реакцияси шунчалик тез кетадики, кўпинча реакцияни тайёр маҳсулот олиш билан тугатиш мумкин. Бунинг учун резорцин параформ ва тўлдиргич билан валцда аралаштириб олинади ва 70-75 °C да валцланади. Ундан кейин массани майдаланиб элакдан ўтказилиб маълум шароитда прессланади. Қатлам пластикларни умуман формалдегид ишлатмасдан ҳам олса бўлади. Аввалига коғоз ёки мато резорцин эритмаси билан, сўнгра гексаметилентетрамин эритмаси билан шимдирилади, қуритилган варақ материал иссиқ прессларда прессланади.

Резорцинформалдегид полимерлари, фенолформалдегид полимерларига нисбатан анча юқори иссиқбардошлик ва қаттиқликка эга. Турли материалларга ҳам адгезияси анча юқори. Резорцинформалдегид олигомерларидан елимлар, сувли дисперсиялар, замазкалар тайёрланади. Елимлар хона хароратида катализаторларсиз қотганидан, улардан катта ҳажмли буюмлар олишда фойдаланилади.

Фенол полимерларидан фарқли ўлароқ резорцин полимерлари зарарсиз бўлганидан, улар тиш даволашда (тишларни пломбалашда) ишлатилади.

Олигомерни арзонлаштириш мақсадида резорцинни бир қисми фенол билан олмаштирилиши мумкин. Бундай резорцинфенолформалдегид

полимерлари фенолформал-дегид полимериға нисбатан иссиқбардош ва қаттиқ бўлади. Улардан иситиш дастгохларининг турли қисимлари ишлаб чиқарилади.

Фенолалдегид олигомерлари ичида бисфеноллар асосида олинган олигомерлар катта аҳамиятга эга. Масалан 4,4- дигидроксидифенилметан ёки фенолфталеин формалдегид билан тармоқланган олигомерлар ҳосил қиладилар ва бу олигомерлар тўрсимон ҳолда юқори иссиқбардошлик ва ҳароратбардошлик намоён этиб, кўп кокс қолдиги ҳосил қилади.

МАЪРУЗА-15

ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР АСОСИДА ПЛАСТМАССАЛАР ОЛИШ

Биринчи навбатда биз полимер, пластмасса, композицион полимер материаллари, резина каби тушунчалар билан танишиб чиқамиз. Полимер деб мономерларни полимерланиш ёки поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида полимерлаб олинган маҳсулотга айтамыз. Бу полимерга ҳеч нарса қўшилмаган. Полимерни шу ҳолатида ҳеч нарса қўшмасдан ундан маҳсулот олинса, полимерни қайта ишлаш бўлади. Аммо кўпинча полимерларни у ёки бу хусусиятларини яхшилаш, уларга қандайдир янги хусусиятлар бериш, уларни қайта ишлаш жараёнини тезлатиш ва бошқа мақсадларда полимерларга турли хил моддалар қўшилади. Ана шу турли хил моддалар қўшиб олинган маҳсулот пластмасса ёки композицион полимерлар деб аталади. Полимерлардан бўлган табиий ва синтетик каучукларни ўзига ҳослиги, уларни қайта ишлашдаги ҳосликлар, каучуклар асосида тайёрланган композицион полимерларни - резина деб аталишига сабаб бўлди.

Композицион полимерларни (пластмассаларни) олишда полимерларга тўлдиргичлар, қотиргичлар, бўёқлар, барқарорловчилар, пластификаторлар қўшилади.

ТЎЛДИРГИЧЛАР

Пластмассаларни олишда органик ва ноорганик тўлдиргичлар ишлатилиши мумкин. Тўлдиргичларни қўшиш полимерларни, механик, электр хусусиятлари ва иссиқликка, сувга чидамлилигини оширади, қайта ишлашда содир бўладиган ҳажм қисқаришини камайтиришга олиб келади.

Демак тўлдиргичлар авваллари ўйлаганларидек полимерни таннархини арзонлаштириш мақсадида эмас (чунки бир хил тўлдиргичлар полимерлардан ҳам қиммат), балки полимерларга янги хусусиятлар бериш мақсадида қўшилади.

Органик ва ноорганик тўлдиргичлар тола ёки кукун ҳолатида бўлиши мумкин.

Органик тўлдиргичлар.

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

Пахта целлюлозаси Юқори механик хусусиятларга, айниқса зарбий кучларга чидамлиликини оширишда полимерларга қўшилади. Пахта целлюлозаси линт кўринишида, тола кўринишида, матоларнинг бўлакчалари ёки мато кўринишида ишлатилиши мумкин.

Линт кўринишида ишлатилиб аминопластлар, тола кўринишида ишлатилиб волокнитлар, мато бўлакчалари кўринишида ишлатилиб турли пресс-массалар, мато кўринишида ишлатилиб текстолит олиш мумкин.

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

Кимёвий толалар. Кимёвий толалар сифатида вискоза, полиамид ва полиэфир толалари ишлатилади. Кимёвий толалар кўпинча хусусиятлари ёмон полимерлардан юқори мустаҳкамликка эга бўлган маҳсулотлар олишда ишлатилади.

Кимёвий толалардан энг қиммати ва техниканинг турли соҳаларида ишлатиладигани углеродли толалардир. Углеродли толаларни, полиакрилонитрил толаларини ёки целлюлоза толаларини махсус шароитларда (кислородсиз шароитда) карбонлаб олинади. Бундай толалар юқори ҳарорат таъсирига чидамли ($600-1000^{\circ}\text{C}$) ва юқори эгилувчанликка эга бўлганликлари сабабли улардан космонавтикада ишлатиладиган пластмассалар олишда фойдаланилади.

Ноорганик тўлдиргичлар. Тола ёки кукун кўринишида бўлади. Тола кўринишида ишлатиладиган ноорганик тўлдиргичларга шиша толаси, асбест, волластонит киради. Кукун кўринишида ишлатиладиган тўлдиргичлар - каолин, талк, металлларнинг оксидлари (TiO , ZnO , Fe_2O_3 ва ҳ.к.) тузлари (CaCO_3 ва ҳ.к.) киради.

Шиша толалари. Шиша толалари кимёвий ва иссиқлик таъсирларига чидамли, кам нисбий чўзилишга ҳамда юқори мустаҳкамликка эга бўлганидан улар асосан полимер композицияларида армировчи тўлдиргич сифатида ишлатилади. Саноатнинг турли соҳаларида шиша волокнит (шиша толалари асосида) дан олинган маҳсулотлар, шиша текстолит (шиша матосидан олинади) ишлатилади.

Асбест. Асбест - магний ва калций силикатлари аралашмасидан иборат толали тўлдиргичдир. Асбестни тўлдиргич сифатида ютуғи шундаки, у ўзида аноорганик моддаларга ҳос юқори ҳарорат таъсирига ва сувга чидамлиликини, органик толаларга ҳос мустаҳкамли билан бирга мужассамлантирган. Пластмасса соҳасида асбест кўпроқ фрикцион (ишқаланиш) материаллар олишда ишлатилади. Кейинги пайтларда асбестни одам соғлиғига зарари борлиги учун иложи борица бошқа тўлдиргичлар билан алмаштиришга интилинмоқда.

Оксидларнинг монокристалл толалари. Космонавтикани ривожланиши турли оксидлардан монокристалл толалар олишда ва улардан иссиқлик ва механик таъсирларига чидамли полимер материаллари яратишга олиб келди.

Ҳозирги пайтда амалда алюминий оксидидан олинган монокристалл толалари (сапфир толалари) шундай полимер композициялари олишда ишлатилади.

Композицион полимер материаллар олишда кўплаб кукунсимон тўлдиргичлар ишлатилади.

КУКУН КЎРИНИШИДАГИ АНОРГАНИК ТЎЛДИРГИЧЛАР

1. Калций карбонат (CaCO_3). Энг кўпишлатиладиган тўлдиргичлардан бири. Табиатда жуда кўп тарқалган, майдалаб тозалаш анча осон. Поливинилхлорид, полипропилен полимерлари асосида композициялар тайёрлашда ишлатилади.

2. Каолин. Оқ лой деб ҳам аталади. Алюминий силикати гидратланган кўриниши. Каолин гидратланган ҳолга ҳам ундан юқори ҳароратда гидрат-сувини чиқариб юборилган ҳолда ҳам ишлатилади.

3. Дала шпати. Таркиби сувсиз ишқорий алюмосиликатлардир. Юқори кимёвий таъсирларига чидамлилиги бу тўлдиргичларни, кимёвий муҳитда ишлатиладиган полимер композициялари олишда ишлатилади.

4. Талк. Тўлдиргич сифатида пластина кўринишидаги талк ишлатилади. Шунинг учун талк полимерларга қўшилганда уларни мустаҳкамлиги ортади. Талк гидратланган магний силикатиدير ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$).

Полипропилен ва поливинилхлориддан композициялар олишда ишлатилади. Резина саноатида кенг ишлатилади.

5. Кремний карбиди. Полимер композицияларига уларни ишқаланишга чидамлилигини ошириш мақсадида қўшилади.

6. Металл оксидлари.

а) Алюминий оксиди - эпоксид ва полиэфир смолалари асосида электр таъсирида чидамли, ўзидан иссиқлик ўтказувчи, ишқаланишга чидамли композициялар олишда ишлатилади.

б) Бериллий оксиди - иссиқлик ўтказувчи композициялар олишда ишлатилади.

в) Темир оксидлари - FeO - сарик, охра деб аталади; Fe_2O_3 - қизил, сурик дейилади. Бу оксидлар лок-бўёқлар олишда, поли, тунукаларни бўйаш учун ишлатилади.

г) Рух оксиди - резина саноатида ва пластмасса олишда ишлатилади. Масалан, 10% рух оксиди билан тўлдирилган полипропилен атмосфера таъсирига чидамлилигини бир неча маротаба оширади. Лок-бўёқ олишда ҳам ишлатилади.

д) Титан диоксиди - лок-бўёқ олишда кенг ишлатилади.

е) Барий сульфат (барит). Полимерларга юқори зичлик, ишқаланишга чидамлилик, кимёвий таъсирларга чидамлиликни ошириш мақсадида қўшилади.

ж) Полимерлар электр ва иссиқликни ўтказмаганликларидан, уларга шу хусусиятларни бериш мақсадида турли хил металл кукунлари қўшилади. Темир, мис, алюминий, рух ва бошқа металл кукунлари шунга мисолдир.

Тўлдиргичларни боғловчи-полимер билан ўзаро таъсири анча мураккаб бўлиб, одатда анорганик тўлдиргичларни усти юпқа полимер пардаси билан ўралади деган тушунча ҳозирги кундаги асосий тушунча бўлиб хизмат қилади. Органик тўлдиргичларни кўпчилиги уларни таркибидаги целлюлоза ҳамда реакцион фаол гуруҳлар ҳисобига полимер билан ўзаро кимёвий боғ ҳосил қиладилар.

ҚОТИРГИЧЛАР ВА ҚОТИШНИ ТЕЗЛАТГИЧЛАР

Олигомерларни тикилган ҳолга ўтиб қотишига ёрдам берувчи моддалар, қотиргичлар дейилади.

Новолак пресс-кукунлари ишлаб чиқиришда одатда гексаметилентетрамин (уротропин) ишлатилади. Аминопластлар олишда аммиак хлорид, эпоксид, тўйинмаган полиэфирларда ҳам ўз қотиргичлари ишлатилади. Тезлатгичлар сифатида металл оксидлари ишлатилади (MgO , CaO).

СУРТИЛУВЧИ МОДДАЛАР

Пресс-кукун ва бошқа композицион полимер материалларни таблеткалашни осонлаштиради, материалларни қайта ишлаш жараёнида пресс-шаклларга ёпишиб қолишни олдини олиб, тайёр маҳсулотни пресс-шакллардан чиқариб олишни енгиллаштиради. Ундан ташқари пластмассадаги турли хил моддаларни бир-бирига суркалиш кучини ҳам камайтириши ҳисобига қайта ишлаш жараёнида пресс-материални пластиклиги ва демак қовушқоқ-оқувчанлигини ҳам оширади. Суртилувчи моддалар сифатида ўсимликлардан олинадиган кислоталар - олеин ва стеарин кислоталари ёки уларнинг тузлари - стеарат калций ишлатилади.

БЎЁҚЛАР ВА ПИГМЕНТЛАР

Турли рангдаги пресс-материаллар ёки бошқа турдаги композициялар олиш мақсадида уларга иссиқликка ва нур таъсирига чидамли органик ва минерал бўёқлар ва пигментлар қўшилади. Фенопластлар олишда кўпроқ қора рангда чиқарилади ва бу рангни бериш учун уларга спиртда эрувчи нигрозин қўшилади. Бўёқ ва пигментлар кўплаб рангли полимер маҳсулотлари олишда, айниқса лок-бўёқ ишлаб чиқиришда ишлатилади.

ФЕНОПЛАСТЛАР

Фенолалдегид олигомерлари асосида олинадиган турли-туман пластик массалар фенопластлар деб аталадилар. Ишлатилаётган тўлдиргичларнинг хиллари ва майдаланиш даражасига қараб фенопластлар уч гуруҳга бўлинадилар: кукун кўринишидаги тўлдиргичдан (пресс-кукун), толали тўлдиргичдан олинган (волокнитлар, асбомассалар) ва варақ кўринишидаги тўлдиргичдан олинган (қатлам пластиклар).

ФЕНОПЛАСТЛАРНИ ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Пресс-кукун материаллар. Резол ва новолак олигомерлари асосида олинади. Новолак олигомери асосида олинадиган пресс-кукунларни кенг тарқалган таркиби қуйидагича бўлади (масс.қисмда):

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

Босим остида қуйиб қайта ишланувчи пресс-кукунни қуйидаги андоза асосида олинади (масс.қисм):

Боғловчи.....	50,3
Ёғоч уни	29,0
Уротропин.....	7,5
Каолин, ...	5,0
Мўмиё.....	4,4
Калций оксиди	2,2
Калций стеарате ёки стеарин	1,7

Юқоридаги таркибда боғловчи миқдорини кўп бўлиши, массани ҳаракатчанлигини орттиради. Ундан ташқари композицияни оқувчанлигини ошириш мақсадида валцлаш жараёнида пресс-кукун таркибида (100 масс.қисмда 3 масс.қисм) фурфурол қўшилади.

Пресс-кукунларни олиш усуллари.

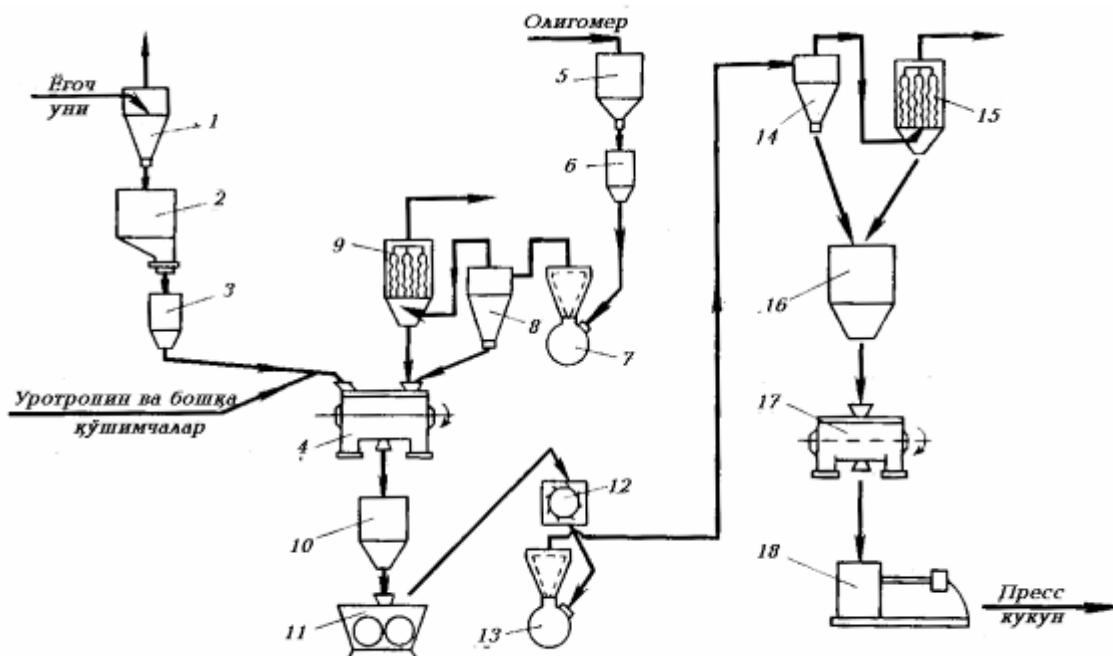
Пресс-кукунларни қаттиқ фенол-формалдегид олигомерлари асосида валцлаш ёки экструзиялаш усулида, олигомерларни эмулсияси ёки эритмаси асосида эса эмулсия ва лок усулларида (хўл усуллар) олинади.

Саноатда кўпроқ валц усули кенг ишлатилади, аммо экструзия усули ҳам жуда истиқболли усулларган ҳисобланади.

Валц усули. Бу усул узлуксиз бўлиб қуйида технологик схема келтирилган (Расм 22.).

Пресс-кукунларни бу усулда олишнинг технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: хом ашёни тайёрлаш (1-3, 5-9 ҳолатлар), компонентларни аралаштириш (4-ҳол.), массани пластик ҳолга олиб келиш (11-ҳол., валцлаш), олинган варақ кўринишидаги пластикни майдалаш (12-13 ҳол.), маҳсулотни стандартлаш (17-ҳол.).

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



Расм. 22. Пресс-кукун узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёни.

1- циклон; 2-ёғоч уни бункери; 3,6,10,16-меёрловчи бункерлар; 4 – барабанли аралаштиргич (куракли); 5- олигомер бункери; 7-пуфлаб ажратувчи болғали майдалагич (нозик майдалаш тегирмони); 8,14-циклонлар; 9,15 – енгли филтрлар; 11-валцлар; 12-тишли майдалагич; 13-болғали майдалагич; 17-барабанли аралаштиргич (стандартловчи); 18-тайёр маҳсулотни қадоклаш дастгоҳи

Резол олигомерлари асосидаги пресс-кукунни пластикацияланиш вақти новолак асосидагиларникига қараганда 2-3 маротаба қисқа, чунки улар резитол ҳолига тезроқ ўтиш қобилиятига эгалар.

Узоқ валцланувчи пресс-массаларни олишда (слюда, асбест, кокс каби олигомерни секин шимувчи тўлдиргичлар асосида олинганда, ёки поливинилхлорид билан аралаштирилган крезол-формалдегид олигомерлари ишлатилганда) компонентлар узлукли валц усулида пластикация қилинадилар.

Бу усулни узлуксиз усулдан фарқи компонентлар аралаштирилиб олинганидан сўнг, ёки навбатма-навбат валцларга қўлда солинадилар.

Экструзия усули. Бу усул валц усулида нисбатан тўлдиргични олигомер билан яхши шимилиши ва пресс-кукунни ёки пресс-массани ҳажми бўйича бир хилликка эришилиши ҳисобига, олинаётган пресс-материалларни хусусиятини анча юқори қилиб олишга имкон беради. Жиҳозни яхши

берклиги эса ишлаш шароитини анча яхшилашга олиб келади (турли газ ва хидларни ишлаш хонасида кам тарқалиши ҳисобига).

НОВОЛАК ВА РЕЗОЛ ОЛИГОМЕРЛАРИ АСОСИДАГИ ПРЕСС-КУКУНЛАРНИ ХУСУСИЯТИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Новолак ва резол пресс-кукунлари муайян технологик хусусиятларга эга бўлишлари керак. Энг асосий технологик хусусиятлар бўлиб - солиштирма ҳажм, таблеткаланишга мойиллик, оқувчанлик, қотиш тезлиги ҳамда тайёр маҳсулотни совигунича киришиши ҳисобланади.

Кўпгина органик тўлдиргичлар асосидаги новолак ва резол пресс-кукунларининг солиштирма ҳажми $2200-2800 \text{ м}^3/\text{кг}$, минерал тўлдиргичлар асосида эса $1100-1350 \text{ м}^3/\text{кг}$ оралиғида бўлади.

Таблеткаланишга мойиллик пресс-кукунларни қайта ишлашни тезлатувчи омиллардан бири бўлиб ҳисобланади. Таблеткаланишга мойиллик пресс-кукунларни совикда пресслаб таблетка (брикет) ҳосил қила олиши билан белгиланади.

Оқувчанлик пресс-кукун билан пресслаш вақтида пресс-шаклни ҳамма бўшлиқларини оқиб ўтиб тўлдира олишини кўрсатади. Оқувчанлик стандарт шароитларда махсус Рашиг пресс-шаклида аниқланади. Боғловчи, тўлдиргич хилларида қараб пресс-кукунларни оқувчанлиги $35-200 \text{ мм}$ оралиғида бўлади. 35 мм дан кам оқувчанликка эга пресс-кукунлар пресслаш вақтида пресс-шакл бўшлиқларини тўлдира олмайдилар. Оқувчанликни катталашиши ҳам уни пресслаш вақтида пресс-шакллардан оқиб чиқиб кетишига ва демак ортиқча микдорда йўқотилишига сабаб бўлади. Юқори оқувчанликка эга пресс-кукунлар одатда мураккаб шаклли маҳсулотларни олишда ишлатилади.

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

Маҳсулотни совиганда киришиши, тайёр буюмни пресслаб ёки бошқа усул билан олиниш жараёнида ҳамда уни ишлатилиш вақтида ўз катталигини кичиклашиши билан белгиланади. Фенол-алдегид пресс-кукунлари учун бу катталик одатда $0,4-1\%$ ни ташкил этади.

Турли хил тўлдиргичлар асосида олинган пресс-кукунларни физик-механик хоссалари қуйида келтирилган:

	Ёғоч уни каолин қўшимчаси билан	Асбест Ёғоч уни қўшимча- си билан	Ёғоч уни асбест қўшимчаси билан	Слюда ва асбест
Зичлик, $\text{кг}/\text{м}^3$, кўп эмас.....	1400	1750	1400	1850
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас				
Сикилишда.....	160	160	160	100
...				
статик эгилишда.....	60	45	60	50
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, $^{\circ}\text{C}$, кам				

эмас.....	125	145	135	140
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	5,0	3,0	5,0	3,5
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас				
сиртки, Ом.....	1·10 ¹²	1·10 ¹¹	1·10 ¹²	1·10 ¹¹
ҳажмий, Ом·м.....	1·10 ¹⁴	1·10 ¹²	1·10 ¹⁴	2,5·10 ¹³ - 3,0·10 ¹³
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50				
Гцда	0,1-0,7	0,3	0,1-0,7	0,2-0,25
Диэлектрик ўтиш, 50 Гц.....	6-9	50-80	6-9	22,5-230
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, кам эмас.....	11	-	11	11
Сув ютиши (24 соатда), г, кўп эмас.....	0,06	0,02	0,06	0,01
Ёғга чидамлилиги, %, кўп эмас.....	0,03	-	0,03	0,007
Бензинга чидамлилиги, %, кўп эмас.....	0,05	-	0,05	0,01

Келтирилган кўрсаткичлардан кўринадики, ёғоч кукунидан олинган пресс-кукунлар юқорида механик мустаҳкамликка эга, аммо улар ҳароратбардошлик, сувга чидамлилиги, ёғ ва бензин таъсирига чидамлилиги бўйича асбест асосида олинган пресс-кукунларга нисбатан пастроқ хусусиятларга эгалар.

ПРЕСС-КУКУНЛАРНИ ИШЛАТИЛИШИ

Пресс-кукунларган буюмлар 160-200⁰С ҳароратда 20-120 Па босим остида пресслаб олинади. Пресс-кукунларни махсус хиллари босим остида қуйиш усулида қайта ишланади. Пресс-кукунлардан олинган буюмларни ишлатилиш жойига қараб улар ушбу гуруҳларга бўлинади.

Умумтехник мақсадли пресс-кукунлар - новолак олигомерлари ва ёғоч уни асосидаги пресс-кукунлар бўлиб, улар асосан куч қўйилмайдиган армириланган ва армириланмаган техник мақсадлардаги буюмлар ҳамда кенг истеъмол моллари (штепсел, розетка, вилка, патрон ҳамда магнитофонларни корпуслари ва ҳ.к.) ишлаб чиқиришда ишлатилади.

Ҳароратбардош пресс-кукунлар - слюда, асбест каби минерал тўлдиргичлар ва новолак олигомери асосида олинади. Юқори ҳарорат таъсирида ишловчи радио деталлари ишлаб чиқиришда ишлатилади.

Электроизоляцияцион пресс-кукунлар - резол олигомери ҳамда ёғоч унидан олинандиган пресс-кукунлар бўлиб, улар бензин ва ёғ муҳитида ишлаши мумкин электротехник мақсадлардаги буюмларни ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Юқори частотали пресс-кукунлар - слюда, кварц уни, плавик шпат каби тўлдиргичлар ва резол олигомерлари асосида олинади. Ҳавода, юқори намлик таъсирида ишловчи радиотехник деталлар ишлаб чиқиришда ишлатилади. Худди шундай деталлар полиамид билан модифицирланган новолак пресс-кукунлари асосида ҳам олинади.

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

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

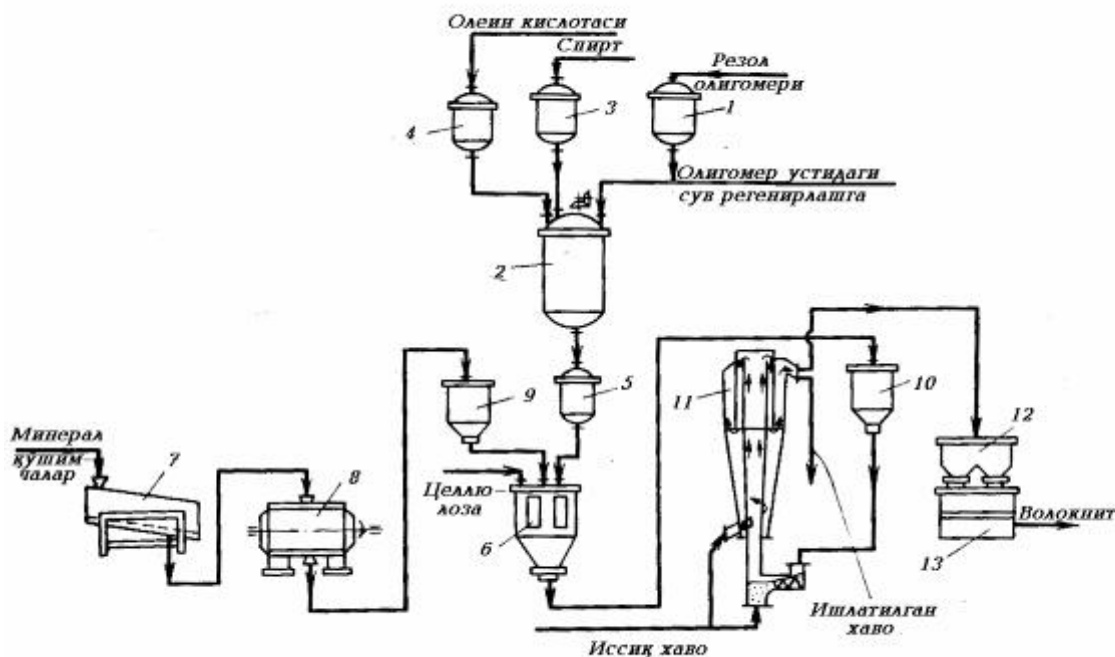
Антегмит - ўз-ўзини мойловчи антифрикцион буюмлар ишлаб чиқарилади. Кимёвий ва ҳарорат таъсирида чидамлилигини ошириш мақсадида буюмга иссиқлик ишлови берилади. Бунда унинг бироз механик мустаҳкамлиги камаяди.

МАЪРУЗА-16

ТОЛАЛИ ТЎЛДИРГИЧЛАР АСОСИДАГИ ПЛАСТИК МАССАЛАР

ВОЛОКНИТЛАР

Волокнит - пахта целлюлозаси асосида олинадиган пресс-материаллар волокнит дейилади. Волокнит олишда резол типигаги фенолформалдегид олигомерини спиртдаги ёки сувдаги эритмалари ишлатилади.



Расм 23. Волокнит ишлаб чиқариш жараёни:

1-конденсат ажаратиш идиши; 2-стандартловчи аралаштиргич; 3,4,5-меёрловчилар; 6-дискли ёки айлангичли аралаштиргич; 7- тебранувчи элак; 8-барабанли аралаштиргич; 9,10-меёрловчи бункерлар; 11-хаво ёрдамида айлантирувчи қуритгич; 12-қурук волокнит бункери; 13-волокнитни стандартловчи аралаштиргич.

Қуйида волокнит олишнинг андозаси келтирилган(масс. қисмларда).

Олигомер (қурук қолдиққа ўтказилганда)	46,0
Пахта целлюлозаси (қурук).....	43,8
Талк.....	7,45

Олеин кислотаси	2,0
Магний оксиди	0,5
Калций оксиди.....	0,25

Волокнит олишнинг технологик схемаси қуйида келтирилган (расм23). Бу жараён хом ашёни тайёрлаш (1-5, 7-9 ҳолатлар), компонентларни аралаштириш (6 ҳол.), аралашмани қуритиш (11 ҳол.), стандартлаш ва кадоқлаш бўлимларидан (12, 13 ҳол.) иборат.

1, 3, 4 ҳолатлардан олигомер, спирт, олеин кислотаси 2 чи аралаштиргичга туширилади ва яхшилаб аралаштириб олинади. Тебранувчи элакка (7) минерал қўшимчалар солиниб, йиригидан ажратилганидан кейин барабан кўринишидаги аралаштиргичда (8) аралаштириб олинади. Тайёрлаб олинган олигомер аралашмаси ва целлюлоза 6 чи аралаштиргичда аралаштирилади. 6 чи аралаштиргичга 2 та чўян ғилдираксимон цилиндр (бегунлар), аралаштиргични асосида айланиб туради. Бу ғилдираклар ҳаракатдаги волокнитни четдан ўртага ва ўртадан четга суриб турувчи белкуракларлар билан жиҳозланган. Аралаштиргичда целлюлозани олигомер аралашмаси билан шимдириш 15-20 минут давом ўтади. Ундан кейин 9 чи ҳажмдан олинган массани минерал қўшимчалар билан чанглатилади. Талк волокнитни оқувчанлиги ва сувга чидамлилигини орттиради. Оксидлар олигомерни қотишини тезлатади.

Нам волокнит қабул қилувчи бункерга, у ердан пневмотранспорт ёрдамида тасмали қуритгичга йўлланади (11). Қуритгичда тасмадан-тасмага ўтиш жараёнда ҳарорат 55°C дан 90°C гача ортиб боради. Тасмани ҳаракатланиш тезлиги 0,9 м/мин бўлганида, волокнитни қуритгичда бўлиш вақти 36-40 минутни ташкил этади. Қуритиш сифатини массанинг оқувчанлиги бўйича текшириб турилади (Рашиг бўйича 40-140 мм). Ундан ташқари вақти-вақти билан стандарт диск пресслаб унинг ташқи кўринишидан ҳам текшириш мумкин. Қуритиш жараёнида волокнитдан енгил учувчан моддалар ажралиб чиқади ҳамда резол олигомери қисман резитол ҳолатига ўтади.

Қуритилган волокнит ҳаволи йўлдан бункерга, ундан стандартлаш аралаштиргичида (13 ҳол.) тушади ва у ерда 20-25 мин аралаштирилганидан кейин турли партияларни намлигини бир хилга келтириш мақсадида бироз ушлаб турилади.

Пахта целлюлозаси билан тўлдирилган толали пресс-материаллар, ёғоч унидан олинган пресс-кукунларга нисбатан анча юқори физик-механик хусусиятларга эга бўлади. Тўлдиригични толалиги биринчи навбатда буюмларни зарбга, эгилишга ва едирилишга чидамлилигини оширади. Пахта целлюлозаси толаларининг узунлиги ортиб бориши билан, буюмларнинг зарбий қовушқоқлиги ҳам ортиб боради. Масалан, узунлиги 20 мм гача бўлган толалардан олинган пресс-материални зарбий қовушқоқлиги 9-15 кДж/м² бўлса, узунлиги 30 мм бўлган толалардан олинган пресс-материални зарбий қовушқоқлиги 20 кДж/м² гача ортади. Оддий пахта целлюлозасини корд иплари толалари билан алмаштирилса, ўта юқори мустаҳкамликка эга бўлган волокнит олинади.

Қуйида волокнитган олинган буюмларни асосий хусусиятлари келтирилган:

Зичлик, кг/м ³ , кўп эмас.....	1450
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас	
Сиқилишда.....	120
Статик эгилишда.....	80
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, $^{\circ}\text{C}$, кам эмас.....	140
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	9,0
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас	
Сиртки, Ом.....	$1 \cdot 10^{10}$

Ҳажмий, Ом·м.....	$1 \cdot 10^{13}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гцда.....	0,4-0,9
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, кам эмас.....	4,0
Сув этиши (24 соатда), мг, кўп эмас.....	90
Ёғга чидамлилиги (24 соатда), %, кўп эмас.....	0,11
Совиганда киришиши (хеппайдоган), %.....	0,3-0,6

Волокнитган олинган буюмлар кучсиз кислоталар ва ишқорлар таъсирига чидамли, лекин кучли кислота ва ишқорларда парчаланиб кетади.

Волокнитдан эгишга, буришга, ишқаланишга чидамлилиқ талаб қилинган жойларда ишлатиш учун буюмлар олинади.

Асбомассалар. Резол олигомерлари ва асбест толаларидан олинадилар. Боғловчи сифатида фенолформалдегид олигомерларини сувдаги ёки сув-спиртдаги эритмалари, шу олигомерларни канифол билан модифицирланган хиллари ишлатилади.

Қуйида асбомассанинг шартли андозаси келтирилган (масс.қисмда):

Олигомер (қуруқ қолдиқ ҳисобида)	33
Асбест толалари.....	60
Талк.....	5
Олеин кислотаси.....	2

Асбест толаларини боғловчи билан шимилиши жуда ёмон бўлганлиги сабабли, толани олигомер эритмаси билан аралаштиргичларда аралаштириш, уларни юзасини олигомер билан ўраб олишга олиб келади. Яхшилаб шимдирилган ва бир хил ҳолга келган массани олиш учун аралаштиргичдан чиққан хом материал гидравлик прессда 10 Па босимда бир неча марта прессланади. Ундан кейин фрикциясиз валцда валцланади (валцлар сув билан совутилиб турилади). Валцлаш жараёнида валцлар орасидаги бўшлиқ 12-18 мм дан секин-аста 1,5-2,5 мм гача камайтирилади. Валцланган материал майдаланиб тасмали вакуум қуритгичда 26-32 МПа қолдиқ босимда 80-100⁰С ҳароратда қуритилади.

Асбомассалар юқори ҳарорат таъсирига ва ишқаланишга чидамлилиги билан бошқа пресс-материаллардан ажралиб туради. Сувга чидамлилиқ ва диэлектрик хусусиятлари бўйича асбомасса, бошқа пресс-материаллардан пастроқ хусусиятга эга.

Қуйида асбомассанинг турли хилларидан олинган буюмларнинг асосий хусусиятлари келтирилган:

	Титилган каолин қўшилган асбест	Таралган талк қўшилган асбест	Каолин ва латун кириндиси қўшилган асбест
Зичлик, кг/м ³ , кўп эмас	1850-1950	2700	2120-2130
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас			
Сиқилишда.....	100	85	80
Статик эгилишда.....	70	55	55
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, ⁰ С, кам эмас.	200	-	200
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	21	12	9

Солиштирама электр қаршилиги, кам эмас			
Сиртки, Ом.....	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{10}$
Ҳажмий, Ом·м.....	$1 \cdot 10^{10}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, кам эмас.....	1,3	1,5	1,5
Сув этиши, кг/м ² , кўп эмас.....	0,07	0,02	0,06
Бринелл бўйича қаттиқлик, Па, кам эмас.....	300	300	300
Едирилиш, кг/с, кўп эмас.....	-	$5,5 \cdot 10^{-6}$	$7,0 \cdot 10^{-6}$
Ишқаланиш коэффиценти, кам эмас.....	0,33	0,30	0,33
Оқувчанлик, м.....	0,12-0,20	0,05-0,18	0,11-0,20
Киришиш, % кўп эмас.....	0,3	0,6	0,4

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

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

А маркали фаолит - антофиллит ва хризотил асбести асосида; Т маркали фаолит - графит ҳамда хризотил асбести асосида (кўпинча графолит деб аталади); П маркали фаолит - дарё куми ва хризотил асбести асосида.

Фаолит ишлаб чиқариш технологияси, резол олигомерини сувдаги эритмасини тўлдиргич билан аралаштириш, аралашмани куриштириш, валцлаш, тайёр маҳсулотни қайта ишлаш ва олинган буюмни иссиқлик таъсирида ушлаш жараёнларидан иборат.

Қуйида турли хил олишда фаолит ишлатиладиган компонентларнинг миқдори ва нисбати келтирилган.

Фаолитни ишлатилиши	Маркази ва	Хом ашё	Миқдори, масс.қисм
А маркаси; варақ кўринишидаги идиш ва , идишлар, аппаратлар		Резол олигомери	100
		Антофиллит асбести	95
		Хризотил асбести	5
А маркаси: пресслаб олинadиган буюмлар		Резол олигомери	100
		Талк	135
		Хризотил асбести	35
		Стеарин	3
Т маркаси: трубалар (кувур) учун		Резол олигомери	100
		Талк	26
		Графит	104

Олигомер тўлдиргич билан аралаштирилганидан кейинги жараёнлар, олинadиган маҳсулотни ишлатилишига қараб турлича йўналишда бўлади. Фаолит замазкаларини тайёрлаш учун масса валцдан кейин қадоқланади. Пишмаган варақлар олиш учун эса аралаштиргичдан масса тўғри валцларга узатилади ва 70-90⁰С (иссиқ вал), 25-30⁰С (совуқ вал) шароитида валцланади, кейин эса каландрдан ўтказилади. Қувур ва ҳар хил шаклли буюмлар олишда пресс-масса валцдан кейин прессда ёки экструдерга узатилади. Экструдер

цилиндри 60-70⁰С гача қиздирилган бўлади. Экструдердан кейин қувур ва бошқа маҳсулотлар 60-120⁰С ва бир сутка давомида қотирилади.

Қотирилгандан сўнг механик ишлов берилади, резол локи билан копланиб куритилади.

А маркали фаолитдан олинган буюмлар концентрланган хлорид кислотаси муҳитида 3-4 йил ишлатилиши мумкин.

А маркали фаолит сульфат, хлорид, фосфор, уксус (50% ли), чумоли, шавел, сут кислоталари, хлорланган углеводородлар, минерал ёғлар таъсирига чидамли.

Т маркали фаолит олинган улардан ташқари фтор кислотаси таъсирига ҳам чидамли.

Фаолитларни турли муҳитларга чидамлилиги қуйидаги кўрсаткичларда келтирилган:

	Ҳарорат, ⁰ С	Босим, Па	Буюмни ишлаш муддати, йил, кам эмас
Лимон кислотаси, 80-85% ли	15-70	-	2
Сульфат кислотаси, 70% ли.....	50 гача	-	3
Хлорид кислотаси (γ q1,19 кг/см ³).....	100 гача	0,35 гача	4
Водород хлорид.....	50 гача	0,14 гача	7
Хлорли сув.....	50 гача	-	2

Фаолитлар азот ва хром кислоталари, йод, бром, асослар, пиридинлар, ацетон, спирт таъсирига чидамсиз.

Антофил асбестли буюмларга юқори кимёвий чидамлилиқ берса, хризотил асбести кимёвий чидамлилиқни камайтиради, лекин механик мустаҳкамлиқни оширади.

Энг юқори иссиқликка чидамлилиқ П маркали фаолитга тегишли бўлиб, бу маркали фаолит юқори электр мустаҳкамлигига ҳам эга. Т маркали фаолит энг катта иссиқлик ўтказувчанликка эга, ундан ташқари графитни тўлдиргич сифатида ишлатилиши бу маркали фаолитда фтор кислотаси таъсирига ҳам чидамлилиқни беради.

Фаолитларни умумий физик-механик хусусиятлари қуйида келтирилган:

Бўлиниш кучланиши, Iia	
чўзилганда	12,0-38,5
сиқилганда	58-90
эгилганда	26-60
қирқилганда	24-25
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	2,0
Бринелл бўйича каттиқлик, Па, кам эмас.....	200
Мартенс бўйича иссиқбардошлиқ, ⁰ С, кам эмас	100
Ишлаш ҳароратининг юқори чегараси, ⁰ С.....	130
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, 0-100 ⁰ С ва, Вт/(м·К)	
А маркали фаолит	0,9
Т маркали фаолит	1,04

20-200 ⁰ С ва чизикли кенгайишнинг иссиқлик коэффиценти, 1/ ⁰ С	2·10 ⁻⁵ -3·10 ⁻⁵
Сув ютиши, %	1,4-1,8
Кислота таъсирига чидамлик*, %	1,25-1,5
Хом фаолитни қотишдаги киришиши, %, кўп эмас	
варақлар учун	2
кувурлар учун.....	2-3

Кислота таъсирига чидамли керамикага нисбатан фаолитлар икки маротаба енгил, статик ва динамик таъсирларга 4-6 баробар чидамли, ҳароратни бирдан ўзгаришига кам сезгир бўлганлиги сабабли, улар кўплаб кимёвий аппаратларни ички сиртини қоплашда ишлатилади. Аммо уларни керамикага нисбатан паст ҳарорат таъсирида ишлатилади.

Фаолитлар саноатнинг турли соҳаларида рух, бронза, оксидланиш натижасида эскирмайдиган пўлат каби материалларни бемалол ўрнини босувчи кимёвий таъсирларга чидамли конструкцион материал сифатида ишлатилади.

Фаолитдан кўпгина кимёвий аппарат ва буюмлар ишлаб чиқарилади: кимёвий моддаларни сақлаш идишлари, реакторлар, ректификацион ва адсорбцион колонналар, путч-филтрлар, электролиз ванналари, аралаштиргичлар, насосларни қисмлари, қувурлар ва уларни бириктирувчи қисмлари, вентиллар, кранлар ва бошқалар.

Шиша волокнитлар. Тўлдиргич сифатида шиша толалари ишлатилиб олинган маҳсулотлар шишаволокнитлар деб аталади.

Шиша толаси асосан тайёр буюмга юқори физик-механик хусусиятлар беради. Диэлектрик хусусиятлари ҳамда кимёвий таъсирларига чидамлилик боғловчи хилига боғлиқ бўлади. Боғловчи сифатида резол олигомерлари, эпоксид ҳамда тўйинмаган полиэфир олигомерлари, полиамид олигомерлари ва уларни аралашмалари ишлатилади. Бу ерда биз фақат резол (фенолформалдегид) олигомерлари асосида олинадиган шишаволокнитлар тўғрисида сўз юритамиз.

Шиша толали волокнитларни олиш технологияси асосан, шиша толаларини олигомер эритмаси билан шимдириш ва қуриштиришдан иборат. Тайёр шишатолали волокнитларда боғловчининг миқдори 28-32%, енгил учувчилар миқдори 2-5% бўлади.

Шишаволокнитлар жуда юқори солиштирма мустаҳкамликка, қаттиқликка эга, улар ўзгарувчан куч таъсирига, вибрацияга чидамли. Яхши диэлектрик ва ҳарорат таъсирига чидамли, ва бу хусусиятлари уларни кимёвий таъсирга, микроорганизмлар, коррозияга чидамлилиги билан олганда шишаволокнитларни кўп жойларда бошқа нарсалар билан алмаштириб бўлмас ҳолда ишлатишга олиб келади.

Шишаволокнитларни хусусиятлари ишлатилаётган шиша толаларига боғлиқ. Ишқорий шишаларни (натрий оҳаклар асосида) шиша толаси олишда ишлатилиши кислоталар таъсирига чидамли, суст ишқорий шишаларни

* Сув қаммомини лайнаш қароратида 22% ли хлорид кислотада бир сутка ушлаб турилганда стандарт брусни массасини ўзгариши

(борсиликатли) ишлатиш юқори диэлектрик ва сув таъсирига чидамли материаллар олинишида олиб келади.

Шиша толасининг қалинлиги ҳам катта аҳамиятга эга. Шиша толаси қанчалик ингичка бўлса, ундан олинган маҳсулотнинг эгилишда мустаҳкамлиги шунчалик катта ва зарбий қовушқоқлиги кичик бўлади.

Шиваволокнитларни асосий хусусиятлари қуйида келтирилган:

Хусусиятлар	Қирқилган ва титилган тола асосида	Йўналтирилган (ориентирланган) узлуксиз ип асосида
Зичлик, кг/м ³	1700-1900	1700-1900
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас		
Чўзилишга.....	80	500
Сиқилишда.....	130	130
Эгилишда.....	120	250
...		
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	30	150
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас.....	280	280
Солиштирама электр қаршилиги, кам эмас		
сиртки, Ом.....	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{12}$
ҳажмий, Ом·м.....	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ Гц, кўп эмас.....	0,05	0,05
Диэлектрик ўтиш, 10 ⁶ Гц, кам эмас.....	8,0	8,0
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, кам эмас.....	13	13
Сув этиши, %, кам эмас.....	0,05	0,05
Ёғ ва бензинга чидамлилиқ, %, кўп эмас.....	0,05	0,05

Фенол-фурфурол-формалдегид олигомерлари асосида юқори механик мустаҳкамликка (чўзилишдаги мустаҳкамлик 700 Па гача ва зарбий қовушқоқлик 300 кДж/м² гача) эга бўлган шиваволокнитлар олиш мумкин. Поливинилбутирал билан аралаштирилган резол фенолформалдегид олигомерлари асосида юқори физик-механик хусусиятларига эга шиваволокнитлар олинади. Фенол-анилин-формалдегид боғловчилари асосида эса яхши диэлектрик хусусиятларга эга шиваволокнитлар олинади.

Варақ кўринишидаги тўлдиргичлар асосидаги пресс-материаллар.

Варақ кўринишидаги тўлдиргичлардан олинган кўпгина пресс-материаллар қатлам-қатлам тузилишга эга бўлганларидан, уларни одатда қатлам пластиклар деб ҳам аталади.

Боғловчи сифатида резол фенолформалдегид олигомерлари эритма, сувдаги эмулсия ёки қаттиқ ҳолда ишлатилиши мумкин.

Агар тўлдиргич сифатида қоғоз ишлатилса ундан олинган маҳсулот - гетинакс, пахта матосидан - текстолит, асбест матосидан - асботекстолит, шиша матосидан - асботекстолит, шиша матосидан - шиша толали анизотроп материал (ШТАМ-СВАМ), ёғоч матосидан - ёғоч қатлам пластик деб аталади.

Варақ материалларган олинган қатлам пластикларни технологиясини умумий ўхшаш жараёнлари кўп бўлиб, бу жараёнлар асосан - хом ашёни тайёрлаш, тўлдиргични боғловчи билан шимдириш ва қуриштиш,

боғловчи олинса текстолитни сувга ва кимёвий таъсирларга чидамлилиги камайиб кетади. Ундан ташқари пахта матосини кўпайиши текстолит таннаrxини ошириб юборади.

Қуйида турли хил текстолитларни физик-механик хусусиятлари келтирилган:

	Енгил матолар (микал, шифон)	Ўртача матолар (вяз, нанна, гринбен)	Бўлаклардан тикилган матолар*
Зичлик, кг/м ³	1300-1400	1300-1400	1300-1400
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас			
чўзилишга	100	85	65
каватларга перпендикуляр йўналишда сиқилишда	250	230	200
каватларга параллел йўналишда сиқилишда	150	130	120
статик эгилишда	160	140	120
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас	35	35	25
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	140	140	120

Юқори физик-механик хусусиятлар, бензин, ёғлар, сув таъсирида чидамлилик текстолитларни машинасозликда кенг қўлланилишига олиб келди. Текстолитдан тағлий ҳалқалар, шестернялар, подшипникларни вкладишлари ишлаб чиқарилади. Бу буюмлар машинасозликда бронза ва бошқа металллардан ва металл қотишмаларидан тайёрланган маҳсулотларни ўрнини олиб, улардан анча кўп вақт давомида ишлатилади.

Электротехникада ҳам текстолитдан олинган шкивлар, панеллар кўплаб ишлатилади.

МАЪРУЗА-17

ТУРЛИ ҲИЛ ВАРАҚ КЎРИНИШИДАГИ ТЎЛДИРГИЧЛАР АСОСИДАГИ ПЛАСТИК МАССАЛАР

ГЕТИНАКСЛАР

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

Қоғозни шимдириш учун текстолит олишда ишлатиладиган боғловчилар ишлатилади, аммо қоғозни мустаҳкамлиги кам бўлганлигидан уларни горизонтал шимдириш-қуритиш машиналарида шимдирилади. Қоғоз ҳарорат таъсирида ҳам кам чидамли бўлгани сабабли қуритиш пайтида ҳарорат шимдириш-қуритиш агрегатида бошланғич 70-80⁰С дан 120⁰С гача ортиб боради (текстолитда 140⁰С). Шимдириб қуритилган қоғозда боғловчининг ҳамда енгил учувчиларнинг миқдори олинган гетинаксни ишлатилиш шароитига қараб 38-68 ҳамда 0,5-12% ни ташкил этади. Шимдирилган қоғоз анча эгилувчан бўлганлиги сабабли уни пресслаш босимини 15 Па гача ошириш мумкин. Пресслашнинг қолган шароитлари текстолитни пресслашдан фарқланмайди.

Гетинаксларни физик-механик хусусиятлари қуйида келтирилган

Зичлик, кг/м ³	1350-1400
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас	
чўзилишга	80
сиқилишда	130-250
қаватларга перпендикуляр эгилишда	100
Қайишқоқлик модули, МПа	0,28·10 ⁴ -2,1·10 ⁴
Зарбий қовушқоқлик (қаватларга перпендикуляр), кДж/м ² , кам эмас	8-15
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	250-400
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, ⁰ С, кам эмас	150
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас	
сиртки, ...	1·10 ¹⁰ -1·10 ¹¹
Ом	
ҳажмий, Ом·м	1·10 ¹² -1·10 ¹⁴
8 мм қалинликдаги варақлар учун солиштирма ички электр қаршилиқ, кўп эмас	1·10 ¹¹ -1·10 ¹³
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц, кўп эмас	0,038-0,1
Диэлектрик ўтиш	7-8
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, ...	25-30
Сув этиши, мг	0,025-0,2

Гетинакслар ёғлар, минерал мойлар таъсирига чидамли, аммо кучли кислоталар ва айниқса кучли ишқорлар таъсирига чидамсиз. Сирка, фосфор, хлорид кислоталар таъсирига ҳам чидамли. Гетинаксга осон механик ишлов (пармалаш, арралаш, фрезалаш) бериш мумкин.

Гетинакс диэлектрик хусусияти, ишлатилаётган муҳитнинг намлигига ўта таъсирчан бўлганлиги сабабли, механик ишловдан сўнг гетинакс буюмларини сирти локланади.

Гетинакс радио- ва электротехникада кўплаб ишлатилади. Гетинакс қабул радиолари ва телевизорларни печат схемаларини ишлаб чиқаришда, дастурий ва ҳисоблаш-ечиш дастгоҳларини турли буюмларини ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Асботекстолитлар. Резол олигомерларини сув-спиртли эритмаси билан шимдирилган асбест матосини (хризотил асбести асосида) пресслаб олинади.

Асботекстолитни олиш, текстолит ва гетинакс олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Шимдирилган асбест матоси ҳароратни босқичма-босқич 40 дан 140⁰С гача кўтариб қурилади; қурилган тўлдиргичга боғловчи микдори 40-50% ни, енгил учувчилар микдори - 3-7% ни ташкил этади. Пресслаш 150⁰С ва, 9,5-10,5 Па босимда ҳар 1 мм қаринликка 4-6 мин давомида амалга оширилади.

Асботекстолитни иссиқлик таъсирида чидамлилиги анча юқори, кейин бошқа қатлам пластикларга диэлектрик хусусиятлари бўйича ютқазиб қўяди.

Асботекстолитларни физик-механик хусусиятлари қуйидагича:

Зичлик, кг/м ³	1700
Статик эгилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас.....	110
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	35
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа.....	300-450
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, ⁰ С, кам эмас.....	250
Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, Вт/(м·К), кам эмас.....	0,48
Сув этиши, %, кўп эмас.....	2,0
Мой ютиши, %, кўп эмас.....	1,0
Бензин ютиши, %, кўп эмас.....	1,0

Асботекстолит асосан, тормозланиш тизимларида, турбогенераторларларни деталлари сифатида, прокладкалар, юқори ҳарорат таъсирида ишловчи буюмлар олишда ишлатилади.

Шишатекстолитлар. Тўлдиргич сифатида шиша матолари ишлатилади. Боғловчи сифатида кўпинча БФ елими (фенолформалдегид олигомерини поливинилбутирол билан аралашмаси) ҳамда ВФТ (фенолформалдегид олигомерини поливинилформалэтилал ҳамда ортокремний кислотасининг эфири билан аралашмаси) елими ишлатилади. Бу елимлар шиша толаларига нисбатан яхши адгезияга эгалар.

Шишатекстолитларни олиш технологияси, текстолит олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Фақат шиша матоси боғловчи билан шимдирилишдан аввал ёғловчи қолдиқларидан ювилиб, юзаси аппретланади. Шиша матосини шимдириш олигомерни спиртдаги эритмаси ёрдамида вертикал шимдириш-қуриш агрегатида амалда оширилади. Шиша матолари олигомерни шиммай, фақат юзаси олигомер билан локланиши сабабли, сиқиш валларига хожат қолмайди. Шишатекстолитларни оптимал физик-механик хусусиятларига ундаги боғловчи микдори 26-33% (текстолитда 46-54%), енгил учувчилар микдори 1,5% бўлганида эришилади.

Конструкцияларда ишлатилувчи шишатекстолитлар учун шимдирилган мато қуйидаги шароитларда қурилади: биринчи бўлим - 60-90⁰С, иккинчи бўлим - 60-125⁰С, учинчи бўлим - 60-110⁰С. Шимдирилган

шиша толасини шимдириш-куритиш агрегатларидаги ҳаракат тезлиги, текстолит олишдагига қараганда анча паст бўлади. Чунки турли хил термопласт полимерлари билан аралаштирилган фенолформалдегид олигомерини (БФ, ВФТ) қотиши (резитол ҳолига ўтиши) тоза резол олигомерларини қотишидан анча секин. Ундан ташқари шишатекстолитлар ишлаб чиқаришда ишлатиладиган елимларни концентрацияси (28-35%), оддий текстолит олишда ишлатиладиган резол олигомерлари концентрациясидан анча паст.

Шимдириб куритилган шиша матосини пресслашаа тайёрлаш ҳам, пахта матосини тайёрлашдан фарқ қилади. Шиша матолари пакети пўлат ёки дюралюминий варақланадиган целлофан ёрдамида ажратилади. Шимдирилган шиша матоси пакетлари 100°C гача қиздирилган кўп қаватли прессга жойланади ва 4,5-5,5 МПа босим остида 140-150°C гача қиздирилади. Пресслаш вақти шиша текстолитни ҳар 1 мм ида 10 минутни ташкил этади.

Енгил учувчан моддаларни чиқариб юбориш мақсадида пресслаш вақти бир ёки икки маротаба босимни атмосфера босимигача туширилиб яна бошқатдан босим ҳосил қилинади. Прессланган шишатекстолит босим остида совутилади.

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

Сатин кўринишидаги матолар эгилувчан ва толалар ораси нисбатан бўш бўлганидан, бундай матога боғловчини шимилиши осонроқ бўлади ҳамда бундай мато турли хил шаклни осон эгаллайди. Сатин кўринишидаги шиша матолардан олинган шишатекстолит гарнитур кўринишидаги матолардан олинганига нисбатан чўзилиш, сиқилиш, эгилишга чидамлироқ бўлади. Шиша матосини қалинлиги ортиши зарбий қовушқоқликни оширишга аммо бошқа механик хусусиятларни камайишига олиб келади.

Қуйида поливинилбутирал билан аралаштирилган фенолформалдегид олигомери ҳамда сатин кўринишидаги шиша матосидан олинган конструкцион шишатекстолитнинг хусусиятлари келтирилган.

Зичлик, кг/м ³	1850-1900
Бўлиниш кучланиши (чўзилишга), МПа	
эни бўйича.....	210-300
узунлиги бўйича.....	110-170
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	
эни бўйича.....	60-115
бўйи бўйича.....	50-85
Сув этиши (24 соатда), кг/м ²	100-850
Ишлатилиш ҳарорати, °С, кўп эмас.....	200

Фенолформалдегид олигомерларини поливинилформалэтилал ва ортокремний кислотасининг эфири билан аралашмаси билан ишқорсиз шишадан олинган сатин кўринишидаги матони шимдириб олинган шишатекстолит юқори мустаҳкамликка эга ва ҳарорат таъсирига чидамли

бўлади. Бундай шишатеколлит узок вақт 200°C ва қисқа вақт 300°C ҳарорат таъсирида ишлаши мумкин.

Ишқорсиз ва кремнезем матоларидан модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари билан шимдириб олинган шишатеколлитлар қуйидагича хусусиятларга эгалар:

	Ишқорсиз мато*	Ишқорсиз мато**	Кремнезем матоси
Зичлик, кг/м^3	1600	1600	1600-1700
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас			
эни бўйича чўзилишда.....	-	300	130
бўйи бўйича чўзилишда.....	-	150	-
эни бўйича статик эгилишда.....	130	250	150
Қаватлар бўйича дарз кетиб ажралишдаги мустаҳкамлик чегараси, Н, кам эмас.....	-	2500	2500
Зарбий қовушқоқлик (қаватларга перпендикуляр), кДж/м^2 , кам эмас.....	-	180	180
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас			
сиртки, Ом.....	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^9$
ҳажмий, Ом*м.....	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{12}$
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, $^{\circ}\text{C}$, кам эмас.....	-	180	180
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц, кўп эмас.....	0.06	-	0.06
Электр мустаҳкамлик (қаватларга перпендикуляр холга), kV/мм , кам эмас.....	0,12	0,20	0,12
Сув ютиши (24 соатда), %.....	-	0,8-1,0	0,55

Юқори диэлектрик хусусиятларга эга бўлган шишатеколлитлар боғловчини яхши шимувчи ингичка шиша матолари асосида олинади. Бундай шишатеколлитлар юқори намликда ишлатилганида ҳам диэлектрик хоссаларини сақлаб қоладилар.

Шисатеколлитларни сувга туриши айниқса биринчи 8-10 сутка ичида уларни механик мустаҳкамлигини сезиларли пасайишига олиб келади. Шисатеколлитларни бу хусусиятларини, шиша матоларини юзини турли аппретлар билан, масалан волан А, аллилтрихлорсилан билан ишлаш орқасида тубдан яхшилаш мумкин.

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

Шисатолали анизотроп материал (ШТАМ). Шисатолали анизотроп материал шиша шпонини ҳарорат таъсирида пресслаб олинади.

* Резол олигомерлари ортокремний кислотасининг эфире билан модифицирланган.

** Резол олигомерлари эпоксид олигомери билан аралаштирилган.

ШТАМ олиш технологияси шиша шпонини олиш, улардан пакет йиғиб пресслашган иборатдир. Шиша шпонини олиш учун хом ашё бўлиб йўналтирилган шиша толалари (тўлдиргич) ва модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари (боғловчи) хизмат қиладилар. Боғловчи сифатида поливинилбутирол (БФ) ёки эпоксид олигомерлари билан модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари ишлатилади.

Материални мустаҳкамлигини шиша шпони варақларини олишда толаларни шпонда турлича жойлаштириш (перпендикуляр ҳолда, 45^0 бурчак остида ва ҳ.к.) ҳисобига кенг чегарада ўзгартириш мумкин.

Бошқа хил шишапластиклардан йўналтирилган шиша толали материаллар бир қанча устунликка эгалар: керакки йўналишда мустаҳкамликни ростлаш анча юқори мустаҳкамлик, материалда шиша толалари ва боғловчини бир хил тақсимланиши ҳисобига материал хусусиятларини бир хиллиги ва ҳ.к.

Турли йўналишларда бир хил мустаҳкамликка эга ШТАМ (кўндаланг қаватлар сони бўйлама қаватлар сонига тенг) хусусиятлари қуйидагичадир (БФ елими асосида):

Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас	
чўзилишга.....	465
сиқилишда (қаватларга параллел)	200
Эгилишда.....	450
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	400
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, ^0C , кам эмас.....	200

Узунасига олинган қаватларнинг сони ортиб бориши билан шу йўналишда ШТАМ мустаҳкамлиги ортиб бориб, бўйлама қаватлар 91% ни ташкил этганда 850-950 Па ни ташкил этади.

Ёғоч қатлам пластиклар. Ёғоч қатлам пластиклар (ЁҚП) плита ёки варақ кўринишида бўлиб, улар ёғочни шилиб олинган шпонини боғловчилар билан шимдириб, пресслаш натижасида олинадилар.

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

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

Ёғоч шпонини тайёрлаш - унда 3-5% ее ишқор эритмасида ишлов беришган иборат. Бунда гемицеллюлоза, смола, ёғлар, лигнин ҳамда этерификацияланган углеводлар эритмага чиқадиладар. Қуритилгандан кейин бундай шпонни хусусияти тубдан яхшиланади. Унинг зичлиги ҳамда чўзилишдаги мустаҳкамлиги 1,5-2 баробар ортади. Шпонни боғловчи билан шимдириш ванналардга ботириш йўли билан ёки автоклавларда амалда оширилади. Автоклавда шимдириш сифати анча яхши бўлади, натижада ЁҚПларнинг сувга чидамлилиги ҳам анча юқори бўлади. Шимдиришга тайёрланган шпон, контейнерларга (шпон қаватлари бир-биридан 0,5 мм қалинликдаги металл тўрлар билан ажратилади) жойланиб (шпон варағидаги тола йўналиши вертикал ҳолда бўлиши керак), автоклавга жойланади. Кейин

автоклавга 71,5-84,4 кПа қолдиқ босим (вакуум) ҳосил қилиниб, ҳавони тортиб олинганидан 15-20 мин ўтгач, автоклав боғловчи эритмаси билан тўлдирилади. Ундан кейин ҳаво ҳайдаб 0,4-0,5 Па ортиқча босим ҳосил қилинади ва 30-90 мин ушлаб турилади. Шимдириш тугаганидан сўнг боғловчи эритмаси ўлчов идишига сиқиб чиқарилади, шимдирилган шпон эса қуритиш мосламасига узатилади.

Қуритиш бўлимли қуритгичда амалга оширилади. Биринчи бўлимда шпон 20-30 мин ичида 65-75⁰С ва 1,5-2,0 м/с тезликда кўндаланг берилаётган ҳаво ёрдамида қуритилади. Иккинчи бўлимда 0,7-1 м/с тезликдаги ҳавода 85-90⁰С ва 40-75 мин қуритилади. Қайтарма қуритувчи ҳавонинг нисбий намлиги 10-20% бўлиши керак. Қуритилган шпонда боғловчи миқдори 16-25% ни намлик ва енгил учувчилар миқдори 3-7% ни ташкил этади. Шимдирилган шпон кўп қаватли прессларда прессланади. 30-40⁰ ли пресс қаватларига жойланган пакетларда 2,5-3,0 Па босим ҳосил қилиниб, ҳарорат 140-150⁰С гача кўтарилади ва ҳарорат керагича кўтарилгандан кейин босим ҳам 15-20 Па гача оширилади. Юқори босим ва ҳароратда ушлаш вақти ҳар 1 мм қалинликка 3-5 мин ҳисобидан олинади. Ушлаб туриш вақти тугагач, материал босим остида 40-50⁰ гача совутилади ва шундан кейин босим йўқотилади.

ЁҚП лар турли хил маркада (А, Б, В, Г) ишлаб чиқарилиб, улар бир-биридан асосан ёғоч толаларини қаватларида бир-бирига нисбатан жойлашиши билан фарқланадилар. Масалан, ЁҚП-А (ДСП-А) ва шпон қаватларидаги толалар кўпайиши ҳамда қаватларга бир-бирига параллел ёки ҳар тўрт параллел қаватга битта тола йўналиши 20-25⁰ га бурилган қават ҳолида жойлашган бўлади. ЁҚП-Б ва қаватлардаги 5-20 параллел қаватга битта перпендикуляр қават тўғри келади. ЁҚП-В ва қаватлар ўзаро перпендикуляр жойлашган бўладилар. ЁҚП-Г ва ҳар бир қават тола кўпайиши бир-бирига нисбатан 30⁰ га сурилган бўлади.

	ЁҚП-А	ЁҚП-Б	ЁҚП-В	ЁҚП-Г
Зичлик, кг/м ³ кам эмас.....	1330	1300	1300	1300
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас				
чўзилишга толалар кўпайиши бўйича.....	280	260	140	-
сиқилишда	180	160	125	125
статик эгилишда.....	280	280	180	150
силжишда (елим қавати бўйича)	8	8	7	7
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	80	80	30	30
Бринелл бўйича қаттиқлик, Па, кам эмас.....	200	200	200	200
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, ⁰ С, кам эмас.....	140	140	-	-

Ёғоч қатлам пластиклари юқори антифрикцион хусусиятларга эга. Шунинг учун ЁҚП дан ясалган буюмлар машинасозликда бронза, аввало, текстолитларни ўрнини эгаллаяпти. ЁҚП нинг камчилиги, унинг кимёвий ҳамда намлик таъсирида чидамсизлигидир. Сувда бир сутка сақланганда 3% гача 50 сутка сақланганда 22% гача сув ютади.

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

Газ билан тўлдирилган фенопластлар. Газ билан тўлдирилган фенопластларга - кўпик пластмассалар (кўпикпластлар) ва уяли пластмассалар киради.

Кўпик пластиклар деб - хом ашёни кўпириши натижасида бир-бири билан туташмаган бўшлиқларни газ билан тўлдирилиши натижасида ҳосил бўлган пластмассаларга айтилади.

Кўпикфенопластлар новолак ва резол фенолформалдегид олигомерлари асосида олиниши мумкин.

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

Новолак олигомерларидан кўпик пластик олиш технологияси куйидагилардан иборат - компонентларни аралашмасини шарли тегирмонда тайёрлаб олиш (олигомер, порофор, қотиш катализатори), композицияни суюқланма ҳолига ўтказиш, кўпиртириш ва бирор қолипда қотириш. Олинган кўпикпластни мўртлигини камайтириш мақсадида унинг таркибига бутадиен-стирол каучуги қўшилиши мумкин. Бу ҳолга кукун кўринишидаги компонентлар аралашмаси валцларда пластик ҳолга олиб келинган каучукка қўшилиб, валцланади. Олинган пленка кўринишидаги ярим маҳсулот майда бўлакчаларга майдаланиб кейин кўпиртириш қолипида солинади. Иссиқликка чидамлилигини ошириш мақсадида композицияга алюминий кукуни, асбест, перлит каби тўлдиргичлар қўшилиши мумкин.

Новолак олигомеридан кўпик пластик олиш куйидаги жараёнлардан иборат. Аввалига 80-90⁰С ва боғловчи юмшайди ва суюқланма ҳолида ўтади (қовушқоқ-оқувчан ҳолга ўтиш). Бу жараён умумий ҳажмни қисқаришига олиб келади.

Шу жараённинг сўнги, газ ҳосил қилувчи моддаларни парчаланишини бошланишига тўғри келиши керак (90-110⁰С). Ана шу ҳароратда юмшаган масса кўпиради ва берилган ҳажмни тўлатади.

Кейинги босқичда ҳароратни 150-200⁰С гача оширилади (кўпикпластика ўзагармас физик-механик ва кимёвий хусусиятлар бериш мақсадида) ва шу ҳароратда бир қанча вақт ушлаб турилади. Ушлаш вақтида олигомер қотади, каучук эса вулканланади. Ушлаш вақти кўпик материал қалинлигига, қотирувчи қўшимчиларни миқдorigа боғлиқ.

Каучук билан аралаштирилган новолак олигомери асосидаги кўпикпластлар андозаси куйидагича (масс.қисм):

Новолак олигомери.....	100	100	100
Уротропин.....	10	10	10
Бутадиен-нитрил каучуги.....	-	20	40
Олтингугурт.....	-	0,6	1,2
Азобисизоёғ кислотасининг динитрили.....	1-2	2-5	3-7

Резол олигомерларидан кўпикпластиклар олишда қотиш жараёнини газ ҳосил бўлиши ва кўпикни кўтарилиши билан биргаликда олиб борилади.

Резоллар асосидаги кўпикпластик олишда газ ҳосил қилувчи сифатида кислоталар билан таъсирлашганда газ чиқарувчи моддалар (натрий бикарбонат) ёки паст ҳароратда қайновчи углеводородлар (н-пентан, фреонлар ва б.) ишлатилади. Енгил учувчи моддалар ишлатилганида кўпик ҳосил бўлиш жараёни олигомер қотаётганда ажралиб чиққан иссиқлик ҳисобига амалга оширилади.

Резоллар асосидаги кўпикпластикларни қотириш катализаторлари сифатида асосан кислоталар ишлатилади.

Резол олигомерларидан олинган 30-200 кг/м³ зичликдаги пластиклар анчагина мўрт бўлиб, бу мўртликни камайтириш мақсадида композиция таркибига термопластик полимерлар (поливинилацетат эмулсияси, поливинил спирти, поливинилбутирал) қўшилади. Мустаҳкам кўпикпластиклар олиш мақсадида композицияга металл нитритлари ҳамда турли аминлар қўшилади: анилин, метиламин, диметиламин, гексаметилиденамин, карбамид. Ушбу аминлар нитритлар билан таъсирланиши натижасида азот ва кислота ажралиб чиқади, азот кўпиртириш учун, кислота эса қотиргич сифатида таъсир этадилар.

Кўпик фенопластлар оддий монолит фенопластлардан енгиллиги, юқори иссиқлик- ва товуш ўтказмаслик хусусиятлари билан ажралиб турадилар. Кўпик фенопластларни асосий камчилиги - уларни динамик кучлар таъсирига (зарбий қовушқоқлик) чидатсизлигидир.

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

	Новолак олигомери	Новолак/каучук (100/20 масс.қисм)	Новолак/каучук (100/40 масс.қисм)
Туюлма зичлик, кг/м ³ , кўп эмас.....	180-230	180-300	180-300
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас			
Чўзилишга.....	-	1,75	0,78
Сиқилишда.....	0,8-1,1	1,1	0,7
статик эгилишда.....	1,2	-	-
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	0,12	1,1	2,2
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м·К), кам эмас			
-90 ⁰ С ва.....	0,031	0,031	0,031
25 ⁰ С ва.....	0,045	0,045	0,045
Сув ютиши, кг/м ³ , кўп эмас.....	0,2	0,3	0,3

Резол олигомерлари асосидаги кўпикпластиклар куйидагича хусусиятларга эгалар:

	резол олигомери	резол/каучук (100/20 масс.қисм)	резол/каучук (100/40 масс.қисм)
Туюлма зичлик, кг/м ³ , кўп эмас.....	40	60	80
Бўлиниш кучланиши, Па, кам эмас			
Чўзилишга.....	0,12	0,33	0,44
Сиқилишда.....	0,18	0,49	0,62
статик эгилишда.....	0,3	0,42	0,55
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²			
қирқиш билан.....	0,06	0,15	0,16
Қирқишсиз.....	0,06	0,09	0,08

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

МАЪРУЗА-18

АМИНОАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ.

Аминоалдегид полимерлари – карбамид, меламина ва уларни аналогларини формалдегид билан конденсациялаб олинган ролигомерларни қотириш натижасида олинади. Ушбу бўлимда анилинни формалдегид билан конденсацияланиши натижасида ҳосил бўладиган олигомерлар ҳам кўриб чиқилади.

Тоза ҳолда аминоалдегид полимерлари умуман ишлатилмайди. Чунки бу олигомерлар қотганида катта миқдорда сув ажралиб чиқади, ҳажм кичкиналашиб кетади ва демак катта миқдордаги ички кучланиш ҳосил бўлиши натижасида бундай маҳсулотларда ишлатилиш вақтида кўплаб ёрилишлар пайдо бўлади. Шунинг учун ҳам асосан бундай олигомерлардан турли хил композициялар олишда фойдаланилади. Аминларни формалдегид билан конденсацияланиши натижасида ҳосил бўлган олигомерлар, боғловчи сифатида ёғоч қиринди плиталари, фанера, қатлам пластиклар, пресс – кукунлар, елим ва локлар олишда ишлатилади. Бу олигомерларни ишлатиб олинган буюмлар механик мустаҳкам, иссиқбардош, рангсиз, тиниқ ва турли рангларга осон бўяладиган бўлиб, яхшигина адгезияга ҳам эгалар (айниқса ёғочга нисбатан). Меламинформалдегид олигомерлари асосида олинган маҳсулотлар булардан ташқари яна сув таъсирига ҳамда электр ёйига чидамлилиқ билан ҳам ажралиб турадилар.

Айниқса карбамидни жуда арзон бўлиши, олигомерлар олиш жараёнини осонлиги бу олигомерларни кўплаб чиқаришга олиб келади.

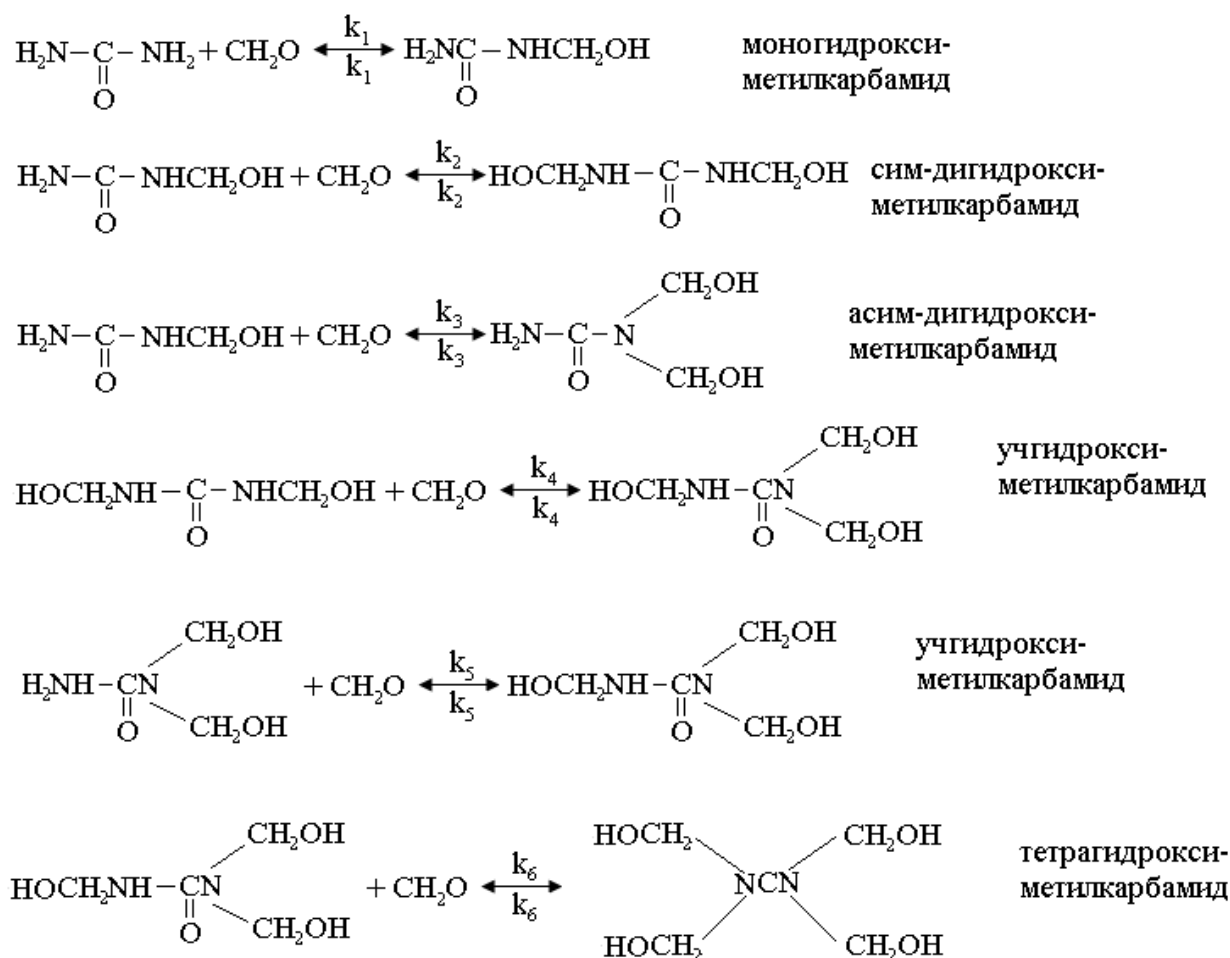
Карбамидни формалдегид билан конденсацияланиши 1884 йилдан маълум бўлса ҳам, улар асосида олигомерлар саноатда 1920 – 1921 й.й.да ишлаб чиқарила бошланган. Аввалига тўлдиргичсиз қўйилган полимерлар ишлаб чиқарила бошланади. Аммо сувга чидамсиз ва ишлатишда ёрилиб кетганлиги сабабли уларни ишлаб чиқариш тўхтатилди ва 1929 йилдан пресс-кукунлар, 1934 – 1936 й.й. дан қатлам пластиклар ишлаб чиқарила бошланди.

КАРБАМИДФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ.

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

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

Нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда ($\text{pH} \geq 7$) карбамиднинг гидроксиметил ҳосилалари ҳосил бўлади. Назарий жиҳатдан карбамид 4 та формалдегид молекуласини бириктириб олиши мумкин:



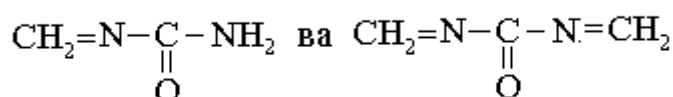
Ҳар бир реакциянинг ЯМР усулида топилган мувозанат константаларида кўриниб турибдики:

($K_1 \approx 1 \cdot 10^3$ (л/мол); $K_2 \approx 2,5 \cdot 10^2$; $K_3 \approx 0,2 \cdot 10^2$ $K_4 \approx 0,2 \cdot 10^2$ $K_5 \approx 2 \cdot 10^2$ $K_6 \ll K_4$; фақатгина моно – ва дигидроксиметилкарбамидгина катта тезлик билан ҳосил бўлади ва бу реакциялар деса бўлади. Учгидроксиметилкарбамид анчагина кам ҳосил бўлади, тетрагидроксиметилкарбамид эса реакция муҳитида аниқланмайди.

Реакция муҳитида формалдгидни миқдори ортиши билан, симдигидроксиметилкарбамид билан учгидроксиметилкарбамид эса анчагина кам миқдорда ҳосил бўлади, формалдегид қанчалик кўп олинмасин тетрагидроксиметилкарбамид умуман ҳосил бўлмайди.

Энг кўп ҳосил бўладиган моногидроксиметилкарбамид оқ кристалл модда бўлиб, у $109 - 110^\circ\text{C}$ да суюқланади, сувда ва метанол яхши эрийди. Дигидроксиметилкарбамид эса $138-140^\circ\text{C}$ да суюқланади, сувда, метанолда ва этанолда яхши эрийди.

Агарда реакция бошида кислотали муҳит ҳосил қилинса, унда



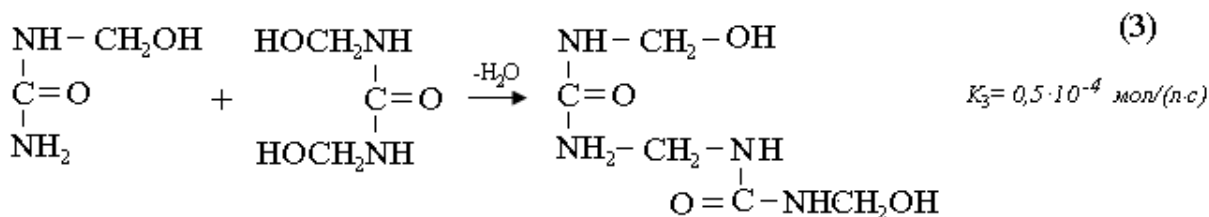
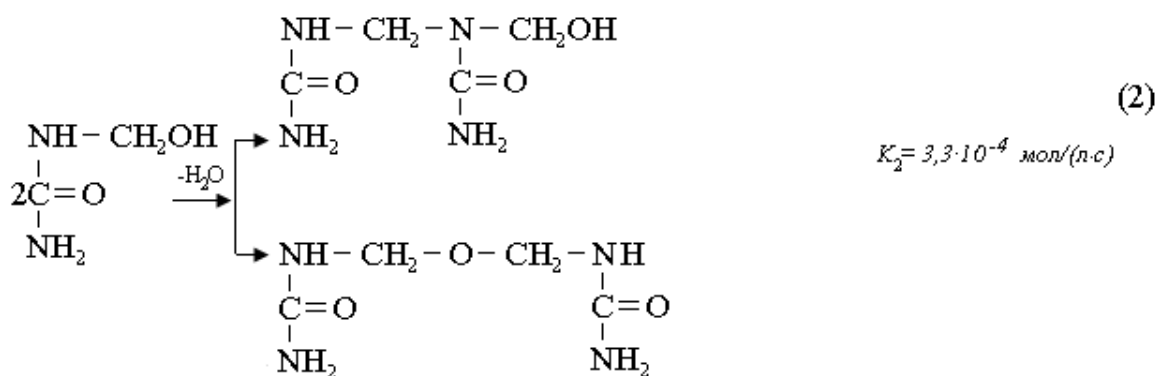
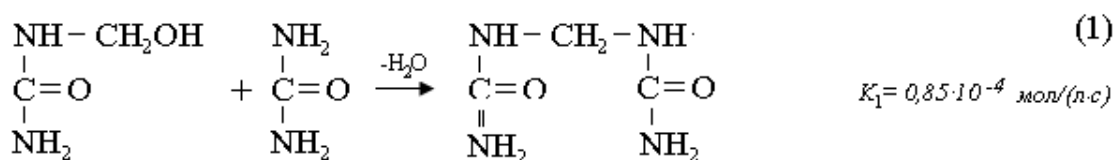
структурали метиленкарбамидлар ҳосил бўлади.

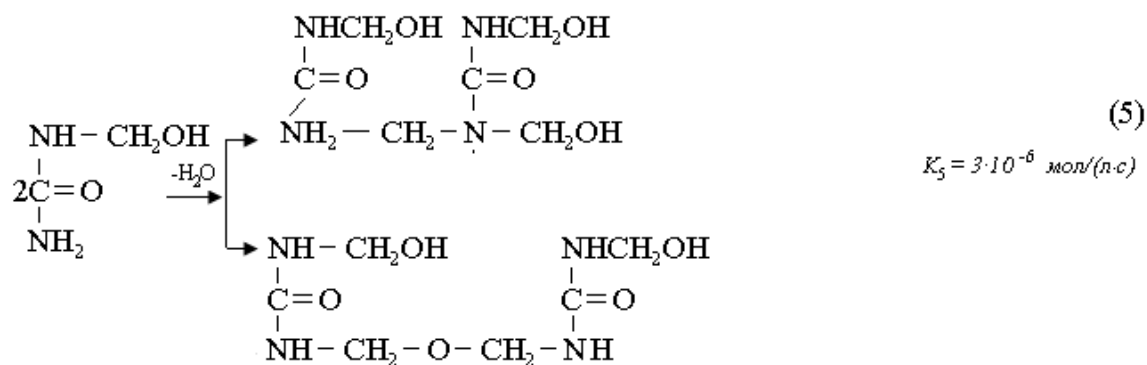
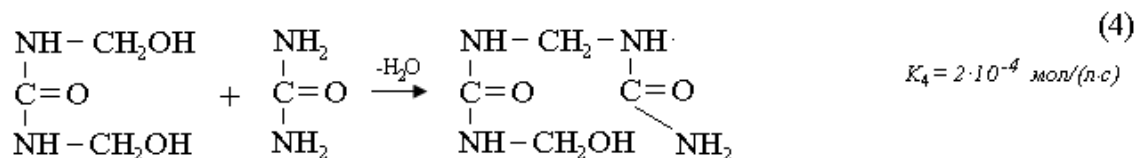
Агарда муҳит (pHq1-4) кучли кислотали бўлса, бу ҳолда гидроксиметилкарбамидлар ҳам 60°C дан юқорида метиленкарбамидларга айланади.

Метиленкарбамидлар ўта турғунмас моддалар бўлиб, улар тезда паст молекулалаи эримайдиган ва ҳеч қаерда ишлатилмайдиган аморф полимерларга айланади.

Сувда эрувчи ва кенг ишлатиладиган карбамидформалдегид олигомерлари моно- ва дигидроксиметилкарбамидларни сувдаги эритмаларини кучсиз кислотали муҳитда (pHq4,5-6) қиздириш натижасида ҳосил бўладилар. Моногидроксиметилкарбамидни, дигидроксиметилкарбамид реакцияга киришиш қобилияти бир неча маротаба кучли бўлганлиги сабабли, реакцияда асосан моногидроксиметилкарбамид қатнашади, камроқ дигидроксиметилкарбамид қатнашади.

Олигомер ҳосил бўлиш механизми ҳалигача тўла аниқланмаган бўлиб, реакциялар қайси йўналишда кетишлигигина ўрганилган. Бу реакциялар кучсиз кислотали муҳитда қуйидаги йўналишларда кетиши мумкин:





Моно- ва дигидроксиметилкарбамидларнинг реакцияга киришиш тезликларини константаларини солиштириш шуни кўрсатадики моногидроксиметилкарбамиднинг реакцион қобилияти анча юқори.

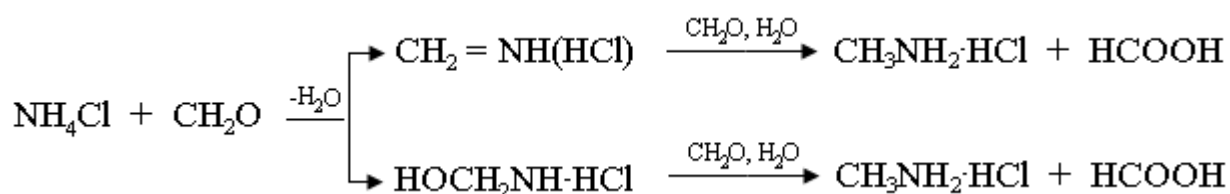
pH<4 бўлганида асосан – CH₂- метилен боғлар билан бириккан олигомерлар, pH+4-7 бўлганида эса диметиленэфир (-CH₂-O-CH₂) боғлар билан бириккан олигомерлар ҳосил бўлади.

Демак карбамиднинг формалдегид билан реакцияга киришишининг ўзига ҳослиги шуни талаб қиладики, саноатда ишлатиш мумкин бўлган карбамидформалдегид олигомерларини икки босқичда (1-босқич: кучсиз ишқорий муҳитда гидроксиметилкарбамидларни ўзаро ва карбамид билан реакцияси натижасида олигомерлар олиш;) синтез қилиш мақсадга мувофиқдир.

КАРБАМИДФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИНИНГ ҚОТИШИ

Ҳароратни ортиши билан карбамидформалдегид олигомерларини қотиши тезлашади. Кислотали катализаторлар иштирокида (шавел кислотаси, фтал кислотаси ва х.к.) олигомерларни хона ҳароратида ҳам қотириш мумкин. Аммо иссиқда қотган карбамидформалдегид полимерларини хусусияти (сувга чидамлилик, иссиққа чидамлилик) анча юқори бўлади. Қотириш 130 – 140°C да кислотали катализаторлар иштирокида олиб борилади. Кучли аноорганик кислоталар олигомерларни яшаш муҳлатини жуда қисқартириб юборганидан, кўпинча юқори ҳароратда кислота қолдиғига парчаланадиган тузлар қотиргичлар сифатида ишлатилади. Энг кўп ишлатиладиган иссиқда қотирувчи катализаторлардан бири хлорид кислотасининг аммонийли тузидир.

Бундай катализатор биринчи навбатда юқори ҳарорат таъсирида олигомер таркибида албатта қоладиган бўш формалдегид билан реакцияга киришади:



Шуни айтиш керакки, хатто энг оптимал шароитда қотирилган карбамидформалдегид полимерларини сувга чидамлилиги, айниқса иссиқ сувга чидамлилиги паст бўлади. Бу ҳол тўрсимон полимерда тикиш боғларини камлигидан далолат беради. Айтилганларни тикилган карбамидформалдегид полимерларни кокс сонини камлиги ҳам тасдиқлайди (14-21%). Худди шундай тикилган карбамидформалдегид полимерларини иссиқликка чидамлилиги ҳам анча паст.

КАРБАМИД – ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Техникада одатда қуруқ олигомерларни эмас, балки уларни сувдаги эмулсияси ишлатилади. Бунга сабаб уларни қуриштиш анча мушкул ҳамда юқори гидрофилли хоссасига эга бўлганларидан осон намликни ютиб оладилар. Шунинг учун кукун кўринишидаги карбамид – формалдегид олигомерлари бир қанча устунликларига қарамасдан (2 йилгача сақлаш мумкун, осон ташилади, композициялар яратишда қуритилмайди) камроқ ишлаб чиқарилади. Қуруқ кукун кўринишидаги олигомерлар, марказдан қочма куч ёки ҳаво ёрдамида суюқ олигомерни пуркаб, майда заррачаларни иссиқ ҳаво ёки ўта иситилган буғ ёрдамида қуриштиб олинади.

Карбамид – формалдегид олигомерларини узлукли ва узлуксиз усулда, бир ва кўп аппаратли технологиялар ёрдамида ишлаб чиқариш мумкин. Карбамид – формалдегид олигомерларини ишлаб чиқаришнинг намунавий технологик жараёни Х расмда келтирилган.

10.1

Формалин (концентрация 37%) филтрлар орқали 1чи идишга тушади ва бу ерда аммиакли сув қўшиб, унинг РНи 7,8 -8,5 гачан келтирилади. Нейтралланган эритма 1чи идишдан меъёрловчи насос ёрдамида узлуксиз (карбамид: формалдегидни моллар нисбати 1: 1,9 – 2,0 бўладиган миқдорда) карбамид ҳам тушириб турилади. Карбамид кучсиз асос бўлганидан аралашманинг РНи 9,0 – 9,2 га тенглашади. Тайёр аралашма кетма –кет жойлашган 4 чи ва 5чи реакторларга узатилади ва бу реакторларда 94 – 98°C, кучсиз вакуумда (ишга туширилган қайтарма совитгич 6,7) аралаштириб туриб поликонденсация реакцияси амалга оширилади (биринчи реакторда РН 5,5 – 5,0 гача иккинчи реакторда 4,9 – 4,5 гача тушгунича). Иккала реактордаги умумий вақт 35 – 40 мин. ташкил этади. Хосил бўлган олигомер эритмаси 8 чи буғланиш аппаратида туширилиб, у ерда РН 7,5 – 8,5 бўлгунича 2%ли ишқорнинг эритмаси билан нейтралланади ва олигомерни қуруқ қолдиғи 60-64% бўлгунича сув хайдаб юборилади. Буғлатиш аппаратида олигомер 10чи қувирли совитгичда 60-70°C гача совитилиб, 11 чи реакторга туширилади ва бу ерда 55 – 65°C да қўшимча қўшилган карбамид билан 3 мин. давомда конденсация давом эттирилади

(тайёр махсулотдаги бўш формалдегид миқдорини камайтириш мақсадида). Олигомер 11 чи реакторда 25 – 30°C гача совитилган холда стандартизаторга ўтказилади ва тайёр махсулот складига жўнатилади. 12 чи йиғиш идишида конденсат йиғилади ва у ердан реактификацияга узатилиб, ундан метанол ва формалдегид ажратиб олинади.

10.2

Карбамид – формалдегид олигомерларини ишлаб чиқариш жараёни доимо яхшиланиб бораёпти. Масалан ҳозирги кунда 60% ли формалин ишлатиб конденсациялаш жараёнлари ишлаб чиқилган. Бундай формалин ишлатилганда буғлатиш аппаратларида концентрлаш шарт бўлмайди. Охириги вақтларда формалин ўрнига умуман газ ҳолидаги метанолни оксидлашдан ҳосил бўлган газлар аралашмаси иштирокида поликонденсация ўтказиш жараёнлари ишлаб чиқилган.

Карбамид – формалдегид олигомерларини газ фазасида ишлаб чиқариш схемаси (расм X) да келтирилган.

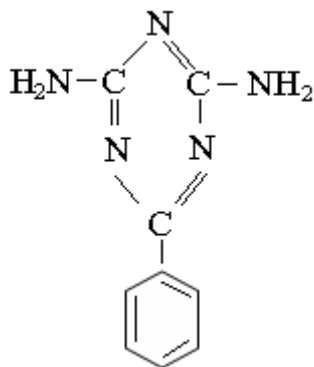
Ушбу жараёнда 1 чи идишдан карбамиднинг 55 – 60% ли сувдаги эритмаси 2 чи насос ёрдамида 3 чи филтр орқали 4 чи аралаштиргичга узатилади. Аралаштиргичга 5 чи идишдан ишқорни 5-8% ли эритмаси ҳам узатилади (аралаштиргичда РН 10 – 13 оралиғида ушлаб турилади). Аралаштиргичдан 40 – 45°C гачан иситилган карбамидни ишқорий эритмаси 6 чи насос орқали 7 чи колоннага узатилади. Эритма гидроксиметилкарбамид ҳосил бўлиш колоннасига юқоридан ёки пастдан берилиши мумкин. Колоннанинг ичи полипропилен халқалари билан тўлдирилган бўлиб, формалдегидни синтез қилиш бўлимидан газлар аралашмаси 8 чи гидроберкитгич орқали шу колоннага узатилади. Узатилган газлар таркибида формалдегиддан ташқари H_2CO , CO_2 , CH_4 , сув ва метанол буғлари бўлади. Колоннадаги ҳарорат 80 – 92°C, карбамид: формалдегиднинг моллари нисбати 1:1,65, киришдаги РН 10 – 13 чиқишдаги (колонна тагида) РН – 6,5 – 7,5 қилиб ушлаб турилади. Карбамидни формалдегид билан реакцияси экзотермик бўлганидан, уч царгали колоннанинг пастки царгаси совитиб турилиши мумкин. Колоннада эритма кўринишида ҳосил бўлиб, ўзида 2,5 – 5,5% бўш формалдегид ва 35% гидроксиметилкарбамид (қуруқ қолдиққа ҳисобланганда) сақлаган, рефракция кўрсаткичи 1,440 – 1,462 бўлган масса 10 чи реакторга келиб тушади. Сув, метанол, инерт газлар ва формалдегиддан ташкил топган буғ – газ аралашмаси 7 чи колоннадан аввалига 8 чи совитгичга, сўнгра 9 чи скрубберга ўтказилади. Бу ерларда формалдегид, метанол ва сув конденсирланади, инерт газлар эса атмосферага чиқариб ташаланади. 10 чи реакторга 11 чи идишдан узатилган 1,2 – 1,8% ли H_2SO_4 эритмаси ёрдамида олигомер эритмасининг РНи 4,5 – 5,8 гача туширилади. Конденсация массаси 80 – 100°C атрофида ушлаб турилган 10 чи реактордан 12 чи реакторга (бу ерда ҳам ҳарорат 80 – 100°C атрофида ушлаб турилади) ва ундан сўнг 13 чи реакторга узатилади. 13 чи реакторга бўш формалдегидни бириктириб олиш мақсадида карбамид кўшилади, реакция мухитининг (5 чи идишдан) РНи ишқор қўшилиб РНи 7-8 гачан кўтарилади. Ушбу реакторда олигомердан бир қисм сув хайдаб чиқарилади. Қобик ва совитгич билан жиҳозланган 14 чи реакторга ўтказилган конденсация массаси 50 – 60°C гача совитилиб 15 чи насос орқали 16 чи стандартлаш идишига туширилади. Бу ерда яна карбамид кўшиб, олигомер таркибидаги бўш формалдегид керакли миқдоргача камайтирилади. Олигомерни барқарорлигини реактордан ажралиб чиққан конденсат ўз таркибида 18% гача метанол ва 6% формалдегид сақлайди. Шунинг учун конденсат реактификацияга учратилади ва қолган сув конденсати янги карбамид эритмасини тайёрлаш учун ишлатилади.

КФ – МТ ва КФ-Ж маркали олигомерларни хоссалари қуйидагича:

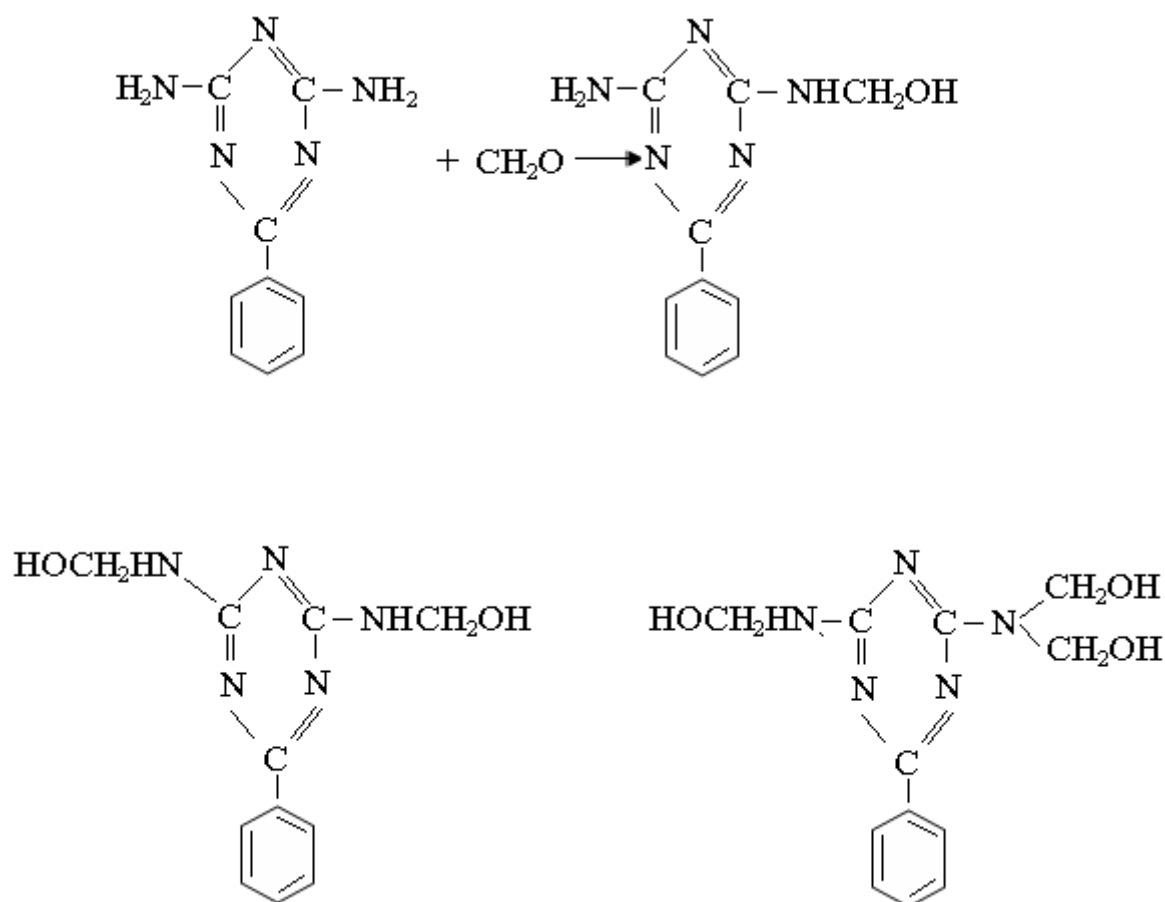
	КФ – МТ	КФ – Ж
Қуруқ қолдиқнинг массавий қисми %	64 – 68	65 – 69
Зичлик, (20°Сда), кг/м ³	1260 – 1280	1270 – 1280
Бўш формалдегид миқдори, % (масс)	0,3дан кўп эмас	0,1дан кўп эмас
Қотиш вақти (100°С), мин	35 – 55	45 – 70
Елимланган фанерани 24с. сувда ушлангандан сўнг елим қаватидан ажралиш мустаҳкамлиги, МПа	1,6	1,5
Чўзилишдаги мустаҳкамлик (100°Сда қотирилган), Мпа	40 – 60	45 – 65
Ишлатиш жойлари	Ёғоч қиришдили плиталари, фанера	Фанера, мебел, дурадгорлик буюмлари

Карбамид формалдегид полимерлари рангсиз, тиниқ бўлиб юқори мустаҳкамликка эга, аммо сув таъсирига чидамсиз. Сувга чидамлилигини ошириш ҳамда адгезиясини яхшилаш мақсадида карбамид формалдегид олигомерлари одатда модифицирланади.

Карбамид олигомерларини модифицирлашни усулларида бири карбамидни ва бензгуанаминни формалдегид билан бир вақтда конденсирлаш ҳисобланади (2,4 – диамин-6-фенол-1,3,5-триазин):



Реакция ишқорий муҳитда ўтказилганда бензгуанаминни гидроксиметил ҳосилаларининг аралашмаси ҳосил бўлади.



Бензгуанаминнинг гидроксиметил хосилаларини хосил бўлиши фаолланиш энергияси карбамидникдан каттароқ бўлганлиги сабабли (74,5 кДж), аввалига формалдегидни сувдаги эритмасига 70-75°C да бензгуанамин (формалдегид: бензгуанамин 1:20) солинади ва у эриб поликонденсация реакцияси бошланганидан сўнг аминлар билан формалдегидни моллар нисбати 1:1,4 миқдорида карбамид солинади. Бир вақтни ўзида 30 – 40°C гача иситилган сув киритилиб, конденсация эритмасининг концентрацияси 55% гача келтирилади. Карбамид солинганида ҳарорат 65°C дан паст бўлмаслиги керак. Экзотермик иссиқлик ҳисобига ҳарорат 70 – 75°C гача кўтарилади. Сақланиш муддати 10 соатдан ортиқ бўлмаган тайёр олигомер қайта ишлашга узатилади (қоғозни шимдириш сульфат целлюлозаси билан композиция тайёрлашга ва х.к.).

Бензгуанамин билан модифицирланган карбамидформалдегид полимерлари юқори мустаҳкамликка ва сув таъсирига чидамликка эга бўлади.

Карбамидформалдегид олигомерларини спиртлар билан этерифицирлаб хоссаларини яхшилаш мумкин. Метал, этил ва пропил спиртлари билан модифицирланган олигомерлар спиртларда ва сувда эрийди. Бутил спиртидан бошлаб сувда эримайдиган, аммо спиртларда, ацетонда ва хлорланган углеводородларда эрийдиган олигомерлар хосил бўлади. Шу сабабли бир атомли спиртлардан кўпроқ бутил спирти (камроқ октил спирти) ишлатилади.

Гидроксиметилкарбамид эфирларини қизитилиб олигомер олинса, чиқиш кам бўлади (60% гача). Олигомерлар карбамидни формалдегид билан нисбати 1:2 қилиб 10 баробар ортиқ (карбамидга нисбатан) бутил спирти иштирокида олиб борилганда хосил бўлади. Жараён аралашманинг қайнаши билан кетади ва шу сабабли реакция муҳитидан узлуксиз сув ва спирт буғи ажаралиб чиқиб туради (бутил спирти сув билан азеотроп аралашма хосил

қилади). Ажралиб чиқаётган буғлар аралашмаси совитиб суюқликка айлантирилганидан сўнг у тиндиргичда икки қаватга ажралади ва бутил спирти реакция мухитига қайтариб турилади. Реакция мухитида сувни камайиши билан харорат секин – аста кўтарилиб $117,5^{\circ}\text{C}$ гача (бутил спиртини қайнаш харорати) кўтарилганда бутил спирти хайдалиб чиқа бошлайди. Жараён олигомерни бутил спиртидаги 60 – 70%ли эритмаси ҳосил бўлгунича давом эттирилади. Кўпинча аморф эримайдиган полимерлар ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида поликонденсация жараёнида реакция мухитини РНи ни ростлаб туриш учун озгинадан гексаметилентетрамин кўшиб турилади.

Бундай олигомерларни полиэфир олигомерлари билан аралашмасидан локлар тайёрланади. Қотиргич сифатида фтал ангидриди ишлатилиши мумкин. Фтал ангидридини локни ишлатилишдан аввал кўшилади. Айрим ҳолатларда фтал ангидриди карбамид эритмаси билан конденсация бошида кўшилиши мумкин.

Бутил спирти билан модифицирланган карбамидформалдегид олигомерлари турли хил полимерлар билан яхши аралашиб, юқори сифатли лок қопламлари ҳосил қилади. Бундай олигомерлар совикда ва харорат таъсирида қотадиган локлар олишда ишлатилади. Қотиргич сифатида эса органик кислоталар (фтал, малеин ёки уларни ангидридлари ишлатилади.

Бутил спирти билан модифицирланган олигомерлар электр изоляциясида ишлатиладиган локлар сифатида (кабеллар ишлаб чиқаришда), ҳамда рангли эмаллар олишда ишлатилади. Қора эмаллар ёзиш ва ҳисоблаш машиналарини, оқ эмаллар уйда ишлатиладиган совитгичларни, медицина ва савдо жихозларини, кўк ва хаво рангли эмаллар эса машинасозликда турли деталларни бўяшда ишлатилади.

Кўп атомли спиртлар билан карбамидформалдегид олигомерларини модифицирлаш катта аҳамиятга эга. Модифицирлаш учун кўп атомли спиртлардан этилен-, диэтилен-, учэтиленгликоллар ишлатилади. Бундай олигомерлар юқори адгезияга эга бўлганларидан елим ва боғловчилар олишда, металлларни қуйиб олишда ишлатиладиган қуйиш стерженларини ишлаб чиқаришда ишлатилади. Масалан, ёғочни елимлаш учун қуйидаги таркибда олинган елим ишлатилади (масс.қ.)

Карбамид	100
Формалдегид.....	100
Диэтиленгликол.....	36
(ёки учэтиленгликол).....	29
(ёки этиленгликол).....	50

Фурфурил спирти билан модифицирланган ва хона хароратида қотириладиган карбамидформалдегид олигомерлари кенг тарқалган узлукли технологик усулда олинади. Аввалига формалин, ундан кейин эса ҳисобланган карбамидни бир қисми солиб эритиб олинади, сўнгра фурфурил спирти кўшилади. Аралашма 20 – 30 мин. аралаштирилганидан кейин РНи ўлчанади. Агарда 5,6 – 6,0 бўлиши керак бўлган РН пастроқ бўлса, ишқорни

20%ли эритмаси қўшилади. Эритма 30 – 40°C гача қиздирилганидан сўнг экзотермик иссиқлик ҳисобига ҳарорат 50°C гача кўтарилади. Ушбу ҳароратда 30 мин. ушлаб турилганидан сўнг карбамидни яна бир қисми қўшилади. Ҳарорат 60 – 70°C гача кўтарилади ва экзотермик иссиқлик ҳисобига ҳарорат реакция муҳити қайнашигача қизийди (95 – 100°C). Шу шароитда реакция массаси яна 3 соат аралаштириб турилади. Сўнгга ҳарорат 60 – 65°C гача туширилиб карбамидни қолган қисми солинади ва 1 соат аралаштириб турилади. Сўнгга эритма совитилиб, аммиак суви ёрдамида нейтралланади. Шу реакторни ўзида 40 – 70°C ва қолдиқ босим 53 – 65 кПа да олигомерни қовушқоқлиги 20 – 30 с (ВЗ - 4) бўлгунича қурилади. Қуришти тугагач 25 – 30°C гача совитилади. Ушбу олигомерни олишда карбамид билан формалдегид моллар миқдори 1 – 1,75 ÷ 3,0 фурфурол спирти миқдори эса умумий эритманинг 15 – 50%и миқдорида бўлади.

Фурфурол спирти билан модифицирланган карбамидформалдегид олигомерлари паст қовушқоқликка эга бўлганларидан, кўп миқдорда тўлдиргич қўшиб олинадиган қуйиш стерженларини олишда ишлатилади.

Агарда аввалига ишқорий муҳит ва 30 – 60°C да карбамид билан формалдегиддан гидроксиметилкарбамидлар аралашмасини сувдаги эмулсия эритмаси олиниб, сўнгга кучсиз кислотали муҳитда фурфурол спирти қўшиб конденсация муҳитни қайнаш ҳароратида олиб борилса, сувда эримайдиган олигомерлар ҳосил бўлади. Бундай олигомерлар конденсация тугаганидан сўнг нейтраллаб ҳона ҳароратида тиндириб қўйилади. Аралашма 2 қаватга ажралганидан сўнг (юқори қават бироз миқдордаги мономер эриган сув), сув қавати шлангалар ёрдамида сўриб олинади. Сўнгга реакторда 300 – 400 мм. сим. уст. қолдиқ босим ҳолис қилиниб секин аста ҳарорат кўтарилади ва бўш сувни қолгани тўғри совитгич орқали хайдаб чиқариб юборилади. Қуришти охирида ҳарорат 70 – 80°C қолдиқ босим 50 – 60 мм. сим. уст. бўлади. Қуюқ ва тиниқ олигомер суюқланмаси 60°C гача совитилиб керакли миқдорда этил спирти (фурфурол спирти) қўшиб 20 – 30 мин. аралаштирилиб олигомерни спиртдаги эритмаси олинади.

Олинган лок ҳароратбардош ва сув таъсирига чидамли қопламалар ҳосил қилади.

МАЪРУЗА-19

КАРБАМИД – ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ АСОСИДАГИ ПЛАСТИК МАССАЛАР.

ПРЕСС – КУКУНЛАР. Карбамидформалдегид олигомерлари асосида сувдаги эмулсия ва валцлаш усулида ишлаб чиқарилади. Бир хил хусусиятли ва таркибли пресс – кукун одатда сувдаги – эмулсия усулида олинганлиги сабабли кўпроқ шу усул ишлатилади.

Ундан ташқари сувсиз,, куруқ карбамидформалдегид олигомерларини ишлаб чиқариш анча мураккаб. Карбамидформалдегид олигомерлари асосидаги пресс – кукунлар одатда аминопластлар деб аталадилар.

Карбамидформалдегид олигомерларини сақлаш муддати кам бўлганлигидан, пресс – кукун карбамидформалдегид олигомери ишлаб чиқариладиган корхонада тайёрланиши мақсадга мувофиқ бўлади.

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

Аминопластларни олишни технологик схемаси расм Х да келтирилган.

расм10.3

Тайёр олигомер 1чи идишдан 2чи аралаштиргичга тушади, аралаштиргичга тўлдиргич (сулфит целлюлозаси), бўёқ (кукун ёки паста кўринишида) ҳам қўшилади. Тиниқмас буюмлар олиниши керак бўлган ҳолларда композицияга литопон ҳам қўшилади.

Компонентлар белкуракли аралаштиргичда 30 – 45°C да аралаштирилади. Тўлдиргични яхши шимилишини таъминлаш мақсадида вақти – вақти билан аралаштиргич белкуракларини айлантириш йўналиши ўзгартириб турилади. Аралаштириш жараёнида поликонденсатлаш реакцияси давом этиб, олигомерни ўртача молекула массаси ортади, бўш ҳолдаги формалдегид миқдори камаяди. Аралаштиргичдан композиция вакуум остида тасмали ёки идишли вакуум – қуритгичга (3) узатилади. Идишли қуритгичларда қолдиқ босим 78 кПа, чиқаётган газларни ҳарорати қуриштириш бошида 40 – 55°C, охирида 85°C ни ташкил этади. Тасмали қуритгичларда композиция 130 – 160°Cда 60 – 80 кПа қолдиқ босимда қуриштирилади. Қуриштириш жараёни композицияни оқувчанлик катталиги билан назорат қилиб турилади. Оқувчанлик қуриштириш охирида 0,06 – 0,16 м ни ташкил қилиши керак. Қуриштириш жараёнида ҳам поликонденсатланиш реакцияси давом этади. Қуриштириш тугаганидан сўнг масса 30°C гача совитилиб 4 чи шарли тегирмонда майдаланади. Майдаланган кукун элакка (5) узатилади ва элакдан ўтмаган йирик заррачалар қайтадан майдаланишга жўнатилади.

Аминопластлардан олинган буюмларни физик – механик хусусиятлари қуйидагича:

Солиштирма ҳажм, м ³ /кг.....	2500-3000
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	
чўзилишда.....	35 – 50
сиқилишда.....	120 – 150
статик эгилишда.....	60 – 60
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас.....	5 – 6

Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа.....	3,0 – 3,5
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас.....	100
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц, кўп эмас.....	0,03 – 0,1
Солиштирма электр қаршилиги	
сиртки, Ом.....	$10^{10} - 10^{11}$
ҳажмий, Ом-м.....	$10^{13} - 10^{14}$
Диэлектрик ўтиш, 50 Гц, кўп эмас.....	5 – 7
Электр мустаҳкамлик, кВ/м.....	10000 – 15000
Сув ютиши, %.....	1,0 – 1,5
Совиганда киришиши (хисобий), % кўп эмас.....	0,8

Карбамидформалдегид олигомерлари пастроқ ҳароратда қотирилганликлари сабабли, улар фенолформалдегид олигомерларидан секинроқ қотади. Бу ҳол уларни қайта ишлашда ишлаб чиқариш унумдорлигини камайишига олиб келади.

Аминопластлар турли –туман уй – рўзғор буюмлари ва декоратив мақсадларда ишлатувчи буюмлар олишда ишлатилади (болалар ўйинчоқлари, галантерия ва канцелярия буюмлари, идишлар ва х.к.).

Мипора кўпикпласти. Карбамидформалдегид олигомерларини сувдаги эмулсия асосида мипора номли кўпикпласт ишлаб чиқарилади. Тайёр олигомерни сувдаги эмулсия кўпик ҳосил қилувчи вертикал кўп белкуракли аралаштиргич билан жихозланган қувурсимон аппаратда кўпик ҳосил қилувчи қуйидаги таркибдаги эритма билан аралаштирилади (масс.қисм):

Петров контакти (нефт маҳсулотларининг натрийли тузи, кўпик ҳосил қилувчи).....	33,3
Фосфор кислотаси (антипирен, кўпик ҳосил бўлишига ёрдамлашади).....	25,3
Резорцин (кўпикни барқарор қилади).....	2,9
Сув (контактни суюлтирувчи).....	7

Петров контактини аралаштиришданаввал ишқор билан нейтралланади ва вакуумда зичлиги $1200 - 1220 \text{ кг/м}^3$ бўлгунича енгил учувчилардан тозаланиб, ҳосил бўлган массани сув билан суюлтирилади ва шавел кислотаси қўшилиб зичлиги $1016 - 1022 \text{ кг/м}^3$ гача олиб келинади. Кўпикпластикни зичлигини кўпик ҳосил бўлувчи массага босим остида юбориладиган ҳаво ёрдамида ростланади. Кўпик пластikka ёнмаслик хусусиятини бериш мақсадида массага аммоний фосфат $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ қўпилади. Тайёр кўпикларни вагонеткаларга ўрнатилган қолипларга қуйилади ва қуйидаги шароитларда қотирилади. 4 – 5 соат хона ҳароратида биринчи кунда $30 - 40^\circ\text{C}$ да, иккинчи куни $40 - 50^\circ\text{C}$ да ва учинчи куни 50°C да. Ушбу қотириш шароити кўпикни қотиш жараёнида киришишидан ҳосил бўлган ички кучланиш таъсирида ёрилиб кетишини олдини олади.

Мипора кўпикпласти қуйидаги физик – механик хусусиятларга эга:

Туюлма зичлик, кг/м^3 , кўп эмас.....	20
Сиқилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа.....	0,025 – 0,050
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, Вт/(м·К)	
блокда (-12 дан 21°C гача).....	0,022-0,024
майдаланган холда (-12 дан 37°C гача).....	0,019-0,022

Солиштирма иссиқлик хажми, кДж/(кг·К).....	13,8
Сув буғлари учун ўтиш, кг/(м ² ·сут).....	0,460
Сув ютиши*, кг, кўп эмас.....	
1 суткада.....	0,008
10 суткада.....	0,013

*0,07x0,07x0,05 м катталигидаги намуна учун

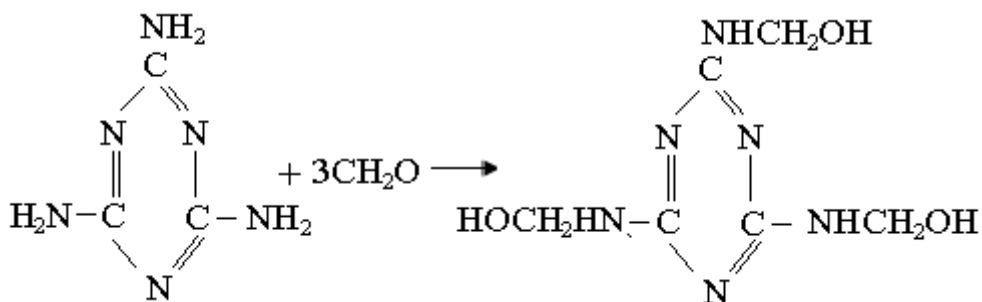
Мипорани иссиқлик ўтказиш коэффициенти ҳавони иссиқлик ўтказиш коэффициентиға анча яқин. Мипора ёғоч пробкасида 10 маротаба енгил. Аммоний фосфат тузи мипораға 220°С да ёнишға чидамлик беради (ёнмайди, фақат қорайиб кўпиклашади). Мипорани мўртлигини олигомер таркибига 20% гача карбамид массасига нисбатан глицерин қўшиш биланкамайтириш мумкин. Ғовақларни берк бўлиб бир – бири билан туташиб кетмаганлиги (очик, туташган) бу материални жуда сифатли иссиқлик сақловчи (иссиқлик ўтказмайдиган) сифатида ишлатиш имкони беради. Мипора музлатгичларда, суюқ газларни сақлаш идишларида, деворларни бўшлиқларини тўлдиришда ишлатилади. Мипора товуш ўтказмаслик хусусиятиға ҳам эга. Шу сабабли турли хоналарни (театрларда, радио студияларида, яшаш хоналарида) акустикасини яхшилашда ҳам ишлатилади. Шу билан биргаликда мипора полимер кўпик пластиклари ичида энг арзони хисобланади.

Мипорани камчиликларига уни мўртлиги ҳамда сув таъсирига чидамсизлиги киради ва бу камчиликни кўпинча уни устини сув ўтказмайдиган парда билан ўраш орқали йўқотилади.

МЕЛАМИН – ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИ

Меламин формаледгид билан реакцияға киришганида аввалиға кристалл кўринишидаги гидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлади. Ундан кейин олигомерлар ва тикилган полимерларға айланади. Реакция бошланида ҳосил бўладиган моддалар асосан меламин ва формалдегиднинг нисбатига ҳамда ҳароратға боғлиқ.

Биринчи учта формалдегидни бириктириб олиш катта тезликда кетади:



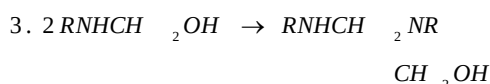
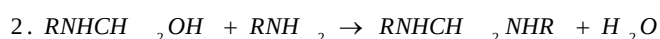
учгидроксиметилмеламин

Формалдегидни кейинги молекулаларини бирикиши ва пентагидроксиметилмеламин ҳамда гексагидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлиши юқори ҳароратда ва формалдегидни жубда ортиқча олганда кузатилади.

Масалан, пентагидроксиметилмеламин меламин билан формалдегидни 1:8 моллар нисбатида, гексагидроксиметилмеламин 1:12 нисбатда олинганида ҳосил бўлади. Бунинг сабаби, биринчи 3 та формалдегид молекулаларини бирикишини қайтмас реакциялари деб ҳисоблаш мумкин ва бу реакциялар катта тезликда кетадилар. Формалдегидни кейинги молекулаларини бириктириш эса қайтар реакциялар бўлиб, бу реакциялар иссиқлик ютилиши билан кетадилар.

Меламин совиқ сувда яхши эримайди, шунинг учун ҳам 60°C дан пастда реакция асосан гетероген характерга эга бўлиб, 60°C дан юқорида гомоген муҳитда катта тезлик билан кетади.

Ҳосил бўлган гидроксиметилмеламинлар бир – бирлари билан реакцияга киришишлари мумкин. Бу шароитларда реакция қуйидагича кетади.



Одатда меламин-формалдегид олигомерлари ҳам карбамидформалдегид олигомерларига ўхшаб 2 босқичда, аввалига кучсиз ишқорий муҳитда, кейин кучсиз кислотали муҳитда синтез қилинадилар.

Меламин –формаледгид олигомерлари фақатгина кислотали муҳитдагина эмас балки нейтрал муҳитда ҳам тез қотиш хусусиятига эга. Чунки реакциянинг бошланғич моддалари кўплаб реакцияга мойил функционал группаларга эга бўладилар ва шу туфайли олинган полимерни тикилиш зичлиги каттагина бўлади. Зич тикилган меламин – формалдегид полимерлари шунинг учун ҳам сув таъсирига, иссиқликка чидамли ва юқори мустаҳкамликка эга бўладилар.

Меламин – формалдегид олигомерларининг сувдаги эритмалари жуда қисқа муддат (1-2кун) ишлатишга яроқлик ҳолатларинисақлаб турадилар, ундан ташқари меламин-формалдегид олигомерлари кўплаб лок – бўёқ саноатида ишлатилганлиги сабабли, турли органик эритувчиларда эрийдиган меламин-формалдегид олигомерларига эҳтиёж катта. Чунки органик эритувчиларда эриган меламин – формалдегид олигомерларини яшаш умри анчагинадир.

Бунинг учун турли хилдаги модифицирланган меламин-формалдегид олигомерлари ишлаб чиқарилади.

Аввалига меламин билан формалдегиддан кучсиз ишқорий муҳитда гидроксиметилмеламинлар аралашмаси олинади. Бунда меламин:формалдегид нисбати 1:8 қилиб олинади. Олинган гидроксиметилмеламинлар кислотали муҳитда 8 мол бутил спирти қўшилиб этерификацияга учратилади. Асосий CH_2OH грухлар мураккаб эфир

грухларига айланадилар. Лекин бир қисм гидроксиметилмеламин грухлари ўзаро ёки –NH- грухлари билан поликонденсатланиш реакцияларида қатнашишлари ҳисобига олигомерланиш ҳам содир бўлади. Этерификацияловчи модда сифатида бутил спиртидан ташқари, этилегликол, глицерин, фурфурил спирти ва бошқа спиртлар ишлатилиши мумкин.

Поликонденсатланиш жараёни тугаб ортиқча сув ҳамда реакцияга киришмаган бир қисм спиртлар ҳайдалганидан сўнг, модифицирланган меламин – формалдегид олигомерига пластификатор (масалан, кастор ёғи) ёки глифтал олигомерининг толуолдаги эритмаси қўшилади.

Модифицирланган меламин – формалдегид ҳамда глифтал олигомерларини турли нисбатда аралаштириб олиш натижасида улардан олинадиган парда ва қопламаларни қаттиқлиги, эластиклиги ва адгезиясини хоҳлаган йўналишда ўзгартириш мумкин.

МЕЛАМИНФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Реакторга формалин солиниб, соданинг 10% ли сувдаги эритмаси ёрдамида РН 8,0 – 8,5 га олиб келинади. Сўнгра меламин:формалдегидни моллар миқдори 1:-2,2-2,5 бўладиган қилиб меламин солинади. Аралашма 75°C гача қиздирилади ва ҳарорат ундан кейин экзотермия ҳисобига 80 – 90°C гача қўтарилади. Ушбу ҳароратда олигомерни сув сони (5г сувда 1г олигомер эриса олигомерни сув сони 5 га тенг бўлади) 5 – 10 бўлгунча реакция давом эттирилади. Сўнгра ҳарорат 60°C гача пасайтирилиб қотириш катализатори –фтал кислотасининг моноуреди қўшилади. Катализатор эриб бўлгач олигомер эритмаси совутилиб ишлатиш учун бошқа цехга узатилади. (Ушбу технология бўйича олинган меламинформалдегид олигомерларини яшаш муддати (ишлатишга яроқлилик муддати) 1 сутка бўлганидан, бундай олигомерлар ишлатиладиган корхоналарда ишлаб чиқарилади).

МОДИФИЦИРЛАНГАН МЕЛАМИНФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ ВА УЛАР АСОСИДА ЛОК-БЎЁҚ МАТЕРИАЛЛАРИ.

Модифицирланган меламинформалдегид олигомерлар лок – бўёқ саноатида қўллаб ишлатилади. Модифицирлаш натижасида бу олигомерлар органик эрувчиларда эрийдиган, турли пластификаторлар, олигомерлар билан аралашма ҳосил қиладиган бўлади. Меламинформалдегид олигомерлари, шулар қатори модифицирланган меламинформалдегид олигомерлари асосида олинган қопламаларни мўртлигини ҳисобга олганимизда, пластификатор ва бошқа олигомерлар билан аралашма ҳосил қилиш катта аҳамиятга эга.

Меламинформалдегид олигомерлари полиэфирлар билан яхши аралашади (карбамид формалдегид олигомерлари ҳам қўшилади). Бундай аралашма олигомерлари асосидаги локлар 80 – 110°C да қуриб, намлик ва кимёвий таъсирларга чидамли (концентрланган сульфат кислотаси,

суюлтирилган ишқорлар), қаттиқ ялтироқ қопламалар ҳосил қилади. Бундай қоплама ва пардалар 260°C гача қиздирилганда ўз хоссаларини сезиларли даражада ўзгартирмайдилар.

Локка ишлатиладиган меламина-формалдегид олигомерлари 2 босқичда олинади. аввалига меламина билан формалдегиддан ишқорий муҳитда фақат гидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлиш шароитида (олигомер ҳосил қилинмасдан) компенсация ўтказилади. Кислотали муҳитда спирт қўшиб этилификацияланади ва бир вақтни ўзида гидроксил грухлари ҳисобига поликонденсация кетиб олигомерлар ҳосил бўлади. Гидроксил грухларини бир қисм спиртлар билан эфир грухлари ҳосил қилганлигидан, модифицирлаш учун пента ва гекса гидроксиметил – меламина ишлатилади. Одатда пентагидроксиметилмеламин олиш учун жуда кўп ортиқча формалдегид олиш керак. Натижада бўш қолган ортиқча формалдегид кейинги реакцияларга ҳалақит беради ва ҳосил бўлган олигомерлар зарядлилигини ошириб юборади. Модифицирлаш учун бутил, цетил спиртлари, гликолла, глицерин, магнит ишлатилиши мумкин.

Модифицирланган меламина формалдегид олигомерлари ҳам модифицирланган карбамид формалдегид олигомерларига ўхшаб олинади. Бунда формалдегид: меламина: бутил спирт моллар нисбати 8:1:8 қилиб олинади. Иккинчи босқичда катализатор сифатида фтал ангидриди (меламин массасига нисбатан 3,5 – 4% миқдорда) ишлатилади.

Технологик жараён қуйидагича амалга оширилади. Реакторга формалин солиб уни ишқорини эритмаси билан нейтралланади ва аралаштириб туриб меламин солинади. Меламин эригач ҳарорат 80°C гача кўтарилади. Ушбу шароитларда 60% формалдегид реакцияга киришгач жараёни босқичи тугалланади. Сўнгра аралаштиришни тўхтатмасдан фтал ангидриди эритилган бутил спирти секин – аста солинади. Жараён 85-90°C да олиб борилади ва реактордан олинган намуна 2 қаватга, сув ва олигомер қаватига ажралганда тўхтатилади. Олигомер қисми иссиқ сув билан ювилиб, 0,05-0,10 МПа қолдиқ босимда қурилади. Қуриш жараёнида керакли қовушқоқликка эга олигомер олиш учун асосан сув ва қисман бутил спирти хайдалади. Тайёр олигомер эритмасига пластификатор (м:кастор ёғи), ёки полиэфир эритмаси (м:глифтал олигомерларини толуолдаги эритмаси) қўшилади.

Меламин – формалдегид ва глифтал олигомерлари нисбатан ўзгариб, турли эластик, қаттиқлик ва адгезия эга бўлган пардалар олиш мумкин. Кўп соҳаларни қаноатлантирадиган қаттиқлик ва эластикликка лок пардалари 55 – 80% глифтал олигомерлари қўшилган локлардан ҳосил бўлади.

Модифицирланган меламинформалдегид олигомерлари асосидаги лок бўёқ материаллари аниқ асбобларни, машиналарни, механизмларни, радио-аппаратларини бўяшда ишлатилади. Автомобил локларини тайёрлашда модифицирланган меламинформалдегид олигомерларини, целлюлозанинг нитратлари билан яхши аралашма ҳосил қилишидан фойдаланилади.

Меламин ва бензгуанаминни бирга формалдегид билан конденсациялаб олинган олигомерлар сув таъсирига чидамли ва анча зарарсиз бўлганлиги сабабли, улардан озиқ-овқат сақлайдиган идишларни локлашда фойдаланиш

мумкин. Бундай олигомерларни олиш учун, формалинга озгина-озгинадан учэтиламин кўшилиб $\text{РНq}_{8,9-9,15}$ гача олиб келинади ва бензгуанаминам кўшилиб $75-80^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади. Реакция массаси $45-50^{\circ}\text{C}$ гача совитилиб хиралаша бошлаганда реакция мухитига меламина солинади ва жараён $80-95^{\circ}\text{C}$ да совитилганидан сўнг хиралашуш харорати $8-14^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этгунча давом эттирилади. Шу усулда олинган махсулот асосан меламина ва бензгуанаминаларни гидроксиметил хосилалари аралашмасидан иборат бўлиб 10 соат давомида сақланиши мумкин.

Саноатда меламина ва карбамидни формалдегид билан бирга конденсираб олинган олигомерлар кенг ишлатилади.

Меламина: карбамид: формалдегидларни моллар нисбати 1:1:5 бўлганда олинган олигомер декоратив қатлам пластиклар олишда ишлатилади.

МЕЛАМИН-ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ АСОСИДАГИ ПЛАСТИК МАССАЛАР

Пресс-материаллар. Меламина-формалдегид олигомерларидан олинадиган пресс-материаллар аминопласт ёки мелалит деб аталадилар. Мелалит олиш технологияси карбамид формалдегид олигомерлари асосида олинадиган аминопластлар технологиясига ўхшаш. Мелалитни узлуксиз усулда ишлаб чиқариш технологияси 10.4. расмда келтирилган.

расм

Меламина-формалдегид олигомерининг сувдаги эритмаси 1чи идишдан 2чи аралаштиргичга узатилади. Аралаштиргичга 3чи майдалагичдан 4чи ўлчагич орқали тўлдиргич (сулфит целлюлозаси) ҳам солинади. Аралаштиргичда харорат $80-90^{\circ}\text{C}$ да ушлаб турилади. Аралаштиргичдан хўл масса 5 чи тасмали қуритгичга узатилади ва бу ерда ҳаво харорати 150°C да қуритилади. Қуритишни умумий вақти 1,5-2 соатни ташкил этади. Қуритилган композиция шарли тегирмонга (6) солинади ва тегирмонга бошқа компонентлар – белила, бўёк, суртилувчи модда, қотириш катализатори (фталангидриди) ҳам солиб майдаланади. Майдаланган кукун тебранма элакга узатилади. Элакдан ўтган кукун тайёр махсулот қадоклашга ўтмагани эса қайтатдан майдаланишга юборилади.

Мелалитдан олинган пресс-буюмлар қуйидаги талабларга жавоб беришлари керак:

Солиштирма ҳажм, $\text{м}^3/\text{кг}$, кўп эмас	3500
Статик эгилишдаги мустаҳкамлик, МПа, кам эмас	60
Зарбий қовушқоқлик, $\text{кДж}/\text{м}^2$, кам эмас.....	5
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, $^{\circ}\text{C}$, кам эмас.....	120
Рашиг бўйича окувчанлик, мм	80-180
Совуганда кичиклашуш (ҳисобий), % кўп эмас.....	0,8
Намлик ва учувчан моддалар миқдори, %, кўп эмас.....	4,5

Қатлам пластиклар. Меламин-формалдегид олигомерлари ва варақ тўлдиргичлар асосида олинадиган материаллар технологияси, шундай материалларни карбамидформалдегид олигомерларидан олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Ташқи қаватлари учун турли хил текстуралар туширилган, оқланган қоғозни, меламин-формалдегид олигомери билан шимдириб қурилгандан сўнг, уни гетинакс учун тайёрланган пакетни остки ва устки қаватларига тахлаб пресслаб олинган қатлам пластиклар-декоратив қоғоз қатлам пластиклари деб аталади.

Декоратив қоғоз қатлам пластикларининг хусусиятлари қуйида келтирилган:

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

Декоратив қоғоз қатлам пластиклар турар жойлар, корхоналарни хоналарини, безашда, электротехникада, вагон, самолёт, автобусларни ич тарафини жихозлашда кўплаб ишлатилади. Нархини камайтириш мақсадида кўпинча боғловчи сифатида меламин-карбамид-формалдегид олигомери ишлатилади. Бундай махсулотларни хусусиятлари меламин – формалегид ва карбамидформалдегид олигомерларидан олинган материаллар хусусияти оралиғида бўлади.

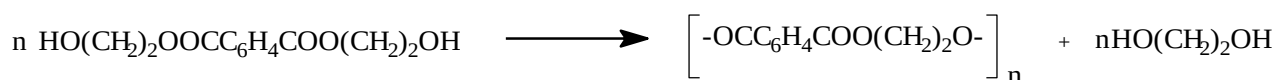
МАЪРУЗА-20

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиэтилентерефталат терефтал кислотаси билан этиленгликол асосидаги полиэфир бўлиб, уни кислотанинг турли ҳосилалари ва этиленгликолдан олиш мумкин.

Саноатда полиэтилентерефталат икки босқичда узлукли ёки узлуксиз усулларда олинади. Биринчи босқичда ди (β-оксиэтил) терефталат қуйидаги усуллардан бири ёрдамида олинади:

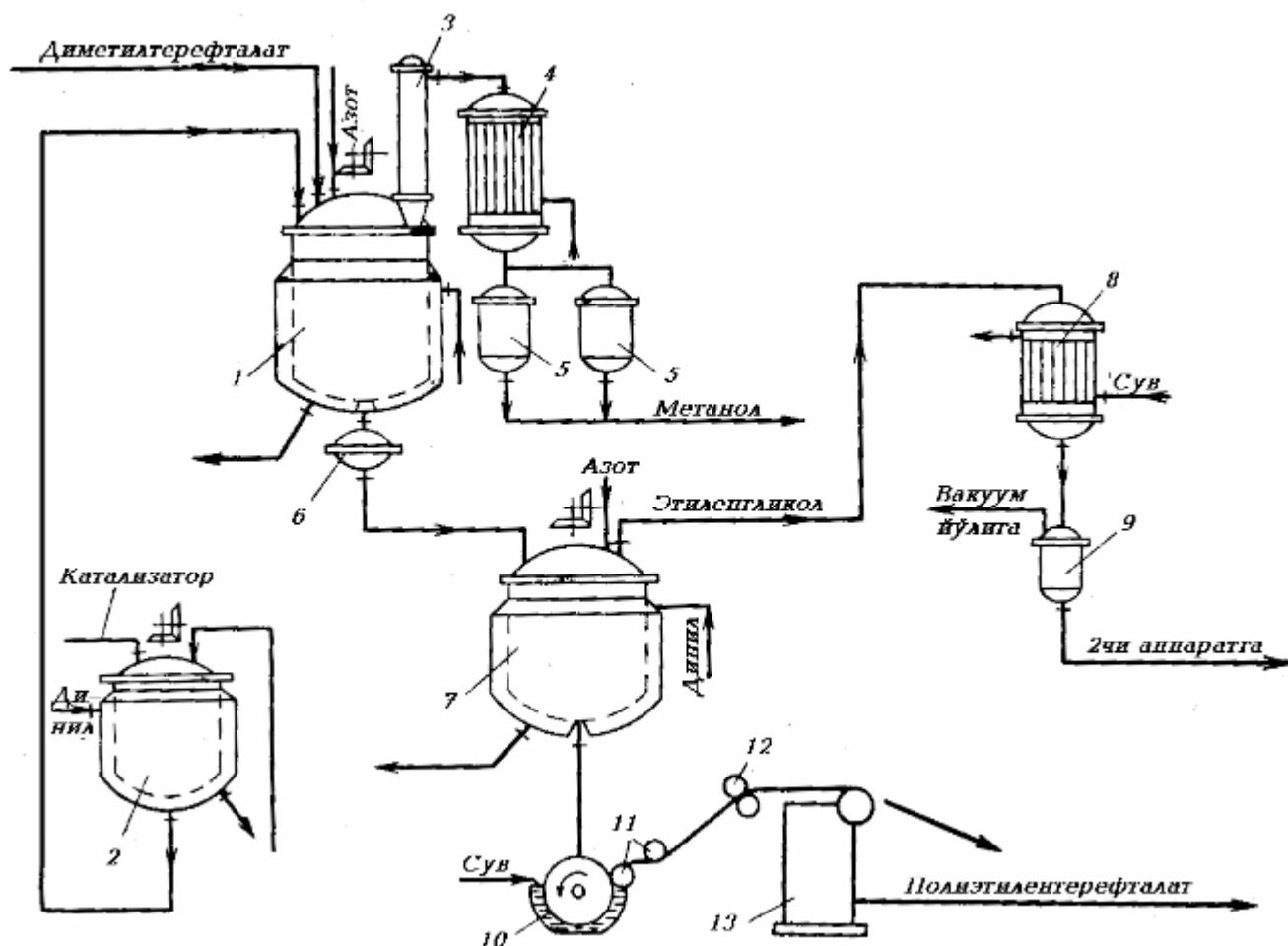
Иккинчи босқичда ди(β-оксиэтил) терефталат поликонденсатланади:



ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Полиэтилентерефталат олишни технологияси хом ашёни тайёрлаш, диметилтерефталатни этиленгликол билан переэтерифицирлаш, дигликолтерефталатни поликонденсатлаш, олинган полимерни совитиб майдалаш каби жараёнлардан иборат.

140⁰С гача қиздирилган 1чи-реакторга (расм 11.1) диметилтерефталат солинади. Алоҳида 2чи-аппаратда катализаторнинг этиленгликолдаги эритмаси тайёрланади. Бунинг учун этиленгликол 125⁰С гача қиздирилиб, аралаштириб турилган ҳолда катализатор (цинк ацетати) солинади. Этиленгликолдаги катализатор эритмаси ҳам 1чи-реакторга солинади.



Расм 11.1. Полиэтилтеререфталат ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-перезэтирфикациялаш реактори; 2-катализаторни эритиш аппарати; 3-насадкали колонна; 4,8-кувур қобиғи совитгичлар; 5-метанолни қабул қилувчи идиш; 6-турли филтр; 7-поликонденсатланиш реактори; 9-этиленгликолни вакуум-қабул қилиш идиши; 10-совитиш барабани; 11-йўналтирувчи валлар; 13-қирқиш дастгоҳи.

Реакторга солинадиган компонентларнинг миқдори қуйидагича (масс.қисм):

Диметилтеререфталат	80
Этиленгликол	100
Цинк ацетати	0,01

Перезэтирфикация азот ёки углерод диоксида ўтиб турувчи муҳитда $200-230^{\circ}\text{C}$ да 4-6 соат давомида ўтказилади. Автоклав гликол билан метанол буғларини ажратадиган насадкали колонна (3) билан жиҳозланган. Метанол буғлари 4чи-совитгичда совитилиб, 5чи-қабул қилувчида йиғилади, учиб чиқаётган диметилтеререфталат Рашиг ҳалқаларидан гликол ёрдамида ювилиб яна реакторга қайтарилади. Метанол ҳайдалиб бўлганидан сўнг реактордаги масса $260-280^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади, ортиқча этиленгликол ҳайдалиб, суюқланма ҳолидаги масса бчи-метал элакли филтрдан 7чи-реакторга поликонденсатланиш учун сиқиб чиқарилади. Реактор (7) га масса солинганидан сўнг, 0,5-1 соат давомида қолдиқ этиленгликолни ҳайдаш мақсадида реакторда 2,6 гПа (2 мм с.и.м) вакуум ҳосил қилинади. Поликонденсатланиш 280°C да 3-5 соат давомида берилган қовушқоқликка эришилгунча давом эттирилади. Суюқланма ҳолидаги полиэтилтеререфталат сиқилган азот ёрдамида сув билан совитилаётган ва ваннага ўрнатилган барабанга (10) тирқичли тешикдан парда кўринишида сиқиб чиқарилади. Полиэфир тасмаси 13чи-майдалагичга в ундан қуритишга оширилади. Олинган полиэтилтеререфталатнинг молекула массаси 15000-30000 ни ташкил этади.

Полиэтилентерефталатни чиқиндилари деструкцияга учратувчи моддалар билан ишланиб (сув, ишқор, метанол, гликол, гидразин), қайтатдан мономерларга айлантирилиши мумкин. Масалан, полиэтилентерефталатни 2,7 МПа босимда 280⁰С да 3-6 соат давомида метанолизга учратиб 80% чиқиш билан диметилтерефталат олиш мумкин.

Фосфор кислотаси, фосфор кислотасининг эфирлари, п-изобаронилфенолларни қўшиш полиэтилентерефталатни ҳарорат таъсирига чидамлилигини оширади.

ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Суюқланма ҳолидаги полиэтилентерефталат тиниқ сариқсимон юқори қовушқоқли суюқланма бўлиб (280⁰С да 100 Па·с), тез совитилганида тиниқ қаттиқ полимерга айланади. Полимер 80⁰С дан юқорироқ ҳароратда кристалланади. Полиэтилентерефталатни суюқланиш ҳарорати 265⁰С, зичлиги 1380 кг/м³ га тенг. Сувда 25⁰С ҳароратда бир ҳафта ушлаб турилса 0,5% дан кам сувни ютади. Бунда унинг механик хоссалари умуман ўзгармайди. Полиэтилентерефталат этилацетат, ацетон, ксилол, диоксан, музли сирка кислотаси каби эритувчилар таъсирига (юқори ҳароратда ҳам) чидамли. У фенолларда, хлорланган фенолларда, учфторсирка кислотасида, дифенилоксидда, концентрланган сульфат кислотасида эрийди.

Узоқ таъсир этиш натижасида ишқорлар полиэфирни парчалайдилар. Айниқса, концентрланган аммиакни эритмаси кучли таъсир этади. Полиэтилентерефталат куя ва микроорганизмлар таъсирига чидамли.

Полиэтилентерефталатдан пардалар, толалар ва бошқа хил буюмлар ишлаб чиқарилади. Саноатда парда экструзия усулида олинади. Берилган мустаҳкамликдаги буюмни олиш учун аморф пардани икки ўқли ориентацияга учратиблиб, юқори ҳароратда керакли вақт давомида чўзилган ҳолда ушлаб турилади. Шу усулда полимер кристалланиб унинг хоссалари барқарорлашади. Полиэтилентерефталатдан олинган парда, тола ва бошқа буюмлар юқори мустаҳкамликка эга. Аммо, бу мустаҳкамлик полиэтилентерефталатни тузилиши билан аниқланадиган мустаҳкамликдан анча паст. Масалан, полиэтилентерефталат толаларининг назарий мустаҳкамлиги ва қайишқоқлик модули мос равишда 24000 МПа ва 140000 МПа бўлгани ҳолда, эришилган натижалар фақатгина 1300 МПа ва 25000МПа ни ташкил этади. Ҳозирги вақтда полиэтилентерефталатни қайишқоқ-мустаҳкамлик кўрсаткичларини ошириш бўйича бир қатор технологик ва кимёвий тадбирлар устида ишлар олиб борилаёпти.

Қуйида полиэтилентерефталатни ориентирланган пардасини физик-механик ва диэлектрик хоссалари келтирилган:

Чўзилишдаги бузилиш кучланиши, МПа.....	100-180
Чўзилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	2900-3800
Узилишдаги нисбий узайиш, %.....	50дан кам эмас
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	70-90
Кўп маротабали эгилишга қаршилиқ, цикллар сони	>20000

Совуқбардошлик, °С	-155
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, Ом·см	10^{16} - 10^{19}
Диэлектрик йўқотиш тангенс бурчаги, 60 Гц да	0,002
Диэлектрик сингиш (ўтиш), 60 Гц да	3,1-3,2
Электр мустаҳкамлик, 20 ⁰ С, КВ/мм, кам эмас.....	140

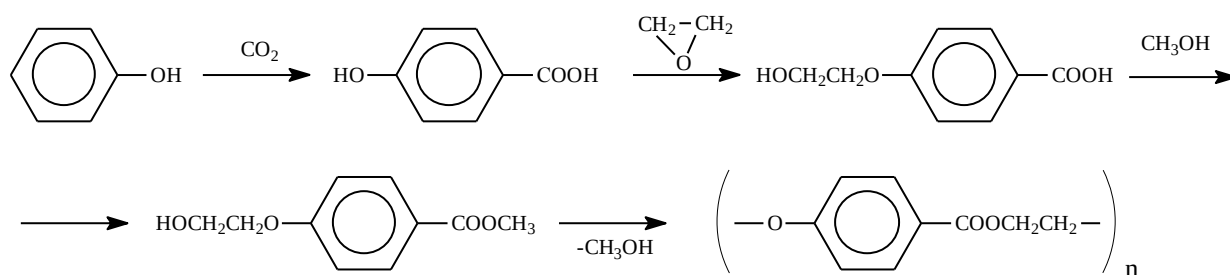
Полиэтилентерефталат ўз мустаҳкамлигини сезиларли ўзгартирмасдан узок вақт 150 оС ҳароратга чидайди. Полиэтилентерефталатни пардаси юқори сифатли диэлектрик ҳисобланади. Металлаштирилган пардадан портатив конденсаторлар тайёрланади. Пардалар электр машиналарида изоляция сифатида, овоз ёзишда, қадоқлашда, қувурли ўтказгичларни иссиқлик изоляциясида, фото пленкаларни асоси сифатида ишлатилади. Полиэтилентерефталатни толалари МДХ да «лавсан», Англияда «терилен», АҚШ да – «декрон» номи билан ишлаб чиқарилади. Бу толалар юқори мустаҳкамликка эга. Мустаҳкамлиги бўйича лавсан полиамид толалари билан тенглаша олади. Улардан олинган маҳсулотлар, нур таъсирига анча чидамли жун маҳсулотларига нисбатан эса ғижимланишга 2-3 маротаба чидамли.

Лавсандан турли кийимлар учун, ҳамда электроизоляция ва драп матолари олинади. Ундан арқонлар, канатлар, корд, қайиқларни елканлари, балиқ тутиш тўрлари, транспорт тасмалари, ременлар, ўт ўчириш енглари, филтр матолари, брезент тайёрланади.

Полиэтилентерефталатни хоссаларини синтез вақтида сомономерлар сифатида алифатик ва ароматик дикарбон кислоталари, оксикислоталар, полиалкиленгликолар, тармоқланган диоллар, аминлар қўшиб яхшилаш мумкин. Масалан, диметиладипинат ёки диметилгексагидротерефталат билан модифицирланган полиэтилентерефталатнинг толаси юқори мустаҳкамликка кўп маротабали деформациялар таъсирига чидамлилигига эга. Полиэтилентерефталат таркибига адипин, изофтал, п-оксиэтоксibenзой кислоталарининг киритилиши полимерни бўялиш қобилиятини анча яхшилайдди.

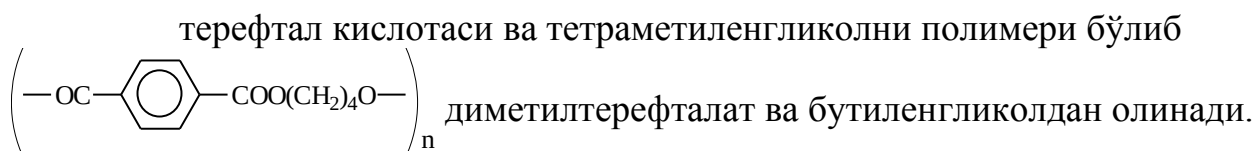
ПОЛИ (4-ЭТОКСИБЕНЗОАТ) ВА ПОЛИАЛКИЛЕНТЕРЕФТАЛАТЛАР

Поли (4-этоксibenзоат) қуйидаги реакция бўйича 4-гидроксиэтоксibenзой кислотасидан олинади:



Полимер аморф фазасининг зичлиги 1312 кг/м^3 га, кристалл фазасиники 1386 кг/м^3 га, аморф фазанинг шишаланиш ҳарорати 65°C га, қисман кристалланган қисмининг эса 84°C га тенг. Юмшаш ва суюқланмага ўтиш ҳарорати мос равишда 185°C ва 225°C га тенг. Полимердан асосан тола («А-телл» толаси) олинади. Толанинг қуруқ ва ҳўл ҳолдаги бўлиниш мустаҳкамлиги бир хил бўлиб $360\text{--}540 \text{ МН/текс}$ га тенг. Полимер, полиэтилентерефталатга нисбатан ишқаланишга, ишқорлар таъсирига чидамли, аммо иссиқбардошлиги камроқ.

ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ



Термопластик кристалл полимер бўлиб унинг суюқланиш ҳарорати 225°C , зичлиги 1310 кг/м^3 . Чўзилиш ва сиқилишдаги бўлиниш кучланиши 60 ва 90 МПа, узилишдаги нисбий узайиши 300%, Изод бўйича қирқимли зарбий қовушқоқлиги 5 Дж/м^{33} , сув ютиши 0,20%. Полибутилентерефталат яхши диэлектрик (10^6 Гц да диэлектрик йўқотиш тангенс бурчаги 0,002, диэлектрик сингдириш (ўтиш) 3,16, солиштирма ҳажмий электр қаршилиги $4 \cdot 10^{14} \text{ Ом} \cdot \text{м}$). Экструзия ва босимда қуйиш усулларида қайта ишланади.

Электротехника, автомобил қурилиши ва радиотехникада ишлатилади. Полимерни 80-90% и шиша толалари билан тўлдирилган, чўзилишдаги ва эгилишдаги бузилиш кучланиши мос ҳолда 200-210 ҳамда 130-140 МПа, қирқимли зарбий қовушқоқлиги Изод бўйича $8\text{--}19 \text{ Дж/м}^3$ бўлган материал сифатида ишлаб чиқарилади.

ПОЛИ (4-МЕТИЛЕНЦИКЛОГЕКСАН) ТЕРЕФТАЛАТ



кислотаси билан 4-гексагидроксилиленгликолдан олинади. Полимерни суюқланиш ҳарорати ишлатилган гликолни цис- ва транс- шакллариининг нисбатларига боғлиқ бўлади. Таркибида 95% транс-шакли полиэфирни суюқланиш ҳарорати 320°C , цис-шакли полиэфирни эса 260°C ни ташкил этади. Одатда реакция муҳитидаги цис-транс-шакли гликоллани мол нисбатлари 1:2 бўлади. Бу ҳолда полимерни суюқланиш ҳарорати $290\text{--}295^\circ\text{C}$,

зичлиги 1220 кг/м^3 бўлади. У 100°C да тетрахлорэтан билан фенолни 40:60% (масс.) аралашмасида эрийди. Толалар олишда ишлатилади («кодел» номли тола). У ҳарорат таъсирида эскишга полиэтилентерефталатдан чидамлироқ ҳамда ундан яхшироқ бўялади. Толаларни қуруқ ва нам ҳолдаги узилиш мустаҳкамлиги 225-270 МН/текс, узайиши 24-32%, қйишқоқлик модули 2000-3000 МН/текс га тенг.

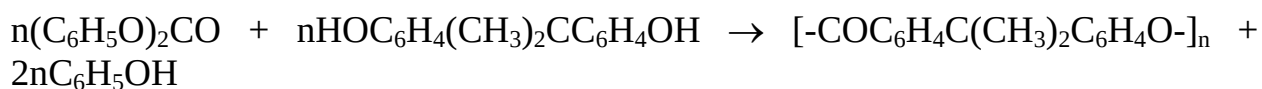
МАЪРУЗА-21

ПОЛИКАРБОНАТЛАР

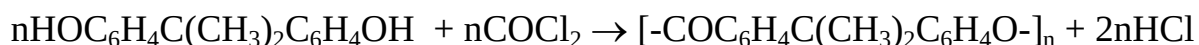
Поликарбонатлар – умумий формуласи $(-OROCO-)_n$ бўлган кўмир кислотаси асосида олинадиган мураккаб полиэфирлардир. Бу полимерлардан асосан икки атомли феноллар асосида олинадиган поликарбонатлар амалий аҳамиятга эга. Энг кўп ишлатиладиган поликарбонатлардан бири дифенилолпропан асосида ишлаб чиқариладиган МДХ да “дифлон”, АҚШ да “лексан” ва “мерлан”, Германия да “макрофол” номи билан машхур поликарбонат ҳисобланади.

Саноатда поликарбонатлар қуйидаги усулларда олинади.

- 1) диарил – ёки диалкилкарбонатларни икки атомли феноллар билан олмашиниш реакцияси натижасида.



- 2) икки атомли фенолни фосгенлаш орқали



Дифенилкарбонатни икки атомли фенол билан реакцияси, одатда суюқланмада $150-300^{\circ}C$ да кислородсиз муҳитда ўтказилади. Реакция тезлигини вакуум ҳосил қилиб ёки реакция массасини аралаштириб ошириш мумкин. Реакция катализаторлари сифатида ишқорий металлларнинг оксидлари ва гидроксидлари, цинк ва рухнинг оксидлари ишлатилади. Катализаторлар поликарбонат массасига нисбатан 0,0001-0,1% миқдорида олинади. Поликарбонатни суюқланмасини қовушқоқлигини юқорилиги, молекула массаси катта бўлган полимер олишга ҳалақит қилади: одатда бу усулда олинадиган полимерни молекула массаси 50000 дан ошмайди.

Бу усулни камчилиги асосан реакцияни юқори ҳароратларда, вакуумда олиб борилиши ҳамда чегараланган молекула массали полимер олиш ҳисобланади. Усулни ютуғи эритувчини йўқлиги, турли қўшимчалардан ҳолис ва демак юқори ҳарорат таъсирига чидамли ва яхши диэлектрик хусусиятли полимер олиш мумкинлигидир.

Саноатда кенг тарқалган усул бўлиб, турли вариантларда амалга ошириш мумкин бўлган гидроксилсакловчи бирикмаларни тўғридан-тўғри фосгенлаш ҳисобланади: 1) фазалар ўртасидаги жараён сифатида; 2) пиридин муҳитида; 3) пиридинни бошқа арзонроқ эритувчи билан аралашмаси муҳитида. Энг кенг ишлатиладиган ва тежамкор усул бўлиб фазалар ўртасидаги жараён ҳисобланади. Бу усул бўйича фосген бисфенолни ишқорий сувдаги эритмаси ва органик эритувчи орқали ўтказилади. Реакция аралаштириб $20-25^{\circ}C$ да олиб борилади. Жараённи катализаторлари

сифатида тўртламчи аммоний асослари, натрий ацетати, учламчи аминлар ва уларнинг тузлари, учэтилфосфинлар ишлатилади.

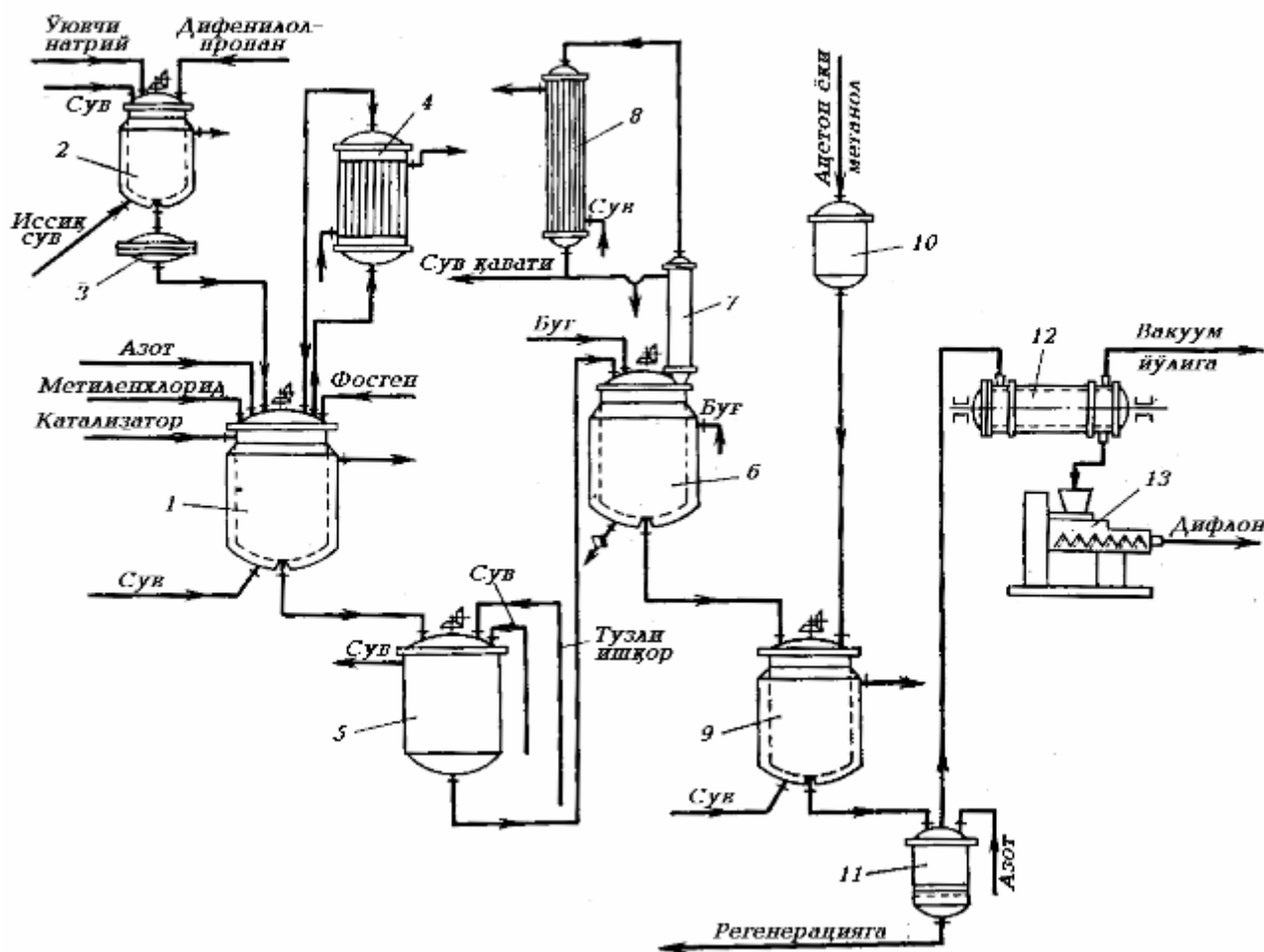
Иккинчи вариант бўйича фосгенлаш ўтказилганида, пиридин бир вақтни ўзида эритувчи, ажралиб чиқаётган водород хлоридини акцептори ва катализатор вазифаларини бажаради. Полимерни эритмадан кислотали сув, метанол, изопропаноллар ёрдамида чўктириб олинади. Жараён таннархини камайтириш мақсадида реакцияни бензол, толуол, хлорбензол, метиленхлорид ва бошқа эритувчиларда, ажралиб чиқаётган водород хлоридни бириктириб олишга етарли пиридин қўшиб олиб бориш мумкин. Ҳосил бўлаётган поликарбонатни молекула массасини, реакция ҳароратини, икки атомли фенол концентрациясини, фосгенни муҳитда ўтказиш тезлигини ўзгартириб катталаштириш ва кичиклаштириш мумкин. Юқорида келтирилган усуллар ёрдамида молекула массаси 200000-500000 бўлган поликарбонатлар олиш мумкин.

ПОЛИКАРБОНАТЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Дифлон поликарбонатини олиш технологик жараёни, дифенилолпропанни фосгенлаш, полимер эритмасини ювиш, полимерни чўктириш, полимерни суспензиядан ажратиш, қуриштириш ва эритувчи ҳамда чўктирувчиларни регенерлашдан иборат.

Дифлон поликарбонатини узлукли усулда олиш технологияси расм 11.2 да келтирилган.

Дифенилолпропанни сув ва ишқор аралашмасидаги эритмаси 2чи-эритиш аппаратида 1чи-реакторга узатилади. Реакторга метиленхлорид билан катализаторни ҳам солиниб, 20-25°C да газ ҳолидаги фосген ўтказилади. Реактор реакция давомида совик сув билан совитиб турилади. Ҳосил бўлаётган полимер метиленхлоридда эрийди. Реактордаги аралашма қовушқоқ эритма қўринишида 5чи-деконтатор-ювувчи (бу ерда сув ва хлорид кислотасининг эритмаси билан ювилади) га, у ердан 6чи-сувсизлантирувчи аппаратга туширилади. Сув буғлари 7чи-насадкали колоннадан ўтиб, 8чи-совутгич-дефлегматорда конденсирланади ва сув йиғувчи идишга тушади. Полимерни эритмаси 9чи-аппаратга тушиб, у ерда чўктирувчи ёрдамида (метанол ёки ацетон) чўктириб олинади. Поликарбонатни суспензияси 11чи-барабанли ёки нутч-филтрда филтрланади. Эритувчи ва чўктирувчининг аралашмаси регенерлашга, полимерни қуқуни эса аввал 12чи-қуқитгичга ва кейин 13чи-гранулловчи аппаратга узатилади.



Расм 11.2. дифлон поликарбонатини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-поликонденсатланиш реактори; 2-дифенилолпропанни эритиш аппарати; 3-турли филтр; 4-кувур қобикли совитгич; 5-декантатор-ювувчи; 6-сувсизлантириш аппарати; 7-насадкали колонна; 8-дефелегматорли – совитгич; 9-чўктирувчи; 10-оғирлик ўлчагичи; 11-нутч-филтр; 12-эшакли вакуум-қуритгич; 13-грунulloвчи дастгоҳ.

ПОЛИКАРБОНАТЛАРНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Поликарбонатларни хоссалари асосан уларни олишда ишлатилган бисфенолни тузилишига, аралашма поликарбонатларни хоссалари эса бошланғич хом ашёларнинг нисбати ва демак, полимернинг тузилишига боғлиқ. Бисфеноллардан олинган поликарбонатлар ичида p,p' -дигидроксидифенилметан (суюқланиш ҳарорати 300°C дан юқори) дан олинган поликарбонат энг юқори суюқланмага ўтиш ҳароратига эга.

Бисфенолларни марказий углерод атомига бириккан водородини алифатик ўринбосарлар билан олмоштириш полиэфирнинг суюқланмага ўтиш ҳароратини пасайтиради. Алифатик тузилишдаги ўринбосарни ароматик ёки циклоалифатик ўринбосарга алмаштириш эса аксинча поликарбонатларни суюқланмага ўтиш ҳароратини кўтарилиб кетишига олиб келади. Поликарбонат тузилишида ассимметрик ҳамда тармоқланган

ўринбосарларни кўпайиши, уларни кристалланиш имкониятларини пасайишига олиб келади.

Поликарбонатлар хлорланган углеводородларда, фенолларда, кетонларда, тетрагидрофуранда, диметилформамидда, қисман ароматик углеводородларда эрийди. Улар алифатик ва циклоалифатик углеводородлар, юқори спиртлар, мойлар, ёғлар, сув ва турли органик кислоталар, минерал кислоталар эритмалари (HNO_3 ва HF ларни ҳам), оксидловчилар, кучсиз ишқорлар таъсирига чидамли. Ўювчи натрий, ўювчи калий, аммиак ва аминлар, ҳамда қуйи спиртлар поликарбонатларни парчалайди. Дифенилолпропан асосидаги поликарбонат атмосфера ва ёруғлик нури таъсирига чидамлилиқ билан ажралиб туради. Поликарбонатлардан олинган буюмлар катталигини (ўлчамини) ўзгартирмайди ҳамда суюқланмага ўтиш ҳароратигачан ҳарорат таъсирида деформацияга учрамайди, паст ҳароратларда ($-100\text{ }^\circ\text{C}$ гача) эгилувчанлигини йўқотмайди.

Поликарбонатлар юқори механик бақувватликка эгалар. Масалан, дифенилолпропан асосида олинган поликарбонат кенг ҳарорат чегарасида ўта юқори зарбий қовушқоқликка эга (полиамидга нисбатан 9 маротаба юқори). Поликарбонатлар юқори тиникликка ва диэлектрик хоссаларига эга. Дифенилолпропан асосида олинган поликарбонат $140\text{ }^\circ\text{C}$ гача ўзининг диэлектрик хоссаларини сақлаб туради.

Поликарбонатларни органик эритувчилардаги эритмаларидан тола олинади. Дифенилолпропан асосида олинган поликарбонат осонлик билан турли маълум усулларда (босим остида қуйиш, экструзия, вакуум-пресслаш) қайта ишланиши мумкин. Босим остида қуйиш $260\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ да 220 МПа босимда амалга оширилади.

Қуйида дифенилолпропан асосида олинган поликарбонатнинг хоссалари келтирилган.

Зичлиги, кг/м^3	1200
Синдириш кўрсаткичи	1,5869
Бўлиниш кучланиши, МПа	
чўзилганда	60-70
сиқилганда	80-90
эгилганда	90-100
Қайишқоқлик модули, МПа	2200-2400
Узилишдаги нисбий узайиш, %	50-100
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м^2	120-140
	(синалган намуна синмасдан букилади)
20-80 $^\circ\text{C}$ оралиғида чизикли кенгайишнинг ҳарорат коэффициенти, $1/^\circ\text{C}$	$6\cdot 10^{-5}$ - $7\cdot 10^{-5}$
Кристалл фазасининг суюқланмага ўтиш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	220-240
Иссиқбардошлик, $^\circ\text{C}$	
Мартенс бўйича	120-130
Вика бўйича	150-160
Ишлатиш мумкин бўлган ҳарорат, $^\circ\text{C}$	135
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, $\text{Ом}\cdot\text{см}$	10^{16}
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10^6 Гц	3,0-3,2

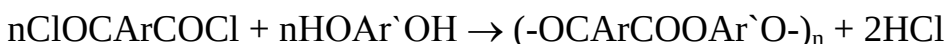
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм	20-25
Электр ёйига чидамлилиқ, °С	10-11
Сув ютиши (7 суткада), %	0,3

Поликарбонатлар ўз катталигини ўзгартирмасдан иссиқбардошлиқ ҳамда юқори механик мустаҳкамлик талаб қилинган жойларда ишлатилади. Поликарбонатлардан бақувват пардалар, локлар ва бошқа маҳсулотлар ишлаб чиқарилади. Улардан турли конструкцияларда ишлатиш учун шестернялар, подшипниклар, болтлар, гайкалар, қувурлар, кранлар ишлаб чиқарилади. Поликарбонатлардан юқори сифатли кино- ва фотоплёнкалар, электр ва радиодеталлари ишлаб чиқарилади.

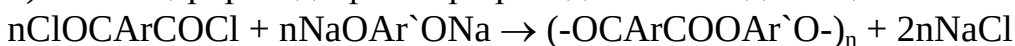
ПОЛИАРИЛАТЛАР

Полиарилатлар икки атомли феноллар билан дикарбон кислоталаридан олинадиган мураккаб полиэфирлардир. Айниқса, ароматик дикарбон кислоталари асосида олинган полиарилатлар катта аҳамиятга эга. Бундай полимерлар асосан дикарбон кислоталарининг хлорангидридлари асосида синтез қилинади.

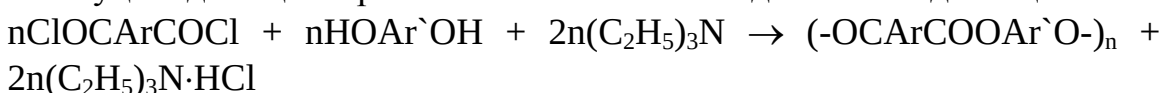
- 1) инерт муҳитда, юқори ҳароратда ва юқори ҳароратда қайновчи эритувчиларда (динил, дитолілметан, совол, хлорнафталин) поликонденсациялаб:



- 2) хона ҳароратида фазалар орасида поликонденсациялаб:



- 3) учламчи аминлар иштирокида, 0-50 °С да органик эритувчилар муҳитида акцепторли-каталитик механизмда поликонденсациялаб:



Полиарилатлар саноатда биринчи ва иккинчи усулларда ишлаб чиқарилади. Синтез учун дикарбон кислоталарининг ўта фаол хлорангидридларини ишлатиш, юқори суюқланиш ҳароратига эга полиарилатларни парчаланмасдан турли эритувчиларда олиш имконини беради.

ПОЛИАРИЛАТЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Полиарилатларни юқори ҳароратда поликонденсатланиш реакцияси бўйича ишлаб чиқаришда, аралаштиргич билан жиҳозланган, иситилувчи, ички юзаси эмалланган реакторга юқори ҳароратда қайновчи эритувчи, икки атомли фенол ва дикарбон кислотасининг хлорангидриди солинади. Катта молекула массасига эга полиарилатлар фақат мономерларни эквимол нисбатларида олинади. Реакция муҳити сифатида динил ёки дитолілметан

ишлатилганда мономерларни эритмадаги концентрацияси 0,6-1 мол/л ни ташкил этади. Фенолфталеин ва изофтал кислотасининг хлорангидриди (полиарилат Ф-1) ёки терефтал кислотасининг хлорангидриди (полиарилат Ф-2) асосида олинадиган полиарилатларни, муҳит сифатида юқори ҳароратда қайновчи совол ёки хлорнафталин ишлатиб, мономерларни юқори концентрацияли эритмаларида (2-5 мол/л) олиб бориш мақсадга мувофиқ. Мономерларни юқори концентрацияларида полиарилат олиш, фақатгина кам эритувчи ишлатишга олиб келмасдан, бу ҳолатда фибриллани структурага эга бўлган (дитолилметанда глобулани структурага эга полиарилатлар ҳосил бўлади) полиарилатлар ҳосил бўлади. Бунинг натижасида юқори механик кўрсаткичларга эга полимерлар ҳосил бўлади.

Поликонденсатланиш инерт газ муҳитида, ҳароратни секин аста 100 дан 200-220 °С гача ошириб, ушбу ҳароратда 5-6 соат давомида ўтказилади. Ажралиб чиқаётган водород хлориди қабул қилувчи идишлардаги ишқорлар ёрдамида ютилади. Реакция тугагач реакция аралашмаси валцларга туширилиб, у ердан полимер массасини йиғувчи идишга, тозалашга ва куритишга юборилади. Ҳосил бўлган полиарилатларни молекула массаси 30000-100000 бўлиб, полимерни чиқиши 90% ни ташкил этади.

Дифенилолпропан билан тере- ва изофталатларнинг хлорангидридлари аралашмасидан полиарилат олишнинг технологик жараёни расм 11.3 да келтирилган.

Реактор (1) га дифенилолпропан, ишқор ва эмулгаторни сувдаги эритмалари солинади. Ҳосил бўлган дифенолят, аралаштиргич ва совитиш қобиғи билан жиҳозланган, 5чи-идишдан тере- ва изофтал кислоталарининг хлорангидридларини п-ксилолдаги эритмаси солинган, 4чи-реакторга тушади. Поликонденсатланиш 20-25°С да, атмосфера босимида, 20-40 минут давомида амалга оширилади. Реакция тугаганидан сўнг полимер суспензияси 8чи-йиғувчига ва ундан сиқиш ва сув билан ювиш учун 9чи- центрифугага узатилади. Бункер (10) орқали полимер куритгич (11) ва у ердан қадоқлашга узатилади.

Фазалар орасида поликонденсатлаб, молекула массаси 150000 гача бўлган полиарилатлар олиш мумкин.

Расм-11.3 дифенилолпропан билан тере ва изофтал кислоталаридан аралаш полиарилатлар ишлаб чиқариш схемаси;

1-натрий фенолят эритмасини таёрлаш реактори; 2,6-филтлар; 3,7-ротометрлар; 4-поликонденсатланиш реактори; 5-хлорангидридларни эритмаларини тайёрлаш аппарати; 8-суспензияни йиғиш идиши; 9-центрифуга; 10-бункер; 11-қайнаш қатламли куритгич; 12-грануловчи; 13-циклон.

ПОЛИАРИЛАТЛАРНИНГ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Ароматик дикарбон кислоталари асосида олинган полиарилатлар юқори иссиқбардошлик ва ҳароратбардошликка, кенг ҳарорат чегарасида яхши диэлектриклик кўрсаткичларига эга бўлиб кўпгина кимёвий моддалар таъсирига, ултрабинафша ва ионли нурланиш таъсирига чидамли.

Полиарилатларни физик-кимёвий хоссалари уларни тузилиши билан аниқланади ҳамда функционал грухларни ўрни ва ўринбосарларни табиатига боғлиқ бўлади. Функционал грухларни ўрни пара-ҳолатда ва алифатик ҳалқалар сақламаган мономерлардан олинган полиарилатлар энг юқори суюқланиш ҳароратига эга бўладилар. Масалан, полигидрохинонтерефталат (п-оксibenзой кислотаси асосида олинган полиарилат) 500°C да ҳам суюқланмайди. Фенолфталеин ҳамда терефтал ва изофтал кислоталаридан олинган полиарилатлар мос равишда 320 ва 265°C да юмшайдилар. Дифенилолпропан ҳамда терефтал ва изофтал кислоталаридан олинган полиарилатлар эса мос равишда 350 ва 275°C да юмшайдилар.

Полиарилатларни иссиқбардошлиги ҳам ароматик ядролар сонини ортиши билан сезиларли даражада кўтарилади.

Бисфенолларни гидроксил грухларига нисбатан орто-ҳолатда алкил ўринбосарларини бўлиши, полиарилатларда ички пластификатор хизматини бажаради. Шундай бисфеноллардан ва терефтал кислотасидан олинган полиарилатлар нисбатан паст юмшаш ҳароратига, юқорироқ зарбий қовушқоқликка ҳамда осонроқ қайта ишланиш хоссаларига эга бўладилар.

Полиарилатларни кимёвий тузилиши уларни эрувчанлигига ҳам таъсир этади. Тере- ва изофтал, 4,4'-дифенилдикарбон кислоталари ҳамда гидрохинон, резорцин каби бисфеноллар асосида олинган полиарилатлар органик эритувчиларда умуман эрмайдилар. Бисфенол таркибида ён ўринбосарларни бўлиши полиарилатларни эрувчанлигини оширади. Изофтал кислотасининг дифенилолпропан, 4,4'-дигидроксифенил-2,2-бутан, 4,4'-дигидроксифенилметан билан ҳосил қилган полиарилатлари крезолда, хлорланган углеводородларда эрийди. Кард полиарилатлари деб аталувчи, бисфеноллар ҳамда марказий углерод атомига бириккан цикл кўринишидаги катта ўринбосарли ароматик дикарбон кислоталари асосида олинган полиарилатлар эритувчиларда яхши эрийдилар. Масалан, фенолфталеин асосида олинган полиарилатлар хлороформ, дихлорэтан, метиленхлорид, диоксан, циклогексанон, тетрагидрофуранда яхши эрийди. Кўпгина шунга ўхшаш полиарилатлар аморф структурага эга бўлиб эритувчиларда яхши эриш билан бир қаторда юқори иссиқбардошликка эгалар. Аралаш полиарилатлар, гомополимерларга нисбатан яхши эрийдилар.

Полиарилатлар парда ва тола ҳосил қилиш хоссасига эгалар. Парда ҳосил қилувчи полиарилатлар $0,4-0,5$ дл/г (дихлорэтан ёки тетрахлорэтанда) га тенг келтирилган қовушқоқликка, тола ҳосил қилувчи полиарилатлар эса $1,0$ дл/г га тенг келтирилган қовушқоқликка эга бўлишлари керак. Ориентирланмаган полиарилат пардаларининг чўзилишдаги бўлиниш кучланиши $60-100$ МПа ни ташкил этади. Икки ўқ бўйича ориентирланган пардани шу кўрсаткичини $150-200$ МПа гача ошириш мумкин.

Полиарилат пардалари узоқ вақт юқори ҳарорат таъсирида ҳам яхши механик хоссаларини сақлаб қоладилар. Масалан, 4,4'-дифенилдикарбон

кислотаси ва фенолфталеин ёки фенолфталеинни анилиди асосида олинган полиарилатлар 300°C да мос равишда 33 ҳамда 25 МПа га тенг чўзилишдаги бўлиниш кучланишига эгалар. Тере- ва изофтал кислоталари ҳамда дифенилолпропандан олинган аралаш полиарилатлар 150-200°C ҳарорат таъсирида узоқ вақт (1000 соат давомида) ўзларини яхши механик кўрсаткичларини сақлаб қоладилар.

Полиарилатлар турли ҳароратларда ўзгармайдиган юқори диэлектрик хоссаларга эга. Диэлектрик хоссалари бўйича полиарилатлар полиэтилентерефталат пардаларига ўхшаб кетади.

Полиэтилентерефталат ва поликарбонатларга нисбатан, полиарилатларни диэлектрик йўқотишининг тангенс бурчаги, ҳамда солиштира ҳажмий электр қаршилигини -60 °C дан 200 °C гача ҳарорат оралиғидаги ўзгариши кам бўлади. Масалан, дифенилолпропан асосидаги полиарилатларни диэлектрик йўқотишининг тангенс бурчаги -60°C дан 200°C гача $(4-5) \cdot 10^{-3}$ дан, фенолфталеин асосидаги полиарилатларники -60 дан 250°C гача $(5-8) \cdot 10^{-3}$ дан ошмайди. Полиэтилентерефталатни диэлектрик йўқотиш тангенс бурчаги 140°C да дифенилолпропан асосидаги поликарбонатнинг эса 200°C да ўзининг энг катта қийматига эришса, фенолфталеин асосидаги полиарилатлар бундай қийматга 300°C да ҳам эришмайди.

Полиарилатлар минерал ва органик кислоталар (сулфат кислотасидан ташқари), оксидловчилар, суюлтирилган ишқорларнинг узоқ вақтли таъсирига чидамли, аммо концентрланган ишқор эритмаси ва аммиак таъсирига чидамсиз.

Ароматик дикарбон кислоталари асосидаги полиарилатлар юқори ҳароратбардошликк эга. Дифенилолпропан фенолфталеин, фенолантрон, фенолфлуоренлар асосидаги полиарилатлар инерт атмосферада, ҳароратни кўтариш тезлиги 5 °C/мин бўлганида 350-360°C да массасини йўқота бошлайдилар. Фенолфталеин ва 4,4'-дифенилдикарбон кислотасининг асосида олинган полиарилат, ҳавода изотермик шароитда қиздирилганда, 400°C да 1 соат ичида бор-йўғи 7% массасини йўқотади.

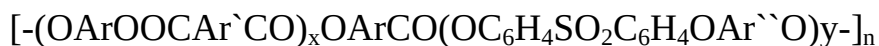
Полиарилатлар ёнади, аммо очиқ алангадан олиб чиқилса, ўзидан-ўзи ёнишни давом эттирмайди. Таркибида 13% гача хлор, ҳамда фосфор сақлаган полиарилатлар юқори оловбардошликка эга.

Полиарилатларни хоссаларини берилган йўналишда ўзгартириш мумкин. Бунинг учун полиарилатларни бир неча дикарбон кислотаси хлорангидридлари ёки бисфеноллар аралашмасидан, блок-сополимерлар тарзида синтез қилинади. Бундай блок-сополимерларни олишни усулларида бири, уларни берилган молекула массали турли функционал группаларга эга бўлган, аввалдан синтез қилинган олигомерлар асосида олишдир.

Олигоарилатларни олигодиметилсилоксан билан сополимерлаб олинган “силарлар” деб аталувчи полиарилатдиметилсилоксанлар



ҳамда олигоарилатлар ва олигоариленсулфоноксидлардан олинган



структурали блок-сополимерлар, шундай турли-туман хосаларга эга полимерларга киради.

“Силар” хилидаги пардалар юқори физик-механик ва газларни ажратиш хоссаларига эга. Уларни узилишдаги мустаҳкамлиги 50 МПа га тенг. Улар юқори эластиклик ва газ ўтказиш хоссаларига эга бўлиб, бу хоссалари жиҳатидан полидиметилсилоксанга ўхшайдилар, аммо улардан юқори механик мустаҳкамликка эгалар.

“Силар” пардаси (х:уq10:100 да олинган) юқори ҳароратда ва шу ҳарорат таъсиридан кейин ҳам яхши эластикликка ва мустаҳкамликка эга:

Ҳарорат, °С	Чўзилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа	Узилишдаги Нисбий	Чўзилиш, % Қолдиқ
20	20	220	40
200	9	170	20
250	5	170	10
300	2	170	5
20 °С (250 °С да ушлаб турилганидан сўнг)	20	150	40
5 сутка ушланганидан сўнг	12	35	20
10 сутка ушланганидан сўнг	12	25	7

Полиарилатариленсулфоноксидлар ўз таркибида 15% (масс) арилленсулфоноксид тутганида, полиарилатлар юқори иссиқбардошлигига яқин иссиқбардошликка эга бўлиб, улардан нисбатан суюқланмасини пастроқ қовушқоқлиги ва демак қайта ишланишини енгиллиги билан фарқланади.

Полиарилатлардан буюмлар босим остида қуйиш, экструзия, пуркаш усуллари ёрдамида ва эритмадан олинади.

Қуйида босим остида қуйиш усулида олинган Ф-1 ва Ф-2 полиарилатларининг хоссалари келтирилган:

	Ф-1	Ф-2
Зичлик, кг/м ³	1300	1168
Бўлиниш кучланиши, МПа		
Чўзилишда.....	80	45
Сиқилишда.....	100	90
Узилишдаги нисбий чўзилиш, %.....	10	15
Қайишқоқлик модули, Мпа.....	2000	4000

Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	30-40	20-25
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа.....	200-220	200-250
Сув ютиш, 24 соатда, %.....	0,05	0,05

Эконол номли эримайдиган ва суюқланмайдиган полиарилатдан 425-450 °С ҳамда 35-140 МПа босимда пишириш йўли билан қайта ишлаб монолит буюмлар олиш мумкин. Эконолдан плазма усулида (гелий атмосферасида) пардалар олиш мумкин.

Полиарилатларга ҳос бўлган юқори иссиқбардошлик, уларни конструкцион материал сифатида кенг қўллаш имконини беради. Уларни юқори сифатли диэлектриклиги эса радио- ва электротехникада кўплаб ишлатилишига олиб келади.

Полиарилатлардан, юқори ҳароратда (250 °С), вакуумда ва ишқаланиш юзаларидаги тезликни катта фарқида (сирпаниш ва тебраниш подшипниклари), узоқ вақт мой суртилмасдан ишлаши мумкин бўлган, тўлдиргичлар билан тўлдирилган антифрикцион материаллар олинади.

Икки атомли феноллар (масалан, фенолфталеин) асосидаги эрувчи полиарилатлардан, газларни ва суюқликларни тозалашда, аэрозолларни ушлаб қолувчи толасимон филтрловчи материаллар олинади. Ишлатилиш шароитларига қараб филтрловчи материаллар 300 °С ҳароратда ҳам ишлатилиши мумкин.

Экструзия ёки эритмадан қуйиш усулида, электроизоляция материаллари сифатида ишлатилувчи иссиқбардош полиарилат пардалари олинади.

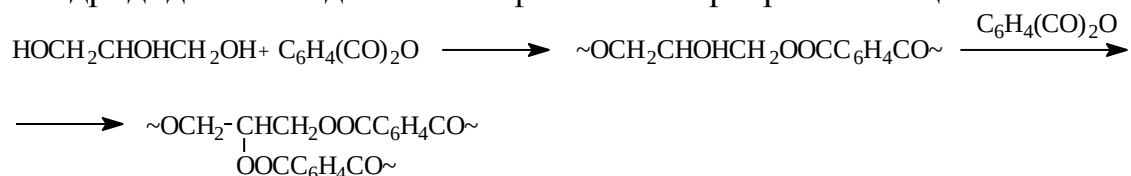
Яхши эрувчанлиги ва бошқа полимерлар билан осон аралашма ҳосил қилиши, корд полиарилатлари асосида турли хил композиция материаллари олиш имконини беради.

Поликонденсатланиш реакциялари асосида олинган полиарилат блок-сополимерларини электр изоляция ҳамда газларни ажратиш хусусияти, уларни медицинада (қонни мембранали оксигенаторлари сифатида) ва электротехникада ишлатилишига олиб келди.

МАЪРУЗА-22

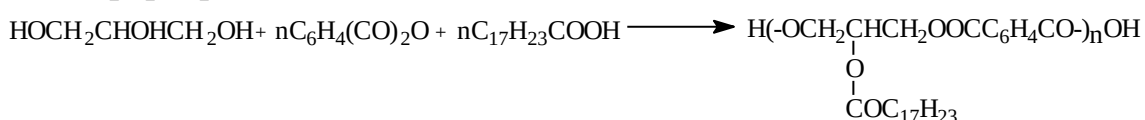
АЛКИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Алкид полимерлари кўп асосли кислоталар билан кўп атомли спиртларни поликонденсатлаб олинади. Бу полимерлардан, глицерин ва фтал ангидридидан олинadиган – глифтал полимерлари катта аҳамиятга эга:



Саноатда модификацияланмаган глифтал полимерлари глицерин билан фтал ангидридини (2:3) поликонденсатлаб олинади. Реакция пропеллерли ёки якорли аралаштиргич билан жиҳозланган, алюминий ёки зангламайдиган пўлатдан ишланган реакторларда олиб борилади. Реакторга глицерин солиниб 110-120 °С гача қиздирилади ва узлуксиз аралаштириб туриб фтал ангидриди қўшилади. Ангидридни эритилганидан кейин, реакция аралашмасини 150-180 °С гача қиздирилади ва бу ҳароратда полимерни кислота сони 90-120 мг КОН/г, томчи тушиш ҳарорати (Убелоде бўйича) 80-120 °С бўлгунча жараён давом эттирилади. Шундан сўнг полимер идишларга тушириб совитилади ва майдаланади.

Жараёни биринчи босқичида таркибида кислотали ва гидроксил грухлари сақлаган кислотали эфирлар ҳосил бўлади. Бу эфирлар кейинги этерифицирланиш реакцияси натижасида, аввалига чизиқли полимерлар, кейинчалик эса, (юқори ҳарорат таъсирида) тикилган структурали полимерлар ҳосил қиладилар. Жараёни иккинчи босқичи, биринчисига нисбатан анча секин кетади. Сувни ажралиб чиқиши, реакция тахминан 50% га тугаганидан кейин, яъни фтал ангидридини ҳамма ангидрид грухлари реакцияга киришиб карбоксил грухларига айланганидан сўнг бошланади. Кейин карбоксил грухлари спирт грухлари билан этерифицирланади. Глицеринн α-гидроксилларини реакцияга киришиш қобилятини юқорилиги сабабли, аввалига α-ўрин олган моно- ва диэфирлар ҳосил бўлади, кейинчалик эса глицеринни β-гидроксил грухлари реакцияга киришади. Реакция 75-80% га тугаганидан сўнг (ММq700-800) гел ҳосил бўла бошлайди. Реакция аралашмасига бир асосли кислоталар ёки бир атомли спиртлар қўшиш орқали гел ҳосил бўлишини олдини олиш мумкин. Модифицирловчи қўшимча сифатида тўйинмаган ёғлиқ кислоталарни ишлатиш (масалан, олеин, линол), ён тармоқларида қўшбоғ сақловчи полиэфирлар олишга олиб келади:



Глифтал полимерлари циклогексанон, спирт, ацетон, қатор мураккаб эфирларда яхши эрийди, бензол, петролеин эфирида, ароматик

углеводородларда эримади. Модифицирланмаган глифтал полимерлари мўрт бўлиб гел ҳосил қилишга мойил бўлганларидан кенг қўламда ишлатилмайдилар. Ундан ташқари бу полимерлар юқори ҳароратда узоқ вақт ушланганидагина қотади. Бу камчиликларни, модифицирланган глифтал полимерларини олиш орқали йўқотилади.

Модифицирланган глифтал полимерларини уч хили ишлаб чиқарилади: ёғсиз, ўртача ва ёғли. Бу полимерларда модифицирловчи ёғларни миқдори мос равишда 35-45, 46 55 ва 56-70% ни (масс) ташкил этади. Бир хил пайтларда ўта ёғсиз (ёғни миқдори 34% гача), ёки ўта ёғли (ёғнинг миқдори 70% дан кўп) полимерлар олинади.

Куришга мойиллиги бўйича алкид полимерлари қурийдиган ва қуримайдиган хилларга бўлинади.

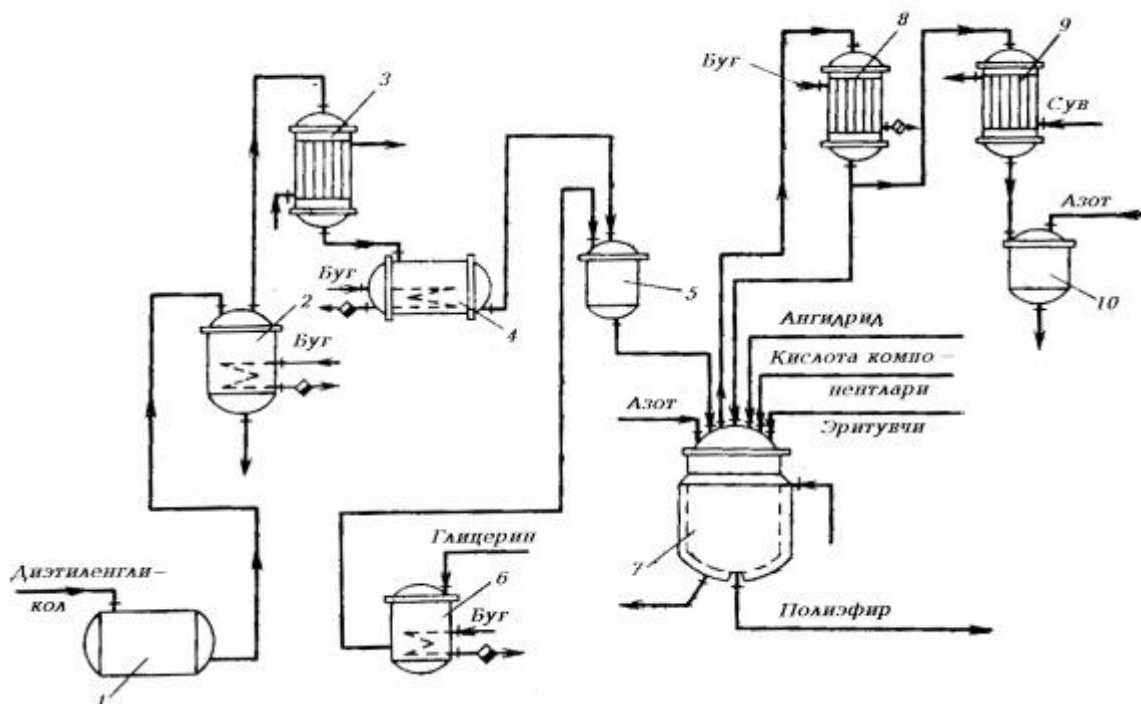
Қурийдиган полимерлар ўз таркибида, қурийдиган ёғлар (дегидратланган кастор, тунг, лняное) ёки ярим қурийдиган ёғлар (кунгабоқар, соя) таркибига кирувчи бир асосли тўйинмаган ёғ кислоталари сақлайди. Бу хилдаги алкид полимерлари оддий ҳароратда ҳавода ёки 60-80 °C да қуритилганда ингичка қатламда тез қотади. Кастор ёки кокос ёғи таркибига кирувчи тўйинган, ёки фақат битта тўйинмаган қўш боғли, бир асосли ёғли кислоталар билан модифицирланган ёки модифицирланмаган, яъни қуримайдиган алкид полимерлари ингичка қатламда 120°C дан юқорида қуритилганида ҳам қотмайди.

Модифицирланган глифтал полимерларини аввалига ёғларни глицерин билан переэтирфицирлаб ва сўнгра тўлиқмас глицеридларни фтал ангидриди билан конденсациялаб олиш мумкин. Бунинг учун ёғ ва глицерин 220-230°C да, 0,5-1 соат давомида, рух оксиди иштирокида (0,01-0,05% ёғ массасига нисбатан), реакторда аралаштириб туриб қиздирилади. Сўнгра ҳосил бўлган тўлиқмас глицеридларни 250-260°C да фтал ангидриди билан поликонденсатланади. Жараён реакция массасини кислота сони 20-25 мг КОН/г полимер бўлгунича олиб борилади.

Алкид полимерларини олишда спирт компоненти сифатида пентаэритрит ҳам ишлатилади. Пентаэритрит таркибидаги бирламчи гидроксил грухларининг реакцияга киришиш фаоллиги бир хил бўлганидан, у икки асосли кислоталар билан тезроқ реакцияга киришади, ҳамда гел ҳосил бўлиш имконияти реакциянинг олдинроқ босқичларида намоён бўлади. Гел ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида полипентаэритритфталатлар модифицирланади. Пентаэритритни глицеринга нисбатан юқорироқ функционаллиги, унинг асосидаги полимерлар таркибига кўпроқ ёғлар киритиш имконини беради. Пентаэритрит ишлатишни афзаллик томонлари яна шундаки, бундай полимерларни модифицирлашда қурийдиган ёғларни ярим қурийдиган ёки қуримайдиган ёғлар билан олмоштириш мумкин. Бу ёғлар билан модифицирланган полимерлар асосида олинган қопламалар юқори эластикликка эга бўладилар. Модифицирланган алкид полимерларини қуриш тезлиги, уларни таркибидаги тўйинмаган кислоталар миқдорига боғлиқ. Қуришни тезлатиш мақсадида уларга сиккативлар қўшилади.

Алкид полимерларини олишда охириги пайтларда учметилолпропан, учметилолэтан, фтал ангидридини ўрнига эса, пиромелит, учмелит, малеин

ангидриди, терефтал, изофтал, дифен, фумар кислоталари ишлатилаяпти. Масалан, фтал ангидриди, учметилолпропан ва учметилолэтанлар асосида олинган алкид полимерларининг пардалари, глицерин асосида олинган пардаларга нисбатан юқориқоқ қаттиқлик ва эластикликка эга. Фтал ангидриди ўрнига изофтал кислотасини ишлатиш, шу полимер асосида, ҳавода тез қурийдиган, юқори зарбий қовушқоқликка ва едирилишга чидамлик лок қопламалари олишга олиб келади. Терефтал ва изофтал кислоталаридан олинган алкид полимерлари, ортофтал кислотасидан олинган полимерларга нисбатан юқори иссиқбардошликка эга.



Расм 11.4. полиэфирларни ишлаб чиғариш схемаси:

1-икки атомли спиртларни саёлаш идиши; 2-хайдаш аппарати; 3-қувир қобикли совитгич; 4-қабул қилувчи идиш; 5-ўлчагич; 6-глицеринни иситгичи; 7-реактор; 8,9-совитгичлар; 10-конденсатни йиғиш идиши.

Пиромеллит кислотасидан олинган полимер қопламалари, фтал ва изофтал кислоталаридан олинганларига нисбатан тез қотади ва қаттиқлиги юқори бўлади. Хлорэндик ангидриди асосида олинган алкид полимерлари оловбардошликка эга.

Турли хил мувозанатли поликонденсатлаб олинадиган алкад полимерларини ишлаб чиқариш технологик жараёнлари ҳамда жиҳозларини хиллари ва жойлашиш тартиби ўхшаш бўлиб (расм 11.4), улар фақат мономерлар табиати, эритувчини бор-йўқлиги ва албатта поликонденсатланишни ўтказиш шароитларини турличалиги билан фарқ қилади.

Қуйида умумталабларга жавоб берувчи алкид полимерларини физикавий-механик кўрсаткичлари келтирилган:

Бузилиш кучланиши, МПа

чўзилишда.....21-28

сиқилишда.....112-140

эгилишда 490-700

Зарбий қовушқоқлик, кДж/м² 1,6-1,9

Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, Ом·м 10¹²

60 Гц да диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги 0,050-0,060

60 Гц да диэлектрик ўтиш (сингдириш) 6,0-6,5

Сув ютиш, 24 соатда, %.....0,08-0,10

Ишлатишни максимал ҳарорат чегараси, °С 176

МАЪРУЗА – 23

ТҶЙИНМАГАН ПОЛИЭФИРЛАР

Малеин ва фумар кислоталари асосида биринчи тўйинмаган полиэфирлар 1940 йилларда саноатда ишлаб чиқарила бошланди. Полималеинат ва полифумаратларни винил мономерлари билан сополимерланиб, қимматли конструкция материаллари ҳосил қилишини очилиши, бу полиэфирларни турли соҳаларда кенг ишлатилиш имкониятларини яратди.

Тўйинмаган полиэфирлар диаллилфталат ва бошқа мураккаб аллил эфирларини полимерлаб ёки сополимерлаб олинади. Шу гуруҳга кирувчи, молекула охирида акрил, метакрил ва бошқа тўйинмаган гуруҳли олигомерларни полимерлаб олинadиган – полиэфиракрилатлар ҳам кундан-кунга кенг ишлатилмоқда.

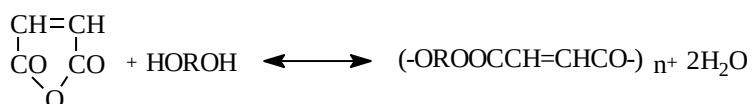
ПОЛИМАЛЕИНАТ ВА ПОЛИФУМАРАТЛАР

Ҳозирги вақтда энг кўп ишлатилаётган тўйинмаган полиэфирлардир.

Одатда ушбу тўйинмаган полиэфирларни турли мономерлардаги 60-70% ли эритмалари ишлатилади. Бу мономерлар билан полиэфирларни сополимерланиши натижасида тикилган, суюқланмайдиган эримайдиган полимерлар ҳосил бўлади. Тўйинмаган полиэфирларнинг ана шундай кўшбоғли мономерлардаги эритмаларини тўйинмаган полиэфир смолалари деб аталади. Тўйинмаган полиэфирларни эритма кўринишида ишлатилиши, уларни қовушқоқлигини камайтириб, қайта ишлашни осонлаштиради ҳамда полиэфирларни тўлароқ қотишини таъминлаб беради.

Тўйинмаган полиэфирларни хона ҳароратида, ёки нисбатан паст ҳароратда, паст молекулали кўшимча моддалар ажратиб чиқармасдан қотиши, уларни бошқа кўпгина термореактив полимерларга нисбатан ютуғи ҳисобланади. Бу ҳол тўйинмаган полиэфир смолалари асосида, паст босимда армиланган материаллар ишлаб чиқариш имконини беради. Айтилганлар маҳсулот олиш технологик жараёнини соддалаштиришга ва иқтисодий самарага олиб келади.

Тўйинмаган полиэфир смолалари икки босқичда олинади. Аввалига малеин ёки фумар кислоталари ёки уларни модифицирловчи бирон-бир тўйинган дикарбон кислотаси билан аралашмаси гликол билан (этиленгликол, диэтиленгликол, пропиленгликол, учэтиленгликол, бутиленгликол ёки уларни аралашмалари) поликонденсатланади. Реакция компонентларни суюқланмасида 170-230 °C да инерт муҳитда ёки реакцияда ажралиб чиқаётган сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилувчи эритувчилар (масалан, ксилол) иштирокида пастроқ ҳароратда (160-195 °C) олиб борилади:



Поликонденсация жараёнида, реакцияни ўтказиш шароитларига қараб, цис-изомерли малеинат халқаларининг бир қисми барқарорроқ фумар халқаларига ҳос транс-изомер кўринишига ўтади. Бу ўтишнинг миқдорий сони олинган буюмнинг кўпгина хоссаларини белгилайди (қаттиқлик, иссиқбардошлик ва бошқалар). Бошқача қилиб айтганда поликонденсатланиш реакциясида малеин кислотаси (ангидриди) ни ишлатиш, ўз таркибида турли хил халқалар сақловчи, малеин ва фумар кислоталарининг сополимерларини ҳосил бўлишига олиб келади. Бу ўтиш одатда гликолнинг табиатига ва поликонденсатланиш шароитларига боғлиқ бўлиб, алоҳида ҳолларда 70-90% ни ташкил этади.

Поликонденсатланиш реакциясининг тезлиги бошланғич хом ашёларнинг таркибига боғлиқ. Малеин ангидридининг турли гликолар билан реакциясида, гликоларни фаоллиги қуйидаги тартибда ортиб боради: 1,2-пропиленгликол < диэтиленгликол < этиленгликол. Одатда бошланғич хом ашёларни табиати, ҳамда поликонденсатланиш шароитларига қараб полиэфир олиш 6-20 соат давом этади. Ҳосил бўлган тўйинмаган полиэфирларни кислота сони 25-45 мг КОН/г полимер бўлади. Поликонденсатланиш жараёнини қандайдир босқичларида, муҳитга монокарбон кислоталари ёки бир атомли спиртлар (масалан, сирка алдегиди, циклогексанол) киритиш орқали, олинаётган полимерни молекула массасини ростлаш мумкин.

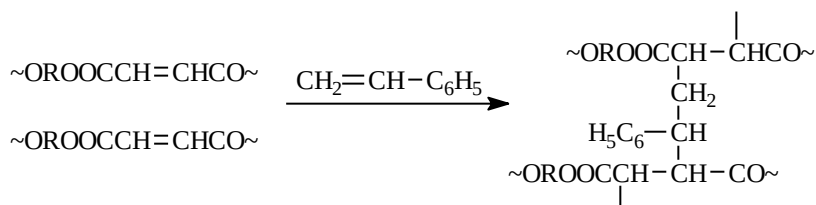
Кўп ҳолларда бундай қўшимчалар олинаётган полиэфирларни тўйинмаган мономерлар билан аралаштиришни яхшилайдди. Тўйинмаган полиэфирларни одатда эмалланган ёки зангламайдиган пўлатдан ясалган реакторларда олинади. Ишлаб чиқариш технологияси бошқа полиэфирларни олиш технологиясидан фарқ қилмайди. (расм 11.4).

Тўйинмаган полиэфир смолаларини тайёрлашни кейинги босқичи, тўйинмаган полиэфирни мономерда эритишдан иборат. Мономер сифатида кўпроқ стирол ишлатилади. Ундан ташқари винилтолуол, метилметакрилат, акрилонитрил, диаллилфталат, учаллилцианурат, олигоэфиракрилатлар ишлатилади.

Тўйинмаган полиэфирларни мономер билан, реактор ҳажмидан 2-4 маротаба катта ҳажмли аралаштиргичларда аралаштирилади. Хона ҳароратида тўйинмаган полиэфир мономерда секин эриганидан, уни реакция тугаганидан сўнг 70°C гача совишиб, полимерланишни олдини олиш мақсадида 0,02% (полимер массасидан) гидрохинон ингибитори қўшиб, эритиш мақсадга мувофиқ. Аввалига аралаштиргичга мономер қуйилади, ундан кейин доимий аралаштириб туриб тўйинмаган полиэфир қўзилади. Бир хил масса ҳосил бўлганидан сўнг эритма совитилиб, филтрлаб олинади.

Полиэфирни мономер билан тикилган ҳолга ўтишини, шу полиэфир билан мономернинг сополимерланиши дейиш мумкин. Ушбу сополимерланиш реакцияси турли инициаторлар иштирокида олиб борилади

(бензоил пероксиди, циклогексанон пероксиди, дикумил пероксиди, лаурил пероксиди ва бошқалар). Одатда, қотишни тезлатиш мақсадида муҳитга инициаторларни парчаланишини енгиллаштирувчи тезлатгичлар қўшилади. Тезлатгичлар сифатида учламчи ароматик аминлар (диметиланилин, дитиланилин), меркаптанлар, ёғлиқ ёки нафталин кислоталарининг тузлари (ўзгарувчан валентли металллар билан) ишлатилади. Мономерни тўйинмаган полиэфир билан сополимерланиши натижасида тўрсимон тузилишдаги полимерлар ҳосил бўлади.



Полимерни тикилиш зичлигини ва демак уни хусусиятларини, полиэфирдаги қўшбоғлар сонини ўзгартириш (тўйинмаган кислотанинг бир қисмини синтез вақтида тўйинган кислота билан олмоштириш ҳисобига), ёки тикувчи мономер миқдорини ўзгартириш натижасида керакли томонга йўналтириш мумкин.

Тўйинмага полиэфирларни хоссаларига тикувчи мономерни тузилиши ва табиати катта таъсир кўрсатади. Стиролни диаллилфталат ёки учаллилцианурат билан алмаштириш, олинаётган буюмни иссиқбардошлигини анча оширишга олиб келади.

Тўйинмаган полиэфирларни хоссаларини, уларни кимёвий таркибини ўзгартириш орқали ҳам, керакли йўналишга солиш мумкин. Полиэфирни синтез қилишда малеин ангидридини бир қисмини адипин ёки себадин кислоталари билан алмаштириш, реакция муҳитига узун занжирли монокарбон кислоталарини қўшиш, этиленгликол ўрнига диэтиленгликолни ишлатиш, полиэфир занжирлари эгилувчанлигини оширади.

Саноатда ишлаб чиқарилаётган тўйинмаган полиэфирларни каттагина қисми, гликолларни малеин ва фтал ангидридлари билан конденсациялаб олинган аралаш полиэфирларидан иборат. Ушбу полиэфирлар таркибида фтал кислотасининг қолдиғини бўлиши, полиэфирларни механик ва электроизоляция хоссаларини яхшилайдиган. Пропиленгликол, малеин ангидриди ва изофтал кислотаси асосида олинган тўйинмаган полиэфирлар, фтал кислотаси асосидаги полиэфирларга нисбатан, чўзилишда каттароқ мустаҳкамликка, эгилишда юқориқ қайишқоқлик модулига, камроқ сув ютиш, яхшироқ кимёвий барқарорлик, ҳароратбардошликка эга.

Тўйинмаган полиэфирлар композициялари таркибига сурма, фосфор бирикмалари, хлорланган парафинлар киритиб, ёки синтез учун тетрафторфтал, тетрабромфтал, дибромфтал, хлорэндик (гексахлорэндометилефтал) кислоталарининг ангидридларини, фосфин кислотаси ҳосилаларини, пентаэритритни дихлоргидринини ишлатиб, полиэфирларни оловбардошлигини тубдан яхшилаш мумкин. Ўз-ўзидан ўчиб

қоладиган полиэфирлар олишда кўпинча гексахлорэндометилентал кислотасининг ангидриди ишлатилади.

Қотирилган полиэфирлар тиниқ ёки тиниқмас қаттиқ моддалардир. Тиниқ материаллар ёруғлик нуруни 92% ини ўзидан ўтказади. Улар минерал ва органик кислоталар, тузларни эритмалари, кўпгина эритувчилар, бензин, ёғлар таъсирига чидамли бўлиб, ишқорлар, иссиқ кислоталар, хлорланган углеводородлар таъсирига чидамсиз.

Қуйида қотирилган ПН-1 маркали полиэфирни хоссалари келтирилган:

Зичлиги, 20 °С да, кг/м ³	1200-1250
Эгилишдаги бузилиш кучланиши, МПа	70-100
Эгилишда қайишқоқлик модули, МПа	2200-2600
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	6-12
Бринелл бўйича қаттиқлик, МН/м ²	140-180
Иссиқбардошлик (Вик бўйича), °С	85-120
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, Ом·м	$1 \cdot 10^{12}$ - $5 \cdot 10^{13}$
Диэлектрик сингиш, 10 ⁶ Гц да	4,4-5,2
Электр мустаҳкамлиги, кВ/мм	13-19

Малеин ангидриди асосидаги, дикарбон кислоталари (фтал ангидриди, адипин кислотаси), гликолар (этиленгликол, диэтиленгликол), ўз таркибида учламчи азот сақловчи икки атомли спиртлар (N-фенил-бис-(β-оксиэтил) амин) билан модифицирланган азот сақловчи тўйинмаган полиэфирлар ҳам катта амалий аҳамиятга эга. Реакция муҳотида азот сақловчи икки атомли спиртни бўлиши, поликонденсатланиш реакцияси вақтини 1,5-2 марта қисқартириш, ва демак синтез қилиш жиҳозлари ишлаб чиқариш унумдорлигини 30-40% га ошириш имконини беради.

Бундай азот сақловчи тўйинмаган полиэфирлар стирол билан яхши аралашиб тез қотадилар. Қотган полиэфирлар юқори физик-механик хоссага эгалар. Азотсақловчи тўйинмаган полиэфирлар расм 11.5 да келтирилган технологик схема бўйича ишлаб чиқарилади.

Расм 11.5. Тўйинмаган азот сақловчи полиэфирларни ишлаб чиқариш схемаси;

1-реактор; 2-совитгич; 3-конденсатни йиғиш идиши; 4-диэтиленгликолни ҳажмий ўлчагичи; 5-этиленгликолни ҳажмий ўлчагичи; 6-стиролни ҳажмий ўлчагичи; 7-ротометр; 8-иссиқлик ташувчи учун идиш; 9-электр иситгич; 10-совитгич; 11-иссиқлик ташувчи учун насос; 12-кенгайтириш ҳажми; 13-полиэфирни стиролда эритиш аппарати.

ТЎЙИНМАГАН ПОЛИЭФИРЛАРНИ БОШҚА ХИЛЛАРИ

Техникада 1950 йиллардан бошлаб, кўп атомли спиртлар билан акрил кислотаси ҳамда алифатик ёки ароматик дикарбон кислоталарини поликонденсатлаб олинадиган тўйинмаган полиэфирлар – полиэфиракрилатлар кенг ишлатила бошланди:



бу ерда: XqH , CH_3 , галоген, CN

Реакция инерт эритувчилар муҳитида, кислотали катализаторлар (полимерланиш ингибиторлари) иштирокида олиб борилади. Жараён давомида ажралиб чиқаётган сув азеотроп аралашмани ҳайдаб чиқариш орқали (эритувчи реакция муҳитига қайтариб турилади) реакция муҳитидан чиқариб турилади.

Реакция нисбатан паст ҳароратда ($80\text{--}140^\circ\text{C}$), катта тезлик билан амалга оширилади ва бунда мономерларни полимерга айланиш даражаси юқори бўлади.

Полиэфиракрилатларни икки аралашмайдиган эритувчилар чегарасида поликонденсатланиш ўтказиб ҳам олинади. Бунда органик эритувчиларда (бензол, толуол ва бошқа) эритилган икки- ва бир асосли кислоталарнинг хлорангидридлари ҳамда гликол ёки бисфенолларни сувдаги эритмаси чегарасида асослар иштирокида поликонденсатланиш реакцияси кетади.

Полиэфиракрилат олигомерлари – суюқ ёки паст ҳароратларда суюқланувчи, молекула массаси 300-5000 атрофида бўлган моддалардир. Радикал полимерланиш инициаторлари иштирокида полимерланиш натижасида полиэфиракрилатлар суюқланмайдиган ва эримайдиган тўрсимон ҳолга ўтади. Бошқа тўйинмаган полиэфирлар каби, полиэфиракрилатлар ҳам турли мономерлар билан сополимерланади.

Қуйида қотирилган МДФ-2 полиэфиракрилатини физик-механик хоссалари келтирилган:

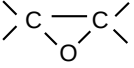
Бўлиниш кучланиши, МПа

чўзилганда.....	86
сиқилганда.....	220
статик эгилишда	160
Узилишдаги нисбий узайиш, %	15
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	10
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа.....	90

Тўйинмаган полиэфирлар кemasозлик ва автомобил саноатида, авиация ва ракета техникасида, машинасозликда, кимё саноатида, асбобсозликда, қурилишда, электротехника ва электроникада, мебел саноатида кўплаб ишлатилади. Масалан, полиэфирли шишапластиклардан кемаларни, катерларни, шлюпкаларни, машиналарни, кимёвий аппаратларни корпуслари, контейнерлар, турли қувурлар, жамоа ва ишлаб чиқариш иморатлари қопламалари, эшиклар, спорт инвентарлари ишлаб чиқарилади.

МАЪРУЗА-24

ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИ

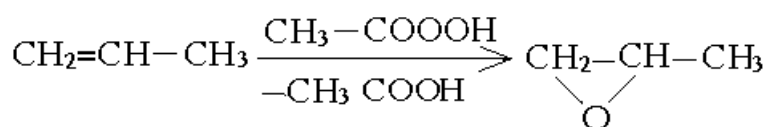
Эпоксид полимерлари ўз таркибида реакцияга киришиш қобилиятига эга  эпоксид грухини ёки α-оксидли цикл сақлаган турли хил бирикмалардан олинади.

Валент бурчаклари бузилган циклларда ички электрон етишмовчилиги вужудга келади ва бу ҳол электрон булути зичлигини цикл бўйича тенг бўлинмасликка олиб келади. Шунинг натижасида эпоксид циклидаги кислородни электрон жуфти делокализацияланади. Реакцияга киришиш фаоллиги катта бўлганидан, эпоксид грухи, ўз таркибида ҳаракатчан водороди бор моддалар билан турли хил бирикиш реакцияларига киришади.

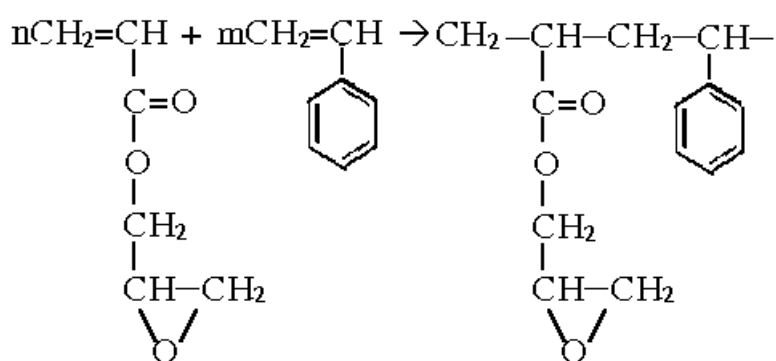
Саноатда эпоксид полимерлари уч хил усулда олинади:

1) протон донорли бирикмаларни (икки ва кўп атомли феноллар, спиртлар, аминлар, кислоталар) эпихлоргидрин билан таъсирлантириб, дегидрохлорлаш босқичида эпоксид грухларини регенерация қилиш орқали;

2) тўйинмаган бирикмаларни органик надкислоталар (надсирка, надчумоли), кислородни пероксидлари ва гидропероксидлар ёрдамида эпоксидлаш усули билан;



3) эпоксид грухи сақловчи тўйинмаган мономерларни полимерлаб ёки сополимерлаб



Иккинчи усул асосан циклоалифатик бирикмаларни эпоксидли ҳосилаларини ва эпоксид каучукларни олишда ишлатилади.

Учинчи усулда асосан юқори молекулали эпоксид полимерлари олинади.

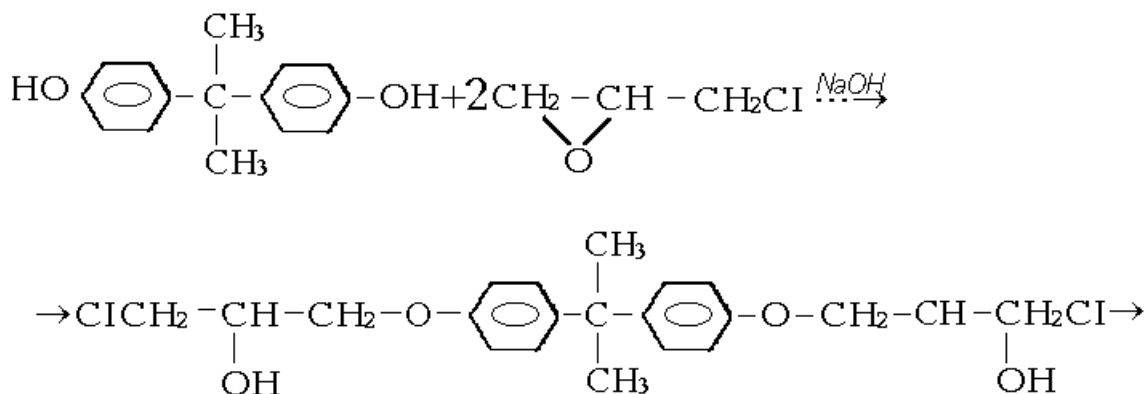
Одатда эпоксид полимерлари нисбатан паст молекула массали олигомерлар кўринишида ишлаб чиқарилади ва турли моддалар билан

реакцияга киритилиб суюқланмайдиган, эримайдиган, қаттиқ тўрсимон ҳолга ўтказилади.

ЭПОКСИД ОЛИГОМЕРЛАРИНИНГ ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

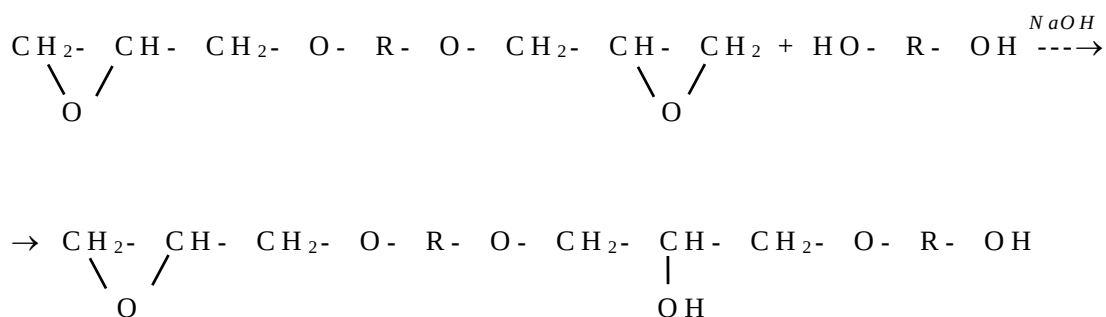
Эпихлоргидрин билан дифенилолпропан асосли катализаторлар иштирокида реакцияга киришади.

Аввалига дифенилолпропанни гидроксил гуруҳи эпихлоргидринни эпоксид гуруҳи билан реакцияга киришади:

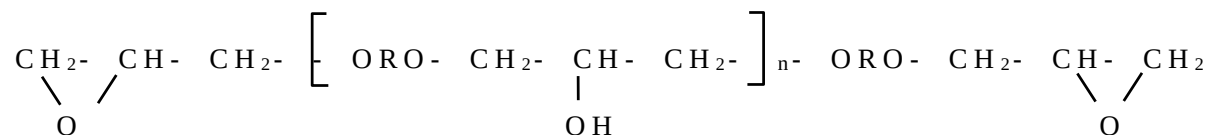


Ҳосил бўлган хлоргидринда, хлорга нисбатан α -ҳолатда иккиламчи гидроксил гуруҳи мавжуд. Функционал гуруҳларни бундай жойлашиши уларни ўзаро таъсир этиб HCl ажралиб чиқишига ва янги эпоксид гуруҳларини ҳосил бўлишига олиб келади.

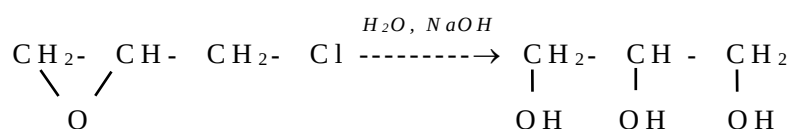
Ҳосил бўлган модда дифенилолпропанни глицидил эфири бўлиб, у дифенилолпропан билан реакцияга киришади.



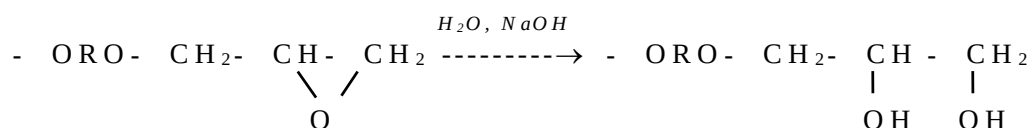
Шу реакцияларни давом этиши натижасида куйидагича формулага эга бўлган эпоксид олигомерлари ҳосил бўлади:



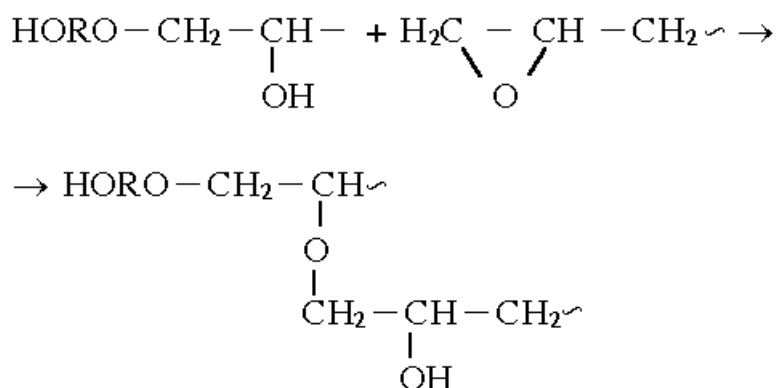
Эпоксид олигомерлари нисбатан юмшоқ шароитларда (70-80°C да) олинса ҳам полимерланиш даражаси nq200 гача бўлиб, асосий реакциядан ташқари турли реакцияларни ҳам қисман кетиши кузатилади. Масалан, бундай реакцияларга эпихлоргидринни гидролизи:



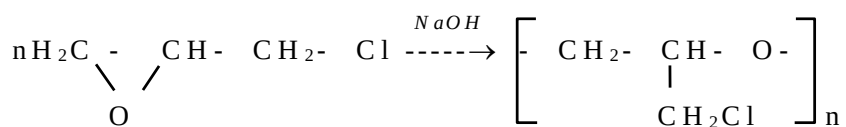
ва олигомер макромолекулалари охиридаги эпоксид гуруҳларини гидролизи киради:



Макромолекула охиридаги эпоксид гуруҳларини иккиламчи гидроксил гуруҳлари билан таъсирланиши натижасида тармокланган макромолекулалар ҳосил бўлади:



Ундан ташқари, ишқорлар иштирокида эпихлоргидриннинг ўзи қисман полимерланиши мумкин:



Реакция учун олинган компонентларни нисбатига қараб, куюқ суюқлик ҳолидаги олигомердан то қаттиқ ҳолатдаги олигомерларгача олиш мумкин.

Дифенилолпропан асосида эпоксид олигомерларини ҳоссалари куйидаги жадвалда келтирилган.

Молекула массаси	Эпоксид ларини % (масс).	гуруҳ- микдори,	Гидроксил гуруҳларини микдори, % (масс).	Юмшаш харорати, °C
360-400	24,2-21,5		0,1-0,8	-
400-600	21,5-14,5		0,8-2,5	-
600-800	14,5-10,0		0,8-4,6	-
800-1000	10,0-8,0		4,6-5,1	50-55
1000-1400	8,0-6,0		5,1-6,0	55-70
1400-1800	6,0-4,0		6,0-6,5	70-85
1800-3500	4,0-2,0		6,5-6,8	85-100

Техникада молекула массаси 400 дан 4000 гача бўлган олигомерлар ишлатилади.

ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Дифенилолпропан билан эпихлоргидринни конденсатланиш технологик шароитлари, асосан, олинаётган олигомерни молекула масаси билан аникланади.

Паст молекулали эпоксид олигомерлари, гомоген муҳитда, эпихлоргидриннинг микдорини ортиқча олинганда ҳосил бўлади. Бунда эпихлоргидрин ҳам реакцияга киришувчи реагент, ҳам эритувчи бўлиб хизмат килади. Реакторга эпихлоргидрин ва дифенилолпропан солиниб, аралаштириб турилган ҳолда қисмлаб NaOH ни 40%-ли сувдаги эритмаси солинади. Реакция муҳитини ҳарорати аста-секин 65-75°C гача (ҳарорат бу кўрсаткичлардан ортиб кетмаслиги керак) кўтарилади. Жараён тугаганидан кейин (8-16 соатдан кейин) эпихлоргидринни ортиқча қисми вакуумда

хайдаб олинади ва олигомер толуолда эритилади. Олигомернинг таркибидан NaCl ни чиқариб олиш мақсадида, уни толуолли эритмаси сув билан ювилади. Ундан кейин вакуумда 140-150⁰C ҳароратда толуол хайдаб олинади.

Расм 12.1. Узлукли усулда эпоксид олигомерлари ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси: 1-вазний меёрловчи; 2-автоматик меёрловчи тарози; 3,6,14-конденсаторлар; 4-иситгич; 5-ингичка пардали роторли бурғалагич; 7-реактор; 8-ажратиш идиши; 9,10-йиғиш идишлари; 11,12- вакуумли қабул қилувчи идиш; 13-оралиқ идиш; 15,17-шестерняли насослар; 16-тарелкали филтр; 18,19-олигомер эритмаси идиши; 20-меёрловчи насос.

Реакция натижасида, таркибида эпоксид грухларини сақлаган, қовушқоқ паст молекулали олигомер ҳосил бўлади.

Ўртача ёки юқори молекула массали, ҳамда “фенокси-смола” номи билан аталувчи олигомерлар, гетерофазади система, сув билан органик суюқлик муҳитида, эритувчилар иштирокида олинади. Эритувчи сифатида изопропил ёки бутил спирти ишлатилади.

Ўртача ёки юқори молекула массали эпоксид олигомерларини, дифенилолпропан билан паст молекулали олигомерларни таъсирлатиб ҳам олиш мумкин. Бу жараён суюқланмада, 160-210⁰C да, учламчи амин катализаторлари иштирокида амалга оширилади. Бундай олигомерлар кенг молекула-массавий бўлинишга эга бўлади. Ўртача ва юқори молекула массали олигомерларни, гетероген конденсация ёрдамида олиш, узлукли ва узлуксиз усулларда амалга оширилади.

Узлукли усул кўпроқ тарқалган усуллардан ҳисобланади.

Ўртача молекула массали эпоксид олигомерларини, узлукли усулда, гетерофазади конденсация ёрдамида, эритувчиларсиз олишнинг технологияси 12.1 расмда келтирилган.

Буг қобиғи билан жиҳозланган 7 чи реакторга дифенилолпропан ва эпихлоргидрин солинади. Реакция массаси 50⁰C ҳароратгача кўтарилади ва ҳарорат берилган катталикдан кўтарилиб кетмаслигини олдини олган ҳолда, секин-аста ўювчи натрийни 15%-ли сувдаги эритмаси қуйилади. Реакция экзотермик бўлганидан, реакция массасини қизиқ кетишини олдини олиш мақсадида, реактор сув билан совитиб турилади. Керакли микдордаги NaOH эритмаси солиб бўлинганидан кейин, реакция массаси ҳарорати аста-секин 70-80⁰C гача кўтарилади ва реакция берилган вақтда давом эттирилади. Сўнгра 7 чи реакторга толуол қўшилади ва 30-55⁰C да олигомерни тўла эригунича аралаштирилади. Олигомер толуолда эриганидан сўнг, реакция массаси тинч ҳолатда ушлаб турилади. Бунда реакция массаси икки қатламга, юқориги қатлам- олигомерни толуолдаги эритмаси ва пастки қатлам - тузни сувдаги эритмасига ажралади. Пастки қатлам қуйиб олинади ва қолган олигомер эритмасини углерод икки оксиди билан нейтралланади. Кейин олигомер таркибидаги сув бир қисм толуол билан азеотроп аралашма кўринишида ажратувчи идишга (8) хайдалади. Қурилган олигомер реактордан 13 чи идишга, у ердан 15 чи насос ёрдамида филтрлашга узатилади (технологик схема хлор ионлари йўқ бўлгунича бир неча маротаба филтрлашга мўлжалланган). Олигомерларни толуолли эритмадан ажратиш мақсадида, толуол вакуумда, узлуксиз 120⁰C да ишловчи, юпка пардали ротор буғлатгичида (5) хайдаб олинади. Буғлатгичга, олигомерни эритмаси 18 чи ва 19 чи йиғувчи идишлардан, меёрловчи насос (20) ёрдамида, 4 чи иситгич орқали узатилади. Хайдалган толуол 11 чи ва 12 чи қабул қилувчи, олигомер эса 9 чи ва 10 чи қабул қилувчи идишларда йиғилади.

Узлуксиз усулда, эпихлоргидринни дифенилолпропан билан конденсацияси, эритувчи муҳтида, колоннали аппаратда амалга оширилади. Бунинг натижасида конденсация вақти қисқаради ва жараёни гомоген муҳитда олиб бориш имконияти туғилади. Ундан ташқари, изопропил спирти каби эритувчилар иштирокида, эпихлоргидринни ортиқча қисми совинланиши натижасида глицеринга айланмайди ва кейинги синтезда қайтатдан ишлатилиши мумкин. Жараёни эритувчиларда ўтказилиши, ундан ташқари, ҳосил бўлаётган олигомерни реакция муҳитидан узлуксиз олиб чиқиш имконини беради.

Эпоксид олигомерларини узлуксиз усулда олиш технологияси (12.2 расм), эпихлоргидрин ва дифенилолпропанни эритмасини тайёрлаш, поликонденсация, олигомерни ажратиш, нейтраллаш ва қуритиш жараёнларидан иборат.

Расм 12.2. узлуксиз усулда эпоксид олигомерларини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси: 1-дифенилолпропан эритмасини тайёрлаш идиши; 2-эпихлоргидринни эритиш аппарати; 3-реактор; 4,7-сокин холда сақлаб қаватларга ажратиш дастгохлари; 5,9-циклон дастгохлари; 6,10-совутгичлар; 8-филтр; 11-олигомер йиғиш идиши.

Дифенилолпропан 1 чи аппаратда 75°C да ишқорни сувдаги эритмасида эритилади. Эпихлоргидрин 2 чи аппаратда бутил спиртида эритилади. Эритмалар филтрланиб, кўп секциялик, ҳар секцияси иситиш-совитиш қобиғи билан, ўзи ўзгарувчан айланиш частотали роторли аралаштиргич билан жиҳозланган 3 чи горизонтал реакторга узатилади. Поликонденсация жараёнида, реакция аралашмаси секин-аста реакторда

харакатланади ва 4 чи сокин ҳолда сақланиш идишига тушади. Бу ерда органик ва сув қисмларга бўлинади.

Ишқорий реакцияга эга бўлган органик қисм, идишдан чиқишида углерод диоксиди билан нейтралланади ва 5 чи циклонга юборилади. Бу ерда сув билан азеотроп аралашма кўринишида ҳайдаб олинади. Буглар 6 чи совитгичда конденсирланади ва тозалаш учун узатилади. Смолани эритмаси эса, чўкмага тушган тузлардан (NaCl Na_2CO_3) ажратиш мақсадида 7 чи идишга, у ердан 8 чи филтрга узатилади. Филтрланган смола эритмаси 9 чи циклон аппаратида солиниб, у ерда бутил спиртини ҳайдаб олинади. Бутил спиртини буглари 10 чи совитгичда совитилади ва тозалашга юборилади. Эпоксид олигомери 11 чи йиғувчида йиғилади ва у ердан бидонларга куйилади.

Реакция ҳароратини $95-100^\circ\text{C}$ да ушлаб турилади. Олигомерни молекула массаси эпихлоргидрин ва ишқорни сувдаги эритмасини реакторга солиш тезлигига боғлиқ бўлади ва тезлик ортиши билан молекула массасини қиймати пасаяди.

МАЪРУЗА-25

ЭПОКСИД ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ҚОТИРИШ

Эпоксид олигомерлари, зичлиги $1150-1210 \text{ кг/м}^3$, оч сарикдан жигарранг рангигача бўлган, ацетон, толуол, бензол, диоксан, этилацетат ва бошқа эритувчиларда яхши эрийдиган ва қотиргич қўшилмаса анча вақтгача ўз хусусиятларини яхши сақлаб турадиган, қовушқоқ термопластик суюқликлардир.

Эпоксид олигомерларини характерлайдиган катталиклардан бири, уни қотиргич билан аралаштирилганидан кейин қотиш тезлигидир. Бу катталик эса ўз навбатида олигомерни қотиргич билан аралаштирилганидан сўнг суюқ-оқувчан ҳолатда бўлиш вақти, яъни олигомерни ишлатишга яроқлилик вақти (яшаш умри) билан белгиланади. Эпоксид олигомерларининг яна бир асосий технологик кўрсаткичи бўлиб, уларни эпоксид эквиваленти - граммларда кўрсатилган, бир грамм-эквивалент модданинг массаси ҳисобланади.

Масалан, эпоксид олигомерларининг ҳар бир чизиксимон занжири охирида биттадан эпоксид гуруҳи бўлса, унда эпоксид эквиваленти, олигомер ўртача молекула массасининг $1/2$ га тенг бўлади.

Кейинги технологик катталик, эпоксид сони бўлиб, бу катталик 100 г олигомер таркибидаги эпоксид гуруҳлари сони билан белгиланади.

Эпоксид олигомерлари ҳам, бошқа олигомерлар каби, фақатгина тўрсимон ҳолга ўтганларидагина (қотганларидагина), керакли техник хусусиятларига (механик мустаҳкамлик, диэлектриклик хусусиятлари, кимёвий таъсирларга чидамлилик ва б.) эришадилар.

Ҳозирги вақтда эпоксид олигомерларини қотишига олиб келадиган қотиргичларни таъсир этиш механизмига қараб 2 та катта гуруҳга бўлиш мумкин.

1) Тикувчи қотиргичлар- қотиргич билан эпоксид олигомерларини функционал гуруҳларини кимёвий таъсири натижасида эпоксид полимерларини қотишга олиб келадилар;

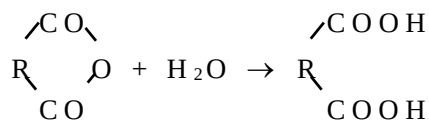
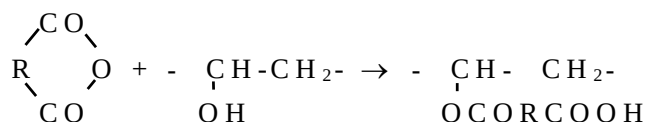
2) Қотиргичлар - бу қотиргичлар таъсири остида эпоксид олигомерларини қотиши, уларни эпоксид гуруҳларини очилиб полимерланиш реакциясида қатнашишлари ҳисобига содир бўлади.

Тикувчи қотиргичлар сифатида иккита ва ундан ортиқ амина, карбоксил, ангидрид, изоционат гуруҳлари сақловчи моддалар ишлатилади.

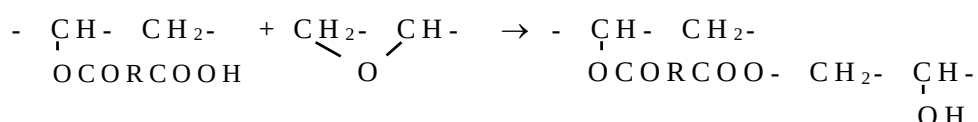
АМИНЛАР БИЛАН ҚОТИРИШ

Бирламчи аминлар билан эпоксид гуруҳлари катта тезликда таъсир этадилар. Бу реакция иссиқлик ажралиб чиқиши билан боради. Иккиламчи ва учламчи аминлар ҳам қотиргич сифатида ишлатилиши мумкин.

Эпоксид олигомерларини аминлар билан реакцияси қуйидагича кетади:



Иккинчи босқичда кислота ёки ҳосил бўлган карбоксил грухли олигомер эпоксигрух билан реакцияга киришади:



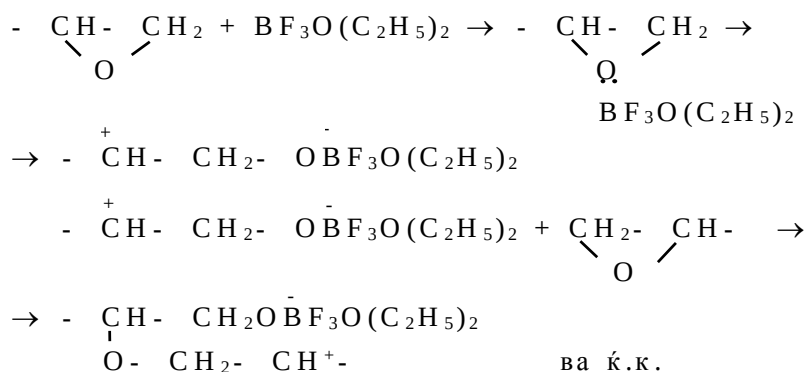
Ҳосил бўлган янги гидроксил грухи ангидриднинг кейинги молекуласи билан реакцияга киришади ва шундай қилиб тикилиш давом этади.

Олигомер таркибида 0,1-1% сув ва спиртларнинг бўлиши олигомерни қотиш тезлигини оширади.

Эпоксид олигомерларини тўла қотириш учун бир эпоксид эквивалентига 0,85 мол ангидрид тўғри келиши керак. Қотириш 150-200⁰С да 10-18 соат давомида амалга оширилади.

КАТАЛИТИК ҚОТИРИШ

Каталитик қотиш ион-координацион полимерланиш механизми бўйича амалга оширилади. Катализаторлар сифатида Люис кислоталари (BF₃, SnCl₄ ва б.) ва уларнинг эфирлари BF₃O(C₂H₅)₂ ишлатилади.

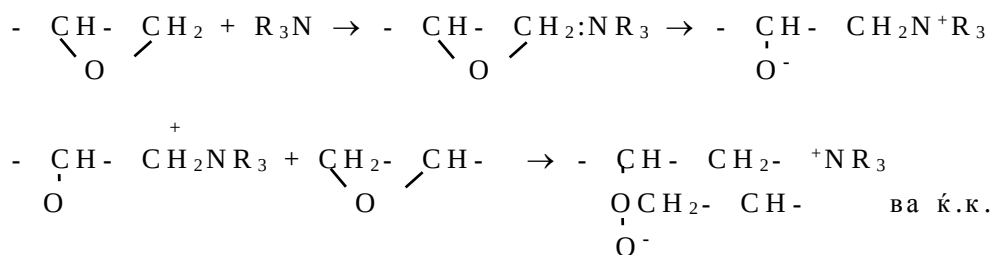


Катион полимерланиш механизми бўйича эпоксид олигомерларини қотиши паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан кетади.

Эпоксид грухлари анион полимерланиш механизми бўйича ҳам реакцияга киришиб олигомерларни қотиради. Бу механизм бўйича ишқорий

металларни гидроксидлари ва алкоголятлари, ҳамда учламчи аминлар катализатор хизматини бажарадилар.

Учламчи амин-қотиргич, қуйидаги схема бўйича таъсир этади:



Учламчи аминларни қотиргич сифатида ишлатиш, уларни учувчан ва заҳарли бўлиши ҳисобига анча чекланган. Одатда камроқ учувчи уч этаноламин, 2,4-трис (диметиламинометил) феноллар ишлатилади.

ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Эпоксид олигомерлари саноатнинг кўп соҳаларида кенг миқёсда ишлатилади. Чунки, эпоксид полимерлари юқори физик-механик, диэлектрикли, иссиқ бардошлик, хусусиятларига эга бўлиб турли материалларга адгезияси яхши. Ундан ташқари, қотирилган эпоксид полимерлари нисбатан кам киришиш ва агрессив муҳитларга чидамлилиги билан ҳам ажралиб туради.

Шунинг учун ҳам эпоксид полимерлари юқори мустаҳкамликка эга бўлган конструкцион материал сифатида ракета ва космик аппаратлар яратиш техникасида, авиацияда, машинасозликда кўплаб ишлатилади. Радиоэлектроника, электротехника, асбобсозликда, электр изоляцияси ҳамда герметиклар олишда ҳам эпоксид полимерлари кўплаб ишлатилади. Эпоксид композицияларини изоляция ва антифрикцион қоплама, полимербетонларни боғловчиси сифатида ишлатиш катта самара беради.

Шиша, керамика, ёғоч, пластмассалар, металлар ва бошқа материалларга адгезияси яхши бўлганидан, эпоксид олигомерларидан турли хил елимлар лок ва бўёқлар ишлаб чиқарилади.

Эпоксид полимерларини пардалари, юқори механик мустаҳкамликка, атмосфера ва кимёвий таъсирларга чидамлилиikka эга.

Эпоксид олигомерлари шишапласттиклар олишда кўплаб ишлатилади. Чунки бу олигомерларни шиша юзасини хўллаш хусусияти ҳам яхши.

Эпоксид олигомерлари, ҳамда уларни новолак билан аралашмаси асосида, иссиқлик ва товуш ўтказувчи, яхши диэлектрикли ва адгезия хоссаларига эга кўпик пластиклар олинади.

Эпоксид олигомерлари поливинилхлоридни қайта ишлашда жуда яхши барқарорловчи модда сифатида ҳам ишлатилади. Чунки эпоксид бирикмалари водород хлоридини идеал акцепторлари ҳисобланиб, водород

хлоридини осон бириктириб олади ва барқарорланган моддага умуман таъсир этмайдиган, ўта барқарор модда - хлоргидринлар ҳосил қилади.

Эпоксид олигомерлари асосида иссиқда ва совикда қотувчи компаундлар олинади. Компаундлар - пластификаторлар, тўйинмаган полиэфирлар, мономерлар, суюқ каучуклар ва бошқа моддалар билан модифицирланган эпоксид полимерларидир. Компаундларни тўлдиргич қўшиб ёки қўшмасдан ишлатиш мумкин. Тўлдиргич қўшилмаган эпоксид полимерлари нисбатан мўрт бўлади.

Компаундлар учун тўлдиргич танлашда, тўлдиргичларни ҳоссаларига катта аҳамият берилади.

Кўп қўлланиладиган тўлдиргичлар қаторига майдаланган - талк, кварц, фарфор, слюда унлари, майдаланган шиша, кизельгур, маршалит, цемент, асбест, металл кукуни, ёғоч уни ва б. киради. Яхшилаб майдаланган тўлдиргичларни полимер массасига нисбатан 100% киритиш мумкин. Бунда композицияни мустаҳкамлиги, ҳоссаларини барқарорлиги ортади.

Толали тўлдиргичлар билан армирлаш ҳам буюмлар мустаҳкамлигини оширади.

Композиция эластиклигини ошириш мақсадида унга 5-15% дибутилфталат, трикрезилфосфат, тиокол ва бошқа пластификаторлар қўшилади.

Куйида эпоксид полимерларини асосий физик-механик ҳоссалари келтирилган:

	Қотириш аминлар билан	ангидридлар билан
Зичлик, кг/м ³	1200-1250	1200-1250
Бўлиниш кучланиши, Мпа		
Чўзилганда.....	43-65	43-75
Эгилганда.....	80-110	100-150
Сиқилганда.....	150-230	120-150
Узилишдаги нисбий узайиши, %.....	1-2	2-3
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	5-8	15-18
Бринелл бўйича каттиқлик, Мпа.....	110-120	120-150
Сув ютиши, %.....	0,05	0,03
Иссиқбардошлик, °С		
Вика бўйича.....	50-60	120-130
Мартенс бўйича.....	60	100-120
Диэлектрик ўтиш, 10 ⁶ Гц да	3,9-4,2	4,0-4,3
Диэлектрик йўқотишнинг тангес бурчаги, 10 ⁶ Гц да	0,05-0,1	0,01-0,02
Солиштирама электр қаршилиги		
сиртки, Ом.....	-	10 ¹¹ - 10 ¹²
ҳажмий, Ом·м.....	2·10 ¹⁴	10 ¹³
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм.....	15-16	15-16

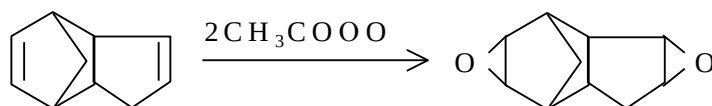
Термопластлар (полиацеталлар, полиолефинлар, поливинил спирти, фторопластлар, каучуклар) билан модифицирланган эпоксид олигомерлари ҳам техникада кенг ишлатиладилар.

ЦИКЛОАЛИФАТИК ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИ.

Циклоалифатик эпоксид бирикмалари бошқа эпоксид олигомерларидан (дифенилолпропан асосидаги) олинмиш усули ва структураси билан фарқланади. Қотмаган ҳолда бу бирикмалар, таркибида икки ёки ундан ортиқ оксид цикли сақлаган паст молекулали индивидуал бирикмалардир. Дикарбон кислоталари ангидридлари таъсирида, улар юқори иссиқбардошликка ва ультрафиолет нурлари таъсирига чидамлик тикилган полимерларга айланадилар.

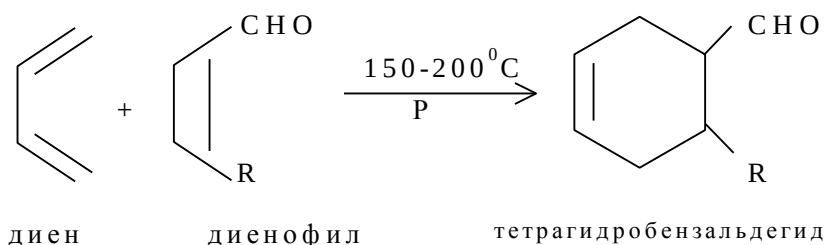
Бундай полимерларни хом ашёси бўлиб, ўз таркибида икки ва ундан ортиқ олефин боғлари тутган, турли хил тўйинмаган циклоалифатик бирикмалар ҳисобланади.

Шундай бирикмалардан бири, надуксус кислотаси билан эпоксидланган дициклопентадиендир:



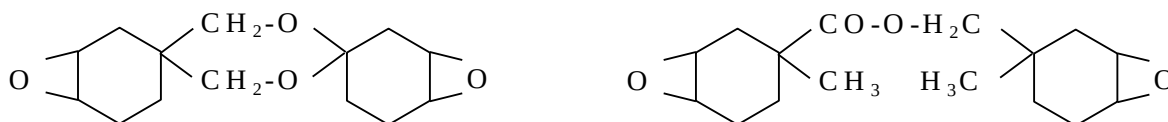
Дициклопентадиенни диэпоксиди, кристалл модда бўлиб, суюқланиш ҳарорати 183°C , эпоксид гуруҳлар миқдори 48-52%.

Циклоолефинлар Дильс-Алдер реакцияси бўйича аддуктлар орқали олинади. Аддуктлар олишда диен сифатида одатда бутадиеен, диенофил сифатида тўйинмаган бирикмалар (кротон альдегиди, акролеин) ишлатилади:



бу ерда RqH ёки алкил

Тетрагидробензалдегиддан аммонийни учизопропилати иштирокида, Тищенко реакцияси бўйича диолефин олинади. Диолефин надсирка кислотаси билан эпоксидланса, ўз таркибида ацетал ёки мураккаб эфир гуруҳлари сақловчи, циклоалифатик диэпоксидлар ҳосил бўлади.



Циклоалифатик бирикмалар - қовушқоқ суюқликлар бўлиб, улар дифенилолпропан асосида олинган эпоксид олигомерларини эритишда ёки фаол суюқлантирувчи сифатида ишлатилади. Ангидридлар билан қотириш жараёни $170-210^{\circ}\text{C}$ да амалга оширилади.

Циклоалефатик бирикмалар асосан электр изоляциясида ишлатиладиган шимдирувчи ва қуюлувчи компаундлар олишда, шишапластикларни боғловчиси ва елим сифатида ишлатилади.

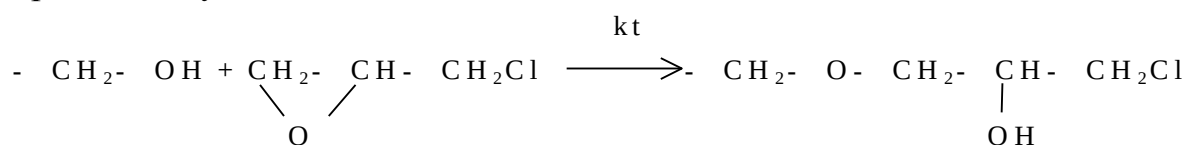
Циклоалифатик боғловчилардан олинган смолалар, қайнаганида юқори мўртликка эга бўлганликларидан, уларни кўпинча каучуклар билан модифицирланади.

АЛИФАТИК ЭПОКСИД ОЛИГОМЕРЛАРИ

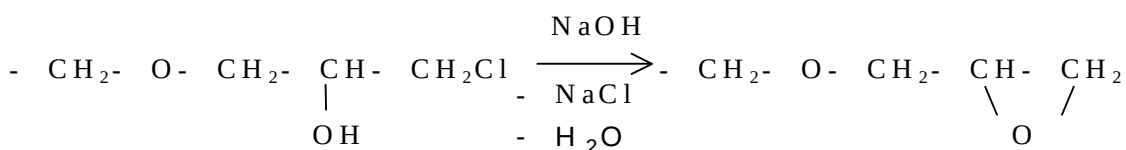
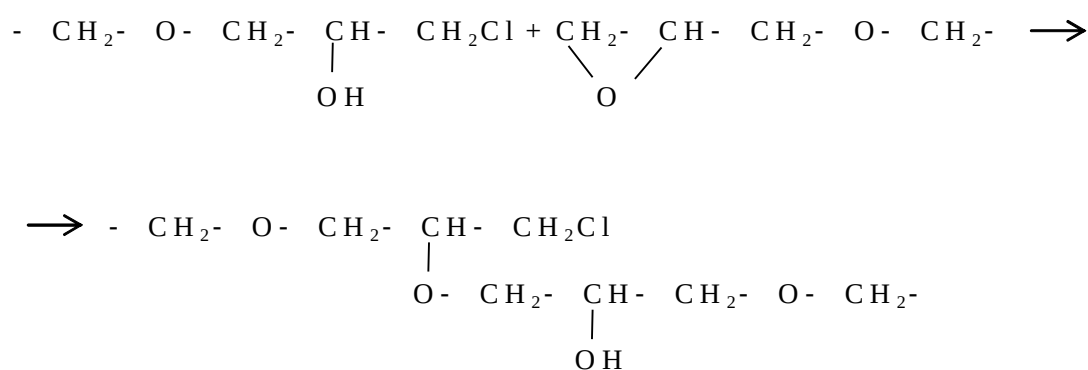
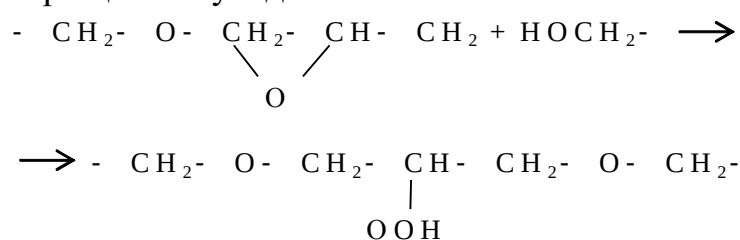
Алифатик эпоксид олигомерлари - гликолар ва кўп атомли спиртларни гилицидил эфирларидир.

Уларни олишда хом ашё сифатида - этиленгликол, ди-ва учэтиленгликол, глицерин, учэтаноламин, эпихлоргидринлар ишлатилади.

Бу олигомерларни олишда, реакцияни биринчи босқичида хлоргидрин эфирлари ҳосил бўлади.



Иккинчи босқичда дегидрохлорлаш кетиши натижасида эпоксид гурухлари ҳосил бўлади:



МАЪРУЗА-26

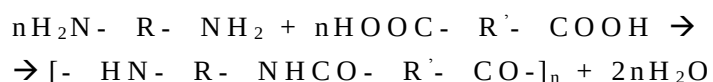
ПОЛИАМИДЛАР

Ўзининг асосий занжирида қайтарилувчи -CO-NH- амид гурухларини сақловчи гетерозанжирли полимерлар полиамидлар деб аталади.

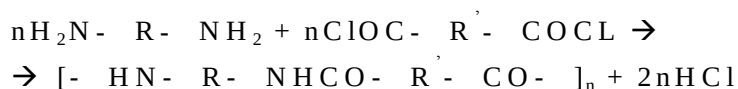
Биринчи маротаба синтетик полиамид 1862 йилда М-аминобензол кислотасига 200⁰С да водород хлоридини таъсир эттириб олинган. 1936-1938 йиллардан бошлаб шу хилдаги полимерлар устида кўплаб изланишлар олиб борилиб, уларни олишни турли усуллари ишлаб чиқилмоқда, саноатда уларни асосида толалар, пардалар ва турли хил пластик массалар олиш ташкил этилмоқда. Конструкцияларда ишлатилувчи термопластик полимерлар ичида ишлаб чиқарилиш хажми бўйича, полиамидлар биринчи ўринда туради. Улардан олинган буюмлар электр техникасида, машинасозликда, ўлчагич асбоблари, халқ истеъмол моллари ишлаб чиқаришда кенг ишлатилади. Саноатда полиамидлар қуйидаги усулларда олинади.

1) аминокислоталарнинг лактамларини полимерлаб

2) диаминлар, дикарбон кислоталари билан поликонденсатлаб



3) диаминларни дикарбон кислотасининг хлорангидридлари билан поликонденсатлаб



4) ω-аминокислоталарини гомополиконденсатлаб



Полиамидларни номлашда, полимерни кимёвий тузилишини белгиловчи сон қийматларидан фойдаланилади.

Алифатик полиамидларда, «полиамид» сўзидан кейин бир ёки иккита сон қўйилади. Агарда полиамид битта мономердан олинган бўлса (аминокислота ёки лактамдан), мономер таркибидаги углерод атомлари қийматига тенг битта сон қўйилади. Агарда полиамид, диаминни дикарбон кислотаси ёки унинг хосилалари билан поликонденсатлаб олинган бўлса, икки ёки учта сон қўйилади. Бунда вергулдан аввал қўйилган сон (сонлар) диаминдаги углерод

атомлари сонини, вергулдан кейинги сон эса дикарбон кислотаси ёки унинг хосилаларидаги углерод атомлари сонини кўрсатади. Масалан, поликапроамид полиамид 6, полигексаметиленсебацинамид -полиамид 6,8 деб номланади.

Ароматик полиамидларда эса, циклик диамин ёки дикарбон кислотасининг халқаларини, уларни номларини биринчи ҳарфи билан белгиланади. Масалан, гексаметилендиамин ва терефтал кислоталаридан олинган полимер, полиамид 6, Т деб аталади.

Полиамид сополимерларини номлари, алоҳида-алоҳида полимерлар номидан, бу полимерларни сополимердаги фоиз миқдорларини кўрсатиб тузилади. Масалан, полиамид 6,10/6,6 (65:35) номи, ушбу сополимер 65% полиамид 6,10 ва 35% полиамид 6,6 дан ташкил топганлигини кўрсатади.

Хозирги вақтгача жуда кўп полиамидлар олинган, аммо улардан қуйидагилари амалий аҳамиятга эга:

- 1) поли-ε-капроамид, ёки полиамид 6 (капрон, найлон 6);
- 2) полигексаметиленадипамид, ёки полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6);
- 3) полигексаметиленсебацинамид, ёки полиамид 6,8;
- 4) поли-ω-ундеканамид, ёки полиамид 11 (рильсан);
- 5) поли-ω-додеканамид, ёки полиамид 12;
- 6) поли-м-фениленизофталамид (фенилон);
- 7) полиамидларни сополимерлари (полиамид П-54, П-548, П-68, П-54/10, П-54/21 ва б).

ПОЛИКАПРОАМИД (ПОЛИАМИД 6)

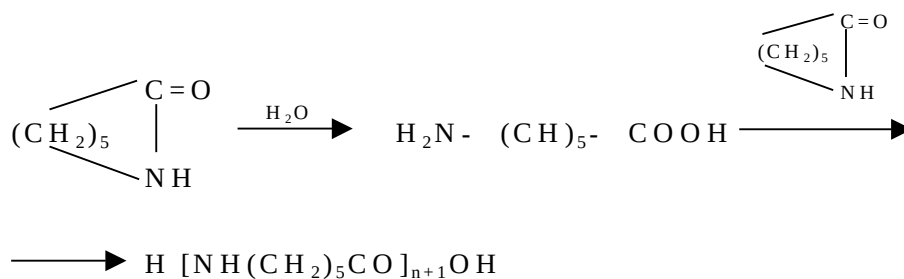
СНГ давлатларида капрон, АКШ да найлон 6 номи билан аталадиган полиамид 6 биринчи мартаба 1899 йилда синтез қилинган ва 1940 йилдан ишлаб чиқарила бошланган.

ε - Капролактамли полимерланиши.

ε-капролактамли сув, спиртлар, кислоталар, ишқорлар ва б. циклни очилишини осонлаштирадиган моддалар таъсири остида полимерланади. Сув таъсиридаги полимерланиш, гидролитик полимерланиш деб аталади (полимерланиш катализатори бўлиб, лактамли гидролизланишидан ҳосил бўлган, ε - аминокaproн кислотаси хизмат қилади). Ишқорий катализатор иштирокида ε- капролактамли анионли механизм бўйича полимерланади.

ε - Капролактамли гидролитик полимерланиши.

ε-Капролактамли гидролитик полимерланиши қуйидаги схема бўйича кетади:

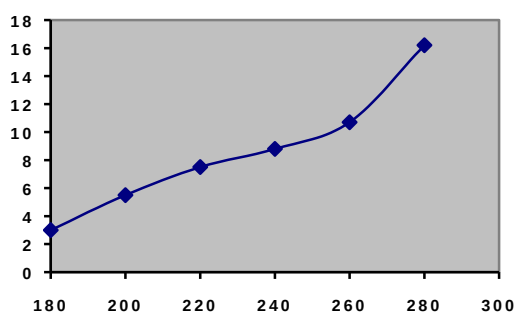


Умумий реакция тезлигини аниқлашда катта аҳамиятга эга бўлган, биринчи босқич, яъни ϵ -капролактамини, ϵ -аминокапрон кислотасигача гидролизланиши жуда секин кетадиган реакциядир. Шунинг учун ҳам, саноатда, ϵ -капролактамини полимерланишини тайёр ϵ -аминокапрон кислотаси ёки эквимоль адипин кислотаси билан генсаметилендиаминдан олинадиган АГ тузи иштирокида олиб борилади.

Юқори молекулали полиамид олиш учун, реакция муҳитидан сувни узлуксиз чиқариб туриш лозим.

ϵ -капролактамини гидролитик полимерланиш тезлиги ҳароратни ортиши билан ортади, аммо полимерни молекула массаси камаяди. Шунинг учун ҳам полимерланишни тезроқ кетиши ва керакли молекула массасидаги полимер олишда оптимал ҳароратни танлаш катта аҳамиятга эга.

ϵ -капролактамини гидролитик полимерланиши қайтар бўлиб, ҳосил бўлган полимер таркибида ҳар доим бир қанча миқдорда мономер ва олигомер бўлади. Мувозанат ҳолат реакция ҳароратига боғлиқ бўлади. Демак реакция ҳароратини танлашда доимо унга боғлиқ бўлган катталикларни ўзгаришини ҳисобга олиш керак. (реакция тезлиги, полимерни молекула массаси ва полимердаги мономерни миқдори). Реакция ҳароратини полимердаги сувда эрувчи фракциялар (мономер ва сувда эрувчи олигомерлар миқдори) миқдорига таъсири 13.1 чи расмда келтирилган.



Расм. 13.1 Полимерланиш ҳароратини полимердаги сувда эриувчи фракция миқдорига таъсири.

Расмдан кўриниб турибдики, 220-260°C ҳарорат ўртасида полимер таркибидаги бўш мономер миқдорини ортиши сезиларсиз. Шунинг учун ҳам ϵ -капролактамини гидролитик полимерланишини 250-260°Cда ўтказиш мақсадига мувофиқдир. Чунки бу ҳароратда полимерланиш катта

тезликда кетиб, унинг таркибидаги бўш мономер миқдори 10%дан ошмайди. Полиамид таркибидаги мономер ва олигомерлар уни хоссаларини ёмонлашишга олиб келади. Шунинг учун мономер ва паст молекулали олигомерлардан тозалаш мақсадида, полимер иссиқ сув билан ювилади, ёки вакуумда ушлаб турилади.

ϵ -капролактамини гидролитик полимерланиши, олинаётган поли - ϵ -капроамидни суяқланмага ўтиш ҳароратидан юқори ҳароратда олиб

Сууюқланма холидаги ϵ -капролактама барқарорловчи қўшилади. Сўнгра лактама сиқилган азот ёрдамада ёки насос ёрдамада, 3-чи филтр орқали узлуксиз равишда 4-чи полимерловчи колоннага узатилади. Филтр ва барча қувур ўтказувчилар лактамини кристалланиб қолишини олдини олиш мақсадида буғ ёрдамада иситиб турилади. Бошқа 5 чи аппаратда, қиздириб ва аралаштириб туриб, полимерланишни фаоллаштирувчи адипин кислотаси билан гексаметилендиаминни тузини (АГ) 40% ли эритмаси, ёки ϵ -аминокапрон кислотаси эритмаси тайёрланади. Фаоллаштирувчини тайёрланган эритмаси ҳам меёрловчи насос ёрдамада узлуксиз равишда 4 чи полимерловчи колоннага узатиб турилади. Полимерланиш $250-270^{\circ}\text{C}$ да ўтказилиб, энг юқори ҳарорат колоннани ўрта қисмида ушлаб турилади.

Полимерланиш жараёнида ажралиб чиқаётган сув буғи, ўзи билан қисман ϵ -капролактамини буғларини ҳам олиб чиқиб кетади. Чиқиб кетган ϵ -капролактамини 6 чи иссиқлик алмашгичда конденсирлаб, реакция муҳитига қайтарилади, ҳосил бўлган сувни эса 7 чи йиғувчида йиғилади.

Сууюқланма холидаги полимер босим остида колоннадан филера орқали оқиб турган совуқ сувли ваннадаги 8 чи барабанга сиқиб чиқарилади. Совитилган полимер, тасма ёки арқончалар кўринишида 9 чи йўналтирувчи ва 10 чи валлар ёрдамада 11 чи қирқувчи дастгоҳга узатилади ва у ерда майдаланади. Полимерни майдаланган бўлакчалари 12 чи бункерда йиғилади ва 13 чи экстракторда ювилади. Ювилган полимер вакуум қуритгич 14 да $125-130^{\circ}\text{C}$ ҳароратда қурилади.

ϵ -капролактама узлуксиз полимерланадиган колоннали аппарат конструкцияси турли хил бўлиши мумкин. Вертикал қувур кўринишида, U-кўринишида, ёки Г-кўринишида. Шундай колонналардан бирини шакли 13.3 чи расмда келтирилган.

Расм.13.3 ϵ -Капролактамли узлуксиз полимерлаш колоннасининг конструкцияси:

1-қараш ойналари; 2-ҳаво чиқариш тирқиши; 3- баландликни аниқлаш штуцери; 4-электр иситгич пакетлари учун чўнтаклар; 5-перфорирланган дисклар; 6-ички қувир; 7-ташқи қувир; 8-буғ қобиғи;

ϵ -капролактамли ва АГ тузининг эритмаси, ҳарорати $250-260^{\circ}\text{C}$ ушлаб турилган U кўринишидаги колоннани биринчи бўлимини тепа қисмига келиб тушади. Энг юқори ҳарорат $260-275^{\circ}\text{C}$ колоннани иккинчи секциясида (бўлимида) ушлаб турилади. Полимерни, янги тушаётган мономерлар билан аралашиб кетишини олдини олиш мақсадида, қувур бир-биридан 25-30 см ораликда жойлашган, перфорирланган алюминий халқалари билан ажратилган бўлади. Полимерни U-кўринишидаги колоннадан чиққанидан сўнг, кейинги жараёнлар, 13.2 расмдаги технология бўйича амалга оширилади.

ϵ - Капролактамли анионли полимерланиши

ϵ -капролактамли анионли полимерланиши эритувчи муҳитида, ёки суюқланмада $160-220^{\circ}\text{C}$ да ϵ -капролактамли натрийли тузи ва фаоллаштирувчидан (ациламидлар, изоцианатлар ва бошқа бирикмалар) ташкил топган каталитик система иштирокида олиб борилади. Катализатор системаси иштирокида полимерланиш жуда тез кетганлиги сабабли полимерланишни анча паст ҳароратда олиб бориш мумкин бўлади. Жараён 1-1,5 соатда тугайди ва полимернинг чиқиши 97-98% ни ташкил этади.

ϵ -капролактамли, капролактамлининг натрийли тузи ва фаолловчи иштирокида полимерланиши катта тезликда полимерланиш, ҳосил бўлган полимер эса капролит ёки капролон номини олди.

Саноатда каталитик система сифатида ϵ -капролактамли натрийли тузи ва N-ацетилкапролактамли ишлатилади.

ПОЛИ ϵ -КАПРОАМИДНИ (КАПРОЛИТ) ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Ушбу каталитик система иштирокида капролит ишлаб чиқаришни технологияси 13.4-расмда келтирилган.

Расм. 13.4. капролакташ ишлаб чиқариш жараёни схемаси:

1-капролакташ суюқлантириш-қуритиш жихози; 2-филтр; 3-капролакташ натрийли тузини тайёрлаш реактори; 4 – ϵ -ацетилкапролакташ капролакташда эритиш аппарати; 5-меёрловчи насослар; 6-аралаштиргич; 7-шакл; 8-полимерловчи шкаф.

Бу технология бўйича 1чи аппаратга солинган капролакташ 85-90 да суюқланма холига келтирилиб, азот атмосферасида, вакуумда яхшилаб қуритилади. Бунда аппаратдан сув билан бирга 10-15% мономер ҳам ҳайдалади. Бу мономер қайтатдан тозаланиб реакция муҳитига қайтарилади. Қуритилган ϵ -капролакташ иккинчи филтр орқали 3 ва 4 реакторларга тенг хажмда қуйилади. 3чи-реакторга 0,6% (мол) натрий метали солиниб, доимий аралаштириб туриб, 95-100⁰С да ϵ -капролакташ натрийли тузини ϵ -капролакташдаги эритмасини олинади. 4чи-аппаратга 0,6% (мол) N-ацетилкапролакташ солинади. Сўнгра 3чи ва 4чи аппаратлардаги ҳарорат 135-140 гача кўтарилиб, иккала аппаратдан эритмаларни баробар миқдорлари бўлакловчи 5чи-насос ёрдамида тез ишловчи 6чи-аралаштиргичга йўналтирилади. Аралаштиргичга узатилаётган эритмаларни миқдори, полимерланиш ўтказилаётган шаклларни хажмига боғлиқ бўлади. Тайёр аралашма шаклларга солиниб, иситиш шкафларига жойланади ва бир соат ичида шкафдаги ҳарорат секин-аста 140 дан 180⁰С гача кўтарилади. Шу вақт ичида ϵ -капролакташ полимерланиб, ҳосил бўлган полимер кристалланади. Сўнгра шакллар аста-секин совитилиб, тайёр буюмлар шакллардан чиқариб олинади. Полимернинг таркибидаги мономерни миқдори жуда ҳам кам бўлганлигидан полимерни ювиш ва қуритиш шарт эмас.

Саноатда ϵ -капролакташ бу усулда полимерлаш, асосан, катта габаритли ва қалин деворли буюмлар олишда ишлатилади. Бу усулдан додекалакташдан полиамид 12, ҳамда тўлдиргичли полиамидларни олишда ҳам фойдаланилади.

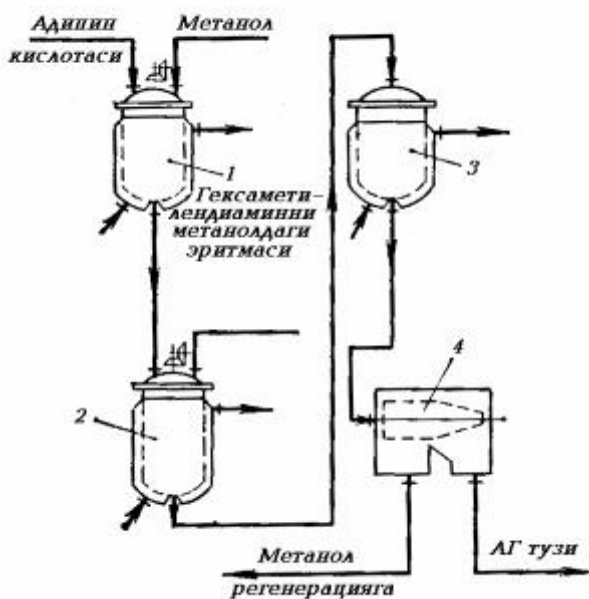
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД (ПОЛИАМИД 6,6)

Полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6) биринчи мартаба 1935 йилда олиниб, саноатда 1938 йилдан ишлаб чиқарила бошланган.

Юқори молекула массасига эга полиамид олиш учун дикарбон кислотаси билан диаминларни эквимол миқдорлари олиниши керак.

АГ тузини олиш алоҳида бир жараёнга ажратилиши ёки полиамид 6,6 олиш жараёнини бир қисми сифатида амалга оширилиши мумкин.

АГ тузини олишни алоҳида жараён сифатида қуйидаги технология бўйича (Расм 13.5) амалга оширилади.



Расм.13.5. АГ тузини ишлаб чиқариш жараёни схемаси:

1-адипин кислотасини эритиш аппарати; 2-АГ тузини олиш аппарати; 3-АГ тузини чўктириш аппарати; 4-центруфуга.

Аралаштиргичли, иситиладиган 1чи-аппаратда адипин кислотасининг метанолдаги 20% ли эритмаси тайёрлаб олинади. Бу эритма, гексаметилендиаминни метанолдаги 50% ли эритмаси бор 2чи-реакторга солинади. Бунда нейтралланиш реакциясида ажралиб чиққан иссиқлик ҳисобига реакция муҳити ҳарорати кўтарилади. Сўнгра азот ёрдамида, реакцион масса 3чи-аппаратга сиқиб чиқарилиб, у ерда совитилади. Совик метанолда ёмон эрувчи кристалл АГ тузи чўкмага тушади (умумий массага нисбатан 95% атрофида). Хона ҳароратигача совитилгандан сўнг АГ тузи 4чи-центрифугада ажратиб олинади. Суюқлик эса метанолни хайдаб олиш мақсадида колоннага узатилади. Метанолни хайдалгандан сўнг, куб қолдиғидан яна бир қанча миқдорда АГ тузини ажратиб олиш мумкин. Бунинг учун куб қолдиғи сувда эритилади ва метанол қўшиб АГ тузи чўктириб олинади. Бунинг натижасида олинган мономерларга нисбатан салкам 100% АГ тузи олишга эришилади.

Тоза ҳолдаги АГ тузи оқ кристалл кўринишидаги кукун бўлиб, 190-191⁰С да суюқланади ва сувда яхши эрийди (18⁰С да 47%). Кристалл

кўринишидаги АГ тузи ёки уни сувдаги эритмасини хона ҳароратида узок вақт сақлаш мумкин.

АГ ТУЗИНИ ПОЛИКОНДЕНСАТЛАНИШИ

Полиамид 6,6 ни олиниш жараёни, асосан ϵ -капролактамини гидролитик полимерланиш қонуниятларига бўйсинади. Аммо бу жараённи ўзига хос тарафлари ҳам бор. АГ тузининг поликонденсатланиши 200°C дан юқорида бошланади ва $270\text{--}280^{\circ}\text{C}$ да оптимал натижаларга эришилади.

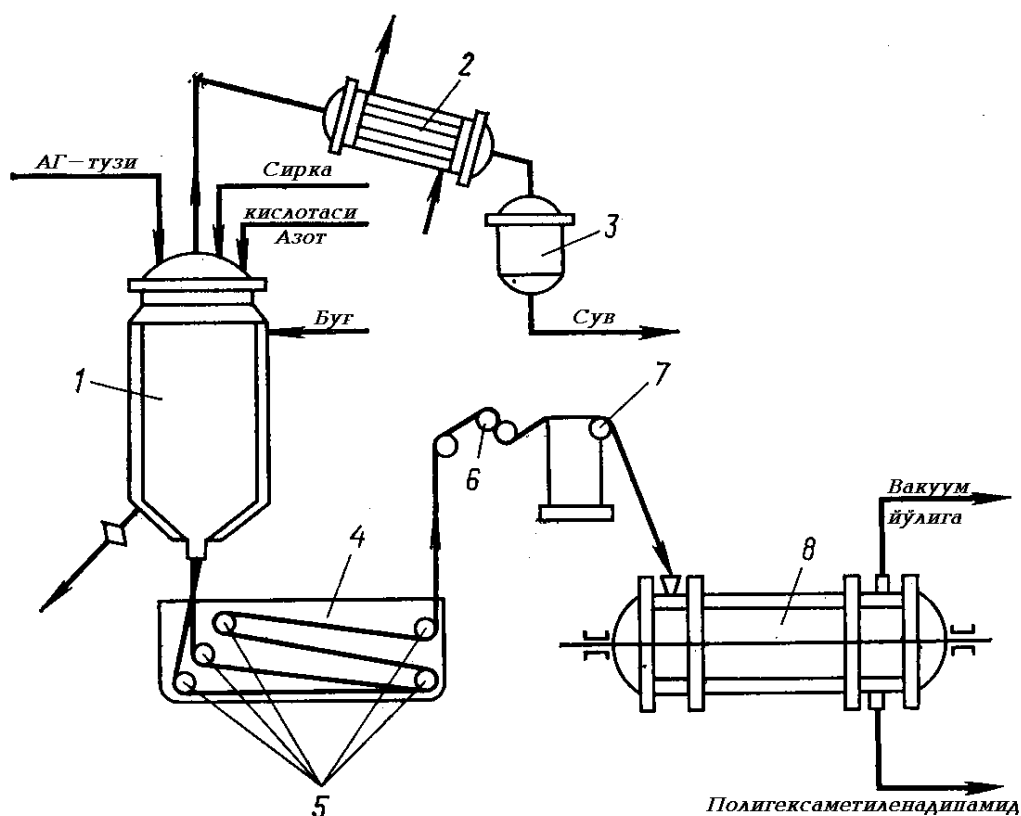
Бу шароитларда реакция охиригача боради ва мувозанат эришилганида ўз таркибида 1% дан кам мономер сақлаган полимер ҳосил бўлади. Демак бу усулда полимер олинганида, полимерни паст молекулали моддалардан ювиб тозалаш жараёнлари қисқаради.

Полигексаметиленадипамидни (полиамид 6,6) ишлаб чиқариш технологик жараёни 13.6чи расмда келтирилган.

Куқун кўринишидаги АГ тузи поликонденсатланиш учун 1чи-автоклава - реакторга солинади. Шу реакторга 1 мол тузга нисбатан 1/150 мол сирка кислотаси ҳам солинади.

Реактор - автоклав, юқори ҳароратли иссиқлик ташувчи (динил ёки буғ) билан иситилишга мўлжалланган қобиғ билан жихозланган, хромникелли пўлатдан тайёрланган $1\text{--}6\text{ м}^3$ ҳажмли цилиндр кўринишида бўлади. Поликонденсатланиш тоза азот атмосферасида, 1,5-1,9 МПа босимда, 1-2 соат давомида ҳароратни аста-секин 220°C гача, кейинги 1-1,5 соатда 220°C дан 260°C гача кўтариб олиб борилади. Сўнгра шу ҳароратда босим атмосфера босимигача туширилиб 1 соат ушлаб турилади ва босим яна 1,5-1,9 МПа гача кўтарилади. Босим камайтирилганида реакция натижасида ажралиб чиққан сув қайнайди ва унинг буғлари реакция муҳитини яхшилаб аралаштиради. Сувни қолган қисми вакуум остида хайдалади. Поликонденсатланиш жараёнини умумий вақти 6-8 соатни ташкил этади. Жараённи, ажралиб чиққан сув миқдориغا қараб назорат қилинади. Сув буғлари 2чи-музлатгичда конденсирланиб, 3чи-ўлчагичда йиғилади.

Реакция тугаганидан кейин полиамидни ҳаракатчан суюқланмаси, сиқилган азот ёрдамида, иситилаётган филера орқали доимо совик сув алмашилиб турган 4чи-ваннага туширилади. Совитилган арқонча ёки тасма кўринишидаги полиамид йўналтирувчи валлар (5) ва тортувчи бчи-валлар орқали, қирқувчи (7)-дастгоҳга туширилади. Полиамидни гранулалари 8чи-барабанли қуритгичда қуритилиб, қадоқлашга узатилади.



Расм.13.6. Полиамид 6,6 (полигексаметиленадипамид) ишлаб чиқариш жараёни схемаси:

1-поликонденсатланиш реактор-автоклави; 2-совутгич; 3-сув йиғувчи идиш; 4-совутиш ваннаси; 5-йўналтирувчи валиклар; 6-тортиш валиклари; 7-қирқиш дастгохи; 8-вакуум – қуритгич.

ПОЛИДОДЕКАНАМИД (ПОЛИАМИД 12)

Полиамид 12 (найлон 12) саноат миқёсида 1970 йилларда ишлаб чиқарила бошланган полиамиддир. Полиамид 12, полиамидларга (полиамид 6, полиамид 6,6) хос физик-механик хоссаларга эга бўлиб, уларга нисбатан юқорироқ гидрофобликка ва эластикликка эга. Полиамид 12 ни жуда кам сув ютиши, ундан олинган буюмларни турли намликдаги муҳитларда барқарор ҳолда деформацияга учрамасдан ишлаш имконини беради.

ω - додекалактамини полимерланиши.

ω-додекалактамини полимерланиш технологияси жихозларини жойлашиши, полиамид 6 олиш технологиясига ўхшаш. Полимерланиш органик ва анорганик кислоталар иштирокида, 270-320°C да ўтказилади. Полимерни, ω-додекалактамини, ишқорлар муҳитида анионли полимерлаб ёки гидролитик полимерлаб ҳам олиш мумкин.

Полиамид 12 ни ишлаб чиқариш технологияси 13.7чи расмда келтирилган бўлиб, у хом ашёни тайёрлаш, ω -додеканамидни полимерлаш, полимерларни майдалаш, қуритиб қадоқлаш каби жараёнлардан иборат.

Расм 13.7. полиамид 12 (полидодеккамид) ни ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1-суюлтиргич; 2-филтр; 3-полимерлаш автоклави; 4-совитгич; 5-конденсатни йиғиш идиши; 6-совитиш ваннаси; 7-йўналтириш валлари; 8-тортиш валлари; 9-қирқиш дастгоҳи; 10-вакуум қуритгич.

ω -додекалактама 1чи-суюқлантирувчи реакторга солиниб, унга адипин кислотаси ҳам қўшилади ва динил ёрдамида реактор қиздирилади. Суюқланма 180°C да 2чи-филтр орқали, аралаштиргич, қобиқ билан жихозланган 3чи-полимерланиш автоклавида узатилади.

Полимерланиш автоклавида суюқланма солиб бўлинганидан сўнг, унга ортофосфор кислотасининг сувдаги эритмаси қўйилади.

Полимерланиш аппаратида солинадиган моддаларнинг миқдори қуйидагича олинади (масс.қисмларда):

ω -додекалактама.....	Адинин кислотаси.....	0,3.
100.		
Ортофосфор кислотаси.....	Сув.....	5,0.
0,2.		

Ҳароратни кўтарилиши билан реакторга солинган сувни буғланиши ҳисобига босим ортиб боради. Полимерланиш $0,6\text{ МПа}$ босимда, 280°C да 8-10 соат давом этади. Сўнгга босим аста-секин атмосфера босимигача туширилиб, жараён яна ишга туширилган 4чи-совитгич билан 6 соат давом эттирилади. Ҳосил бўлган полимер филера орқали азот босими остида сиқиб чиқарилади. Полимер арқончалари совик сувли бчи-ваннадан, йўналтирувчи ва тортувчи 7чи- ва 8чи-валлар орқали ўтиб, 9чи-майдалагичга узатилади. Полимер заррачалари 80 C да, қолдиқ босим 13 кПа да $0,1\%$ намликкача 10 ч вакуум - қуритгичда қуритилади. Қуритилган полидодеканамид қадоқланади.

ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД (ФЕНИЛОН)

Фенилон (поли-м-фениленизофталамид) ароматик полиамидлар синфига мансуб.



У м-фенилендиамин билан изофтал кислотаси хлорангидридини поликонденсатлаб олинади.

Фенилон бошқа ароматик полиамидлар каби юқори ҳароратда шишланади ва суюқланади. Фенилон узоқ вақт давомида ҳарорат ($220\text{--}250^{\circ}\text{C}$), атмосфера, юқори радиация ва кимёвий таъсирларга чидамлилики намоён этади. Шунинг учун ҳам фенилон асосан, мураккаб шароитларда ишлатилувчи буюм ва деталлар олишда ишлатилади.

Диаминларни, дикарбон кислоталарининг хлорангидридлари билан поликонденсатланиш реакцияси, катта тезликда кетадиган мувозанатсиз поликонденсатланишнинг яққол мисолидир. Полимерларни чиқиши ва уларни хоссалари, реакцияни ҳарорати ва вақтига, хом ашёларни нисбатига,

хом ашёларни эритмадаги концентрациясига, эмулгаторларни табиатига боғлиқ. Поликонденсация нисбатан паст ҳароратда амалга оширилади. Ҳароратни ошириш полимер молекула массасини камайишига олиб келади.

Поликонденсация жараёнини жуда катта тезлиги полимерни жуда қисқа вақтда (1-10 мин.) олиш имконини беради. Аралаштириш тезлигини ошириш билан полимерни чиқиши ва молекула массаси ортади. Мувозанатсиз поликонденсатланишда ажралиб чиқаётган водород хлоридини, албатта бириктириб олиш ёки реакция муҳитидан чиқариб туриш зарур, чунки водород хлориди ўсаётган занжирни узилишига ёки полимерни қайта ишлашда ва ишлатилишида деструкцияга олиб келади.

Ароматик полиамидларни эритмада, эмулсияда ва икки аралашмайдиган суюқ фазалар чегарасида (фазалараро поликонденсатланиш) ишлаб чиқариш мумкин.

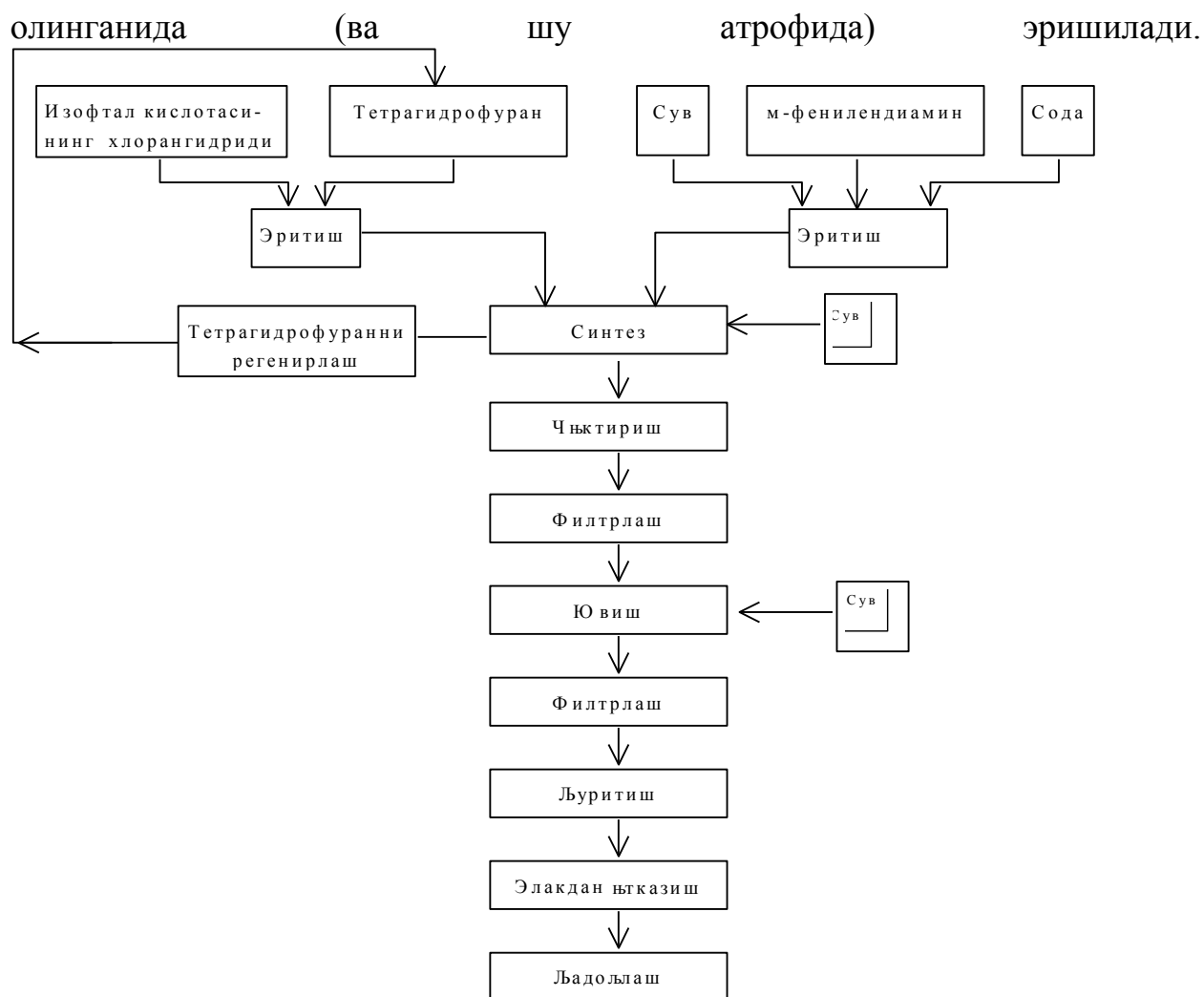
Амалда фенилон эмулсияда ва эритмада олинади.

Полиамидни эмулсияда олишда, сувда яхши эрувчи анорганик тузлар, масалан, NaCl полимер ҳосил бўлишида катта таъсир кўрсатадилар. Улар диаминни муҳитда бир хил тарқалиши ва икки фазали система фазалари таркибини ростлашда катта аҳамиятга эга.

Кўпинча тузсизлантирувчи ва акцетор сифатида битта модда ишлатилиши мумкин ($\text{m}:\text{Na}_2\text{CO}_3$).

Расм. 13.8 Полиамидни характеристик қовушқоқлигини акцептор HCl концентрациясига боғлиқлик графиги.

Расм. 13.9 да полимерни (m - фенилендиамин ва изофтал кислотасининг дихлорангидриди асосидаги) характеристик қовушқоқлигини акцептор миқдорида боғлиқлиги келтирилган. Расмдаги катталиклар шуни кўрсатадики, полиамидни энг катта қовушқоқлигига (демак энг катта молекула массаси) акцептор миқдори HCl миқдорида нисбатан 2 мол



Расм 13.9 Фенилонни эмулсияда, поликонденсатланиш реакцияси ёрдамида олишни умумий схемаси.

Расм 13.9 да келтирилган технология бўйича, изофтал кислотаси хлорангидриди эритмаси, $5-10^{\circ}\text{C}$ гачан совитилган М-фенилендиаминни сувдаги содали эритмаси билан катта тезликда аралаштирилади. Полимер асосан органик фазада ҳосил бўлади, ажралиб чиқаётган водород хлориди нейтралланади. Сўнгра полимер чўктириб олиб, филтрланади, иссиқ сув билан ювилади, яна филтрланиб $100-110^{\circ}\text{C}$ да вакуумда қурилади. Эланганидан сўнг майда кукун кўринишидаги фенилон олинади.

Фенилонни эритмада олишни умумий технологияси 13.10 расмда келтирилган.

Расм. Фенилонни эритмада олиш схемаси.

Бу усул бўйича, қаттиқ изофтал кислотасининг хлорангидриди - 10 дан – 15°C гачан совитилган ва аралаштириб турилган м-фенилендиаминни диметилацетамиддаги эритмасига киритилади. Поликонденсатланиш натижасида ажралиб чиқаётган водород хлориди диметилацетамид билан реакцияга киришиб, диметилацетамидни гидрохлоридини ҳосил қилади ва бу

туз қисман чўкмага тушади. Поликонденсатланиш 40-60 мин.да тугалланади. Натижада ўз таркибида 5-10% диметилацетамидни гидрохлориди кўринишидаги водород хлориди сақланган фенилонни диметилацетамиддаги қовушқоқ эритмаси ҳосил бўлади. Бундай эритма бошқа ишловларсиз, парда, қоплама, лок, композиция материаллари олишда ишлатилади. Керак бўлган ҳолларда, ишлатишдан аввал эритма нейтралланиб, филтрланади ва кўшимча эритувчи қўшилади.

ПОЛИАМИДЛАРНИ ҚАЙТА ИШЛАШ

Полиамидлар буюмларга асосан босим остида қуйиш, экструзия, марказдан қочма қуйиш усулларида қайта ишланади.

Юқори сифатли буюмлар олишда, полиамидларни яхшилаб куришиб олиш керак.

Полиамидларни асосан вакуум куригичларда 80-100⁰С да ингичка қаватда, намлиги 0,1% дан кам бўлгунча куриштилади.

Полиамидларни босим остида қуйишда, босим остида қуйиш машиналарига аввалдан пластикациялаш жихозлари ўрнатилади. Чунки полиамидлар иссиқликни ёмон ўтказганликлари, юқори ҳароратда суюқланганликлари, ҳамда суюқланмага айланиш ва парчаланиш ҳароратлари орасидаги фарқни камлиги, ана шундай жихозлар ўрнатиш зарурлигини белгилайди.

Полиамидларни суюқланма ҳолидаги қовушқоқлиги анча паст бўлиб (2·10-4·10 Па·с), мураккаб қолипларни тўлдириш осон. Аммо қовушқоқлик паст бўлганидан, полимер суюқланмасини соплодан оқиб чиқиб кетишини олдини олиш керак.

Босим остида қуйиш машинасини материал цилиндрида ҳарорат, одатда полимерни суюқланмага ўтиш ҳароратидан 20-40⁰С юқорироқ ушланади. Шунга қарамасдан ҳар бир ҳолда, олинаётган маҳсулотни катта-кичиклиги ва шаклига қараб ҳарорат танланиши керак.

Полиамидларни қайта ишлашда, катта тезликда қуйиш керак, чунки полимерларни суюқланмадан қаттиқ ҳолга ўтиш ҳарорати фарқи кам бўлиб, қолипни тўлдирмасдан туриб қотиб қолиш имконияти бор. Полиамидларни совиганда киришиши 1-2,5% га тенг бўлганидан, полиамидларни қуйиш қолипларини конструкциялаганда бу ҳолларни албатта ҳисобга олиш керак. Юқори молекула массали полиамидлар экструзия усулида қайта ишланади. Полиамидлардан тасма, варақ, қувир, шланга, парда ва бошқа шаклдаги буюмлар олишда махсус конструкцияланган шнекли экструдерлар ишлатилади.

Полиамид пардаларини, поликонденсатланиш тугаганидан сўнг, автоклавдаги суюқланма полиамидни берилган кенгликдаги тирқичга эга филерадан сиқиб чиқариб олиш ҳам мумкин. Бунда полимер совитилаётган барабандан, кенгайтириш машинасига узатилади ва у ерда парда тахминан 4 маротаба узайгунча чўзилади. Чўзилиш натижасида ориентацияланиб, пардаларни мустаҳкамлиги ортади.

Марказдан қочма қуйиш ёрдамида катта-катта буюмлар, масалан тишли ғилдираклар олинади. Бунда полимер суюқланмаси 1200-1500 айланиш/минут тезлигида айлантирилаётган шаклга (қолипга) узатилади. Қайта ишлашни бошқа усулари полиамидларни қайта ишлашда кам ишлатилади.

Турли буюмлар устида полиамид қопламасини олиш мақсадида, кукун кўринишидаги полиамидни қайнаш қатламига, юқори ҳароратгачан қиздирилган буюм туширилади ва юзага ўтқизилган кукунлардан кейинчалик пишириб юзада узлуксиз қоплама ҳосил қилинади.

Валцларда, фақат пластификатланган полиамидлар қайта ишланади. Чунки пластификатланмаган полиамидларни пластик хоссалари кичик бўлганидан, валцлаш вақтида парчаланиш кетади.

Суюқланма ҳолига полиамидлар юқори ҳароратларда ўтганлиги сабабли, улардан габаритлари катта махсулот олиб бўлмайди. Чунки совиш жараёнида катта габаритли буюмлар ичида кучланиш пайдо бўлиб, махсулотни у ер бу ерида ёрилиш ходисалари кузатилади. Катта габаритли буюмларни - капролактамли анионли полимерлаш усулида олиш жараёни билан қўшиб олиб борилиб олиш мумкин. Бундай усулда буюм олиш кимёвий шакллаш усули дейилади.

ПОЛИАМИДЛАРНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Техникада ишлатиладиган полиамидларни молекула массаси 8000-25000 ўртасида бўлади. Ташқи кўриниши қаттиқ, оқ рангдан оч кўнғир ранггача бўлади. Полиамидни сополимерлари асосан тиниқ рангли бўлади. Кристалл алифатик полиамидларни суюқланмага ўтиш ҳарорати 180-280⁰С оралиғида бўлади.

Макромолекулада амид гуруҳлари сонини кўпайиб бориши билан, полимерни суюқланмага ўтиш ҳарорати, қаттиқлиги ортиб боради. Макромолекуласи тоқ метилен гуруҳларидан ташкил топган полиамидлар, жуфт метилен гуруҳли полиамидларга нисбатан анча паст ҳароратда суюқланмага ўтадилар (м: 5 метилен гуруҳли полиамид 4 метилен гуруҳли полиамиддан пастроқ ҳароратда суюқланади).

Полиамидлар юқори мустаҳкамликка, зарбий қовушқоқликка ва эластикликка эга бўлиб, совиқда чўзилиш хусусиятига эга. Чўзиш ҳисобига полиамид толалари ёки пардаларини узунлигини 4-6 мартабагача катталаштириш мумкин.

Гомополиамидлар фақатгина кучли кутбли эритувчиларда (концентрланган сульфат, хлорид, азот, чумоли, сирка ва бошқа кислоталарда), фенолда, амидларда эрийди. Сув, қуйи спиртларда, углеводородларда эрмайдилар. Ишқорларни эритмаларида полиамидлар парчаланаяди.

Ҳавода қиздирилганда, полиамидлар кислород таъсирида оксидланиш деструкциясига учрайди ва бу деструкция қуёш нури ёки ультрафиолет нурлари таъсирида янада тезлашади. Суюқланма ҳолида полиамидларни ҳаво билан контактда бўлиши, оксидланишни шундай даражада тезлатиб

юборадики, бир неча минут ичида полимер қорая бошлайди. Оксидланиш полимерни физик-механик хусусиятларини пастлашишига олиб келади.

Полиамидларни физик-механик хоссалари 13.1чи жадвалда келтирилган.

Полиамидлар таркибига турли тўлдиргичлар киритиб, уларни хоссаларини яхшилаш мумкин (графит, талк, молибденни дисулфиди, шиша толалари ва б.).

Тўлдиргичлар буюмни эластиклигини бироз камайтиради, аммо сув ютиши, ишқаланиш коэффиценти ҳамда ҳарорат таъсирида чизиқли кенгайиш коэффиценти пасайтиради. Тўлдирилган полиамидлардан олинган буюмлар турғун физик-механик хоссаларга, юқори деформацион чидамликка, ҳарорат ва намлик таъсирида кам ўзгарувчан хоссаларига эга бўладилар. Бу ҳолат кўп тўлдиргич қўшилган полиамидларни радиоэлектроника ва асбобсозликда, катталигини ҳарорат таъсирида ўзгариши ўта чегараланган - 60 дан 120⁰С гача ишлатиладиган буюмлар олишда ишлатилишига олиб келди (м: мос равишда графит, молибден дисулфиди ва талк билан тўлдирилган П68-Т-20, П-68-Т-40, П-68-ДМ-1,5 маркали полиамидлар).

Полиамидлар яхши антифрикцион хусусиятга эга. Графит ёки молибден дисулфиди каби антифрикцион тўлдиргичларни қўшиш, полиамидларни ишқаланишга чидамлилигини ошириб, ишқаланиш коэффиценти тахминан 1,5 марта камайтиради.

Жадвал 13.1

.1.1 Тўлдирилган полиамидларнинг физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Полиамид 6,6/6 (50/50)	Полиамид 6,8	Полиам ид 6	Полиамид 6,6	Капролит	Фенилон	Полиамид 12
1	2	3	4	5	6	7	8
Зичлик, кг/м ²	1120	1100	1130	1140	1160	1300-1400	1010-1020
Бўлиниш кучланиши, МПа							
Чўзилишда.....	44,1-49,0	44,1-49,0	54,0- 68,7	8,5-107,9	88,3-93,2	78,5	49,0
Сиқилишда.....	68,6-83,4	83,1-98,1	83,1- 98,1	98,1-117,7	117,7- 122,6	-	58,9
статик эгилишда.....	27,5-29,4	98,1-117,7	88,3- 98,1	98,1-107,9	117,7- 147,2	107,9	63,8
Қирқилишда	-	54,0	58,9	-	-	-	-
Чўзилишдаги қайишқоқлик модули, Мпа.....	549	1079-1177	785-981	1570	2021-2266	-	1570
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	196-245	98-118	98-128	98-157	98-157	98	88-98
Чўзилишдаги нисбий узайиш, %....	300-350	100	100-150	100	120	50	250
Бринелл бўйича қаттиқлик, Мпа.....	40-45	100-150	100-120	80-100	200-250	340 гача	75
Суюкланиш ҳарорати, °С.....	168-176	213-221	210-215	-	220	430	175-180
Иссиқбардошлик, °С							
Вик бўйича.....	115	205-210	200	230	220-230	270	140
Мартенс бўйича.....	65	60	55	65	-	-	-
Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, Вт/(м·К).....	0,23	0,24	0,24	0,24-0,29	0,24-0,29	0,19	0,24
Солиштира иссиқлик ҳажми,							

кДж/(кг·К)	-	-	-	0,08	-	1,42	2,60
Чизикли кенгайишнинг ҳарорат коэффициенти, 1°/C.....	(13-13,5) ·10 ⁻⁵	(11-12) ·10 ⁻⁵	11·10 ⁻⁵	(5-6) ·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵	34·10 ⁻⁵	10·10 ⁻⁵
Солиштирма электр қаршилиги, Сиртки, Ом.....	-	-	1·10 ¹³ - 1·10 ¹⁴	-	-	1·10 ¹⁴	6,8·10 ¹⁵
Ҳажмий, Ом·см.....	-	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁴	-	1·10 ¹⁴	1·10 ¹⁵
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ Гц	-	0,03	0,02- 0,03	0,02	-	-	0,02-0,025
Диэлектрик ўтиш, 10 ⁶ Гц да.....	-	-	4,2	4,0	-	-	3-5
Электр мустаҳкамлиги, кВ/мм.....	-	20	25	20-25	-	22	28-30
Сув ютиш, %.....	6-8	0,4	8-12	7-8	2	2,7	1,7
Бензин таъсирига чидамлилиқ, %....	0,2	-	-	0,4	-	-	-

Кам сув ютиши ва нам муҳитларда ҳам ўз хоссаларини ўзгартирмаслиги, охириги вақтларда конструкцион, антифрикцион, электр изоляциясида ишлатиладиган материаллар олишда, полиамид 12 ни ишлатишни тақазо этмоқда.

Юқори механик хусусиятлар, антифрикцион ва электр изоляция хоссалари, кимёвий ва коррозия таъсирига чидамлилиқ, полиамидларни энг асосий конструкцион материаллар каторига қўшади. Полиамидлардан шестернялар, подшипниклар, вкладишлар, втулкалар, роликлар, муфтлар, ползунлар, вентилятор ва винтларни кураклар, электр изоляция буюмлари, медицина жихозлари ишлаб чиқарилади.

Подшипник ва бошқа ишқаланиб ишлайдиган буюмлар мойланмасдан ёки сув билан мойлаб ишлатилади. Графит, талк ва молибден дисульфиди билан тўлдирилган полиамиддан олинган буюмлар ўз-ўзини мойлаш хусусиятига эга. Шунинг учун ҳам полиамиддан олинган буюмларни, текстил ва озиқ-овқат саноатида ишлатиш мақсадга мувофиқ. Чунки бу соҳаларда иложи борица дастгоҳлардаги буюмларни мойламаслик керак.

Полиамидлар кўплаб парда материаллари, лок қопламалари, шимдириш таркиблари ва елим олишда ишлатилади.

Полиамид пардаларидан сунъий тери, кинопардалар тайёрлашда фойдаланилади.

Полиамид қопламалари механик мустаҳкамликка ва яхши кимёвий барқарорликка эга. Улар қувирлар, идишлар олишда, электр симларини қоплашда, қатлам пластиклар ишлаб чиқаришда, матолар, териларни пардозлашда ишлатилади.

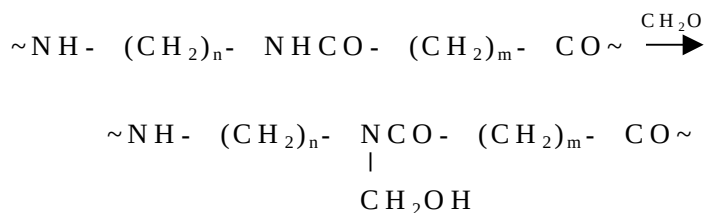
МОДИФИЦИРЛАНГАН ПОЛИАМИДЛАР

Полиамидларни хоссаларини модифицирлашни энг яхши усули, уни сополимерларини олиш. Полиамидларни кўплаб сополимерлари ишлаб чиқарилади (полиамид 68, 54, 548, 42/10 ва б.). Бу полиамидлар кўплаб техник керакли хоссаларга эга.

Сополиамидларни кристаллик даражаси, гомополиамидларникидан камроқ. Шунинг учун улар пастроқ ҳароратда суюқланади, эритувчиларда осонроқ эрийди.

Сополиамидларни сув - спирт аралашмасидаги ёки бошқа эритувчилардаги эритмалари, полиамид пардаларини ва буюмларини елимлашда, ёки қуйиш усулида полиамид пардаларини олишда ишлатилади.

Полиамидларни модифицирлашни яна бир усули, уларни гидроксиметилполиамидларини олиш:



Бошланғич полиамидни таркиби ҳамда реакцияни кетиш даражасига қараб турли хоссаларга эга гидроксиметилполиамидлар олиш мумкин. Уларни ҳаммасида полиамидларга хос ароматик ва хлорланган углеводородлар, ёғлар, мойлар, бактериялар, моғор таъсирига чидамлиликини, механик хоссаларини юқорилигини сақлаб қолган ҳолда, турли материалларга адгезия хоссалари яхшиланади (қутбли гидроксиметил гуруҳлари ҳисобига).

Гидроксиметилполиамидлар - термореактив полимер бўлиб, улар 150-200⁰С да, ёки хона ҳароратида кислотали катализаторлар таъсирида эримайдиган ва суюқланмайдиган ҳолга ўтадилар. Улар асосида СПФЭ 2/10, МПФ-1 маркали елимлар ишлаб чиқилган.

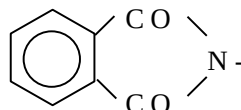
Полиамидларни эпоксид олигомерлари билан ҳам модифицирланади. Бунда полиамидларни аминогруҳи, эпоксид олигомерларини глицид груҳи билан ўзаро реакцияга киришиб, чизиқли ёки тикилган блок-сополимерлар ҳосил қилади.

Одатда бу реакция эпоксид олигомерларини, полиаминлар (этилендиамин, уч этилентетрамин ва б.) билан ди-, учмерланган тўйинмаган, соя ва тунг ёғларининг мойли кислоталари асосида олинган, паст молекулали полиамидлар (олигомерлар) билан қотиришда ишлатилади. Ҳосил бўлган олигомерлар олигоамидлар деб аталиб Л-18, Л-19, Л-20 маркасида эпоксид олигомерларини қотирғичлари сифатида ишлаб чиқарилади.

МАЪРУЗА-27

ПОЛИИМИДЛАР.

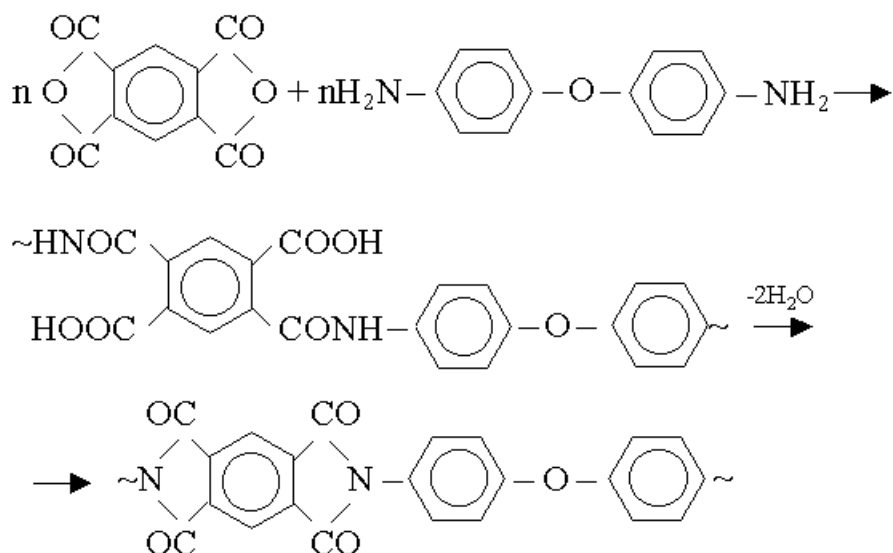
Полиимидлар, таркибида бензол ёки бошқа цикллار билан конденсирланган, циклик имид гуруҳлари сақловчи, ҳароратбардошлиги юқори гетероциклоцепли полимерлардир:



Биринчи мартаба полиимидлар 1908 йилда олинган. Аммо, полиимидларни кенг ўрганиш 1950-1960 йилларда бошланди. Бунга кўпгина полиимидлар учун хом ашё ҳисобланган тетракарбон кислоталарини саноатда ишлаб чиқарила бошлангани сабаб бўлди. Ҳозирги вақтда полиимидларни ишлаб чиқариш (АҚШ, Франция, Россия ва бошқа мамлакатларда) йўлга қўйилган. Полиимидлар асосида деярли барча хил полимер материаллари олинади (пардалар, пластмассалар, локли қопламалар, толалар, кўпик материаллар, қуйиш компаундлари). Бу полимерлар жуда катта ҳарорат чегарасида (-270 дан 300 С гача) ўз физик-механик хоссаларини узоқ сақлаб турганликлари сабабли, улар авиация, космик техника ва электроникада енг қўлланилади.

ПОЛИИМИДЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ.

Кимёвий тузилиши бўйича полиимидлар - алифатик, ароматик, чизикли ва тўрсимон турларга бўлинади. Беш-, олти- ва етти аъзоли имид циклли полиимидлар ҳам бор. Полиимидлар полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинади. Амалий аҳамиятга эга бўлган беш аъзоли имид циклли полиимидлар, одатда бир-бирига нисбатан орто - ҳолатда жуфт карбоксил гуруҳлари сақловчи тетракарбон кислоталарини (кўпроқ уларни диангидридларини) диаминлар билан поликонденсатлаб олинади. Кўпинча полиимидлар икки босқичда олинади: биринчи босқичда юқори молекулали эрувчи полиамидокислоталар олинади, иккинчи босқичда эса улардан пардалар, толалар, қопламалар олиб туриб, шу тайёр буюмларда полиимидларгача циклогидратлаш ўтказилади (яъни полиимидларга қайта ишлаш жараёнида ўтказадилар).



Полиимидлар олишни биринчи босқичи - полиамидокислоталарни олиш бўлиб, улар тетракарбон кислотаси диангидриди билан диаминларни эквимол миқдорларини эритмада паст ҳароратда поликонденсатлаб олинади. Полиамидокислоталарни олиш мувозанатли реакция бўлиб, бу реакцияни мувозанат константаси кўп жиҳатдан хом ашёларни кимёвий таркиби ва эритувчиларни табиатига, ҳамда реакция ҳароратига боғлиқ. Эритувчилар сифатида N,N- диметилформаид, N,N- диметилацетамид, N- метилпирролидон, диметилсулфоксид ва бошқа хом ашё ҳамда полимерни эритадиган эритувчилар ишлатилади. Алифатик кетонлар (ацетон), оддий циклик эфирлар (диоксан ёки тетрагидрофуран) эритувчи сифатида ишлатилганда, юқори молекулали полиамидокислоталар ҳосил қилиш учун реакция муҳитига кўп миқдорда (30% (масс.)гача) сув қўшилади. Сув реакцияни тезлатувчи ҳисобланади. Полиамидокислоталарни ҳосил бўлишида карбон кислоталари катализатор бўлиб хизмат қилади. Бундай катализаторлар, айниқса, паст асосли диаминлар ва реакцияга киришиши қийин диангидридлар ўртасидаги реакцияларда катта аҳамият касб этади. Шу моддалар асосидаги реакция, ҳосил бўлаётган моддалар таркибидаги карбоксил гуруҳлари ҳисобига ҳам тезлашади, яъни автокатализ кузатилади. Одатда реакцияни 15-25⁰С да, қатор ҳолларда эса юқорироқ ҳароратда, яъни 50-75⁰С да ҳам ўтказилади. Полиамидокислота концентрацияси эритмада 10-25% (масс.) бўлади. Полиамидокислоталарнинг ўртача массавий молекула массаси 22500 дан 266.000 гача бўлади.

Полиамидокислоталарни ўзига хос хусусиятларидан бири, ўз-ўзидан кетадиган деструкция реакцияларидир (реакцияни қайтарлиги асосида). Бу реакциялар полиамидокислоталарни молекула массасини камайишига олиб келади. Деструкция эритмада ҳам (суюқланган ва концентрланган), қаттиқ фазада ҳам кетади. Полиамидокислоталарни парчаланишга мойиллиги, орто-карбоксиамид груҳининг тузилиши билан боғлиқ. Амид боғига нисбатан орто-ҳолатда бўлган карбоксил груҳи, амид боғини парчаланишини жуда ҳам тезлатиб юборади, бунинг натижасида парчаланган амид боғи ангидрид циклига айланади. Ангидрид цикли эса намлик иштирокида кислотагача

гидролизланади. Шунинг учун ҳам бу реакциялар ҳўл амид эритувчиларида олиб борилганида, ҳамда полиамидокислоталарни ҳарорат таъсирида цикллашда (бу реакция сув ажралиб чиқиши билан боради) катта аҳамият касб этади.

Полиамидокислоталарни циклик ҳолга ўтказиш фақат ҳарорат таъсирида, ёки кимёвий бирикмалар иштирокида (каталитик) амалга оширилади. Ҳарорат таъсирида цикллаш, полиамидокислота эритмасини, ёки асосан ундан олинган парда, тола ёки кукунни вакуумда ёки инерт атмосферада, ҳароратни 300°C гача кўтариб амалга оширилади. Бунда, аввалига молекула масса (полимерланиш даражаси) сезиларли даражада пасаяди (ҳарорат $100-180^{\circ}\text{C}$ ўртасида) ва кейинчалик юқорироқ ҳароратларда яна орта бошлайди (занжир учигаги амин ва ангидрид груҳларини поликонденсатланиши натижасида).

Демак, полиамидокислоталарни ҳарорат таъсирида циклодегидратланиши мураккаб жараён бўлиб, бунда олдинма-кетин ёки бир вақтни ўзида, имидланиш, полиамидокислоталарни парчаланиш ва ҳосил бўлаётган янги макромолекулаларни поликонденсатланиш реакциялари кетади. Қайси реакцияни кўпроқ кетиши реакция шароитига боғлиқ.

Полиамидокислота эритмаларига ёки ундан олинган кукун ва бошқа буюмларга, кимёвий бирикмалар-асосан карбон кислоталарининг ангидридлари (сирка ангидриди) ва учламчи аминлар (пиридин) аралашмаси билан ишлов бериш, цикллаш ҳароратни $20-100^{\circ}\text{C}$ гача пасайиш имконини беради. Бунда полиимидларни полимерланиш даражаси, бошланғич полиамидокислоталар полимерланиш даражасидан сезиларли фарқ қилмайди. Каталитик цикллаш тугаганидан сўнг бир хил ҳолларда қисқа вақт ичида $300-350^{\circ}\text{C}$ да ушлаб турилиши мумкин. Полиамидокислоталарга - дициклогексилкарбодиимид ёки учфторсирка кислотасининг ангидриди таъсир эттирилса, изоимид груҳли (иминолактон груҳли) полимерлар ҳосил бўлади ва бу груҳлар юқори ҳароратларда нормал имид циклларига айланади.

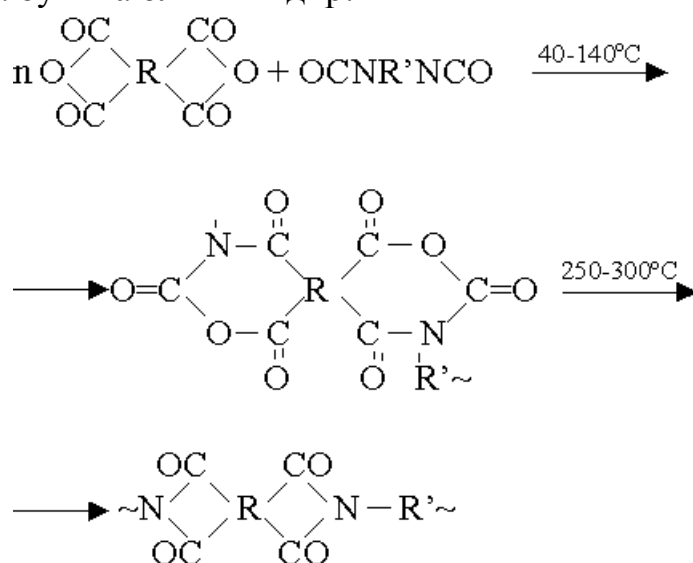
Имид цикллари ҳосил бўлганидан кейин ҳам қайта ишлаш мумкин бўлган, эрувчи ва суюқланма ҳолига ўтувчи полиимидларни бир босқичда ҳам олиш мумкин. Бунда жараён юқори ҳароратда қайновчи эритувчиларда (нитробензол, М-крезол) $160-210^{\circ}\text{C}$ да ўтказилади. Бир босқичли усулда поликонденсатланиш натижасида полиамидокислоталарни молекула массасини ортиши имид цикллари ҳосил бўлиши билан бир вақтда амалга ошади. Кўпгина ҳолларда реакцияни умумий тезлиги, циклланиш реакциясини тезлиги билан эмас, балки полиамидокислотани ҳосил бўлиш тезлиги билан белгиланади. Полиимидлар ишлаб чиқаришни бир босқичли реакцияси қайтар (мувозанатли) реакциялардан бўлганидан, юқори молекулали полиимидлар олиш учун, реакция муҳитидан ажралиб чиқаётган сувни тезликда муҳитдан чиқариб туриш керак. Бунинг учун реакция муҳитидан доимо инерт газ (аргон, азот) ўтказиб турилади. Ушбу жараён карбон кислоталари, учламчи аминлар, карбон кислоталарининг амидлари

каби катализаторлар иштирокида сезиларли даражада тезлашади. Шунинг натижасида реакцияни ўтказиш ҳароратини 200-210⁰С дан 140-160⁰С гача пасайтириш мумкин бўлади, ёки юқори ҳароратда жараён вақти анчагина қисқаради.

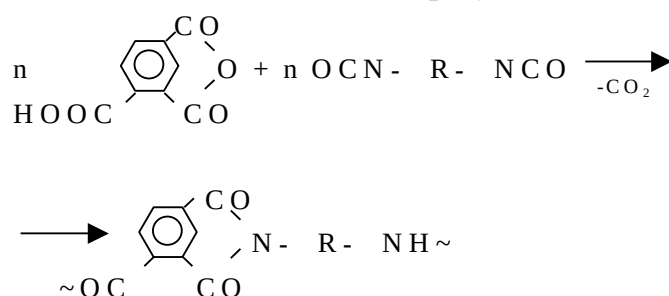
Карбон кислоталари иштирокида бир босқичли поликонденсатланиш ўтказиб, диангидрид сифатида 1,4,5,8 - нафталинтетракарбон кислотасининг диангидриди ишлатилиб, олти аъзоли имид циклли полиимидлар ҳам олинган.

Бир босқичли поликонденсатланиш юқори ҳароратда, ёки катализаторлар иштирокида ўтказилиб, циклланиш даражаси салкам 100, (99, ва юқори) бўлган полиимидлар олинади.

Полиимидларни олишни яна бир усули, тетракарбон кислоталарининг диангидридларини, диизоцианатлар билан реакцияга учратиб, қуйидаги схема бўйича олинишидир:



Реакция диметилформаид, диметилацетамид ва бошқа дикутбл аprotон эритувчиларда, учламчи аминлар ёки монокарбон кислоталари катализаторлари иштирокида ўтказилади. Бу реакциялар, айниқса, охириги вақтларда кенг амалий аҳамият касб этаётган полиамидоимидларни олишда ҳам кенг қўлланилади. Бу ҳолда тетракарбон кислоталари ўрнига, учкарбон кислоталарининг ҳосилалари (асосан учмеллит кислотасининг ангидриди) ишлатилади. Полиамидоимидлар қуйидаги схема бўйича олинади:



Термореактив полиимидларни полимерланиш реакциялари ёрдамида тўйинмаган бисимидлар ёки олигоимидларни (м: бисмалиними-додифенилметанни) диаминлар, бисмеркаптанлар (м: 4,4' - диаминоди-

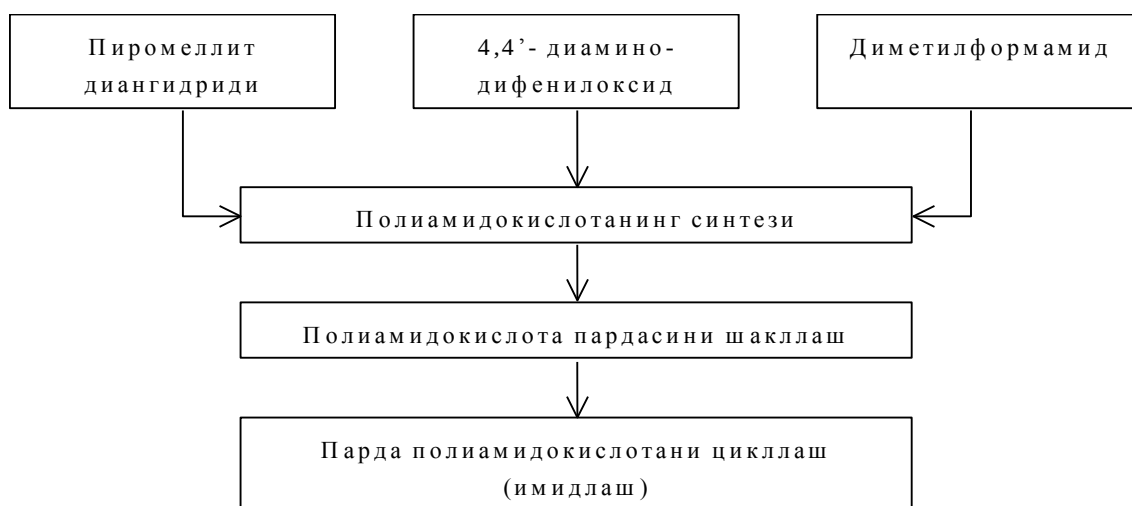
фенилметан) билан, тўйинмаган компонентни ортиқча миқдори иштирокида, таъсирлантириб олинади:

Ушбу кўринишдаги тўрсимон полиамидларни ҳосил бўлишида, паст молекулали моддалар ажралиб чиқмайди. Бундай жараёнлар 160-200 С да ўтказилади.

ПОЛИИМИДЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Чизиқли ароматик полиимидлар олиш технологияси, поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинadиган бошқа чизиқли полимерлар технологиясидан фарқланади. Бу фарқ асосан полиимид олишни икки босқичда олиб боришдир.

ПМ маркали полиимид пардасини икки босқичли поликонденсатланиш жараёнида олиш схемаси 14.1 чи расмда келтирилган.



Расм-14.1. ПМ полиимид пардасини икки босқичли поликонденсатланишда олиш схемаси.

Биринчи босқич эритувчиларида ароматик полиамидлар олишга ўхшаш. Тетракарбон кислотасининг диангидриди билан диаминлар ўртасидаги реакцияда кўп иссиқлик ажралиб чиққанидан, реакция муҳитидан иссиқликни вақтида олиб чиқиш катта аҳамиятга эга. Бунинг учун диаминни курук диметилформамиддаги эритмасига, аста-секин аралаштириб туриб диангидрид қўшилади. Диаминни, диангидрид эритмасига солиш ёки иккала моддани эритмаларини аралаштириш, пастроқ молекула массали полиамидокислоталар ҳосил бўлишига олиб келади. Кўпинча синтез инерт газ атмосферасида ўтказилади. Аммо ҳар доим ҳам жуда юқори молекула массали полиамидокислоталар олиш мақсадга мувофиқ эмас. Чунки бунда кувурлардан ўтказиш ва қайта ишлаш қийин бўлган юқори қовушқоқли эритмалар ҳосил бўлади. Шунинг ҳам эсдан чиқармаслик керакки, полиамидокислоталарни сақлаганда ва 100⁰С дан юқори ҳароратда

қиздирилганда, деструкция ҳисобига уларни молекула массаси камайиб кетади. Полиамидокислоталарни деструкцияланишини олдини олиш мақсадида, уларни 0-5⁰С да сақланади.

Полиамидокислота эритмаси яхшилаб филтрланади, эриган ҳаводан тозаланади ва металл тасма устига ётқизилган ингичка полиимид асосга узлуксиз қўйилади. Тасмани 100⁰С гача қиздирилган қуруқ азот айланиб турган қуритиш камерасидан ўтказиб, эритувчи учириб юборилади. Сўнгра ҳарорати 150 дан 300⁰С гача ўзгарадиган (азот атмосферасида) иссиқлик камерасидан ўтказилади. Охирги ишлов бериш, пардани жуда юқори ҳароратда (400⁰С атрофида) қисқа вақт (15 минут) ичида ушлаб туриб амалга оширилади. Полиимид пардаларини икки ўқ йўналишида ориентацияланишини таминлаш мақсадида, уларни маҳсус, киришишига йўл қўймайдиган қисқичларда тортиб қўйиб ҳарорат таъсирида ушлаб турилади. Бунинг натижасида полиимид пардаларини механик мустаҳкамлиги сезиларли даражада ортади. Эритувчини ва цикллаш жараёнида ажралиб чиқаётган сувни тўлиқ чиқариб юбориш мақсадида, полиамидокислота пардасини босим остида 250⁰С гача қиздирилган битта ёки бир нечта жуфтланган валлар орасидан ўтказилади.

ПОЛИИМИДЛАРНИ ХОССАЛАРИ

Ароматик полиимидлар, одатда рангли моддалар бўлиб, уларни ранги хом ашё кимёвий тузилиши ва полимерларни синтез қилиш усулига боғлиқ. Масалан, поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимид пардаси оч - тилларанг, поли - 4,4' - дифениленпиромеллитимид тўқ қизил ранглидир. Қард груҳли полиимидлардан рангсиз тиниқ пардалар олинади. Полиимидларни зичлиги кўпгина органик полимерлардан анча юқори (1430 кг/м³ гача).

Ароматик полиимидларни асосий турли тартибликдаги қисми аморф структурага эга. Алифатик полиимидлар эса кристалл структурага эга бўлиб, ароматик полиимидларни бир хиллари (м: 1,4 - фениленпиромеллитимид) ҳам кристалл структуралидир.

Ароматик полиимидлар юқори иссиқбардошликка эга материаллардир. Полипиромеллитимид ва полинафтоиленимидлар энг юқори иссиқбардошликка эга бўлиб, улар парчаланиш ҳароратигача юмшамайди. Уларни, ҳисоблаб топилган ва кучланишни релаксацияси катталигидан аниқланган шишаланиш ҳарорати 500⁰С ва ундан юқори. Бошқа полиимидларни иссиқбардошлиги хом ашёни табиатини ўзгартириш орқали ўзгариши мумкин ва бу иссиқбардошлик 300⁰С дан 430⁰С гача бўлади. Ароматик полиимидларни кўпчилиги, айниқса, юқори иссиқбардошлари, маълум органик эритувчиларда эримайди. Бундай полиимидлар, сурмани пентахлориди билан мишякни учхлориди аралашмасида эрийди. Концентрланган сульфат ва азот кислоталарида парчаланиш билан эрийди. Полиимидларни занжирига қард гуруҳларини (фталид, флуорен ва бошқалар)

киритиш, уларни иссиқбардошлигини камайтирмасдан, эрувчанлигини анча яхшилайти. Масалан анилинфталейинни полипирромеллитимиди хона хароратида диметилформаидда, диметилацетамидда, крезолда, симтетрахлорэтанда, гексафторизопропанолда эрийди. Анилинфлуорен ҳамда 3,3',4,4' - бензофенонтетракарбон ёки 3,3',4,4' - дифенилоксидтетракарбон кислоталарининг ангидридлари асосидаги полиимидлар, юқорида келтирилган эритувчилардан ташқари метиленхлоридда, хлороформда ва бошқа эритувчиларда эрийди. Ушбу полиимидларни молекула массаси ($\overline{M}_w$) 200.000 гача бўлади.

Ароматик полиимидлар радиация таъсирига ўта чидамлик. Масалан, поли - 4,4' - дифенилоксидпиромеллитимид асосидаги парда 10^2 МДж/кг дозали юқори қувватли электронлар билан нурлатилганидан сўнг ҳам яхши механик ва электр хоссаларини сақлайди. Шунини қайд қилиш керакки полистирол ва полиэтилентерефталат пардалари 5 МДж/кг доза билан нурлатилганни ўзида мўрт бўлиб қолади. Полиимидлар озон таъсирига ҳам чидамлик. Улар таркибида 2% озон бор ҳавода 3700 соат ушланганидан сўнг 50% ли мустаҳкамлигини сақлаб қолади. Улар, УФ - нурланиш таъсирига ҳам чидамлик.

Полиимидлар, бошқа гетерозанжирли полимерларга нисбатан кўпроқ сув ютади. Шунинг билан бирга поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимид асосидаги парда сувда 15 кун қайнатилганидан сўнг ҳам бошланғич чўзилиш қобилятини 75% ини сақлаб қолади. Полиимидлар гидразингидрат, ишқорлар, аминлар ва камроқ минерал кислоталар таъсирида парчаланайди; қиздирилганда диметилформаид ва диметилацетамид таъсирига ҳам чидамсиз. Ёнг яхши гидролитик барқарорлик, олти аъзоли нафтоиленимид цикли полиимидларга ҳос.

Полиимидларни ёнг яхши хоссаларидан бири, уларни хароратбардошлилигидир. Вакуумда ва инерт атмосферада ўтказилган динамик термогравиметрия натижалари шунини кўрсатадики, ароматик полипирромеллитимидлар 500°C гача чидамлик, бу хароратдан юқорида улар 35% гача массаларини йўқотади. Харорат яна кўтарила борса масса йўқотиши барқарорланади ва қолдиқ полимер 1000°C гача сезиларли даражада массасини йўқотмайди.

Поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимидни инерт атмосферада 15 соат 400, 450 ва 500°C да қиздириш натижасида массасини йўқотиш миқдори мос равишда 1,5; 3,0 ва 7,0% ни ташкил этади.

Фақат харорат таъсиридан кўра, харорат ва оксидланиш таъсирида полиимидларни парчаланиши анча тезлашади. Масалан, полиимид пардаларини мустаҳкамлиги ва эластиклигини йўқотишини фаолланиш қуввати ҳавода қиздирилганида 163 кДж/мол бўлса, фақат иссиқлик таъсирида 230кДж/молни ташкил этади. Ароматик полиимидларни деструкция маҳсулоти, асосан углеродни оксид ва диоксидларидир.

Полиимидлар ёнганида жуда кам тутун ажралиб чиқади, очиқ алангадан четлатилганида эса ўз-ўзидан ёниш тўхтайти.

Полиимидлар орасида поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимид жуда қимматли хоссаларга эга. Поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимиддан олинган пардани (МДХ давлатларида ПМ, АҚШда каптон Н номл и) хоссалари хона хароратида полиэтилентерефталат пардаси хоссаларидан фарқ қилмасада, юқори хароратларда улардан анча яхши хоссаларга эга:

Хоссалар	Полиимид пардаси)	(ПМ Полиэтилентерефталат
Зичлик, кг/м ³	1430	1400
Шишаланиш харорати, °С.....	520	80
Нол бақувватлик харорати, °С*.....	815	248
Чўзилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа		
20°С да.....	170	160
200°С да.....	120	50
Узилишдаги нисбий кучланиш, %		
20°С да.....	70	100
200°С да.....	90	125
Чўзилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	3000	3850
Харорат таъсирида эскириш**		
250°С да.....	10 йил	Суюқланади
300°С да.....	1 йил	-
350°С да.....	1 ой	-
400°С да.....	1 кун	-
Солиштирма ҳажмий электр қаршилиги, Ом·м	1·10 ⁴	1·10 ⁴
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 1·10 ³ Гц да.....	0,003	0,005
Диэлектрик ўтиш, 1·10 ³ Гц да.....	3,5	3,0
Электр мустаҳкамлик, кВ/25 мкм.....	7	7

* 0,14 МПа кучланиш таъсирида 5 сек давомида пардани парчаланмасдан туриш харорати

** 1% ли деформацияга эришилгунча ҳавода ушлаш вақти.

ПМ пардаси криоген хароратда ҳам ўз эгилувчанлигини сақлаб қолади. Тоза пардадан ташқари бир ёки иккала томони политетрафторэтилен билан копланган пардалар ҳам чиқарилади.

Ароматик полиимидларни жуда юқори иссиқбардошлиги, уларни оддий усулларда қайта ишлашни қийинлаштиради. Улардан монолит пластиклар, кукун металлургияси технологияларига ўхшаш технологияларда олинади. Ярим маҳсулотлар 400°С дан юқори хароратда, 100-200 МПа босимда пресслаб олинади ва кейин механик ишлов бериб тайёр маҳсулотга

айлантирилади. Бу усул анча мураккаб ва қиммат. Қуйида шундай яриммахсулотларни физик-механик хоссалари келтирилган:

Зичлиги, 23 ⁰ С да, кг/м ³	1420
Чизиқли кенгайишнинг ҳарорат коэффиценти, 10 ⁵ К ⁻¹	5-6
Деформацион иссиқбардошлик, ⁰ С	357
Бўлиниш кучланиши, МПа	
Чўзилишда	95
Сиқилишда	155
Эгилишда	120
Қайишқоқлик модули, МПа	
Чўзилишда	3150
сиқилишда	3100
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	
қирқим	
билан	37,5
қирқимсиз	51,4
Электр мустаҳкамлик, кВ/см	220
Электр камалагига чидамлилиқ, с	435
Сув ютиши, %	
24 соатда	0,32
мувозанатгача	3

Мустақил Давлатлар Ҳамжиҳатлигида амин ёки кислотали компонент қолдиқларида оддий эфир боғлари сақловчи полиимидлар ишлаб чиқилган. Бу полимерларни 50-200 МПа босимда 370-390⁰С да пресслаш усулида қайта ишлаш мумкин. Шундай полимерларни физик-механик хоссалари қуйида келтирилган:

Зичлик, кг/м ³	1380
Эгилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	3200
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² 50-80	
Вик бўйича иссиқбардошлик, ⁰ С	270
Узоқ ишлаш мумкин бўлган ҳарорат, ⁰ С 210-230	
Сув ютиши, 100 ⁰ С да, %	0,8

Узун полиметилен ҳалқаларидан ташкил топган диаминлар (1,12-додекаметилендиамин) асосидаги полипиромеллитимидларни экструзия усулида қайта ишлаш мумкин.

Полиимид боғловчилари асосида қуйидаги хоссалрга эга шишапластиклар олинган (МДХ да СТПБ, АҚШ да Скайбонд 700 ва б.):

Бўлиниш кучланиши, МПа

чўзилишда	
23 ⁰ С да	295
300 ⁰ С да (335 соат)	295
статик эгилишда	
23 ⁰ С да	530
315 ⁰ С да (1850 соат)	75

Эгилишдаги қайишқоқлик модули, МПа

23 ⁰ С да	2180
300 ⁰ С да (335 соат)	2180
315 ⁰ С да (1850 соат)	14600

Катта миқдордаги эритувчилар ва паст молекулали моддаларни ажралиб чиқиши (циклга ўтиш вақтида), шишапластикларни қайта ишлаб шакллантиришда анча қийинчиликлар туғдиради. Шунинг учун ҳам, енгил учувчи моддаларни чиқиб кетишини осонлаштирадиган вакуум-шакллаш усули, шишапластиклардан юқори зичликка эга буюмлар олиш имконини беради.

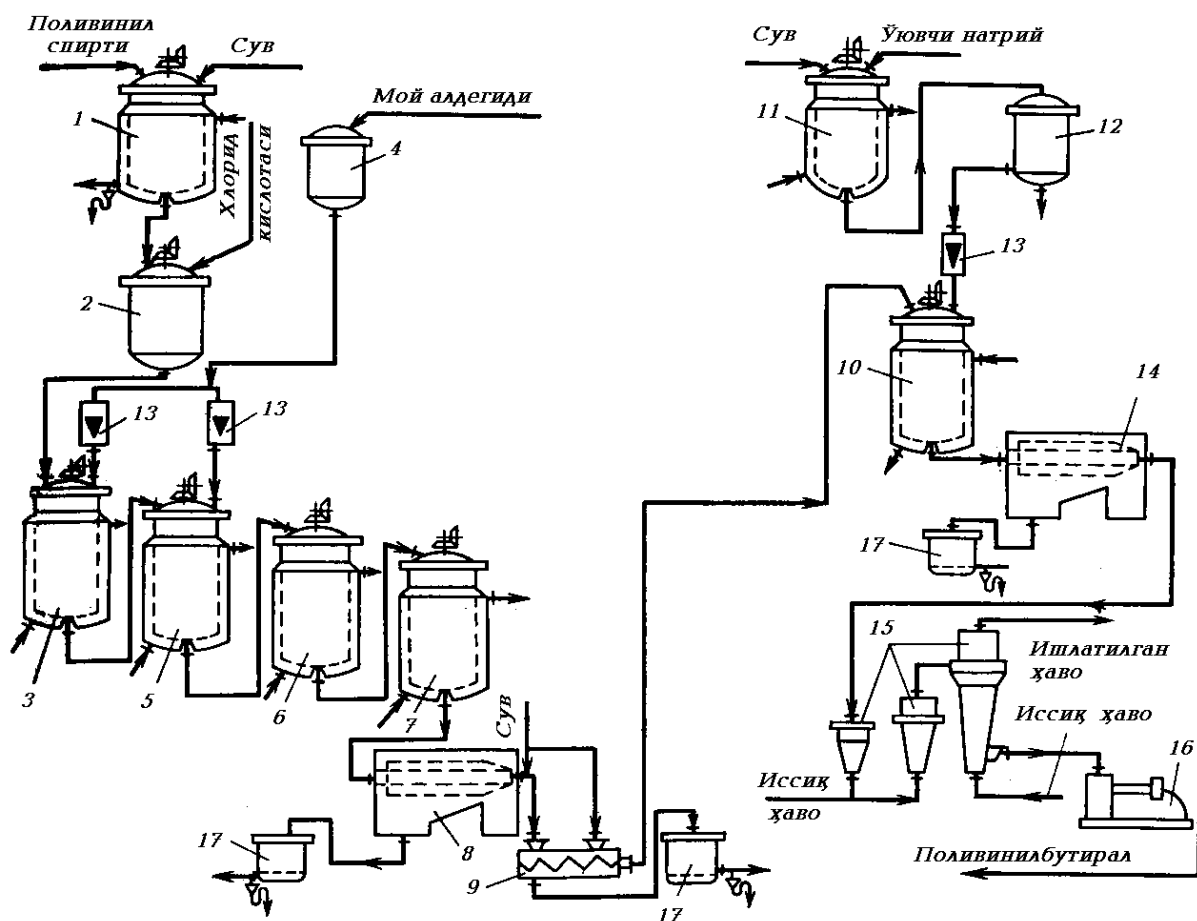
Жуда оз ғоваклар сақловчи армиранган пластиклар, боғловчи сифатида, бисмалеинимидодифенилметан билан 4,4'-диаминодифенилметанни аралашмасидан иборат нисбатан паст ҳароратда суюқланувчи, реакцияга фаол олигомер аралашмалари асосида ўраш ёки пресслаш усулида олинади. Шундай армиранган шишапластикни хоссалари қуйида келтирилган:

Зичлик, кг/м ³ да	1900
Чизикли кенгайишнинг ҳароратий коэффиценти, 10 ⁵ К ⁻¹	1,5
Деформацион иссиқбардошлик (1,84 МПа да), °С	349
Бўлиниш кучланиши, МПа	
23 ⁰ С да	186
260 ⁰ С да	157
статик эгилишда	
23 ⁰ С да	343
260 ⁰ С да	245
сиқилишда 23 ⁰ С да	230
Сув ютиши (24 соатда), %	0,2

Полиимидлар асосида эластик ва қаттиқ кўпик пластиклар олинган. Кўпириш ва цикллаш жараёнлари алоҳида, кўпинча эса бир жараённи ўзида, 300⁰С да бир неча соат давомида амалга оширилади.

ПОЛИИМИДЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ

Полиимид пардалари электр двигателларида пазлар ва обмоткалар, конденсаторларда, эгилувчан печат схемаларида изоляция сифатида ишлатилади. Полиимидлардан олинган пластиклар поршенли халкаларда, подшипникларда, зичлантирувчиларда, электрларни улаш бўғимларида, турбиналарда, атом реакторлари арматурасида ишлатилади. Армирланган шишапластиклар, турбиналарни кураклари, самолётларни электрон печатлаш схемалари сифатида ишлатилади. Полиимидлар асосидаги кўпик пластиклар реактив двигателларда, юқори ҳароратларга чидамли товуш изоляторлари сифатида ишлатилади.

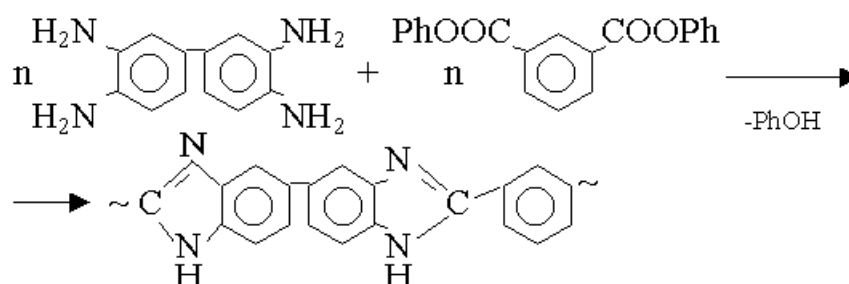


ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛЛАР, ПОЛИБЕНЗОКСАЗОЛЛАР, ПОЛИ-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛЛАР ВА БОШҚА ПОЛИМЕРЛАР

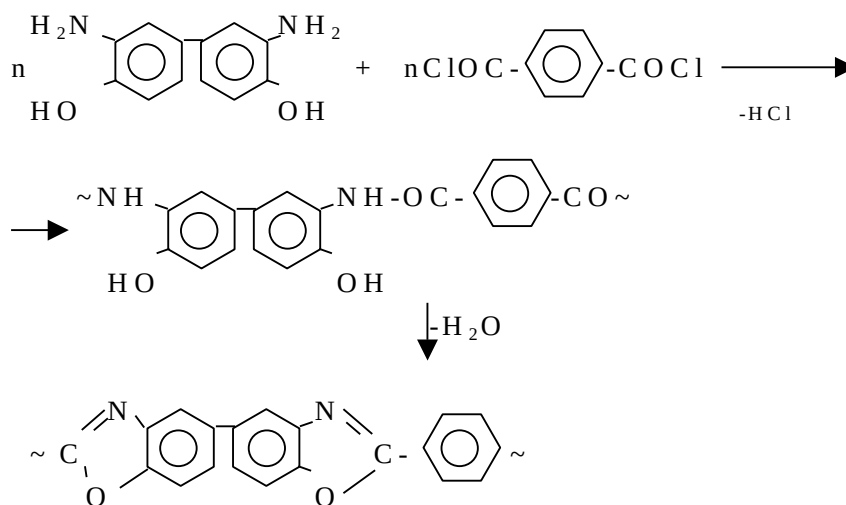
Полигетерозанжирли полимерларга, полиимидлардан ташқари, полибензидазоллар, полибензоксазоллар, поли-1,3,4-оксадиазоллар, полибензоиленбисбензидазоллар ва бошқа полимерлар киради. Хом ашё

сифатида одатда тўртфункционалли мономерларни икки функционалли мономерлар билан комбинациялари ёки нарвонли ҳамда блок-нарвонли полимерларни олишда эса тўрт функционалли мономерлар билан комбинациялари ишлатилади.

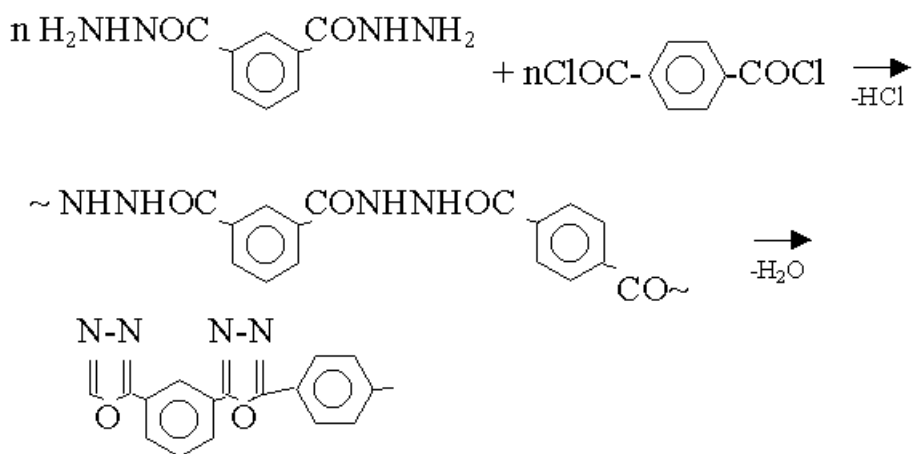
Масалан, полибензимидазоллар тетрааминлар билан дикарбон кислоталарининг дифенил эфирлари асосида қуйидаги схема бўйича олинади:



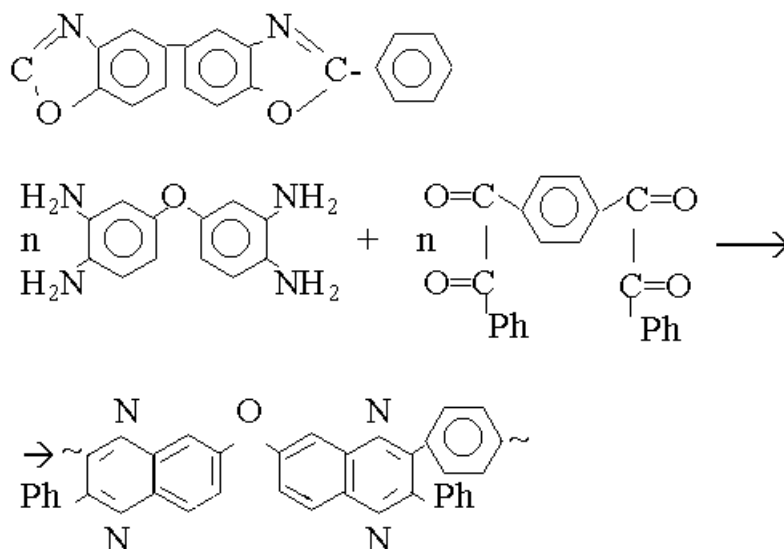
Полибензоксазоллар дикарбон кислоталари ва уларни ҳосилалари (м: уларни дихлорангидридлари) ҳамда бис-орто-аминофеноллар асосида олинади:



Поли-1,3,4-оксадиазоллар, дикарбон кислоталарининг дигидразидлари ҳамда дикарбон кислоталарининг дихлорангидридларини полицикло-конденсатлаб олинади:



Икки тетрафункционалли мономерларни, яъни тетрааминларни ва бис (α -дикетонларни) реакцияси натижасида полифенилхиноксалинлар ҳосил бўлади:



Полигетероциклозанжирли полимерлар бир- ва икки босқичли усулларда олинади. Бир босқичли усул одатда, тайёр полимер, эритувчиларда эрийдиган ёки суюкланиш хусусиятига эга бўлганда, яъни оддий усулларда қайта ишлаш мумкин бўлганда ишлатилади.

Ароматик полиамидларга ўхшаб, эримайдиган ва суюқланмайдиган полимерлар олишда икки босқичли усул қўлланилади. Бунда полимерлар иккинчи босқичда қайта ишланади. Кўпинча полигетероциклозанжирли полимерлар бир вақтнинг ўзида эритувчи, катализатор ва дегидратловчи агент бўлиб хизмат қиладиган полифосфор кислоталари муҳитида синтез қилинади.

Физик-механик хоссалари бўйича бундай полимерлар полиимидларга ўхшайди. Фарқ, уларнинг кимёвий таркиблари билан боғлиқ. Масалан, полибензоксозоллар, поли-1,3,4-оксадиазоллар ва айниқса

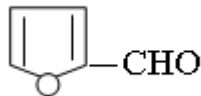
полифенилхиноксаминлар, кимёвий таъсирларга чидамлилики бўйича полиимидлардан устун турадилар.

Кўпгина полигетерозанжирли полимерлардан, полиимидлардан ташқари, полибензимидазоллар амалий аҳамиятга эга. Улар юқори ҳароратга ва иссиқбардошликка чидамли шишапластиклар ва елимлар олишда ишлатилади. Улар асосан космик ва авиация техникасида ишлатилади. Тезлиги товушдан тез самалётлардаги уяли конструкцияларни елимлашда бундай полимерлар кўплаб ишлатилади.

МАЪРУЗА-28

ФУРФУРОЛ АСОСИДА ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

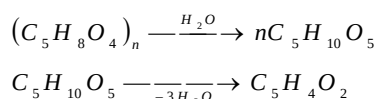
Асосий хом – ашё бўлиб гетероциклли альдегид-фурфурол ҳисобланади.



Янги хайдаб олинган фурфурол рангсиз, тиниқ, ёл сифат суюқлик бўлиб, ундан янги ёпилган қора ноннинг хиди келади. Фурфуролни зичлиги 1159 кг/м³ (20⁰С да), қайнаш ҳарорати 161,7⁰С, суюқланиш ҳарорати 36,5⁰С. У жуда яхши эритувчи бўлиб, ўзи спиртда, эфирда, ацетонда яхши, сувда ёмон (7,9%) эрийди. Сақланганда фурфурол ўаво кислороди таъсирида оксидланиши ўисобига тез қораяди. Барқарорлигини ошириш учун, уни инерт газ мухитида ёки барқарорловчи қўшиб (учэтаноламин) сақлаш керак.

Фурфурол – фуран қаторида табиий моддалардан олинadиган бирдан – бир мономер бўлиб, бошқа фуран бирикмаларини олишда асосий хом-ашёлардан бири бўлиб ҳисобланади. Уни олиш учун асосий хом-ашё бўлиб, ўз таркибида кўплаб пентозанлар сақловчи [(C₅H₈O₄)_n таркибли полисахаридлар] ўсимликлар ҳисобланади. Хом – ашё сифатида одатда қишлоқ хўжалиги чиқиндилари жўхори сўтаси, пахта шелухаси, кунгабоқарни пўчоғи, қамич, ёлоч қириндилари ишлатилади.

Фурфуролни олиш, пентозанларни пентозагача парчаланиши ва ҳосил бўлган пентозаларни дегидратланишига асосланган.



Ҳозирги вақтда фурфуролни ёлочдан ва ўза поядан узлуксиз усулда олиш ҳамда нефтдан кимёвий усулларда олиш технологиялари ишлаб чиқарилган.

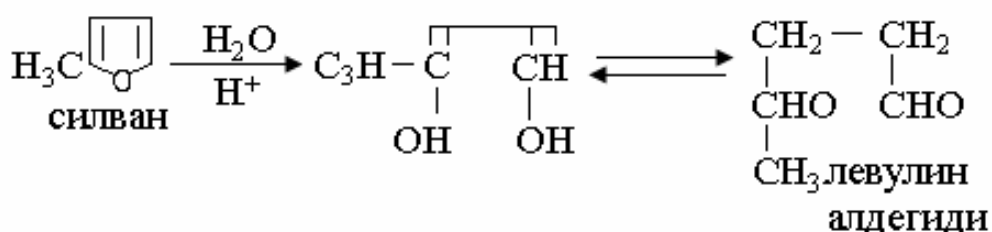
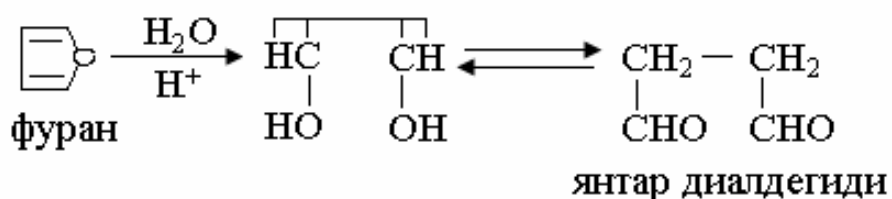
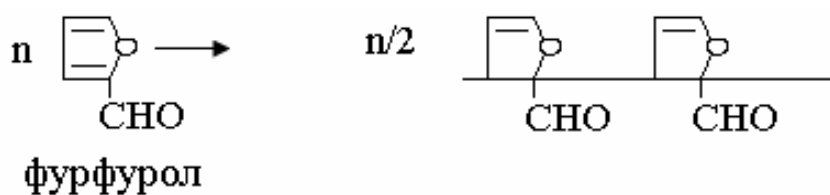
Тоза фурфуролни 100 соатдан ортиқ қайнатиш (қайтар совитгичли дастгоҳда) уни миқдори ва таркибини ўзгартирмайди ҳисоб, фақат фурфурол ранги оч сариқ рангдан қора рангга айланади. Бунда озгина фурфуролни ўаво кислороди таъсирида оксидланиши натижасида фурфуролни ранги ўзгаради. Фурфурол таркибига 1-5% ишқор қўшиб қиздириш ҳам ҳеч қандай сезиларли ўзгаришга олиб келмайди.

Турли кислоталарни катализатор сифатида ишлатиш эса, юқори ҳароратда, жуда тез муддатда эритувчиларда эримайдиган кўпиксимон тикилган қоп - қора полимер ўосил бўлишига олиб келади. Хона ҳароратида ҳам кучли кислоталардан кўпроқ қўшиш экзотермик реакцияни кучайтириб юбориши натижасида ҳароратни жуда тез кўтарилиб кетишига ва эримайдиган тикилган холдаги полимер ҳосил бўлишига олиб келади. Кучли

кислота миқдорини камайтириш ёки кучсиз кислотали катализаторлар ишлатиш хона хароратида секин – асталик билан гел ҳосил бўлишига олиб келади. Энг кучли таъсир этувчи кислотали катализаторлар бўлиб сульфат кислотаси, бензолсулфо кислота (БСК), п-толуолсулфо кислота, хлорид кислотасининг анилинли тузи ва бошқалар ҳисобланади. Орто – фосфор кислотаси ҳам фурфуролни полимерга айланишида кучли катализаторлардан ҳисобланади. Шунини таъкидлаш керакки, кучли ва кучсиз кислотали катализаторлар фурфуролни полимерга айланиш харорати ва тезлигини ўзгартиради ҳолос. Ҳамма кислотали катализаторлар фақат турли даражада тикилган ва турли даражада ўз мономериди бўлган полимер ҳосил бўлишига олиб келади.

Ҳосил бўлган, турли даражада тикилган геллар таркибини ўрганиш фурфуролни полимерланиш механизмини аниқлашга олиб келади. Фурфуролда бўлган полимерни тикилиш (чокланиш) даражасини ўзгартириши уни бром сонига (қўш бўлларни бром сонига қараб миқдорини аниқлаш мумкин) ва муҳитни РН ига таъсир этмайди.

Демак қуйида келтирилганидек ва бир қанча олимларни ўйлаганидек фурфуролдан полимер ҳосил бўлишида қўш бўлар реакцияга киришмайди [1], ундан ташқари –С-О- бўли орқали фуран ҳалқаси очилиб левулин кислотаси ҳосил бўлмайди [2].



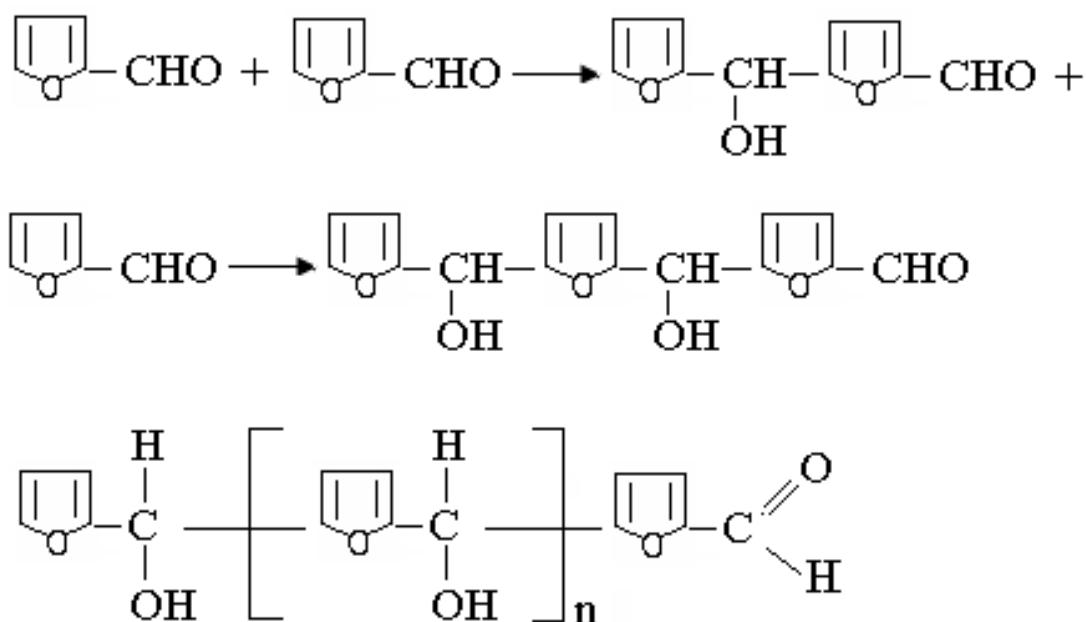
Левулин алдегиди левулин кислотасига сув таъсирида айланади.

Юқорида келтирилган 3 та реакция ҳам фурфуролда кетмайди (2 чи реакция фуранда, 3 чи реакция силванда кетади), чунки фурфуролда электроманфий алдегид грухи (худди шундай фурфурил спиртида ҳам электроманфий – CH₂ОН грухи бўлганлиги сабабли ҳалқани очилиш реакциялари кетмайди) фуран ҳалқасини очилишига йўл қўймайди.

Фурфуролда бўлган полимерни оксим сони (алдегид грухлари сони) 576 дан 472 – 432 гача камаяди ва полимерланиш жараёнида 0,2 – 0,33 мол (1 моль фурфуролга нисбатан) сув ажралиб чиқади.

Фурфуролни полимерга айланиш механизмини тушиниш мақсадида 1 масс қисм БСК иштирокида 20⁰С хароратда 280 соат давомида олинган гелдан эритувчида эрийдиган олигомер модда ажратиб олинган (фурфурол массасига нисбатан 1,53 масс. қисм). Ажратиб олинган олигомерни ўрганиш натижасида унинг молекула массаси 890 – 910 га, гидроксил гурухлари миқдори 10,8% га оксим сони 66 га тенглиги аниқланган.

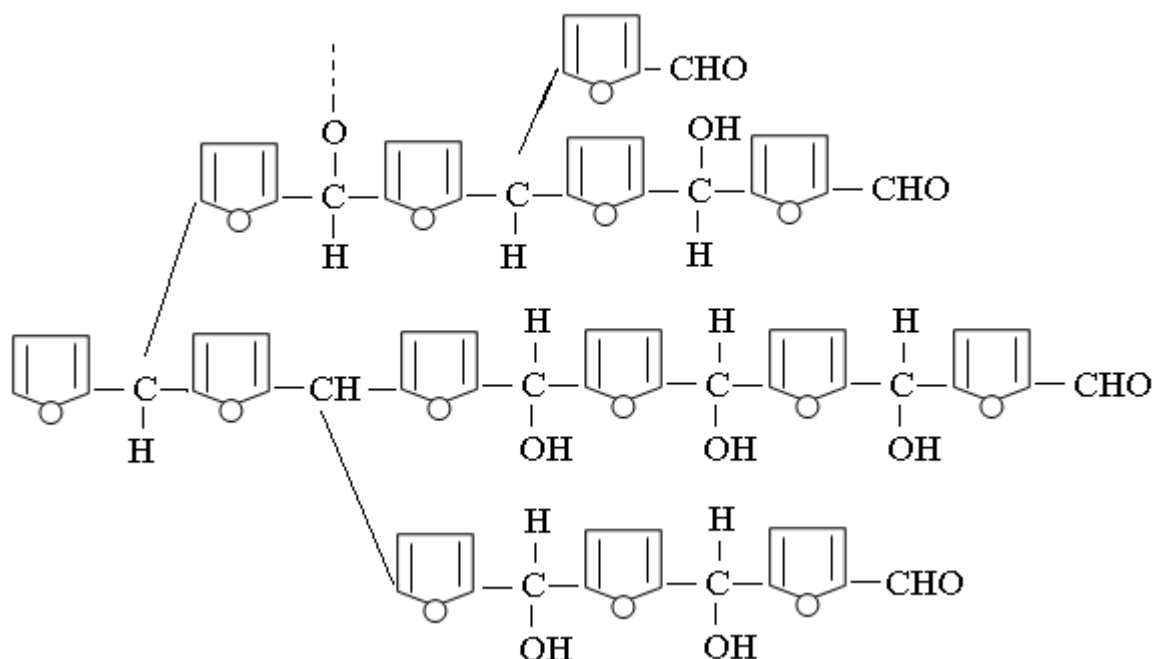
Ушбу текширишлар натижасида фурфуролни полимерга айланишининг биринчи босқичида босқичли полимерланиш амалга оширилиб алдол характеридаги қуйидаги тузилишдаги олигомерлар ҳосил бўлиши аниқланган [4].



Ажратиб олинган олигомерни инфра-қизил спектрини ўрганиш натижасида фуран ҳалқасига характерли 1030-1015 см⁻¹, 1600 – 1500 см⁻¹, 885 – 870 см⁻¹ частоталаридаги тебранишлар, α,β – тўйинмаган алдегидлар карбонил гурухига мос 1695 см⁻¹ частоталаридаги тебранишлардан ташқари полимерлар таркибидаги гидроксил гурухларига мос 3600 – 3200 см⁻¹, 2,5 – ҳолатларида кимёвий боʻл билан бириккан фуран ҳалқасига мос 1378-1375 см⁻¹ частоталаридаги тебранишлар аниқланган.

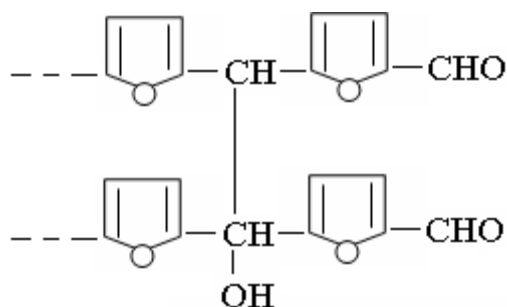
Лекин юқорида айтилганидек фурфуролдан полимер ҳосил бўлиш жараёнини полиалдол ҳосил бўлишида тўхтатиб қолишга эришиб бўлмайти ва ҳосил бўлаётган полиалдол фурил радикалидаги ҳамда фурфуролдаги

α – водородлар ва ҳосил бўлаётган гидроксил гуруҳларининг ўзаро таъсирлашиши натижасида ўта тармоқланган эримайдиган полимер ҳосил бўлишига олиб келади.



Ушбу реакциялар асосан поликонденсатланиш реакцияларига мансуб бўлиб сув ажралиб чиқиши, гидроксил гуруҳлари сонини 2,1% гача, оксим сонини 246 гача камайишига олиб келади.

Аммо юқорида келтирилган қотиш реакцияси бўйича, полимерни тикилган холга ўтишида гидроксил гуруҳлар жуда ҳам кам қатнашяпти. Шунинг учун ҳам кейинчалик, гидроксил гуруҳларини қотиш жараёнида камайишини ҳисобга олган холда, фурфурол олигомерларини қотган холга ўтган структураси қуйидагича деб тахмин қилинаяпти [3].



Аммо ушбу механизм ҳам тажрибаларда тасдиқланмаганлиги сабабли, фурфурол олигомерларини қотиш механизмини аниқ айтиб бўлмайди.

Фурфуролни эритувчиларда эрувчи ва суюқланмага айланувчи олигомерларини аминлар, масалан гексаметилентетрамин (олигомер ФГ – 1) фурфурамид (олигомер ФФ - 1) ва бошқа азот сақловчи бирикмалар иштирокида 120 – 140⁰С да қиздириб олиш мумкин.

Шундай олигомерлар олишни умумий технологик жараёни қуйидагича амалга оширилади.

+айтаргич совитгич, хом ашёни солиш учун люк, аралаштиргич билан жихозланган реакторга, янги хайдаб олинган фурфурол ва амин (7-30% фурфурол массасидан) солинади. +айтаргич совитгични ишлатилган холда, аралашма қайнагунча қиздирилади ва шу хароратда 8-12 соат ушлаб турилади (реакция мухитида бўш фурфурол миқдори камайиши бошлангунича). Сўнгра реакция массасининг харорати $160 - 180^{\circ}\text{C}$ да енгил учувчилар хайдаб юборилади (қайтаргич совитгич, тўри совитгичга айлантирилади). Бунда учиб чиқаётган булар харорати $110 - 115^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этади.

Реакция натижасида тўқ - жигарранг рангли, Уббеллоде бўйича томчи тушиш харорати $70-115^{\circ}\text{C}$, молекула массаси $500 - 1200$ бўлган олигомерлар ҳосил бўлади.

Демак хулоса қилиб шуни айтиш мумкинки, фурфурол барча фуран бирикмалари олиш учун асосий хом-ашё бўлиб ҳисобланади. Фурфурол нейтрал мухитда ёки анорганик ишқорлар таъсирида олигомер ва полимерлар ҳосил қилмайди.

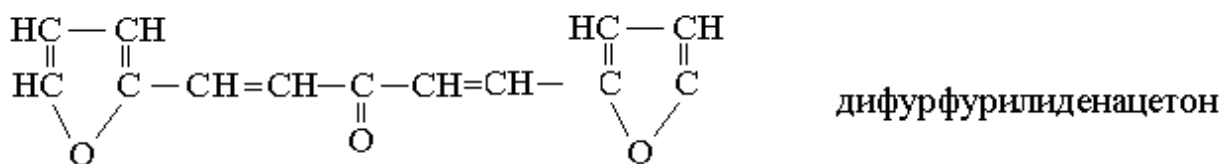
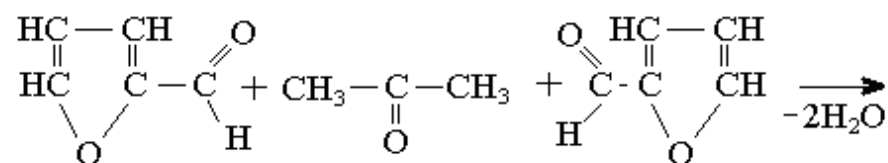
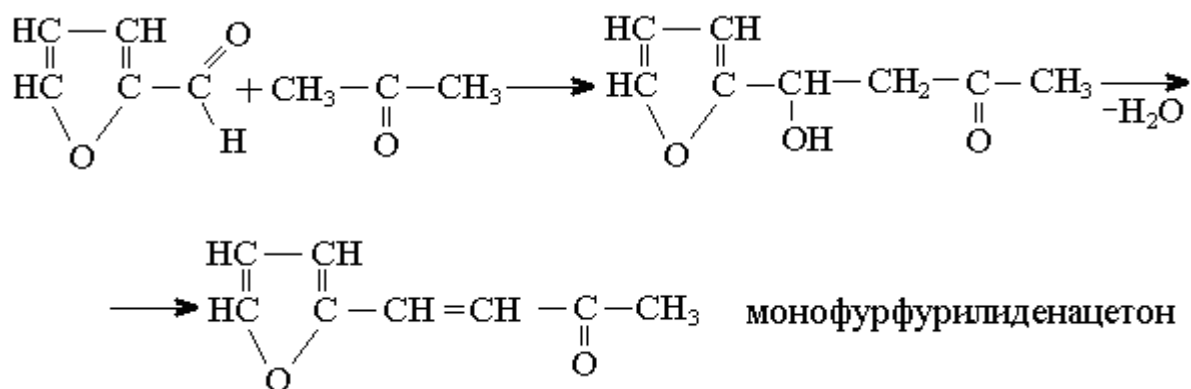
Минерал кислоталар иштирокида айниқса кислоталарни миқдори орта бориши билан фурфурол катта тезликда ва иссиқлик ажратиб чиқариб полимерланиши натижасида тикилган ва эритувчиларда эримайдиган қора рангли полимерлар ҳосил қилади. Реакцияни озгина кислота (1% фурфурол массасидан) иштирокида хона хароратида олиб борилганида ҳам бир неча юз соат давомида ўз мономерларида, яъни фурфуролда бўлган, лекин эритувчиларда эримайдиган, тикилган холга ўтган полимерлар ҳосил бўлади. Яъни кислотали мухитда қандай шароитларда полимер ҳосил бўлиш реакциялари ўтказилишидан қатъий назар фурфуролдан фақат тикилган полимерлар ҳосил бўлади.

Эритувчиларда эрувчи ва тикилмаган холдаги олигомерлар олиш учун фурфуролни баъзи органик аминлар (гексаметилентетрамин, фурфурамид) иштирокида полимер ҳосил бўлиш реакциясига учратилса, таркибида амин қолдиқлари бор (демак тоза фурфурол олигомери эмас, балки фурфурол ҳамда амин қолдиқларидан ташкил топган халқалар сақловчи сополиконденсат) сополиконденсатлар ҳосил бўлади. Одатда ана шу сополиконденсатларни фурфурол олигомерлари деб аталади.

ФУРФУРОЛАЦЕТОН ПОЛИМЕРЛАРИ.

Фурфурол кетонлар билан реакцияга киришиб полифункционал бирикмалар-моно- ва дифурфурилиденкетонлар ҳосил қилади. Фурфурилиденацетон асосидаги полимерлар кенг амалий аҳамиятга эга.

Моно- ва дифурфурилиденацетонлар, фурфурол билан ацетонни кучсиз ишқорий мухитда, спирт ёки сув мухитида реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади.

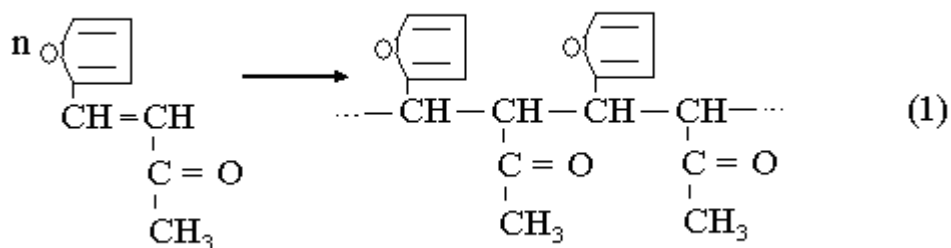


Саноатда фурфуrolацетон полимерларини олишда мономер ФА ва мономер ФАМ лар ишлатилади.

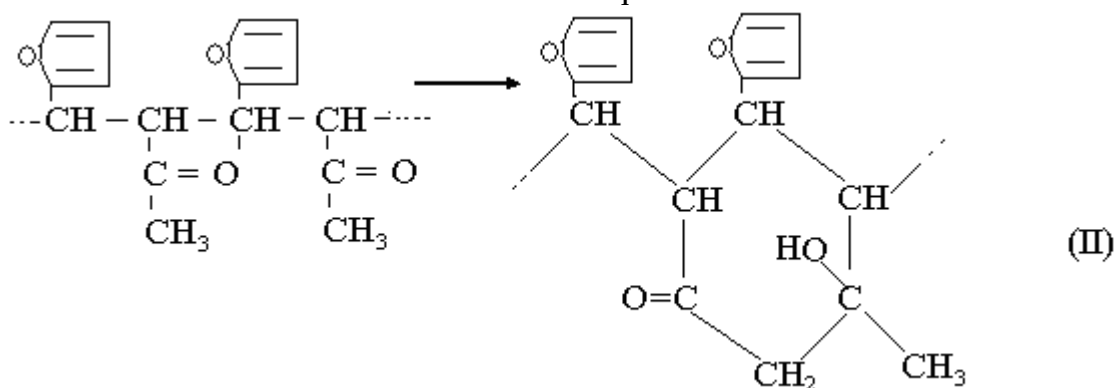
ФУРФУРОЛАЦЕТОН ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ОЛИШ ШАРОИТЛАРИ ВА МЕХАНИЗМИ

Монофурфурилиденацетон (МФА) 185 – 190⁰С харорат таъсирида 107-110 соатда суюқланмага айланувчи ва эритувчиларда эрувчи олигомерга айланади. Олигомерни мономерга нисбатан чиқиши 93% ни ташкил этиб, уни молекула массаси 850-2460 (фракцияланганда) ташкил этади. Олигомер хосил бўлиш реакцияси бром сонини 345 дан 260 гачан оксим сони ва карбонил грухларининг камайиши хисобига амалга ошиб ва бу камайишлар реакция бошланиш хароратини бошларидан кузатилса, сув ажралиб чиқиши реакция бошланганидан 4-10 соатлардан сўнг бошланади. Демак олигомер хосил бўлиш реакциялари бир неча босқичда амалга оширилади. Биринчи босқич МФА ни винил грухи қўш бо'лини полимерланиш реакциясида қатнашиши ва I кўринишдаги олигомер хосил бўлиши. Сўнгга карбоцепли I структурага эга олигомерни циклланиши хисобига олигомер таркибида гидроксилсақловчи циклогексанон халқаларини (II) хосил бўлиши. Учинчи босқичда эса сув ажралиб чиқиши хисобига III структурага эга олигомерларни хосил бўлиши.

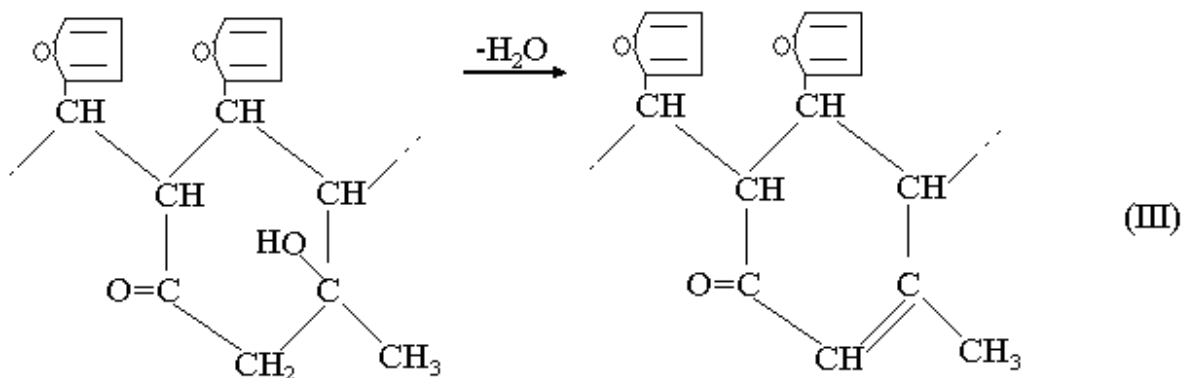
1. босқич.



2. босқич.



3. босқич.



Текширишлар шуни кўрсатадики II структурадан III структурага ўтиш тўла ҳолда амалга ошмайди. МФА мономерида олинган олигомер таркибида ўртача 1,8% (алохида фракцияларда эса 1,2% дан – 2466 мол. масса учун 4,2% гачан – 856 мол. масса учун ўзгаради) гидроксил грухлари сақланиб қолади.

МФА мономерида ҳарорат таъсирида олигомер ҳосил бўлишининг юқорида келтирилган механизмларни тўрилиги олигомерни назарий ҳисобланган ва амалий тажрибада топилган элемент таркибларини мос келиши ва олигомерларни ИК–спектрларидаги тебранишлар билан тасдиқланган.

Олигомерни ИК-спектрларида фуран халқасига тегишли барча частоталардаги тебранишлар мавжуд, ушбу спектрларда —HCqCH— гурухига тегишли 1605 см^{-1} частоталаридаги тебранишлар йўқолиб кетган. Шунинг билан бир қаторда олигомер ИК-спектрида янги тебраниш частоталари 1705 см^{-1} (циклогексанон халқасидаги карбонил грухи), $3600 - 3200\text{ см}^{-1}$ (олигомер ва полимерларда ОН грухи) пайдо бўлади.

Радикал полимерланиш инициаторлари МФА олигомерини ҳосил бўлиш ҳароратини пасайтирмай, фақат олигомер ҳосил бўлиш вақтини озгина қисқаришига олиб келади.

Ишқорий катализаторларни ишлатиш олигомер ҳосил бўлиш жараёнини $60-70^{\circ}\text{C}$ да ўтказиш имконини беради. Олигомер ҳосил бўлиш реакцияси экзотермик бўлиб, катта миқдордаги иссиқлик ажралиб чиқиши билан кетади. Ушбу ҳароратда МФА га $0,025-0,1$ мол натрий гидроксидини қўшиш, $30-12$ мин. ичида эритувчиларда эрийдиган суюқланмага айланадиган қаттиқ олигомерлар ҳосил бўлишига олиб келади. Ишқор иштирокида ҳосил бўлган олигомерлар таркибида фақат ҳарорат таъсирида олинган олигомерлар таркибидагига нисбатан кўпроқ гидроксил грухлари ҳосил бўлади. ($3,1-3,3\%$). Демак ишқорий муҳитда олинган олигомерлар ҳароратни паст бўлиши ҳисобига камроқ дегидратланишга учрайдилар ва улар таркибида II структурага эга бўлган халқалар кўпроқ сақланиб қолади. Шунинг натижасида олигомер ҳосил бўлишида ажралиб чиқаётган сув миқдори ҳам анчагина кам бўлади ($0,20 - 0,26$ моль).

Турли хил аноорганик кислоталар ва металлларни хлорид тузлари МФА ни олигомерланишида кучли каталитик таъсир кўрсатадилар. Сульфат кислотаси иштирокида олигомер ҳосил бўлиш жараёни шунчалик тез кетадики, ажралиб чиқаётган катта миқдордаги иссиқлик эрувчи ва суюқланмага ўтувчи олигомер олишни анча қийинлаштириб қўяди. Ароматик сулфокислоталар иштирокида олигомер олиш технологик томонидан анча осонлашади. Масалан 5% бензосулфокислота (БСК) иштирокида, 60°C ҳароратда қовушқоқ оқувчан холга $45-60^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ўтувчи олигомерлар ҳосил бўлади. Олигомер ҳосил бўлишида оксим сони 401 дан 210 гачан, бром сони 345 дан 254 гачан камайиб, $0,25$ моль атрофида сув ажралиб чиқади. Ҳосил бўлган олигомер ўз таркибида $2,8\%$ гидроксил гурухлари сақлайди. Демак кислотали муҳитда ҳам олигомер ҳосил бўлиш механизми фақат ҳарорат таъсирида олигомерланиш механизмидан фарқ қилмайди.

ФА МОНОМЕРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Мономер ФА — эквимол миқдоридаги фурфурол ва ацетонни ишқорий муҳитда реакцияга киритиб олинади. Унинг таркиби қуйидагича (%):

Монофурфурилиденацетон	65-70
Дифурфурилиденацетон	20-25
Олигомерлар	2 – 5
Сув	0,5 – 1,5

Фурфурол 1,3 гачан
 Ацетон 1,0 гача

Мономер ФА ни резол фенол-формалдегид олигомерлари олинадиган реакторда синтез қилинади. Реакторга янги хайдаб олинган фурфурол ва ацетон солиниб, яхшилаб аралаштирилади ҳамда қайтар совитгич ишга туширилгач, катализатор – ўювчи натрийнинг сувдаги 20% ли эритмаси қўйилади. Реакция натижасида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади. Реакция муҳитида 47-52⁰С хароратни ушлаб туриш мақсадида, реактор қоби\ига бу\ бериш орқали 86-96⁰С гача кўтарилади ва шу хароратда 6 соат ушлаб турилади. Сўнггра реакция муҳити 25-30⁰С гача совитилади ва аралаштириб туриб 30% ли сульфат кислотаси ёки бошқа минерал кислота билан нейтралланади. Сўнггра реакция массаси сокин холда ушланади ва бунда у 2 қаватга ажралади (ФА мономерни чўкади, сув тепада йи\илади). Тепада йи\илган сув деконтация қилиб (қўйиб) олинади. Реакторда қолган мономер ФА 1,5 – 2 соат давомида аралаштириб туриб юқори хароратда қуритилади. Тайёр мономер ФА совитилиб, идишларга қўйиб олинади.

Мономер ФА - тўқ жигарранг рангли, ацетонда яхши эрийдиган (сувда эрмайди) суюқлик. Унинг қайнаш харорати 160-240⁰С, зичлиги 20⁰С да 1090 кг/м³, 170-180⁰С да катализатор иштирокида (бензолсулфо кислота) қотиш тезлиги ками билан 40 сек.

ФАМ мономерни 1,5 мол фурфурол билан 1 мол ацетондан, мономер ФА га ўхшатиб олинади. Аммо ФАМ мономерни таркибида дифурфурилиденацетон миқдори (65%) ФА мономеридан анча кўп бўлади.

ФАМ дан олинган тўрсимон полимер, худди шундай ФА мономеридан олинган полимерга нисбатан юқори иссиқбардошлик ва кимёвий чидамлиликини намоён этади.

ФУРФУРОЛ АЦЕТОН ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

ФА мономерни, қайтар совитгичли реакторда қайнатилади ва қайнаш 6-8 соат давом эттирилади. Сўнггра массани харорати 180-190⁰С да учаётган бу\лар харорати 110⁰С гача енгил учувчи моддалар хайдалади. Бу жараён олинган олигомерни Уббеллоде бўйича томчи тушиш харорати 70-110⁰С бўлгунича давом эттирилади. Олигомер ацетонда яхши эрийди ва юқори хароратда (280 – 300⁰С да 2 – 4 мин) катализаторсиз ва ионли катализаторлар иштирокида (250⁰С да 1% бензолсулфо кислота билан 5 – 7 мин, 5% билан 1-2 мин) қотади.

Дифурфурилиденацетонни олигомери, мономер дифурфурилиден-ацетонни реакторда, аралаштириб туриб, тўри совитгични ишлаш ҳолатида, 190 – 200⁰С да, Уббеллоде бўйича томчи тушиш харорати 95-110-115⁰С бўлгунича қиздириб олинади.

Таянч сўзлар.

Фурфурол, нейтрал мухит, ишқорий мухит, кислотали мухит, экзотермик реакциялар, фурфуролда бўлган тикилган полимерлар гексаметилентетрамин ва фурфурамид, эритувчиларда эрувчи ва суюқланма холига ўтувчи олигомерлар, полимер ҳосил бўлиш реакциялари. Фурфурол, ацетон, монофурфурилиденацетон, дифурфурилиденацетон мономер ФА, нейтрал мухит, ишқорий мухит, кислотали мухит, винил грухи, монофурфурилиденацетондан олигомер ҳосил бўлиши, циклогексанон ҳалқалари, гидроксил грухлари, дегидратланиш, экзотермик реакциялар, деконтация қилиш.

Кайтариш учун саволлар.

1. Фурфурол қандай хом-ашёлардан олинади?
2. Фурфурол асосида олинadиган органик бирикмалар.
3. Фурфурол нейтрал мухит ва юқори ҳароратда олигомер ва полимер ҳосил қиладими?
4. Фурфурол аноорганик ишқорлар иштирокида олигомер ва полимер ҳосил қиладими?
5. Фурфурол кислотали мухитда олигомер ва полимер ҳосил қиладими?
6. Фурфуролни азот сақловчи бирикмалар иштирокида полимер ҳосил бўлиш реакцияларига учраши.
7. Фурфурол асосида эритувчиларда эрувчи, суюқланма холига ўтадиган олигомерларни олиш шарт – шароитлари.
8. Фурфуролдан олигомерлар ҳосил бўлиш механизми.
9. Фурфурол билан ацетон қандай шароитларда бир-бири билан таъсирлашади.
10. Моно- ва дифурфурилиденацетон ҳосил бўлиш реакцияларини ёзиб кўрсатинг.
11. ФА мономерининг таркибини ўзгартирувчи сабаблар.
12. Монофурфурилиденацетондан олигомер ҳосил бўлишида реакцион мухитнинг РН ини аҳамияти.
13. Монофурфурилиденацетондан олигомер ҳосил бўлишида ҳарорат таъсири.
14. Монофурфурилиденацетон олигомерлари ҳосил бўлиши механизми.
15. Олигомер ҳосил бўлиши механизмини исботлаш усуллари.
16. ФА мономерини ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни.
17. Фурфуролацетон олигомерларини ишлаб чиқариш технологик жараёни.

Адабиётлар.

1. Dowmingt P.A Glass fibre reinfo furane resins // Chem. (G. Brit), 1978, №331, p. 272-274.
2. Шербаков А.А. Фурфурол – Киев, Гостехиздат, 1962 – 154с.
3. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака, Москва, «Химия», 1985, с. 422 – 424.
4. И.В. Каменский, О реакциях образования и свойствах полимеров некоторых производных фурана, Автор дисс. на соис. уч. ст. д.т.н.,М. 1969 г. 37 с.

МАЪРУЗА-29

ФУРФУРИЛ СПИРТИ АСОСИДА ОЛИГОМЕРЛАР ХОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИ ВА УЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Фурфурил спирти молекулаларида гидроксил гурухлари, α ва β – водородлар, ҳамда иккита қўш бо'лининг бўлиши, улар асосидаги полимерларга қатор қимматли физик кимёвий хусусиятлар беради. Шулардан бири, фурфурил олигомерларини, бошқа фуран бирикмалари асосида олинган олигомерларга нисбатан пастроқ хароратларда ($140-160^{\circ}\text{C}$) ва нейтрал мухитда тикилган холга ўтишидир.

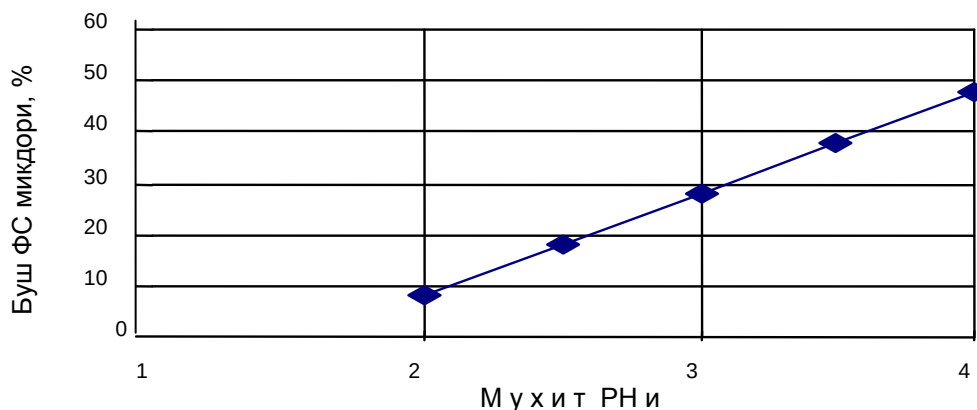
Шунинг учун ҳам фурфурил спиртини олигомер хосил қилиш жараёнини хар томонлама чуқур ўрганиб, ушбу олигомерни хосил бўлиш реакциялари ҳамда уни кимёвий структурасини аниқлаш катта аҳамиятга эга.

Нейтрал мухитда фурфурил спиртини (ФС) қайтар совитгич билан жихозланган колбада қайнатиш ($168 - 171^{\circ}\text{C}$) 30 – 35 соат давомида таркибида кўплаб мономер ва димерлар сақлаган, яхши оқувчан олигомер хосил бўлишига олиб келади. ФС таркибига ушбу шароитда 5% радикал полимерланиш инициатори (бензоил пероксиди) қўшиш олигомер хосил бўлиш вақтини 15 соатгача қисқартиришга олиб келади. Кузатилаётган холатни реакция бошида ажралиб чиққан сув таъсирида бензоил пероксидини карбоксил гурухи сақловчи кислотага айланиши ва реакция мухитида кучсиз кислотали мухитни хосил бўлиши билан тушунтириш мумкин. Реакция мухитига (ФСига) 5% ишқорни киритиш эса олигомер хосил бўлиш жараёнини нейтрал мухитдагига қараганда икки маротаба секинлашишига олиб келади.

Демак ФС ўзини қайнаш хароратида барча мухитларда (ишқорий, нейтрал, кислотали) олигомер хосил қилиши мумкин, фақатгина ишқорий мухитда жуда секин, нейтрал мухитда тезроқ, кислотали мухитда эса жуда тез олигомер хосил бўлади. Барча мухитларда олигомер хосил бўлиш жараёни сув ажралиб чиқиши билан кетади.

Фурфурил спиртини поликонденсатланиш тезлиги мухит кислоталилигини ортиб бориши билан чизилди бўлиқлик асосида ортиб боради.

Расм 4.1. дан кўриниб турибдики РН қ 4 да (малеин ангидриди катализатори) 2 соат поликонденсатланиш натижасида реакцияга 52% ФС киришса, мухит РНини 2 гачан тушириш реакцияга киришган ФС миқдорини 91% гача оширади.



Расм.4.1. Фурфурил спиртини поликонденсатланишида реакцияга киришмаган бўш ФС миқдорини реакция мухити РНига боғлиқлиги графиги ($T=96^{\circ}\text{C}$; $\tau=120$ мин)

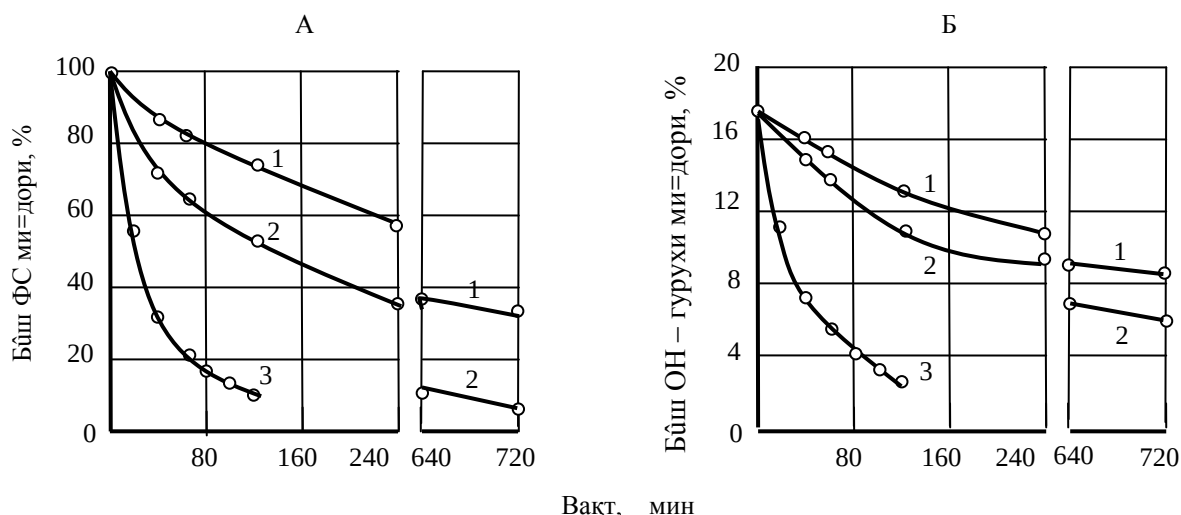
Кислотали мухитда ФСи дан олигомер хосил бўлиши хона хароратида ҳам амалга ошади.

Аммо шуни таъкидлаш керакки мухит РНини 0,5 – 1 атрофида ушлаш хона хароратида ҳам поликонденсатланиш реакциясини катта тезликда кетишига ва шунинг натижасида кўп миқдордаги иссиқликни бирданига ажралиб чиқишига олиб келади. Экзотермик иссиқликни ажралиб чиқиши эса мухит хароратини кўтариб юборади ва кўпиксимон тикилган полимер хосил бўлишига сабаб бўлади. Мухит РН ини 1,5 – 2 гача кўтариш эса хона хароратида олигомер хосил бўлиш жараёнини бир неча кунга чўзилишига олиб келади. Шу сабабли реакция мухити РН ини 2 ва ундан юқори олиб ФС ини поликонденсатланиш жараёни ўрганилди. Реакция мухитининг РН и 2 дан катта бўлган холда ҳам, юқорироқ хароратда поликонденсатланиш жараёнида ажралиб чиқаётган экзотермик иссиқлик мухит хароратини бир хил ушлаш имконини бермайди. Шунинг натижасида ФС ини юқорироқ хароратларда 2 ва ундан катта РН да поликонденсатланишини ўрганиш, мухитга ФС ига нисбатан 10 – 15% дистилланган сув қўшиб олиб борилади.

Ушбу шароит ва мухитни РН и 2 га тенг бўлганида 70°C хароратда (Расм 4.2. эг.1.) 15 – 18 соат давомида, 80°C хароратда эса (расм.4.2. эг.2.) 12 соат давомида ишлатишга яроқли олигомерлар хосил бўлади.

Хароратни реакция мухитини қайнаш хароратигачан кўтариш эса ($96 - 98^{\circ}\text{C}$) реакция тезлигини ошириб, қисқа вақт ичида олигомер хосил бўлишига олиб келади.(Расм.4.2. эг.3).

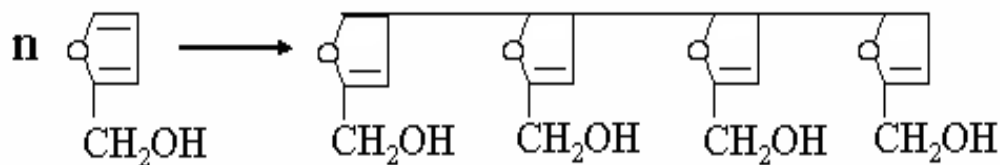
Фурфурил спиртини олигомерга айланишини дастлаб тадқиқ қилган олимлар, асосан уни асосида олигомерлар олиб, уларни турли сохаларда ишлатиш йўллари қидирганлар. Шу сабабли, улар чуқур текширишлар ўтказмасдан олигомерланиш механизми бўйича турлича фикр билдирганлар.



Расм.2. Фурфурил спиртини турли хароратларда поликонденсатланганида бўш ФС (А) ва ОН-гурухлари (Б) ми=дорини реакция ва=тидан бо=ли=лик графиги: 1 – 70; 2 – 80; 3 – 96°C: РН = 2.

Масалан айрим олимларни фикри бўйича ФС ини поликонденсатланиши жараёнида реакция мухитида қисман дифурфурил эфири ҳосил бўлиши (бунда фуран ҳалқалари диметиленэфир бо=лари билан бириккан бўлади), аммо ушбу грух олигомер ҳосил бўлиш жараёнида парчаланиб формалдегид ажралиб чиқиши ва фуран ҳалқалари метилен бо=лари билан бо=ланиши кузатилади. [2-3].

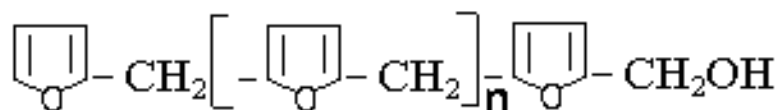
Бир ишда ҳатто ультрафиолет нурлари таъсирида ФС ини олигомер ҳосил қилиши, фуран ҳалқаларидаги қўш бо=ларни реакцияга киришиши натижасида амалга ошади деб тахмин қилинган. [4].



Аммо бошқа олимлар ушбу тажрибаларни қайтариш натижасида, олигомер ҳосил бўлишини полимерланиш реакцияси билан бо=лиқлигини тасдиқламадилар.

Бир қанча олимлар фурфурил спиртини кучли кислоталар иштирокида олигомер ҳосил бўлишини ўрганишда, таркибида кўп миқдорда паст молекулали, реакцияни бошлан=ич махсулотларини сақловчи олигомерлар олиб, уларни қо=оз-хроматография, газ-суюқлиги ҳамда гел-хроматография усулларида фракцияларга ажратган. Ҳосил бўлган фракциялар таркибини ЯМР ва бошқа усулларда ўрганиб, олигомер таркибида 12 хил модда борлигини, шулардан 2 та модда диметиленэфир бо=лари билан бо=ланганлигини кўрсатганлар. [5-6].

Умуман фурфурил спиртидан олинган олигомерларни кимёвий таркибини келтирган олимларни барчаси, юқорида келтирилган фактларга қарамай фурфурил спирти олигомерлари кимёвий структурасини қуйидагича ифодаляйдилар:



Демак барча олимларни фикрича реакция бошида хосил бўлган диметиленэфир боʻлари мустахкам бўлмаганлиги сабабли реакция давомида тўла парчаланиб, метилен боʻлига ўтиб кетадилар.

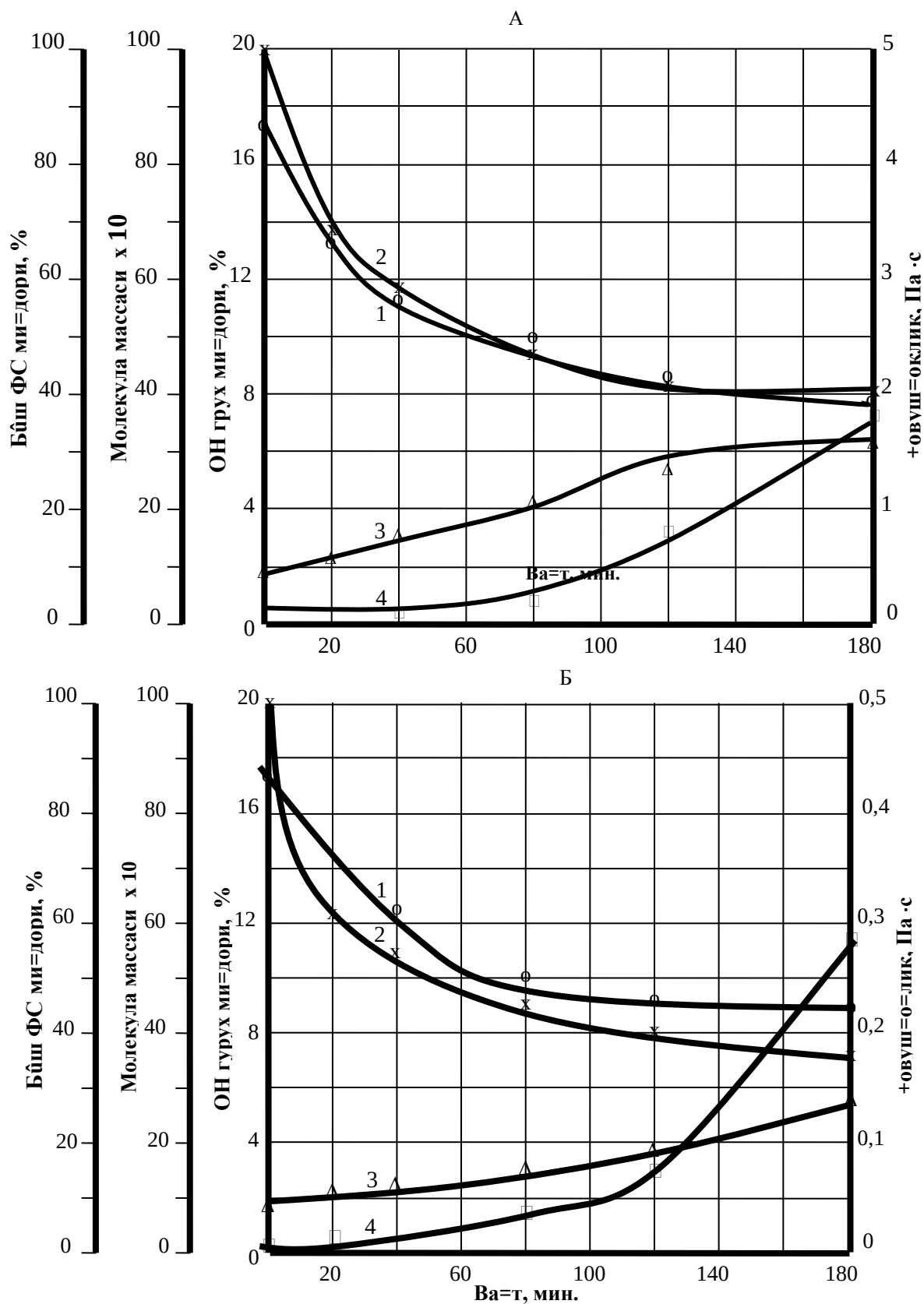
Айтилганларни ҳисобга олган ҳолда фурфурил спирти асосида олигомер хосил бўлиш жараёнини турли кислоталар иштирокида: яъни рКсини катталиги билан фарқ қиладиган кислоталар – хлорид (рКq -7), сульфат (рКq - 3), малеин (рКq 1,92) ва орто фосфор (рКq2,12) кислоталари иштирокида ўрганилди.

Кейинги текширишлар шуни кўрсатдики, реакция муҳитини РНини 2 га олиб келиш учун ишлатилган кислотанинг кучига қараб, поликонденсатланиш тезлиги ҳам ҳар хил бўлар экан.

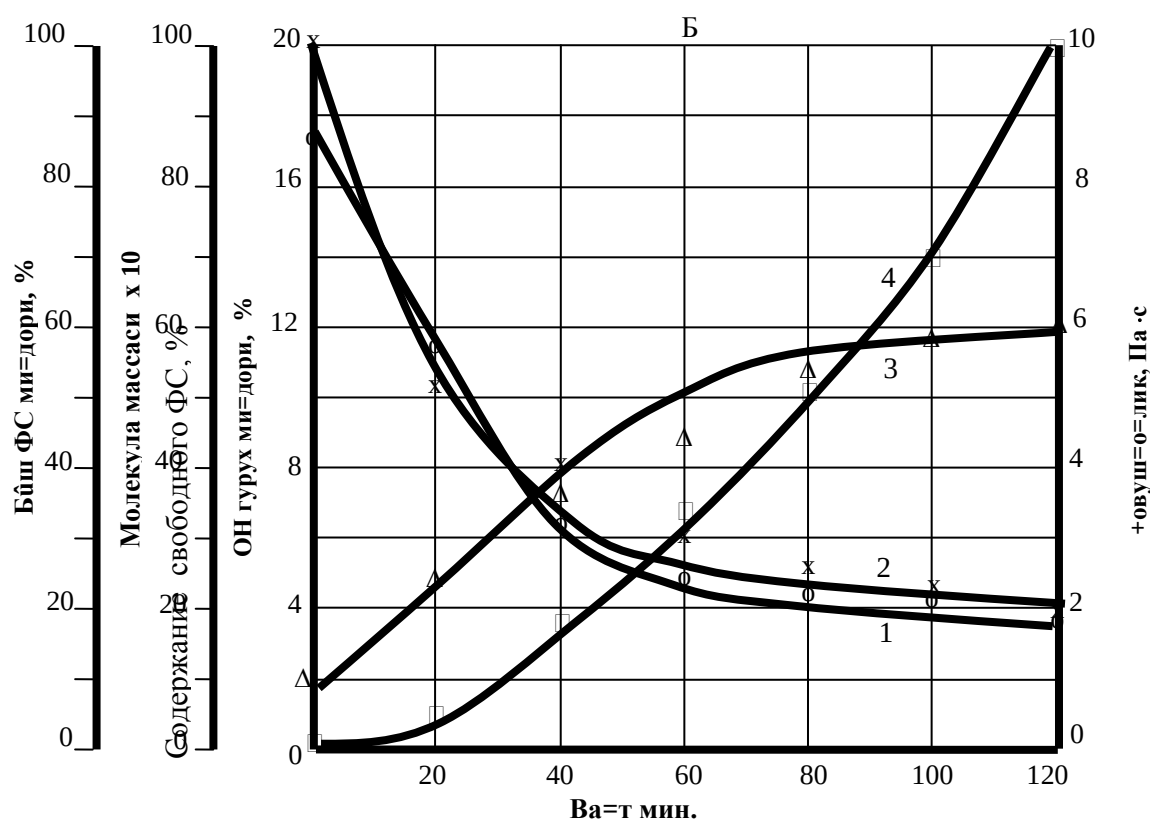
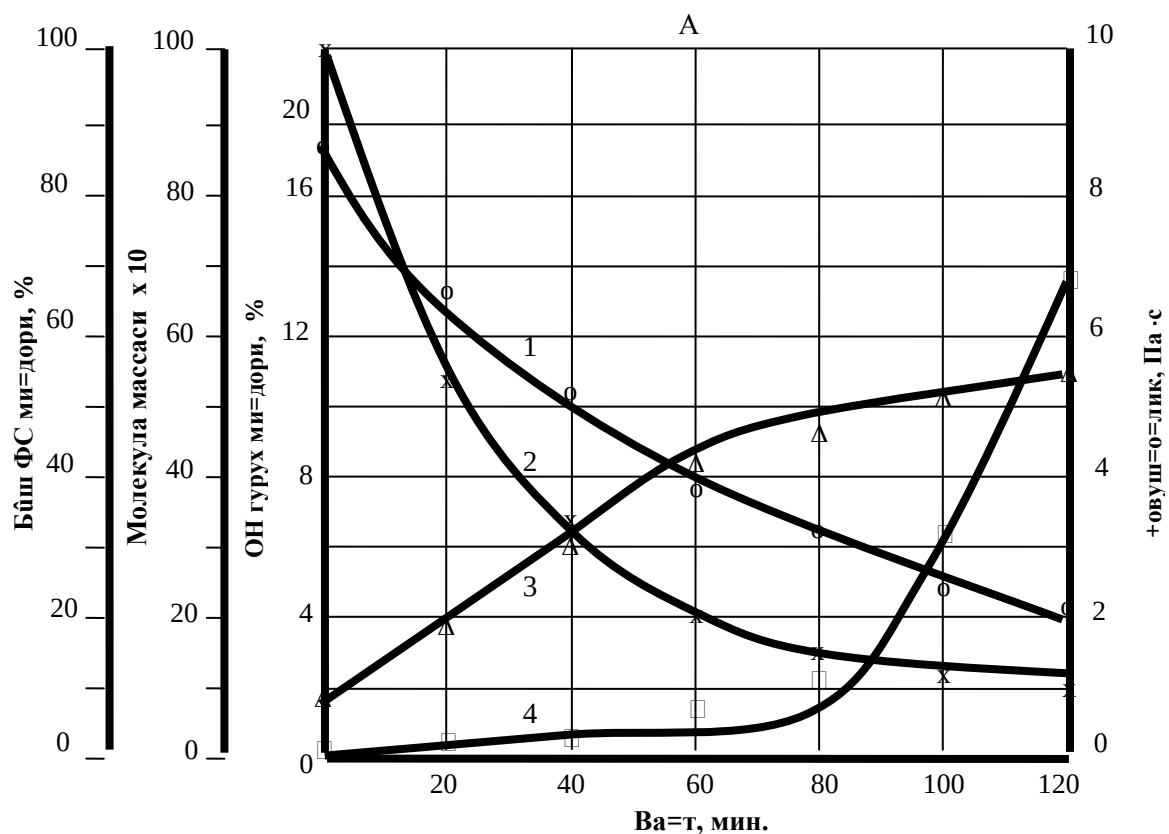
ФСини кислотали катализаторлар иштирокида гомополиконденсатланиши, реакция муҳитидаги бўш ФС миқдори, гидроксил гуруҳи концентрацияларини камайиши ва олигомерни молекуляр массаси ва қовушқоқлигини ортиши билан боради.

Масалан, хлорид кислотаси иштирокида (расм 4.3.А) ФС ни180 мин. поликонденсатланиши натижасида реакция муҳитида гидроксил груҳлари миқдори 17,2 дан 7,8 % гача, бўш ФС миқдори 100% дан 42% гача камаяди, ҳамда олигомер молекуляр массаси 98 дан 314 гача, қовушқоқлиги 0,08 дан 1,9 Па·с гача ортади. Сульфат кислотасини катализатор сифатида ишлатиш эса поликонденсатланиш реакциясини бир оз секинлашишига олиб келади (Расм 4.3.Б). Ушбу катализатор иштирокида 180 мин. сўнг реакция муҳитида гидроксил груҳи 9% гача, бўш ФС миқдори 36% гача камаяди ва молекула массаси 280га, қовушқоқлиги эса 0,29 Па·с га тенг олигомер хосил бўлади.

Юқорида келтирилган ўзгаришларни таҳлили шуни кўрсатадики, кучли кислоталар иштирокида таркибида кўп паст молекулали мономер ва аралашмалар сақловчи, ўртача молекула массали ва нисбатан паст қовушқоқли олигомерлар хосил бўлар экан. Сульфат кислотаси иштирокида олинган олигомерни қовушқоқлигини жуда ҳам пастлиги, ушбу кислота иштирокида таркибида энг кўп паст молекулали аралашмалар сақловчи олигомерлар хосил бўлишини кўрсатади.



Расм.4.3. Фурфурил спиртини 96-98°C да РН қ 2,0 да хлорид (А) ва сульфат (Б) кислоталари иштироикда гомополиконденсатланишида, реакция муҳитидаги гидроксил гуруҳи (1), реакцияга киришмаган фурфурил спирти (2) миқдорлари ҳамда олигомерни молекула массаси (3) ва қовушқоқлигини (4) вақтга боʻлиқлик графиги.



Расм. 4.4. Фурфурил спиртини 96-98⁰С да РН қ 2,0 да малеин ангидриди (А) ва H_3PO_4 (Б) иштирокида гомополиконденсатланишида, реакция муҳитидаги гидроксил гуруҳи (1), реакцияга киришмаган фурфурил спирти (2) миқдорлари ҳамда олигомерни молекула массаси (3) ва қовушқоқлиғини (4) вақтга бўлиқлиғи.

Улардан фарқли ўлароқ, нисбатан кучсиз кислоталар иштирокида секин – асталик билан юқорироқ молекула массасига эга, ҳамда таркибида кам миқдорда қуйи молекулали моддалар сақловчи олигомерлар ҳосил бўлади.

Масалан малеин ангидриди (Расм 4. 4А) катализатори иштирокида 120 мин. дан сўнг олинган олигомерни молекула массаси 550 гача, қовушқоқлиги 6,8 Па·с гача ортиб, реакция муҳитидаги гидроксил гуруҳлар миқдори 4,04% гача, бўш ФС миқдори эса 10% гача камаяди.

Бошқа кучсиз кислота H_3PO_4 (Расм 4.4.Б) катализатори иштирокида ҳам 120 мин. дан сўнг молекула массаси 600 га, қовушқоқлиги 10 Па·сга тенг ва реакция муҳитда 3,8% гидроксил гуруҳи ҳамда 20% бўш ФС сақловчи олигомер ҳосил бўлади.

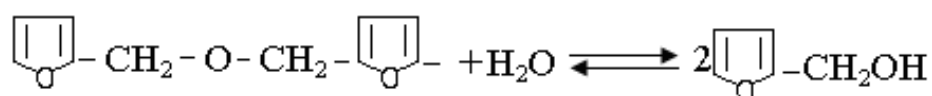
Юқорида келтирилган Расм 4.3. ва 4.4. лардаги эгриларни тахлили шуни кўрсатадики, реакция бошидан охиригачан, нисбатан кучсиз кислоталар иштирокидаги поликонденсатланиш реакциясининг умумий тезлиги анча юқори бўлиб, ушбу катализаторлар иштирокида ФС ва гидроксил гуруҳлари конверсияси анча катта.

Кузатилаётган фактларни, ҳар ҳолда, кучли кислоталар иштирокида реакция бошидан турли ёрдамчи ва тескари реакцияларни ҳам каттагина тезликда кетиши билан тушунтириш мумкин. Реакция муҳитида ҳосил бўлаётган янги гуруҳлардан диметиленэфир бўларини энг бўш бўлишини (лабил бўлар) ҳисобга олинса, тескари реакция натижасида ушбу бўлар парчаланиб, фуран ҳалқалари метилен бўли билан бўланадилар, ёки диметиленэфир бўлини парчаланиши натижасида бўш ФС ажралиб чиқади деган тахминни қилиш мумкин.

Поликонденсатланиш реакциясини кучли кислоталар иштирокида ўрганиш вақтида (180мин) реакция мувозанат ҳолига келмасада, тескари реакцияларни тезлиги ҳам ортиб бориши натижасида, реакция муҳитда 40% атрофида бўш ФС сақланиб қолади.

Демак кучли кислоталар иштирокида ФСини поликонденсатланиши натижасида, реакция муҳитда асосан ФСини паст молекулали бирикмалари аралашмаси ҳосил бўлади. Бошқа муаллифларни [6] ишларида ҳам, кучли кислоталар иштирокида ФСининг паст молекулали бирикмалари аралашмаси ҳосил бўлиши аниқланган бўлсада, бу факт ўз тушунтиришини топмаган.

Бошқа муаллифлар ва бизни тадқиқотларимизда кузатилаётган ҳолатни, яъни кучли кислоталар иштирокида реакция муҳитда кўплаб бўш ФСини қолишини тескари реакцияни қуйидагича кетиши билан тушунтириш мумкин.



Нисбатан кучсиз кислоталарни катализатор сифатида ишлатилганида, гомополиконденсатланиш реакцияси бир текисда, тўри реакцияни устинлигида кетади, ва шунинг натижасида таркибида камроқ ФС сақловчи ва юқориюқ молекула массасига эга олигомерлар хосил бўлади. Расм 4.4. А ва Б ларда келтирилган эгрилардан кўриниб турибдики, H_3PO_4 иштирокида олинган олигомер энг юқори молекула массасига эга бўлса ҳам, малеин ангидриди иштирокида кўпроқ ФС реакцияга киришади ва реакция мухити таркибида уни миқдори бор - йўли 10%ни ташкил этади.

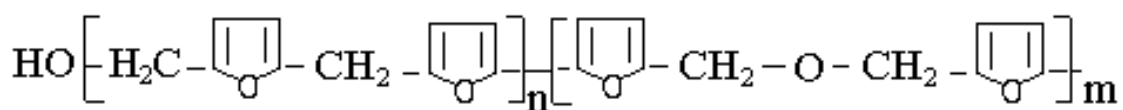
Шунинг учун ҳам кейинги текширишларда катализатор сифатида малеин ангидриди ишлатилди.

Малеин ангидриди иштирокида гомополиконденсатланиш ўтказиш шунини кўрсатдики, реакция мухитида, ҳамда олигомер таркибида формалдегид умуман йўқ. Демак малеин ангидриди иштирокида тескари реакция сифатида диметиленэфир боʻлари қисман парчаланса ҳам, юқоридаги механизм бўйича, яъни биз таклиф қилган механизм – ФСини хосил бўлиши билан кетса керак.

Хосил бўлган олигомер таркибида диметиленэфир боʻларини сақланиб қолишини, сақланиб қолганида ҳам ушбу боʻлар қанчалигини билиш мақсадида, гомополиконденсатланиш жараёни тугагач (τ қ 120 мин, РН қ2, $t_{q96-98}^{\circ}\text{C}$), реакция мухитини нейтраллаб, реакция натижасида ажралиб чиққан сувни вакуум остида $24-40^{\circ}\text{C}$ да ($533 - 800 \text{ Па}\cdot\text{с}$) хайдаб олинди. Бунда реакция сув буʻга айланиб озгина ФС билан бирга аввалига яхшилаб хажми белгиланган ва музни туз билан аралашмасида – 16°C гачан совитилаётган қабул қилиш идишида, ундан сўнг эса хажми белгиланиб Дюар идишида – 50°C гачан (қуруқ CO_2 ни ацетондаги эритмасида) совитилаётган қабул қилиш идишида йиʻилди.

Реакцияда ажралиб чиққан сувни йиʻиш юқоридаги шароитларда 6 соат давом эттирилди. Шундан сўнг реакция бошида киритилган сув, хайдалган сувдаги ФСи ҳамда нейтраллаш учун NaOH билан киритилган сув олиб ташланганида қолган сувни миқдори 1 мол реакцияга киришган ФС учун 0,77 молни ташкил этди. Олигомер таркибидаги ОН гурухлар миқдори 3,5%ни ташкил этишини ҳисобга олган ҳолда, фурфурил спирти олигомери таркибидаги фуран халқаларини бириктирувчи боʻлардан 7%и диметиленэфир боʻлари эканлиги ҳисоблаб топилди.

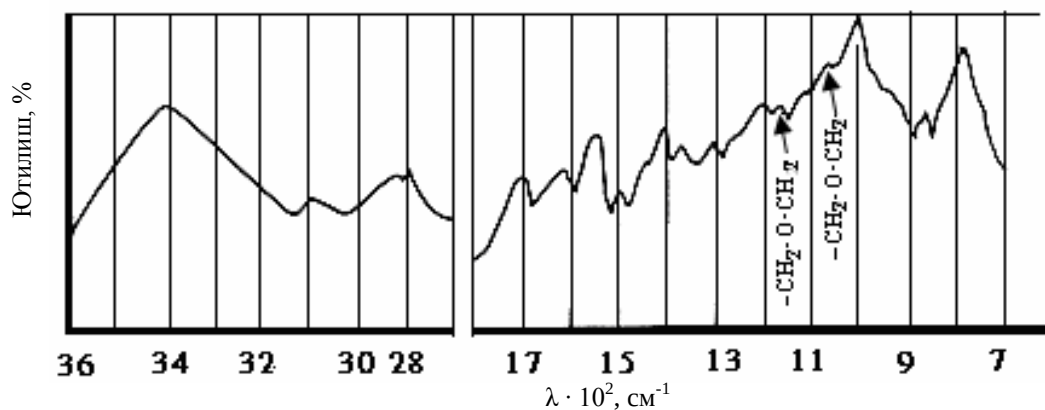
Кимёвий усулларда, ИК-спектрлари ҳамда ЯМР спектрларини ўрганиш, элемент таркибни назарий ва амалий миқдорларини солиштириш фурфурил спирти асосида олинган олигомерлар структураси қуйидагича эканлигини тасдиқлади [7]:



бу ерда $n \gg m$

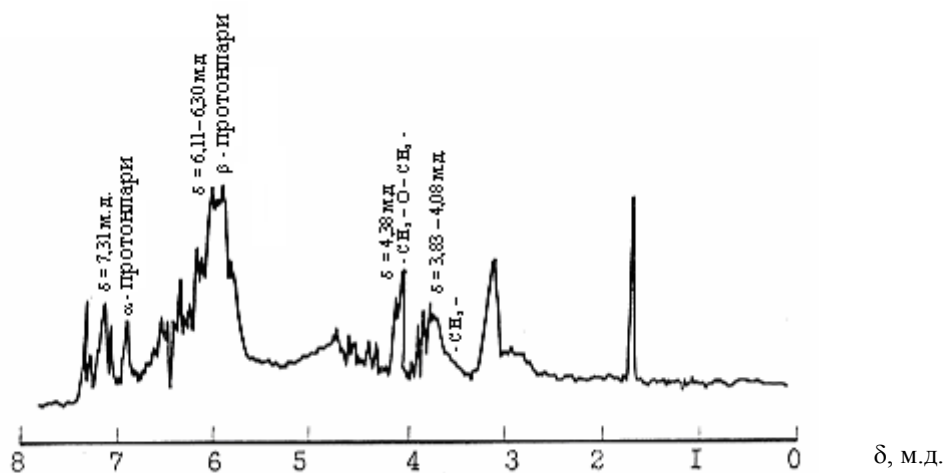
Ушбу структура формуласини тўрилигини, мономердан ва сувда эрувчи моддалардан тозаланган ММ қ 490, гидроксил грухлари 3,5% бўлган

олигомерни элемент таркибини – С – 72,1%; О – 22,7%; Н – 5,2% (назарий хисобланган миқдори С-72,3%; О – 22,5%; Н – 5,2%) ва бром сонини 377 (назарий хисоблангани 385,5) назарий хисобланган сонлар билан тўри келиши орқали тасдиqlаш мумкин.



Расм.5. Фурфурил олигомерини И+ - спектри

Кимёвий тахлиллар натижаси ИК – ва ЯМР – спектр усуллари билан ўрганишда ўз тасдиqlарини яна бир бор топдилар. Мономерлардан тозаланган олигомер ИК– спектрида (Расм5) $3500\text{--}3400\text{см}^{-1}$ (олигомерлардаги ОН-групплари), 1020см^{-1} (метил ол группи ОН и ва фуран халқасидаги С – О – С - бо\), 1580см^{-1} (фуран халқасидаги иккита қўш бо\лар), 1380см^{-1} (2,5 ҳолатида бириккан фуран халқаси) ютиш чизиqlари билан бир қаторда, 1150см^{-1} ва 1060см^{-1} ютилишда – $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$ - диметиленэфир бо\ларининг валент тебранишларига тегишли чизиqlар пайдо бўлади.



Расм.6. Фурфурил олигомерини ЯМР-спектри

ФСО ЯМР- спектрида (Расм. 6) ҳам олигомерни CH_2 - бо\ларидаги протонларга тегишли 3,83 м.д. даги сигнали билан бир қаторда – $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2$ - бо\лари протонларига тегишли 4,36 – 4,38 м.д. кучсиз сигнал борлиги кузатилади. Метилен- ва диметиленэфир бо\ларидаги протон сигналларининг нисбати 11:1 га тенг бўлиб, фуран халқаларини бириктириб турган 100 та бо\дан 91,6% и метилен ва 8,4% и диметиленэфир бо\лари эканлигини кўрсатади. Ушбу тасдиq биринчидан фурфурил спирти

гомополиконденсатланганда бир қисм метилол грухлари бир – бири билан таъсирланиб – $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ грухлари ҳосил бўлишини кўрсатса, иккинчидан ҳосил бўлган лабил диметиленэфир боʻлари бошқа тадқиқотчилар ўйлаганидек синтез вақтида парчаланиб кетмай, олигомер таркибида сақланиб қолишини ва демак юқорида биз таклиф қилган ФСО ларини янги структура формуласи тўрилигини исботлади.

ФУРФУРИЛ СПИРТИ АСОСИДА ОЛИГОМЕР СИНТЕЗ ҚИЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Фурфурил спирти (ФС) асосида термореактив олигомер олиш, ФС ини сув ва малеин ангидриди иштирокида поликонденсатлаш, нейтраллаш ва қуритиш жараёнларидан иборат.

Реакторга 91 масс қисм ФС и, 9 масс қисм дистилланган сув, реакция мухитининг РНи 2 – 3,5 бўлгунча (реакторни хажми ортгани сари реакцияни РН 3 – 3,5 да ўтказиш керак) малеин ангидридининг иссиқ сувдаги эритмаси солинади. Реактордаги масса 70 – 72⁰С гачан қиздирилади. Харорат экзотермик реакция иссиқлиги ҳисобига 98 – 100⁰С гача кўтарилади ва 96 – 98⁰С хароратда қайтар совитгич ишлатиб қўйиб (реакция харорати кўтарила бошласа қобилққа совитқ сув бериш билан 96 – 98⁰С дан ошиб кетишни олдини олиш керак) керакли қовушқоқлика эга олигомер олингунча жараён давом эттирилади. Аралашма 50 – 60⁰С гачан совитилиб 50%ли ўювчи натрий ёрдамида нейтралланади ва сокин холда сақланади. Тепада ажралган сув деконтациялаб чиқариб ташланганидан сўнг, 80 – 87 кПа вакуум ва 95-100⁰Сда олигомер қурилади. Олигомерни чиқиши реакция учун олинган ФСи массасини 75 – 78%ини ташкил этади.

Совутилган олигомер тиниқ бўлмай тўқ-жигарранг рангда бўлади. У 160 – 200⁰С да нейтрал мухитда, 100 – 140⁰С да органик кислоталар, 20 – 25⁰С да сулфокислоталар, минерал кислоталар, анилинни водород хлоридли тузи ва бошқа шу каби катализаторлар иштирокида яхши қотади.

ФУРАН СПИРТЛАРИ ВА ФОРМАЛДЕГИДДАН ОЛИГОМЕР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Фуран спиртлари ва формалдегид асосида олигомер ишлаб чиқариш ва гетерополиконденсатланиш реакцияларини ўрганишга кам аҳамият қаратилган. Кўпгина ўтказилган текширувларда муаллифлар фурфурил-формалдегид олигомерларини синтез қилиб, уларни турли сохаларда ишлатиш билан шуғилланганлар. Ушбу ишларни кўпчилиги патентлар бўлиб, олигомер олиш шарт-шароитлари ва айниқса механизми ўрганилмаган.

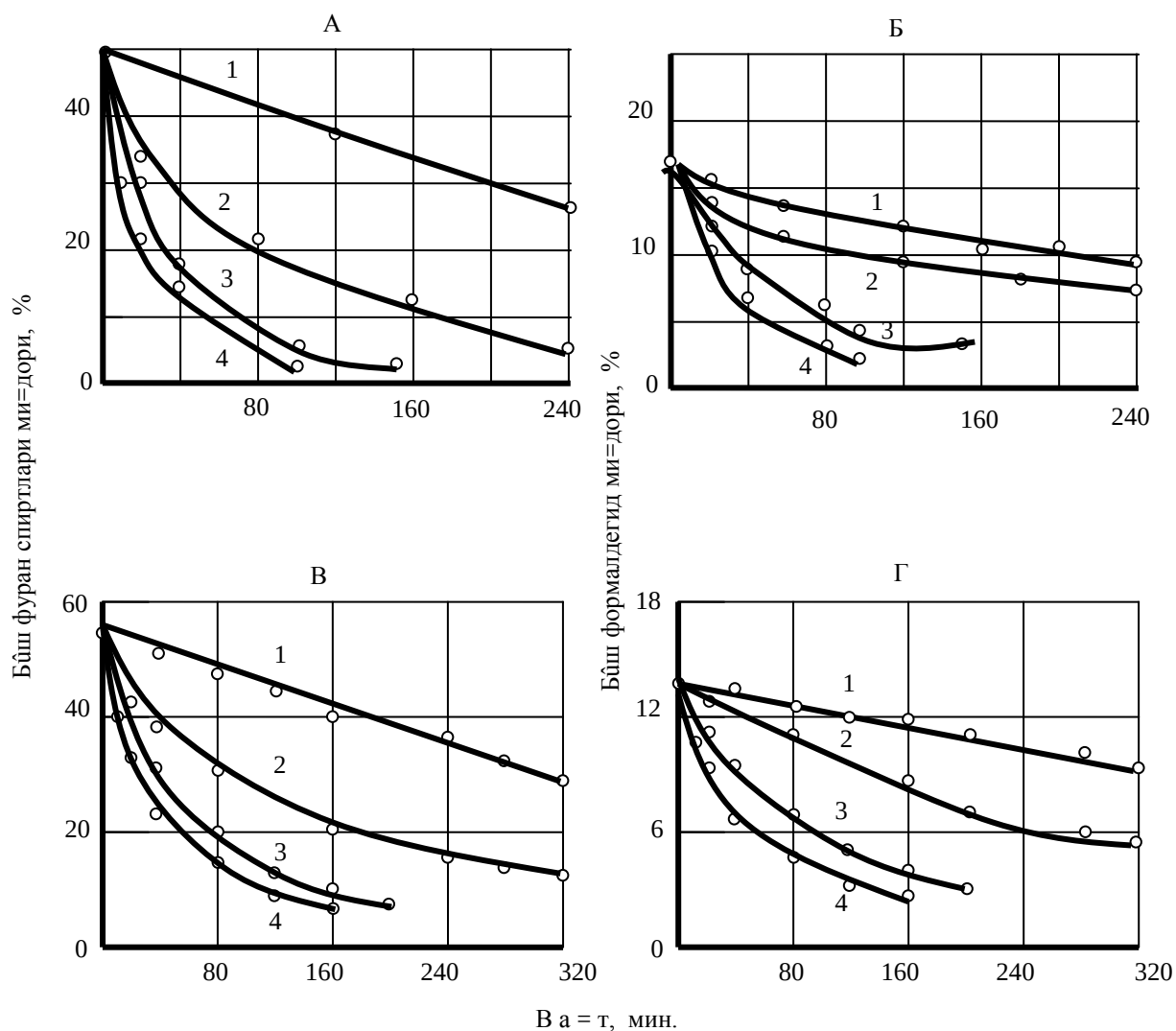
Айтилганларни инобатга олиб ушбу маъруза фурфурил-формалдегид ва фурилаллил-формалдегид олигомерларини синтез қилиш ва уларни ҳосил бўлиш механизмларини ўрганишга бағишланган.

ОЛИГОМЕР ХОСИЛ БЎЛИШ ШАРОИТЛАРИ

Текширишлар шуни кўрсатадики, нейтрал ва кучсиз ишқорий мухитда, 96°C хароратда 1,5 - 2 соат давомида фурфурил спирти (ФС) ва формалдегид (ФД), ҳамда фурилаллил спирти (ФАС) ва ФД ларни эквимол миқдорларини (формалдегидни сувдаги 37% ли эритмаси ишлатилганида) қиздириш натижасида реакция мухитидаги бўш мономерлар миқдори ўзгармайди. Демак ушбу шароитларда спиртларни гомополиконденсатланиши ёки уларни ФД билан гетерополиконденсатланиши кузатилмайди.

Кислотали мухитда эса 70°C дан сезиларли даражада поликонденсатланиш реакциялари кузатилади (Расм 5.1.эг.1). Хароратни 80°C гача кўтариш жараёни тезлатишга олиб келади (Расм 5.1.эг.2). Поликонденсатланиш жараёни 90°C ва айниқса $96-98^{\circ}\text{C}$ хароратда (реакция мухитини қайнаш харорати) анча сезиларли тезликда кетади (Расм 5.1.эг.3,4.). Хароратни кислотали мухитда $96-98^{\circ}\text{C}$ дан ошириш (босим остида) поликонденсатланиш реакциясини янада тезлатади, лекин юқори хароратда поликонденсатланиш реакциясини жуда катта тезликда кетиши ҳисобига экзотермик иссиқликни олиб чиқиш қийинлашади ва реакция мухитида ўз мономерларида бўлган тикилган полимер ҳосил бўлади. Шуни такидлаш лозимки, синтез жараёни катта реакторларда ўтказилаётганда (саноатда) мухит РН ини 2 эмас 3,5-4,5 атрофида ушлаш зарур, чунки $96-98^{\circ}\text{C}$ хароратда РН-2 да ҳам катта ҳажмли реакторларда реакция жуда тез кетганлиги ва катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиши ҳисобига тикилган полимер ҳосил бўлишига олиб келади.

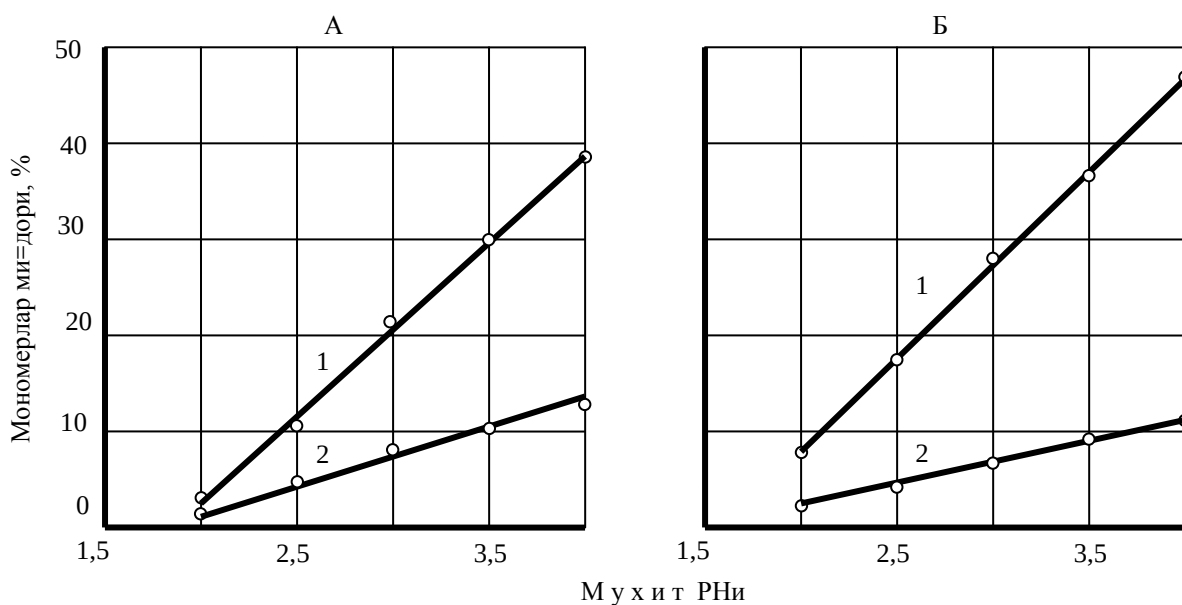
Айтилганларни ҳисобга олиб, бундан кейинги барча тадқиқотлар реакция мухитини қайнаш хароратида ($96-98^{\circ}\text{C}$ да) олиб борилди.



Расм.5.1. Реакция мухитидаги бўш фуран спиртлари (А,В) ва формалдегид (Б,Г) миқдорларини турли хароратларда ўтказилган поликонденсатланиш вақтидан бўлиқлик графиги.(фуран спирти: формалдегид 1:1; РНq2)

А ва Б - фурфурил спирти : формалдегид;
 В ва Г - фурил аллил спирти : формалдегид;
 1-70°; 2-80°; 3-90°; 4-96-98°С.

ФС ва ФАС ларини ФД билан поликонденсатланиш жараёни мухит РН ини камайиши билан чизиқли бўланган равишда тезлашади (Расм 5.2.). Лаборатория колбасида (0,5 - 3 л) синтез ўтказилганида ҳам мухит РН ини 2дан пасайтириш поликонденсатланиш жараёнини ўтказишни анча қийинлаштириб, гохида жараён гел хосил бўлиши билан тугалланади.

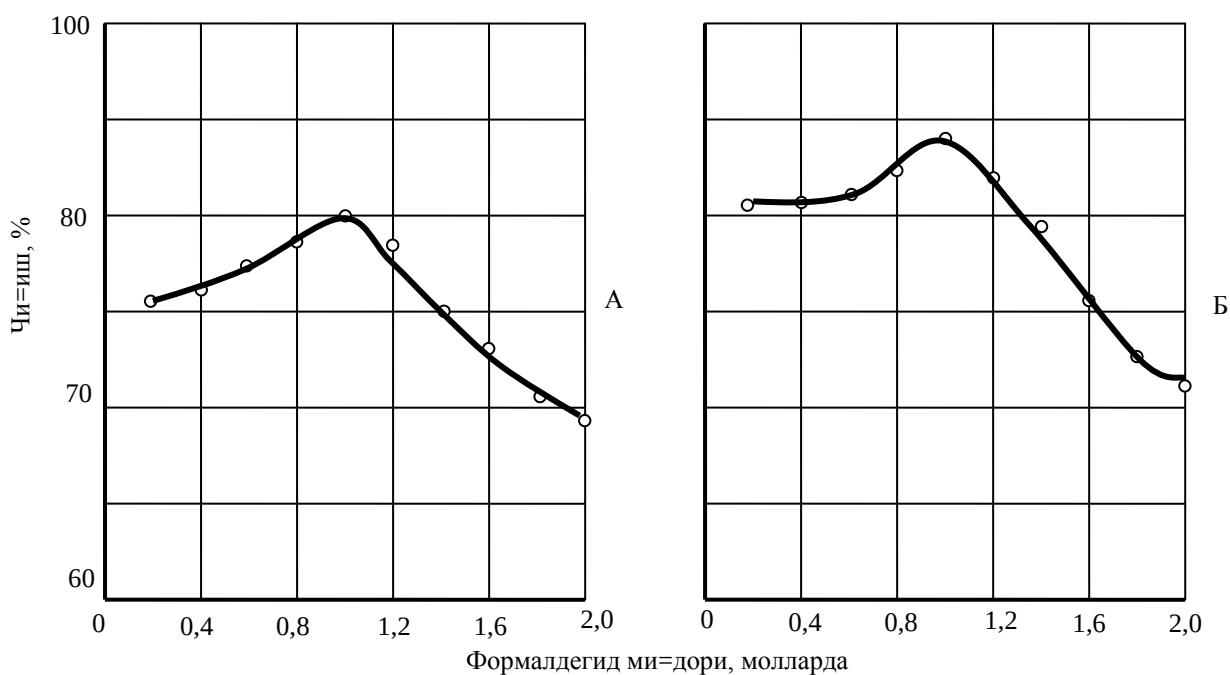


Расм.5.2. Реакция мухитидаги бўш фуран спиртлари (1) ва формалдегид (2) миқдорларини гетерополиконденсатланиш РНига бўлиқлик графиги:

А - ФС:ФД (спирт : алдегид – 1:1; τ - 90 мин.; T - 98°C);

Б - ФАС : ФД (спирт : алдегид – 1:1; τ - 160 мин.; T - 98°C);

Поликонденсатланиш тезлиги, олигомер хоссалари ҳамда олигомердан тикилган полимер ҳосил бўлиш жараёнларига синтез учун олинган ФС ва ФАС ларини ФД билан нисбатлари катта таъсир кўрсатади. Масалан, ФС:ФД ва ФАС:ФД нисбатларини 1:0,2 молдан 1:1 молгачан ўзгартириш олигомер чиқишини қисман оширади (Расм 5.3). Реакция учун олинган формалдегид миқдорини 2 молгачан ошириш эса олигомер чиқишини камайтиришга олиб келади. (мономерлар йиғиндисига нисбатан)



Расм.5.3. Олигомер чиқишини бир мол фуран спиртига нисбатан олинган формалдегид миқдорига бўлиқлик графиги: А – ФС:ФД; Б - ФАС:ФД

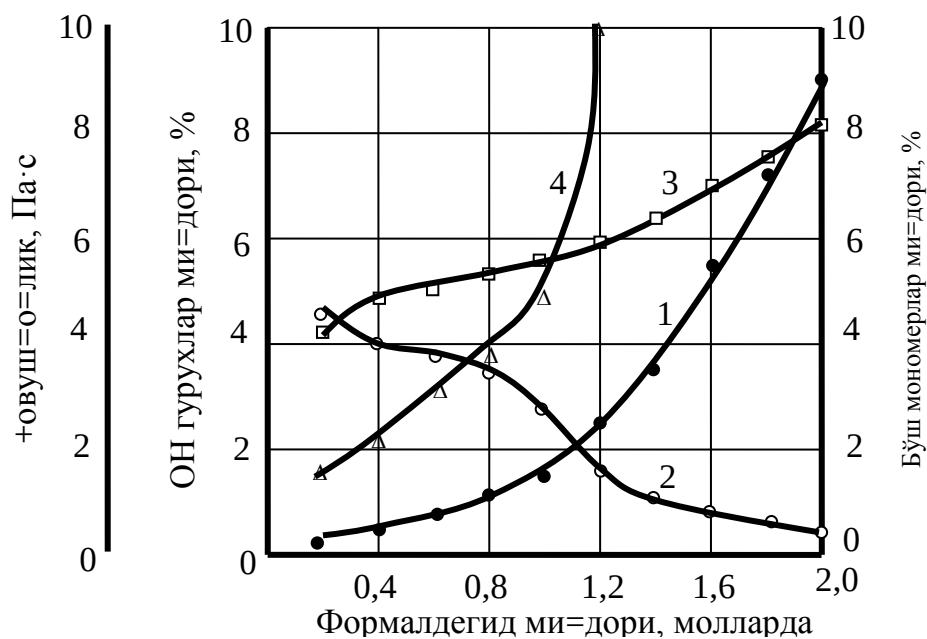
Жалвал. 5.1.

Олигомерларни чиқиши, бўш ва реакцияга киришган мономерлар миқдорини, реакция учун олинган фурфурол спирти ва формалдегид нисбатларидан боғлиқлиги. (РН қ 2,0; t қ 98⁰С; τ қ 1.5 соат)

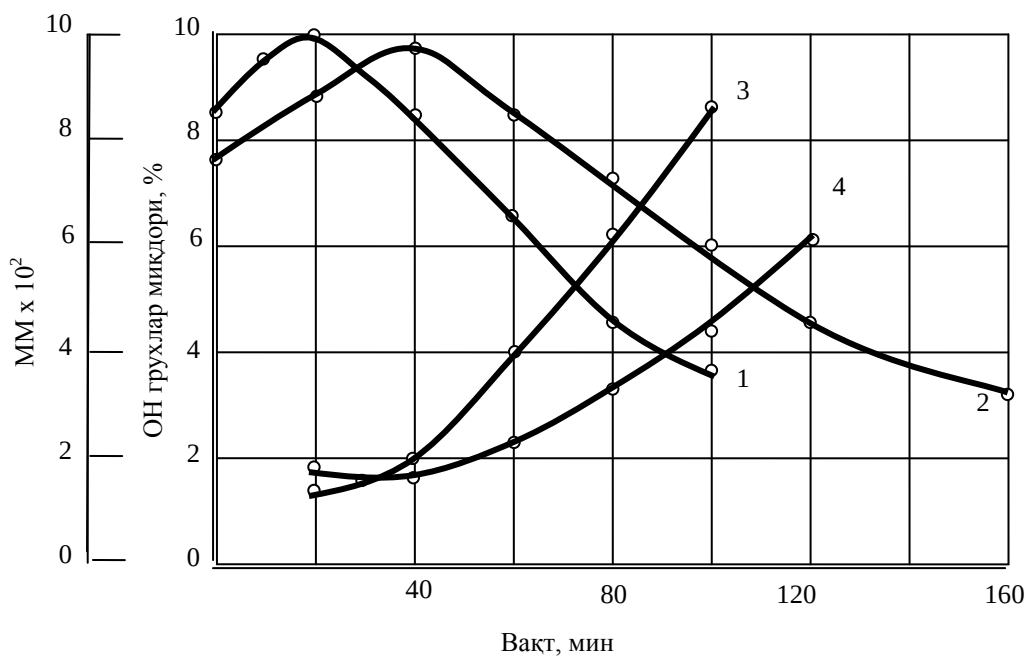
ФС:ФД нисбатлари, молларда	Олигомерни чиқиши, (мономерлар йиғиндисига нисбатан), %		Олигомер таркибидаги бўш мономерлар миқдори, молларда		Хайдалган ва деконтация қилинган суддаги бўш мономерлар миқдори, молларда		Реакцияга киришган мономерлар миқдори, молларда		Реакцияга кирмаган мономерлар миқдори, молларда		Гомополикон денсацияда қатнашган ФС миқдори, молларда
	Хисоблаб топилгани	Амалда топилгани	ФС	ФД	ФС	ФД	ФС	ФД	ФС	ФД	
1:0,2	76,5	75,5	0,046	0,01	0,208	0,03	0,746	0,16	0,254	0,04	0,586
1:0,4	76,5	76,5	0,041	0,017	0,201	0,093	0,758	0,29	0,242	0,11	0,468
1:0,6	78,1	77,5	0,040	0,025	0,186	0,135	0,774	0,44	0,226	0,16	0,334
1:0,8	79,8	78,5	0,035	0,037	0,179	0,143	0,786	0,62	0,214	0,18	0,166
1:1	80,5	80,0	0,03	0,06	0,146	0,26	0,824	0,68	0,176	0,32	0,144
1:1,2	77,7	77,4	0,015	0,087	0,147	0,443	0,838	0,71	0,162	0,49	0,128
1:1,4	76,1	75,0	0,011	0,13	0,142	0,53	0,847	0,74	0,153	0,66	0,107
1:1,6	74,8	73,1	0,0082	0,20	0,139	0,644	0,853	0,756	0,147	0,844	0,097
1:1,8	72,4	70,6	0,0071	0,25	0,134	0,778	0,859	0,772	0,141	1,028	0,087
1:2,0	71,9	69,2	0,0061	0,30	0,128	0,915	0,866	0,785	0,134	1,215	0,081

Кузатилаётган ҳолатни фуран спиртлари ва формалдегидни турли нисбатларда олиб, синтез жараёнларида боʻланган спиртлар ва формалдегид миқдорларини аниқлаш орқали тушунтириш мумкин (Жадвал 5.1. да ФС:ФД мисолларда тушунтирилган).

Синтез учун олинган формалдегидни миқдори 1 мол фурфурил спиртига нисбатан 0,2 молдан 1 молга ортиши натижасида (Жадвал.5.1) реакцияга киришган формалдегидни миқдори 0,16 молдан 0,68 молгача ортади. Реакция учун олинган формалдегидни миқдорини 2 молгачан ортиши эса, реакцияга киришган формалдегидни миқдорини 0,785 молгачан ортишига олиб келади. Реакцияга киришган фурфурил спиртини миқдори ҳам реакция учун олинган формалдегид миқдорига боʻлиқ бўлиб, спирт:формалдегид нисбати 1:1 бўлганида 0,824 молни, нисбат 1:2 бўлганида 0,866 молни ташкил этади. Келтирилган катталиклардан кўриниб турибдики, фурфурил спирти билан формалдегидни поликонденсатланиш реакциясида, формалдегидни спиртга нисбатан моллар миқдорини 0,2 дан 2 молгача оширилганида ҳам формалдегидни 0,78 моли реакцияга киришмаяпти. Демак формалдегидни 2 мол ва ундан кўпроқ олинганида ҳам формалдегидни 1 молга яқини реакцияга киришиши (ФСни гомополиконденсатланиши 100% олдини олиш мумкин бўлмаганидан) ортикча формалдегидни эса умуман реакцияга киришмай, реакция муҳитида бўш ҳолда бўлиши кузатилаяпти. Яъни ФСни 1 моли поликонденсатланиш ўрганилаётган шароитларда максимал 1 мол формалдегид билан реакцияга киришар экан. Кузатилаётган ҳолат шуни кўрсатадики, эрувчан ва суюқланмага айланувчан олигомер ҳосил бўлишида, фуран спиртларини α -ҳолатидаги водородлар таъсирланиб, β -ҳолатидаги водородлар реакцияда қатнашмайдилар. Реакцияга олинган формалдегид миқдорини 0,2дан 2 молгача ортиши олигомерлар таркибидаги бўш формалдегид (Расм.5.4. эг.1.) , гидроксил гурухлари (Расм.5.4.эг.3) миқдорини ҳамда олигомер қовушқоқлигини (Расм.5.4. эг.4) ортишига ва олигомерлар таркибидаги бўш фурфурил спирти (Расм.5.4. эг.2) миқдорини камайишига олиб келади.

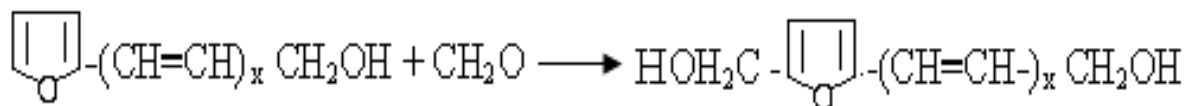


Расм.5.4. Олигомерлар таркибидаги бўш мономерлар (ФД-1; ФС- 2) ва гидроксил гурухлари (3) миқдорлари ва олигомер қовушқоқлиги ни (4) синтез вақтида 1 мол ФСга нисбатан олинган формалдегид моллари миқдорида бўлиқлик графиги



Расм. 5.5. Олигомерлар ММси ва улар таркибидаги гидроксил гурухлар ўзгаришини поликонденсатланиш вақтига боғлиқлик графиги: 1,3 – ФС:ФД; 2,4 – ФАС:ФД (фуран спирти:ФД - 1:1; τ қ 1,5 соат; $t - 98^{\circ}\text{C}$)

Поликонденсатланиш реакцияларида гидроксил грухларини катнашишини хисобга олган ҳолда, реакция муҳитида гидроксил грухлари миқдорини доимо камайиб боришини кутиш керак. Аммо 5.5. чи расмдан кўриниб турибдики, ФС:ФД системасида реакция бошланишини биринчи 20 минутида, ФАС:ФД системасида 40 минутида реакция муҳитидаги гидроксил грух миқдори бироз ортади. Гидроксил грухлари миқдорини реакция муҳитида ортиши, бизга поликонденсатланиш реакцияси биринчи босқичида 2- ўриндошланган фуран спиртлари ФД билан реакцияга киришиб диметилолфуранлар ҳосил қилади деган тахмин қилишга имкон берди:



бу ерда хқо ёки 1.

Ушбу тахминни текшириш мақсадида реакция бошланганидан кейин ФС:ФД системасида 20 мин. дан сўнг, ФАС:ФД системасида 40 мин. дан сўнг реакция муҳити ҳароратини совитиб, натрий ишқорининг сувдаги эритмаси билан РН-7 гачан нейтралланди. Сўнгга вакуум ҳосил қилиб (1066-1333 Па.с) ФС:ФД системасидан 115 - 130⁰С ҳарорат ўртасида оч сариқ рангли қуюқ суюқлик хайдаб олинди. Кабул қилиш идишида совиган ушбу суюқлик секин-аста кристалланди. ФАС:ФД системасидан 150⁰С гачан кутилган модда хайдалмади, ҳароратни 150⁰С дан ошириш эса кўпириб тикилган ҳолга ўтган полимер ҳосил бўлиши билан тугади.

ФС:ФД системасидан ажратиб олинган кристалл модда хлороформдан янгитдан кристаллаб олинганида 76⁰С ҳароратда суюқланадиган оқ рангли кристаллга айланди. Ўтказилган кимёвий таҳлил асосида ҳосил бўлган кристалл ўз таркибида 26,4% гидроксил грухларини сақлаши ва уни бром сони 254 га тенглиги аниқланди. Элемент таркиб таҳлили қуйидаги натижаларни берди - С - 56,3% ; О₂ - 37,5% ; Н₂ - 6,2%. Криоскопик ва масс-спектр усулларида топилган молекула масса 128 га тенглиги аниқланди. Барча таҳлил натижалари тоза индивидуал модда диметилолфуранга тегишли бўлиб, олинган таҳлил натижалари адабиётларда келтирилган натижаларга мос келиши ҳам аниқланди [3-4].

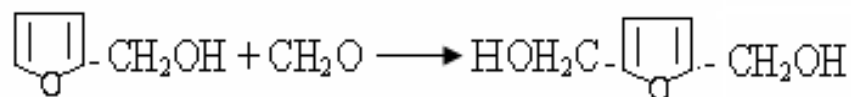
Ажратиб олинган диметилолфуранни кимёвий тузилишини биз И⁺ - ва ЯМР- спектр усуллари билан ҳам тасдиқладик.

Хусусан диметилолфуранни ИК - спектрида битта функционал грух билан ўриндошланган фуран спиртига мос 3400 - 3200 см⁻¹ - ОН грухлар, 1570 см⁻¹ - СqС боғлар, 1020 см⁻¹ - СН₂ОН грухлар билан бир қаторда 2,5 - ҳолатда ўриндошланган фуран ҳалқасига тегишли 1380 - 1370 см⁻¹ да ютилиш чизиғи пайдо бўлади. ЯМР- спектрида эса, фуран ҳалқасидаги 2 та β-водород протонлари δ қ 6,26 м.д. да кенг синглет, иккита СН₂ - грухи протонлари (2 та СН₂ОН грухларидаги) 4Н синглети кўринишида 4,67 м.д.да,

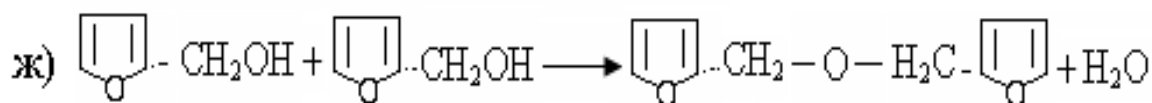
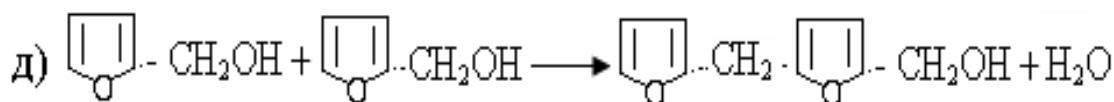
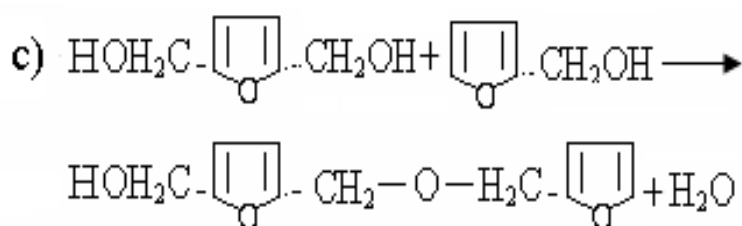
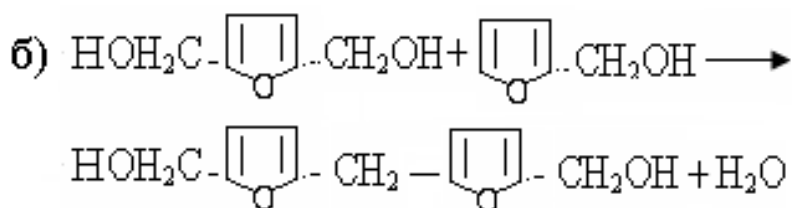
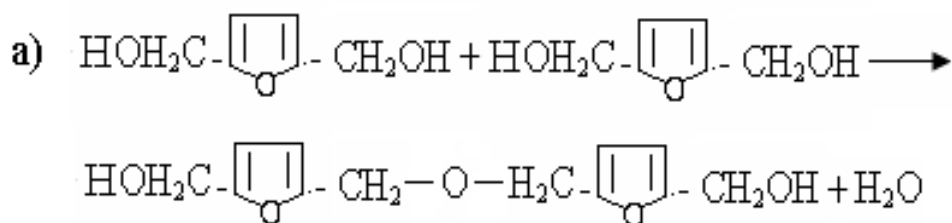
2 та метилол грухидаги ОН грухлари протонлари эса 6,86 м.д. синглет кўринишида кузатилади.

Юқорида келтирилган тахлил натижалари асосида фуран спиртларини ФД билан поликонденсатланиш реакцияларини қуйидагича тахмин қилинди (ФС:ФД 1:1 ва 1:2 бўлганида механизм ФС мисолида келтирилади).

1 босқич - 2 ҳолатда ўриндошланган фуран спиртини ФД билан бирикиб 2,5 - ўриндошланган фуранни диметилолли ҳосиласини ҳосил бўлиши:



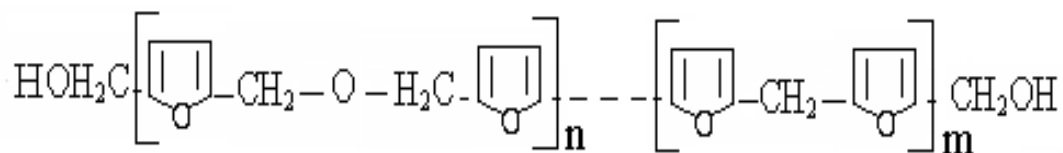
II босқич - 2,5 - ўриндошланган фуранни диметилолли ҳосиласини ўзи билан, 2 - ўриндошланган фуран спирти билан ва фуран спиртини ўзи-ўзи билан поликонденсатланиши:



Ҳосил бўлган димерлар, кейинчалик юқорида келтирилган реакциялар натижасида поликонденсатланиб, олигомерлар ҳосил қиладилар. Реакция

мухитидаги ФС:ФД нисбатини ортиб бориши билан аввалига д) ва ж) сўнгра б) ва с) реакцияларни умумий реакциялардаги улуши (қисми) камайиб боради.

Ушбу тахлиллар асосида, ҳамда ФС асосида олинган олигомерлар таркибида ҳосил бўлган диметиленэфир боʻларини сақланиб қолишини ҳисобга олган ҳолда ФС:ФД асосида олинган олигомерларни кимёвий структурасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Кимёвий формуладаги n ва m ларни нисбати синтез учун олинган ФС ва ФД нисбатларига боʻлиқ бўлиб ФД ни миқдори ортиб бориши билан n ни m га нисбати ҳам ортиб боради.

Ушбу механизм кимёвий тахлил, элемент таркибни ўрганиш, ИҚ - ва ЯМР спектрларни тахлил қилиш натижасида исботланди. Масалан ФС:ФД ларни моллар нисбати 1:0; 1:1; 1:2 бўлганида синтез қилинган олигомерларни ЯМР-спектрларини ўрганиш, ушбу олигомерлар макромолекулаларидаги фуран ҳалқаларини бириктирувчи CH_2 -боʻли протонлари сигналининг интенсивлиги (3,8 м.д.) билан - $\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 -$ боʻли протонлари сигналининг интенсивлиги (4,65 м.д.) нисбати қуйидагича ўзгаришини кўрсатди. ФС олигомерида 11:1; ФС:ФД (1:1) олигомерида 3,8:6,2; ФС:ФД (1:2) олигомерида 1,9:8,1. Шу билан биргаликда ушбу олигомерлар ЯМР-спектрида бўш ҳолатдаги α -протонлар сигналининг (7,25 - 7,4 м.д.) интенсивлигини ҳам камайиши кузатилади.

Демак ушбу маъруза бўйича хулоса қилиб қуйидагиларни айтиш мумкин:

1. Фуран спиртлари кислотали муҳитда формалдегид билан таъсирланишлари натижасида, уларни диметилолли ҳосилалари ҳосил бўлади. Реакция муҳитидаги формалдегидни миқдори 0,2 дан 2 молгача (мол фуран спиртига нисбатан) ортиши билан, ҳосил бўлаётган диметилолли ҳосиланинг миқдори ҳам ортиб боради. Аммо фуран спиртига нисбатан формалдегидни миқдорини 2 маротаба кўп олинганида ҳам, фуран спиртини ўзи билан ўзини конденсатланиши қисман кетиши ҳисобига, ҳамма фуран спирти формалдегид билан диметилолли ҳосила ҳосил қилмайдилар:

Бошқача қилиб айтганда, фуран спиртига нисбатан формалдегидни миқдори икки маротаба кўп олинганида ҳам, синтез шароитларида бир мол фуран спирти билан кўпи билан бир мол формалдегид реакцияга киришади.

2. Реакциянинг кейинги босқичларида фуранни диметилолли ҳосилаларининг ўз-аро, фуран спирти билан ва қисман фуран спиртининг ўз - ўзи билан поликонденсатланиши натижасида, асосий занжирдаги фуран ҳалқалари диметиленэфир ва метилен боʻлари билан боʻланган олигомерлар

хосил бўлади. Демак олигомер синтез қилиш шароитларида хосил бўлган диметиленэфир боʻлари парчаланмайдилар.

Таянч сўзлар

Фурфурил спирти, фурилаллил спирти, формалдегид, кислотали мухит, диметиллолфуран, фуран спирти ва формалдегид нисбатлари, поликонденсатланишни биринчи ва иккинчи босқичи, метилен- ва диметиленэфир боʻлари, уларни нисбатларини ўзгариши, ФС ва ФД дан олинган олигомер, унинг кимёвий структураси. Фурфурил спирти, нейтрал, ишқорий, кислотали мухит, метилол грухи, α -водород, метилен боʻлари, диметиленэфир боʻлари, парчаланиш, элемент таркиб, ИК- ва ЯМР – спектрлар, янги механизм, янги структура формуласи.

Кайтариш учун саволлар

1. Фуран спиртлари формалдегид билан нейтрал ёки кучсиз ишқорий мухитда поликонденсатланиш реакциясига учрайдиларми?
2. Фуран спиртлари билан формалдегидни поликонденсатланиш тезлиги кислотали мухитга қандай боʻлиқ.
3. Нима учун фуран спиртлари билан формалдегидни поликонденсатланиш реакцияларини $RH < 2$ да ўтказиб бўлмайди?
4. Фуран спиртлари формалдегид билан реакциянинг 1 чи босқичида қандай бирикма хосил қиладилар?
5. Ушбу бирикмани ажратиб олиб ўрганиш мумкинми?
6. Фуран спиртларини формалдегид билан поликонденсатланиш реакциясининг 2 чи босқичида реакция қандай йўналишларда кетиши мумкин?
7. Фуран спирти ва формалдегиддан олинган олигомер асосий занжиридаги фуран халқалари қандай боʻлар ёрдамида бириккан бўладилар?
8. Синтез учун олинган фуран спирти : ФД нисбатини ўзгариши фуран халқаларини бириктириб турган метилен - ва диметиленэфир боʻлари миқдорига қандай таъсир кўрсатади?
9. Синтез учун олинган формалдегидни миқдорини бир молдан ортиши фуран спиртларини ўзи билан ўзини таъсирланиши олдини оладими?
10. Фурфурил спирти нейтрал мухитда олигомер хосил қиладими?
11. Фурфурил спирти ишқорий мухитда олигомер хосил қиладими?
12. Фурфурил спирти кислотали мухитда қандай шароитларда олигомер хосил қилади?
13. Фурфурил спиртининг поликонденсатланиш реакцияси тезлиги мухитни РНига қандай боʻлиқ?
14. Турли кучга эга кислоталар билан бир хил РН хосил қилинганда бир хил хоссаларга эга олигомер олиб бўладими?
15. ФСОларини таклиф қилинган аввалги структура формуласи қандай?
16. ФСОларини янги структура формуласини ёзиб тушунтиринг?

17. ФСО ҳосил бўлиш янги механизмини қандай исботлаш мумкин.
 18. ФСО ини ишлаб чиқаришни технологик жараёни.

МАЪРУЗА – 30

ТАРКИБИДА ОРГАНИК ВА НООРГАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР САҚЛАГАН ПОЛИМЕРЛАР

Бу синф полимерларига, асосий занжирида кремний, алюминий, титан, кўрғошин, бор, фосфор ва бошқа элементларни сақловчи полимерлар киради. Бу полимерлар ичида амалий аҳамиятга эга бўлганлари асосан кремнийорганик полимерлари ҳисобланади.

Юқори ҳарорат ва иссиқбардошлик, диэлектрик хусусиятлар, сув ва атмосфера таъсирига чидамлилик кремнийорганик полимерларини кўплаб соҳаларда ишлатишга олиб келди. Улар электр техникасида, радиотехникада, авиацияда, резина ишлаб чиқаришда, металлургияда, текстил, кўмир ва бошқа саноат корхоналарида, медицинада кўплаб ишлатилади.

КРЕМНИЙОРГАНИК ПОЛИМЕРЛАР (ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНЛАР)

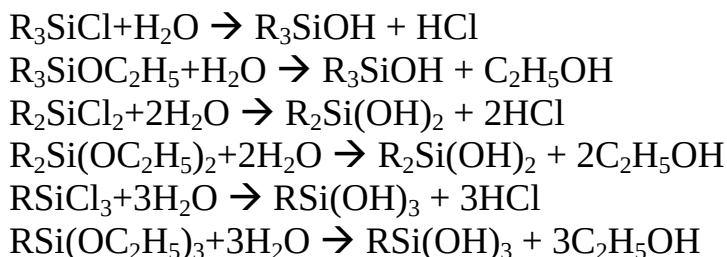
Полиорганосилоксанлар – асосий занжири навбатма-навбат келадиган кремний (органик радикаллар билан бириккан) ва кислород атомларидан ташкил топган полимерлардир.

Полиорганосилоксанларни синтез қилишнинг ўзига ҳосилилиги

Полиорганосилоксанларни, мономерларни гидролиз ёки согидролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган моддаларни поликонденсатлаб ҳамда полимерлаб олинади.

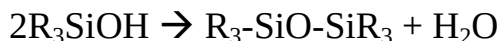
Кремнийорганик мономерлар гидролизи.

Алкил (арил) хлорсиланлар ва ортокремний кислотасининг эфирлари сув билан таъсирланиши натижасида гидролизланиб, турғун бўлмаган алкил (арил) силаноллар ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган силанолларнинг ўта реакцион фаоллиги туфайли, улар тез поликонденсатланиш реакциясига учраб, полисилоксанларга айланадилар. Реакция тезлиги кислоталар иштирокида ҳамда ҳароратни кўтарилиши натижасида ортади. Ҳосил бўлган моддаларни таркиб ва хоссалари реакция учун олинган сув миқдорига боғлиқ.

Монофункционал бирикмалар кислоталар иштирокида гексоалкил (гексоарил) дисилоксанларга айланади:



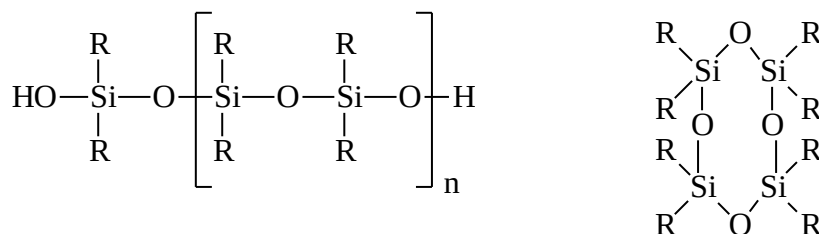
Гексаалкил (гексаарил) дисилоксанларни ўзи амалий аҳамиятга эга эмас, аммо монофункционал бирикмалардан озгинасини би- ва уч функционал бирикмаларга қўшиш, берилган таркибли полимерларни олиш имконини беради.

Бифункционал бирикмалардан чизиқли полимерлардан ташқари 40-45% ча циклик олигомерлар ҳосил бўлади. Бу олигомерларни полимерланиш даражаси $nq3-9$ бўлиб $(R_2SiqO)_n$, улар полимерланиш натижасида полимерларга айланади.

Бифункционал алкил (арил) хлорсиланларни гидролизга учраши натижасида ҳосил бўлган бирикмаларнинг поликонденсатланиш реакцияси турли механизмлар бўйича амалга ошади.

Сув камроқ олинса, занжирнинг ўсиши босқичли гетерофункционал поликонденсатланиш механизми бўйича амалга ошади.

Ортиқча сув иштирокида ҳосил бўлган силиконлар босқичли поликонденсатланиш механизми бўйича полимер ҳосил қилиши ёки силандиоллар ҳосил қилгунича тўла гидролизланиши мумкин. Ҳосил бўлган силандиолларни турғунлиги паст бўлганидан, улар босқичли молекулалараро поликонденсатланиш реакциясига учраб занжир охирида гидроксил гуруҳли чизиқли полимерлар (1) ёки молекулани ўзини конденсатланиши натижасида циклик бирикмалар (2) ҳосил қилади. Бунда одатда асосан турғун саккиз аъзоли цикллар ҳосил бўлади:



Уч функционалли алкил (арил) хлорсиланлар гидролизланганда анча мураккаб тузилишга эга бўлган бирикмалар ҳосил бўлади. Улар асосан эримайдиган ва суюқланмайдиган полимерлар бўлиб, уларнинг умумий брутто-формуласи қуйидагича $(RsiO_{1,5})_n$.

Би- ва учфункционалли моддалар аралашмаси гидролизга учраганида ва ҳосил бўлган бирикмаларни поликонденсатланиши натижасида тармоқланган цикл-чизиқли (нарвонли) ва цикли бирикмалар ҳосил бўлади.

Кремнийорганик мономерларни гидролизланиши муҳитни рН ига, эритувчининг табиати ва қутблилигига, ҳамда кремний билан бириккан органик радикалларни тузилиши ва катта-кичиклигига боғлиқ.

Бифункционал моддалар кислотали муҳитда гидролизланганида, асосан паст молекулали циклли бирикмалар (олигомерлар) ҳосил бўлади. Нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда асосан чизиқли полимерлар ҳосил бўлади.

Гидролиз жараёнига эритувчи катта таъсир кўрсатади. Инерт эритувчиларда бифункционил мономерлар (айниқса суюлтирилган эритмаларда) тўла гидролизланганда фақат циклли бирикмалар ҳосил бўлади.

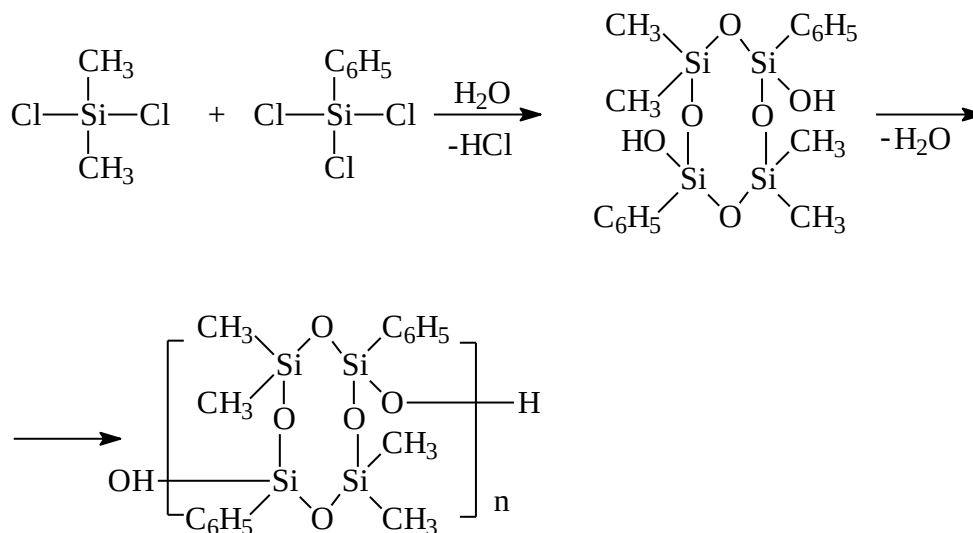
Фаол эритувчилар (спиртлар), бир қисм гидроксил гуруҳларини беркитиши натижасида, мувозанат чизиқли бирикмалар ҳосил бўлиши тарафига сурилади.

Радикалларни катталаниши билан ва уларни тармоқланганлиги ортиши билан гидролиз ҳамда полимер ҳосил бўлиш реакциялари секинлашади. Цикллар ҳосил қилишга органик радикалларни катталаниши (м: фенил радикали) ҳам ижобий таъсир этади.

Кремнийорганик мономерларни биргаликда гидролизланиши

Полиорганосилоксанларни синтез қилишда турли функционалликка ва органик радикалларга эга мономерларни биргаликда гидролиз қилиш усули кенг қўлланилади.

Биргаликда гидролиз қилиш, макромолекуласига циклли ҳалқалар тушган термореактив полиорганосилоксанлар олишда кенг ишлатилади:



Катализаторлар иштирокида қиздирилганда бундай полимерлар эримайдиган ва суюқланмайдиган ҳолга ўтадилар. Шунинг учун ҳам улардан асосан турли мақсадларда ишлатиладиган локлар олишда ва пластмассалар ишлаб чиқаришда боғловчи сифатида фойдаланилади.

Гидролизланиш натижасида ҳосил бўлган цикли моддаларни полимерланиши

Органосилоксанларни полимерлаш, катализаторлар – кучли кислота ёки ишқорлар иштирокида олиб борилади. Жараён ионли механизм бўйича амалга ошади. Цикли органосилоксанларни каталитик полимерлаб, ўртача молекула массаси 500000 дан 1000000 гача, алоҳида ҳолларда 3000000 гача бўлган полимерлар олинади.

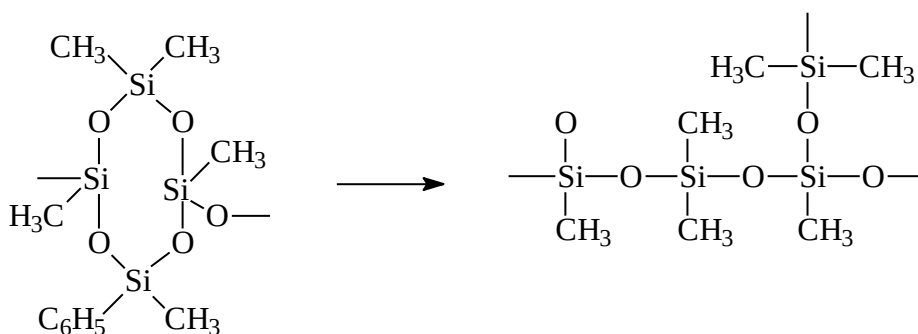
Кремнийорганик олигомерларни поликонденсатланиши

Бу усул билан термореактив полиорганосилоксанлар олинади.

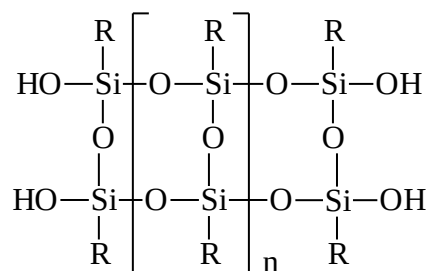
Полимерни асосий занжирига диметилсилокси-, диэтилсилокси- ёки метилфенилсилокси бифункционал ҳалқаларини киритиб, цикл-чизиқли эластик полимерлар ҳосил қилинади.

Цикл-чизиқли ва тармоқланган тузилишли полимерлар, органик радикалларни кремний атомига нисбати (R:Si) 1,0-1,6 бўлганида олинади.

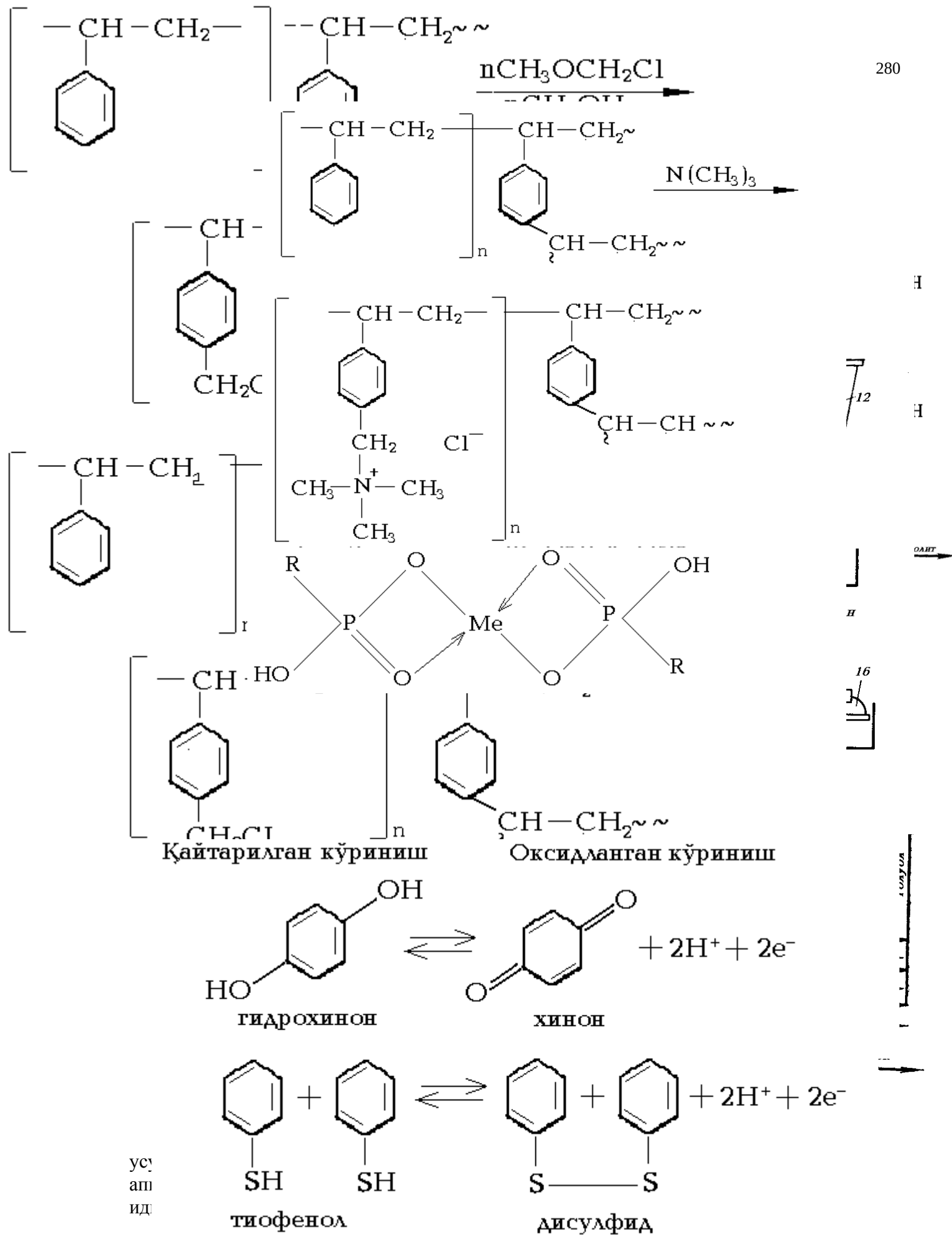
Кремнийорганик олигомерлар поликонденсатланганида цикларни полимерланиш реакцияси ҳам кетади. Цикларни очилиши катализаторлар таъсирида ёки катализаторларсиз ҳароратни ошириш натижасида амалга ошади:



Тармоқланган ва нарвонли (цикл-чизиқли) тузилишга эга полиорганосилоксанлар, би- ва учфункционалли кремнийорганик бирикмаларни гидролитик поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлади. Учфункционалли кремнийорганик мономерлар асосида қуйидаги тузилишдаги полимерлар ҳосил бўлади.



Саноатда бундай полиорганосилоксанлар органохлорсиланларни гидролизлаб ёки бирга гидролизлаб ва ҳосил бўлган моддаларни поликонденсатлаб олинади.



Ювилган гидролиз маҳсулотлари 10чи-идишдан 12чи-куога узатилади ва бу ерда эритувчини бир қисми ҳайдалади. Модифицирланган полиорганосилоксан локларини олишда,

гидролиз маҳсулотлари аввалига 11чи-аппаратда полиэфир ёки эпоксид полигомерлари билан аралаштириб, сўнгра 12чи-кубга йўналтирилади. Кубдан гидролиз маҳсулотлари уч бўлимли 2чи-аппаратга тушади. Биринчи бўлимда эритувчи ҳайдалади ва қисман поликонденсатланиш бошланади, иккинчи бўлимда 125-180⁰С да (локнинг хилига қараб) поликонденсатланиш давом этади ва учинчи бўлимда берилган концентрацияли лок олиш учун полимер эритувчида эритилади (этилцеллозоль).

Аппарат (2) учта бўлимга кўндаланг тўсиқлар билан ажратилган. Ҳар бир бўлим умумий валга бириктирилган якор кўринишидаги аралаштиргич ва буғ қобиғи билан жиҳозланган. Суюқлик бир бўлимдан иккинчисига ички қувурлар орқали қуйилади. Колоннани шундай конструкцияси гел ҳосил қилмасдан узлуксиз поликонденсатланишни таъминлаб беради. Технологик жиҳозлар каскад кўринишида жойлаштирилган ва шунинг учун асосий бирикма ўз-ўзидан оқиб кейинги идишга тушади.

Полиорганосилоксанлар асосида пластик массалар ишлаб чиқариш

Пресс-кукунлар

Кремнийорганик пресс-кукунлар майдаланган минерал ва органик (слюда, кварц унлари, фторопласт) тўлдргичлар қўшиб олинади. Пресс-кукунлар валц усулида ишлаб чиқарилади (.....вараққа қаранг). Бу усул анча оддий, арзон ва хоссалари қайтариловчи бир хил таркибли буюмлар олиш имконини беради. Валцлашда ҳароратни шундай танлаш керакки, бунда жараён 10-15 минутда тугалланиши, ҳамда иссиқ ва совуқ валларни ҳарорати фарқи 10-15⁰С ни ташкил этиши керак.

Кремнийорганик пресс-кукунлар енгил қайта ишланади, чунки улар яхши оқувчанликка ва пластиклик хусусиятларига эга. Улардан электр- ва радиотехникада ишлатиладиган буюмлар – микроўчирувчилар, конденсаторлар корпуси, қаршилиқлар қобиғи ишлаб чиқарилади. Кварц унидан олинган пресскукунлар диодлар ва транзисторларни пресслаб улашда ишлатилади. Ушбу пресс-кукунлардан олинган буюмлар 250-300⁰С ҳароратда 1000 соатдан ортиқ, 400⁰С ҳароратда қисқа вақт хоссаларини сезиларли даражада пасайтирмасдан сақлаб турадилар. Ундан ташқри ушбу буюмлар юқори намлик таъсирида ҳам ўзларини диэлектрикли хоссаларини ва механик мустаҳкамлигини сақлаб туради. Полиорганосилоксан олигомери ва кварц асосидаги пресс-кукундан олинган буюмларни чўзилишдаги, сиқилишдаги ва эгилишдаги бўлиниш кучланиши мос равишда 24,5; 117,7 ва 58,9 МПа га тенг.

Кремнийорганик пресс-кукунлардан буюмлар асосан тўғри ва қуйиб пресслаш усулида олинади.

Волокнитлар

Кремнийорганик пресс-материаллар олишда толали тўлдиргичлар сифатида асбест, шиша, кремнезем ва кварц толалари ишлатилади. Асбест билан тўлдирилган пресс-материаллар юқори ҳароратбардошликка эга; аммо улар нисбатан сув таъсирига чидамсиз ва паст диэлектрикли хоссаларга эга. Шиша, кремнезем ва кварц толаларини ишлатиш полиорганосилоксанларни асосидаги пресс-материалларни механик ва диэлектрик хоссаларини тубдан

яхшилашга олиб келади. Ундан ташқари суюқланиш ҳароратини ва суюқланма қовушқоқлигини юқорилиги кремнезем ва кварц толалари асосидаги пресс-материалларни юқори ҳароратларда эрозияга чидамлилигини оширади.

Кремнийорганик волокнитлардан электр ва радио техникасида, кенг ҳарорат чегарасида (узоқ – 60 дан 300-4000С гача, қисқа вақт 2000-30000С гача) ишлатилиши мумкин буюмлар олинади. Кремнийорганик пресс-материалларнинг айрим хиллари ўта юқори электр ёйи таъсирига чидамлик бўлганларидан, улар асосида кучли электр ёйлари ва электр учқун разрядлари ҳосил бўлиш шароитларида ишлатиладиган буюмлар олинади.

Шишатекстолитлар.

Кремнийорганик шиша текстолитлар термореактив полиорганосилоксанлар ва шиша матолари асосида олинади.

Шишатекстолитни олиш технологияси шиша матосини тайёрлаш (ёғловчи моддалардан тозалаш), уни кремнийорганик полимер эритмаси билан шимдириш, қуритиш, пакет йиғиш, пресслаш ва тайёр маҳсулотни прессдан кейин ҳарорат таъсирида ушлаш жараёнларидан иборат.

Шиша матоси вертикал ёки горизонтал шимдириш-қуритиш жиҳозларида 50-60% ли кремнийорганик локи билан шимдирилади. Таркибида 40% гача полимер сақлаган қуритилган матони керакли катталиқда қирқилиб, улардан пакет йиғилади ва кўп қаватли прессларда 160-2000С ҳарорат ҳамда 6,9 МПа босимда прессланади. Айрим ҳолларда пресслашдан олдин шимдирилган матоларни 1100С да 5-10 мин давомида қиздириб олинади.

Пресслаш вақти бир неча минутлардан, бир неча соатларгача бўлиб, ушбу вақт олигомерни хоссалари ва прессланаётган пакетнинг қалинлигига боғлиқ. Қотган шишатекстолит пресслаш ҳароратида чиқариб олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Кремний органик бирикмалар, гилролиз, полимерланиш, поликонденсатланиш, биргаликда гидролизланиш, метил-, диметилфенилселоксанлар, пресс кукунлар, волокнитлар, шишапластиклар, ҳароратбардошлимк, юқори мустаҳкамлик.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полиорганосилоксанлар деб қандай полимерларга айтамыз?
2. Кремний органик мономерлар неча босқичда полимерга айланадилар?
3. Кремний органик мономерларни гидролизланиш реакцияларини тушунтиринг.

4. Кремний органик олигомерлар ва уларни полимерга айланиш реакциялари, шароитлари.
5. Полиорганосилоксанларни ишлаб чиқариш технологик жараёни.
6. Полиорганосилоксанларни хоссалари ва улар асосида олинадиган пластик массалар.
7. Кремнийорганик пресс кукун , волокнит ва шишапластикларни ишлаб чиқариш технологик жараёнлари.
8. Кремнийорганик пластмассаларни хоссалари ва ишлатилиши.

АДАБИЁТЛАР

- 1.Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.435-451.
2. Андрианов К.А., Хананашвили Л.М., Технология элементоорганических мономеров и полимеров., М., Химия., 1983 г. 416 с.

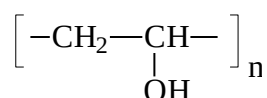
МАЪРУЗА – 31

ПОЛИВИНИЛ СПИРТИ ВА УНИНГ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЛАР

Поливинил спирти ўз мономеридан синтез қилиб бўлмайдиган бирдан бир синтетик полимер бўлиб, уни поливинилацетатдан гидролиз усулида олинади. Бунинг сабаби винил спиртини ўта беқарорлиги бўлиб, у ҳосил бўлиш жараёнида бошқа моддаларга айланиб кетади.

ПОЛИВИНИЛ СПИРТИ

Поливинил спирти

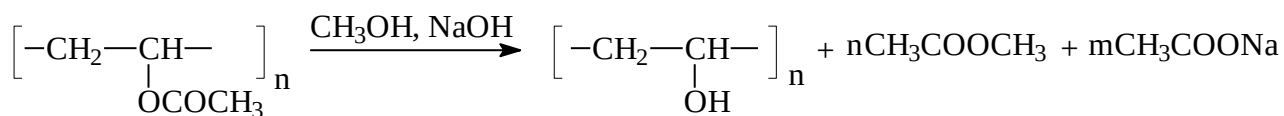


бошқа полимерларга ўхшаб ўз мономерини полимерлаб олинмасдан, балки полимераналогик ўзгаришлар орқали, яъни унинг мураккаб эфирларини совунлаб олинади.

Поливинил спирти поливинилацетатни алифатик спиртлар муҳитида ва анорганик асос ёки кислоталар иштирокида совунлаб олинади. Асосларнинг гидроксил ионлари ҳамда кислоталарнинг водород ионлари совунланишга каталитик таъсир кўрсатади.

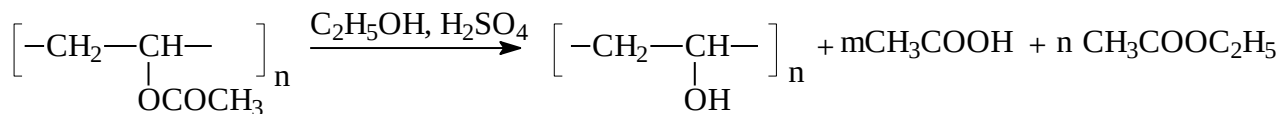
Поливинилацетатни сувсиз спирт муҳитида, ишқор иштирокида совунлаш энг кенг тарқалган усуллардан ҳисобланади (поливинилацетатни каталитик алкоголизи).

Совунланиш тезлиги реакция муҳитида сув бўлганда анча секинлашади. Ишқор иштирокида совунлаш қуйидагича амалга оширилади:



Бу ҳолда ишқор фақат катализаторлик қилмасдан, реагент сифатида ҳам қатнашади.

Кислота иштирокидаги совунлаш, одатда этанол муҳитида олиб борилади. Ишқорий совунланишдан фарқли, минерал кислота реакцияда фақатгина катализатор бўлиб қатнашади.



Одатда поливинилацетатни органик эритувчидаги эритмаси (локи) ишқор ёки кислотанинг спиртдаги эритмаси билан совунланади. Совунланиш даражаси реакция шароитларини ўзгартириш ёрдамида ростланади.

Тўла совунланиш учун ишқорнинг назарий миқдорини 2%игина етарли. Поливинилацетатни метанолдаги эритмаси ўювчи натрийнинг сувсиз метанолдаги эритмасининг озгина миқдори билан (0,2-0,4%) ишланади, чунки ишқорни (кислотани ҳам) ортиқча қисми полимерни ювиб тозалашни ҳамда поливинил спиртини барқарорлигини қийинлаштиради.

Ишқор иштирокида совунлашда алоҳида ҳолатларда озгина сув сақловчи метанол ишлатилади. Бундай ҳолларда алкоголиз ва гидролиз реакциялари бир вақтда кетиши мумкин.

Поливинил спиртини ишқор иштирокида совунлаб олиш

Саноатда поливинилацетатни совунлаш ўювчи натрий ёки калийни метанолдаги эритмаси ёрдамида амалга оширилади. Жараён узлукли ёки узлуксиз усулларда ўтказилиши мумкин.

Расм-29. Узлукли усулда поливинил спиртини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-винилацетат сақлаш идиши; 2-метанол сақлаш идиши; 3,4-винилацетат ва метанолни оғирлик бўйича меёрловчи; 5,6-филтрлар; 7-полимерлаш реактори; 8-порофорни метанолли эритмаси меёрловчиси; 9,13-кувир қобикли совитгичлар; 10-ПВА ни совинлаш аппарати; 11-ўювчи натрий эритмасини олиш идиши; 12-ўювчи натрий эритмаси оғирлиги бўйича меёрловчи; 14-центрифуга; 15-эшакли вакуум курутгич; 16-ажратилган метанолни ушлагич.

Поливинил спиртини бирлаштирилган технологик жараёни куйидаги босқичлардан иборат: поливинилацетатни (ПВА) олиш ва поливинил спиртини (ПВС) олиш (ишқорни метанолдаги эритмасини тайёрлаш, поливинилацетатни совунлаш, ПВСни сиқиб олиш, қуриштириш ва элакдан ўтказиш).

Узлукли усулда поливинил спиртини олиш технологияси 29 чи расмда келтирилган.

Винилацетат ва метанол 1чи- ва 2чи-сақлагичлардан, 3 чи- ва 4чи-оғирлик бўйича ўлчагичлар ҳамда 5чи- ва 6чи-филтрлар орқали 7чи-полимерловчи-реакторга туширилади. Шу реакторга 8чи-оғирлик бўйича ўлчагич орқали порофорни метанолдаги эритмаси ҳам солинади. Реактор иситиш ва совитиш қобиғи, якор-курак кўринишидаги аралаштиргич ва қайтар совитгич (9) билан жиҳозланган. Полимерланиш $52-54^{\circ}\text{C}$ да, мономерлар конверсияси 96-98% бўлгунча 30-35 соат давом этади.

Куйида реакторга солинадиган компонентларни миқдорлари келтирилган (масс.қисм):

Винилацетат.....	100
Метанол.....	70
Порофор.....	0,15

Полимерланиш тугаганидан сўнг реакторга поливинилацетатни 28-33% ли эритмасини олишга етадиган метанол солинади. Совитилган поливинилацетат локи 10чи-аппаратга совунлаш учун ўтказилади.

ПВА ишқорни метанолдаги 4-5% ли эритмаси ёрдамида совунланади. Ишқор эритмаси 11чи-аппаратда, хона ҳароратида, метанолда қуруқ ўювчи натрийни эритиб тайёрланади. Аппарат (10) даги ПВА локига ванна модули 1:3,7 бўлгунча метанол қўшиб суюлтирилади ва 11чи-аппаратдан 12чи-ўлчагич орқали бўлак-бўлак қилиб бир неча маротаба ўювчи натрийни метанолли эритмаси қўшилади. Совунловчи аппарат цилиндр

кўринишида бўлиб зангламайдиган пўлатдан ясалган, ҳажми 20-30 м³, якор-курак кўринишидаги минутига 60 маротаба айланадиган аралаштиргич, қобиқ ва совитгич 13 билан жиҳозланган.

Совунловчига солинадиган компонентлар миқдори қуйидагича (масс.қисм):

Поливинилацетат	60
Метанол.....	222
Ўювчи натрий.....	0,15-0,20

Совунлаш вақти 40-50⁰С да 3-5 соат. Поливинилацетатни совунлаш ацетат гуруҳларини миқдори 2-3% қолғунича олиб борилади. Ҳосил бўлган поливинил спирти метанолдан 14чи- центрифугада ажратилгач, 15чи-вакуум-қуритгичда 40-52⁰Сда 4% енгил учувчилар қолғунича қурилади.

ПВС тўғридан-тўғри поливинилацетатлар олиш учун ишлатиладиган бўлса, ПВСнинг метанолдаги суспензияси 70⁰Сгача қиздирилиб 13чи-совитгич тўғри ҳолатга ўтказилади ва метанол ҳайдаб олиниб регенирлаш узатилади. Метанолни ҳайдаб бўлинганидан сўнг 10чи-аппаратга тузсизлантирилган сув ПВСини эритиш учун солинади (ванна модули 1:10 бўлғунича). ПВСи сувда 65-70⁰С ҳароратда эритилади. Ҳосил бўлган ПВСнинг сувдаги 10%ли эритмаси поливинилацетатлар олиш учун жўнатилади.

Поливинил спиртини узлуксиз усулда олиш технологияси 30 чи расмда келтирилган.

25% поливинилацетат ва 75% метанол сақлаган лок полимерланиш тугаганидан сўнг иситгич орқали 50-55⁰Сда узлуксиз равишда 1чи-насос ёрдамида 2чи-совунловчи аппаратга узатилади. Шу аппаратга 3чи-аралаштиргичдан узлуксиз равишда таркибида 91,3% метанол, 2,6% ўювчи натрий, 6,1% сув сақловчи сув-метанолли аралашма ҳам узатиб турилади.

ПВА бўйича ванна модули 1:3,5, ПВС бўйича эса 1:7,7 ни ташкил этади.

Расм-30. Узлуксиз усулда поливинил спиртини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси: 1-шестеренкали насос; 2- совинлаш учун икки бурғили аппарат; 3-аралаштиргич; 4- метанол идиши; 5,7-пичоқли майдалагич; 6-бурғили сиёиш аппарати; 8-бурғили транспортер; 9-планетар аралаштиргичли бункер; 10-икки вакуум-қуритгичли қуриш агрегати; 11-совитгич; 12-қувир циркуляцияли филтр; 13-филтратни қабул қилиш идиши.

Поливинилацетатни поливинил спиртигача совунланиши 50-60⁰Сда 1-2 минутда амалга ошади. Поливинил спиртининг дисперсияси узлуксиз равишда 5чи-майдалагичга, у ердан шнекли сиқувчи 6чи-аппаратга тушиб туради. Шнекли сиқувчида суюқлик сиқиб шнек ариқчалари орқали 12чи-филтрга узатилади.

Сиқилган ПВС пичоқли 7чи-майдалагичга узлуксиз узатиб турилади. Майдалагичдан 50-60% учувчи сақловчи ПВСи 8чи-шнекли транспортер ёрдамида 9-бункерга, у ердан эса 10чи-қуриш агрегатига (2 та узлуксиз ишловчи вакуум қуритгичлари) узатилади. Иккинчи қуритгичдан чиқаётган ПВСи 3-6% енгил учувчилар сақлайди. Ҳосил бўлган ПВС брикетлашга ёки винол толаси олиш учун узатилади.

Метанолни ва метилацетатни буғлари биринчи қуриш агрегатидан 11чи-тўғри совитгичда конденсирланиб регенирлашга жўнатилади. Шнекли сиқувчи (6) дан 12чи-филтрга келиб тушган суюқликдаги аз миқдордаги ПВСини ажратиб олиб қуюқ ҳолдаги

аралашмаси яна бчи-сиқувчига узатилади. Филтрдан суюқлик 13чи-идишга у ердан регенирлашга узатилади. Шу йўл билан яна 0,005 кг/кг ПВС ажратиб олинади.

Поливинил спиртини хоссалари ва ишлатилиши.

Поливинил спирти (ПВС) каттиқ ҳолатда, уни совунлаш шароитига, ҳамда таркибидаги қолдиқ ацетат груҳи миқдорига қараб, оқ рангли куқун ёки пахтасимон кўринишдаги модда. Тоза ПВС ҳидсиз ва мазасиз бўлиб, физиологик нуқтаи назардан зарарсиз модда. Поливинил спирти кристал полимер бўлиб, уни аморф ҳолда олинмаган.

Поливинил спиртини эрувчанлиги ацетат груҳлари миқдорига боғлиқ бўлиб, унинг таркибида 5-10% ацетат груҳи бўлганида ПВС сувда яхши эрийди.

Поливинил спирти этерификацияланиш реакциясида қатнашиб оддий ва мураккаб полиэфирлар, алдегидлар билан конденсатланиш реакциясида қатнашиб поливинилацеталлар ҳосил қилади. Поливинил спирти мой ва ёғ, углеводородлар ҳамда кўпгина органик эритувчилар таъсирига чидамли.

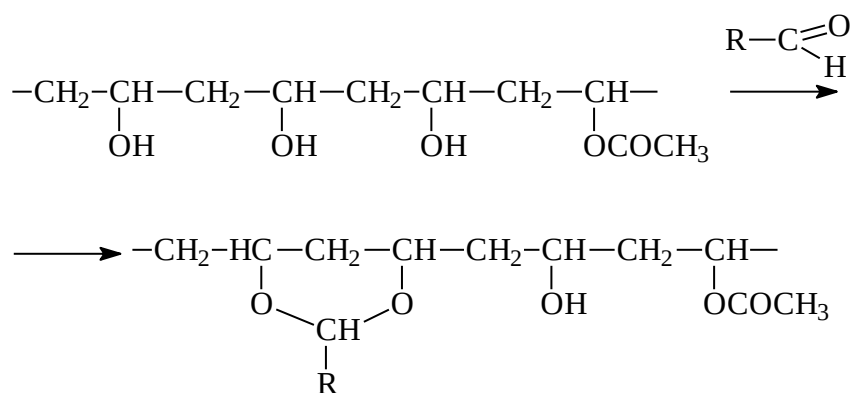
Поливинил спирти одатда пластификацияланган ҳолда ишлатилади. Ундан тери ва каучукка ўхшаш буюмлар, бензин таъсирига чидамли шлангалар, пардалар, толалар, елимлар ишлаб чиқарилади.

Турли полимерларни суспензия усулида олишда ПВС и барқарорловчи сифатида ишлатилади.

Поивинил спиртининг кўплаб миқдори турли ҳил поливинилацетал полимерларини ишлаб чиқаришда қўлланилади.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЛАР

Поливинилацеталлар техникада катта аҳамиятга эга ПВС нинг энг асосий ҳосилаларидан ҳисобланади. Уларни полимеранологик ўзгариш реакциялари ёрдамида олинади. Бунинг учун поливинил спирти карбонил бирикмалар – асосан алдегидлар (формалдегид, ацеталдегид, ёғ алдегиди) билан конденсацияга учратилади.



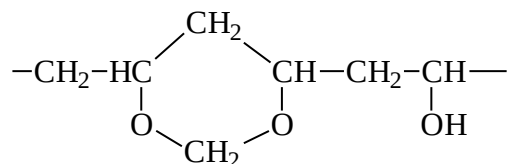
Ацеталлаш реакцияси реакция муҳитини аралаштириб туриб, минерал кислоталар ёки алюминий, кўрғошинни хлоридлари иштирокида ўтказилади.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Техникада поливинилацеталлар тўғридан-тўғри поливинилацетатдан бир босқичли усулда (гомоген жараён) ва икки босқичли усулда (гетероген жараён) олинади.

ПОЛИВИНИЛФОРМАЛ

Поливинилформал



техникада бир ва икки босқичли усулларда олинади.

Бир босқичли усулда, поливинилацетатни сирка кислотасидаги 15-20% ли эритмаси тайёрланиб, унга 2-3% сульфат кислотаси ва озгина сув қўшилади. Ундан сўнг фармалдегид формалин ёки параформ кўринишида (ПВС ининг 1 молига 1 мол) солинади. Жараён 60-75⁰С да ўтказилади. Реакция тугагач секин-аста сирка кислотасининг концентрацияси 50% бўлгунча сув қўшилади. Поливинилформал майда кукун кўринишида чўкмага тушади. Полимер ажратиб олинади ва 3% қолдиқ учувчи қолгунча қуритилади.

Икки босқичли усулда реакторга ПВС нинг сувдаги 4-10% ли эритмаси солинади, сўнг катализатор – 0,05-0,25% хлорид кислотаси ёки 35-70% (ПВС ига нисбатан ҳисобланганда) нефт сулфоокислоталари (Петров контакти) киритилади. Реакция муҳити хлорид кислотаси иштирокида аралаштириб туриб 65-70⁰С гача, нефт сулфоокислоталари иштирокида 90-95⁰С гача қиздирилади.

Поливинилформал оқ кукун кўринишида бўлиб, унинг зичлиги 1240 кг/м³ га тенг. Унинг Мартенс бўйича иссиқбардошлиги 90-95⁰С га Вик бўйича эса 115-120⁰С га тенг. Поливинилформални ацеталланиш даражаси одатда 68-72% ни ташкил этади.

У нисбатан кам эритувчиларда: чумоли, сирка кислоталарида, диоксанда, пиридинда, фенолларда, фурфуролда ва хлорланган углеводородларда эрийди.

Поливинилформал электр изоляциясида ишлатиладиган лок, елим, эмал ва кўпик пластиклар олишда ишлатилади.

ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛ

Поливинилбутирал

поливинил спиртини ёғ алдегиди билан конденсациялаб олинади.

Поливинилбутирални икки босқичли усулда ишлаб чиқариш технологияси 31чи расмда келтирилган. Технологик жараён ПВС ни сувда эритиш, ПВС ни ацеталлаш, ҳосил бўлган полимерни сиқиб олиш, ПВБ ни ювиш, ПВБ

ни барқарорлаш, центрифугада ҳамда қуритгичда ПВБ дан намликни йўқотиш ва ПВБ ни қадоқлашдан иборат.

Расм-31. Поливинилбутирални узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси: 1-эритувчи; 2-аралаштиргич; 3,5,6-ацетиллаш реактори; 4-идиш; 7-суспензияни қабул қилиш идиши; 8,14-НОГШ центрифугалари; 10-поливинилбутиралнибарқарорловчи аппарат; 11-эритувчи; 12-тиндириш идиши; 13-ротаметрлар; 15-аэрофонтанли қуритгич; 16-қадоқлаш аппарати; 17-ажратилган суюқликни ушлагич.

Аралаштириб туриб 1чи-аппаратга поливинил спирти ва сув солиб, ҳарорат 50-60°C гача кўтарилади ва ванна модули 1:10 да 5-6 соат давомида эритилади. Ҳосил бўлган ПВС нинг эритмасини совитилади ва 2чи-аралаштиргичга узатилади. Бу ерда у хлорид кислотаси билан аралаштирилади. Ацеталлаш аралаштиргич ва совитиш-иситиш қобиғи билан жиҳозланган, эмалланган аппаратлар каскади (3), (5), (6) да амалга оширилади. Ацеталловчи 3чи-аппаратга 4чи-идишдан ёғ алдегиди 2чи-аралаштиргичдан ПВС ининг эритмаси узлуксиз тушириб турилади.

Қисман ацеталланган полимер суспензияси ўзи оқиб 5чи-аппаратга тушади ва бу ерда унга кўшимча ёғ алдегиди кўшилади. Шу йўсинда ацеталланиш давом этиб 6чи-аппаратда тугалланади.

Қуйида ацеталлаш аппаратларига солинадиган компонентларни миқдорлари келтирилган (масс.қисм):

Поливинил спирти.....	100
Деминералланган сув	925
Ёғ алдегиди.....	60
Хлорид кислотаси, 37%-ли	15

Ацеталлаш ҳарорати биринчи ацеталлаш аппаратида 11-13°C бўлиб, секин-аста учинчи ацеталлаш аппаратида 30-35°C гача кўтарилади.

Поливинилбутирални сувдаги суспензияси оралик идиш (7) орқали 8чи-центрифугага сиқиш учун оқиб ўтади. Полимер шнекли ювувчи (9) да ванна модули 1:20-30 да деминералланган сув билан ювилади. Ювилган поливинилбутирал 10-барқарорловчи аппаратга узатилади ва у ерга 12чи-аппаратдан 13чи-ротаметр орқали ишқорнинг 3%-ли сувдаги эритмаси қуйилади. Қуйилган ишқорни аппаратга солинган миқдори 0,025%ни ташкил этади.

Барқарорлаш ҳарорати 45-50°C. Барқарорланган поливинилбутирал 14чи-центрифугага, у ердан аэрофонтанли 15чи-қуритгичга узатилади. Намлиги 2% гача қуритилган полимер қадоқлаш учун 16чи-аппаратга ўтказилади.

Поливинилбутирал таркибида 78% гача бутирал ва 2% атрофида ацетат груҳи сақловчи (қолгани ОН-груҳлари) оқ кукун кўринишидаги аморф полимер. ПВБ юқори эластикли ва яхши адгезия ҳоссаларига эга.

Поливинилбутирал фенол-, карбамид- ва меламинаформалдегид олигомерлари билан яхши аралашади. Озгина миқдордаги ПВБ ни фенолформалдегид олигомерига кўшиш, уни адгезия хоссаларини яхшилашга олиб келади (БФ елими).

Поливинилбутирални пардалари юқори тиниқликка ва нур таъсирига чидамлилиқка эга. ПВБ кўп қаватли, бўлакчаларга бўлинмайдиган “триплекс” типдаги шишалар олишда силикат ва органик шишаларни елимлаш учун ишлатилади.

Поливинилбутирал плашлар, кийим-кечак, қоплар тикиладиган матолар юзини қоплашда, металл юзасини бўяшдан олдин суртиладиган грунтлар ишлаб чиқаришда, турли елимлар олишда ишлатилади.

.ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Поливинил спирти, поливинилацетат, гидролизлаш, узлукли ва узлуксиз усул, поливинилацеталлар, поливинилформал, поливинилэтилал, поливинилбутилал, модифицирланган полимерлар, елимлар, қопламалар, адгезия хоссалари.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Поливинил спиртини ўз мономеридан ишлаб чиқариб бўлмаслиги сабабларини тушунтиринг.
2. Поливинилацетатни ишқор иштирокида совунлаб, узлукли усулда поливинил спиртини олиш технологияси.
3. Поливинил спиртини узлуксиз усулда ишқор иштирокида совунлаб олиш.
4. Поливинил спиртини хоссалари ва ишлатилиши.
5. Поливинил спиртидан поливинилацеталлар ишлаб чиқариш.
6. Поливинилформал ишлаб чиқариш технологик жараёни.
7. Поливинилбутирални ишлаб чиқариш технологик жараёни.
8. Поливинилформал ва поливинилбутирални хоссалари ва ишлатилиши.

АДАБИЁТЛАР

- 1.Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.478-491.
2. Миндлин С.С. , Технология производства полимеров и пластических масс на их основе. М.-Л., Химия, 1973 г. , 350 с.

МАЪРУЗА – 32

ИОН АЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Ионалмашгич материалларни учта асосий гуруҳга бўлиш мумкин: эримайдиган ионитлар, ионит мембраналари, эрувчи полиэлектrolитлар.

Ионалмашгич материаллар ўз таркибида диссоциацияга учраб ионлар ҳосил қилувчи гуруҳлар сақлайдилар ва бу ионлар эримайдиган бошқа моддаларни ионлари билан алмашилиш хоссасига эга.

Амалда эримайдиган ионитлар жуда кенг тарқалган (оддий ионитлар кўпроқ эримайдиган ионитлар деб аталади). Ионитли мембраналар ҳам кўплаб ишлатиляпти. Эрувчан, айниқса сувда эрувчан полиэлектrolитларни синтез қилиш ва ишлатиш эса тез ривожланаётган соҳалардан бири ҳисобланади.

Алмашинаётган ионлар зарядига қараб ионитлар, катионитларга, анионитларга ва амфотер ионитларга (полиамфолитларга) бўлинади.

Катионитлар-электrolит эритмаларидан мусбат зарядланган ионларни (катионлар) ютиш ва бу ионларни эквивалент миқдордаги бошқа мусбат зарядланган ионларга алмашилиш хусусияти бор полимерлардир.

Анионитлар-эритмалардан манфий зарядланган ионлар (анионлар) ютиш ва бу ионларни бошқа манфий зарядли ионларга алмашилиш қобилияти бор полимерлардир.

Катионитлар поликислоталарни, анионитлар полиасосларни хоссаларини намоён этадилар.

Амфотер ионитлар-катионит ва анионитлар орасидаги ҳолатда бўлади. Бу гуруҳ ионитлари таркибида, бир вақтни ўзида кислотали ва асосли ионоген гуруҳлари сақланади. Шароитга қараб улар катионитли ёки анионитли хоссаларини намоён этишлари мумкин.

КАТИОНИТЛАР

Катионитлар ўз таркибида кислотали гуруҳлар (сулфокислотали, карбоксил, фосфор кислотаси қолдиғли ва б.) сақловчи, эримайдиган қаттиқ юқори молекулали поликислоталардир.

Улар сувда ҳаракатсиз макроанион ва ҳаракатчан катионга диссоциланади:



Ҳамма ҳаракатчан ионлари водород ионидан ташкил топган катионитлар Н-катионитлари деб ёки катионитларни Н-шакли деб белгиланади; водород ионлари металл катионлари билан алмашган ҳолларда (Na^+ , Ca^{2+} , ва б.), катионитлар тузли номи Na -, ёки Ca -катионити, ёки катионитни Na - ва Ca - шакллари деб белгиланади.

Кучли кислотали катионитлар ўзларини ҳаракатчан катионларини бошқа катионларга ишқорий, нейтрал ва кислотали муҳитларда бемалол алмаша олади. Кучсиз кислотали катионитлар эса водород ионларини бошқа катионларга фақатгина ишқорий муҳитда алмашади.

Кучли кислотали катионитлар ўз таркибида сульфат ва фосфор кислоталари гуруҳларини сақлайдилар. Кучсиз кислотали катионитлар эса асосан какрбоксил, оксифенил ва бошқа гуруҳлар сақлайдилар.

Поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинадиган катионитлар.

Кучли кислотали сулфокатионитлар асосан п-фенолсулфокислотасини формалдегид билан поликонденсатлаб олинади. п-фенолсулфокислотаси фенолни олеум ёки сульфат кислотаси билан сулфокатионит олиш жараёнида сулфирлаб олинади. Бунда ортиқча сульфат кислотаси (катализатор) иштирокида п-фенолсулфокислотаси формалдегид билан поликонденсатланади.

Поликонденсатланиш натижасида биринчи босқичда чизиқли, иккинчи босқичда эса тўрсимон полимер ҳосил бўлади. Сулфогуруҳларни бир қисми поликонденсатланиш жараёнида ажралиб чиқади. Ажралиб чиқадиган сулфогуруҳлари миқдорини камайтириш мақсадида п-фенолсулфокислотаси қисман фенол билан алмаштирилади.

Катионит қуйидагича тузилишга эга:

Катионит фаол кислотали груҳ SO_3H ва фенол OH гуруҳини сақлаганлигидан бифункционал катионит ҳисобланади.

Россияда бу катионит КУ-1 маркасида чиқарилади.

Катионит юқори мустаҳкамликка эга. Концентранган ишқор ва кучли оксидловчилар таъсирига 50°C дан юқори ҳароратда чидамсиз.

Кучли кислотали катионитлар нафталинсулфокислотаси ёки аценафтенсулфокислоталарни формалдегид билан поликонденсатлаб ҳам олинади.

Кучсиз кислотали катионитлар.

Бундай катионитлар резорцил кислотасини формалдегид билан поликонденсатлаб олинади

Феноксисирка кислотаси ҳамда фенолни формалдегид билан поликонденсатлаб КФУ-1 маркали кучсиз кислотали катионит олиш мумкин:

Карбоксил ва сулфогурухли бифункционал катионитлар, ўрин алмашган фенолларни алдегидлар билан конденсатлаб олиниши мумкин.

Полимерланиш реакциялари ёрдамида олинadиган катионитлар.

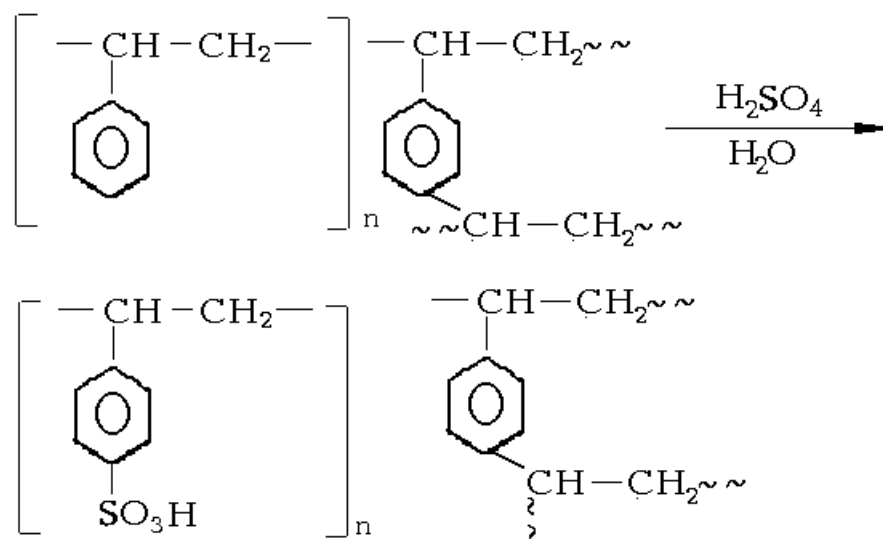
Бу усулда катионитлар, таркибида кислотали гуруҳ сақловчи мономерларни полимерлаб, ёки ионоген гуруҳлари сақламаган мономерлардан олинган сополимерлар таркибига кислотали гуруҳлар киритиб олиниши мумкин.

Кучли кислотали катионитлар.

Саноатда бу ҳил катионитлар стирол билан дивинилбензолдан олинган сополимерлар таркибига полимераналогик реакциялар ёрдамида SO_3H ва PO_3H_2 гуруҳларини киритиб олинади.

Сулфокатионитлар.

Кучли кислотали монофункционал сулфокатионитлари стирол билан дивинилбензолни сополимерларини сулфирлаб олинади:



Сулфогурухлар сополимер таркибига сульфат кислотаси билан ишлов бериш, ёки сулфохлорлаб ва сўнгра совинлаб киритилиши мумкин.

Стиролни дивинилбензол билан сополимерини катализаторсиз сульфат кислотаси билан сулфирлаб КУ-2 маркали катионитни узлуксиз усулда олиш жараёни Расм 32 да келтирилган.

Стиролни 8 масс.қ. дивинилбензол билан сополимери 4чи бункердан шнекли меёрловчи ёрдамида узлуксиз 5чи бўктириш идишга тушириб турилади. Бир вақтни ўзида 3чи идишдан дихлорэтан туширилади. Сополимер билан дихлорэтанни масса.қ. лари 1:5 бўлиши керак. Сополимер дихлорэтанда 0,5 соат давомида бўктирилади. Бўккан сополимер узлуксиз ишловчи 6 чи сулфирлаш идишга ўтказилади.

Сополимер 96% ли сульфат кислотаси ёрдамида, сополимерни сульфат кислотасига нисбатан массалар нисбати 1:5да сулфирланади. Сулфирлаш идиши (6) иситиш учун бўлимли қобик билан, ҳамда қаттиқ ва суюқ фазаларни сурувчи эшакли ротор ва бўшатувчи шнек билан жихозланган.

Сулфирлаш идишига 2чи ўлчагичдан 7 чи иссиқ алмашгичда аввалдан иситиб олинган олеум солинади. Катионитни тушириб олиш қисмида сулфомассанинг харорати $100^{\circ}\text{C} \pm 5$ атрофида ушлаб турилади. Сулфирлаш 7 соат давом этади.

Катионит 10чи аппаратда $30-35^{\circ}\text{C}$ гачан совитилиб, шнек ёрдамида узлуксиз биринчи босқич гидратори (12) га туширилади. Гидратациялаш 50-55% ли сульфат кислотаси (17-23 позицияларда секин аста сув қўшиб суюлтирилган) ёрдамида ўтказилади. Кислотани бирданига суюклантириш сополимерларни ёрилиб кетишига олиб келади.

Расм-32. Полимерлаб олинадиган кучли кислотали сулфокатионитини (КУ-2) узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1,2,3,17,18-ўлчагичлар; 7,8-иссиқ олмошгичлар; 4-меёрловчи бункер; 5-сополимерни бўктириш аппарати; 6-сулфирлаш реактори; 9-дихлорэтанни қабул қилиш идиши; 10-сулфомассани совитиш аппарати; 11-солиш (жойлаш) колоннаси; 12-1чи босқич гидратлаш аппарати; 13-2чи босқич гидратлаш аппарати; 14,15,16-катионитни йиғиш идиши; 19-аралаштиргич; 20,21,22,23-

Катионит гидротланишни биринчи босқичидан иккинчи босқичига (13 идиш) ўтказилади ва бу ерда суюлтирилган сульфат кислотаси (25 дан 5% гачан), ва сўнггра юмшатирилган сув билан гидратланади.

Яхшилаб ювилган сополимер 25 чи элакка ва у ердан 14-16 бункерларга тушиб йиғилади.

Ишлатилган 80-85%ли сульфат кислотаси биринчи гидратор 12 дан 24 чи йиғиш идишга узатилади ва у ердан циклга қайтарилади.

КУ-2 катионитига ўхшаш КУ-23 макроғовакли катионити ҳам стиролни дивинилбензол билан олинган макроғовакли сополимерларини сулфирлаб олинади.

Ҳозирги вақтда макроғовакли катионитларни олишда, сополимерлаш ғоваклар ҳосил қилувчи қўшимчалар иштирокида олиб борилмоқда.

Кучсиз кислотали катионитлар.

Кучсиз кислотали карбоксилсақловчи катионитлар саноатда тўйинмаган карбон кислоталарини (акрил, метакрил) ёки уларни ҳоссаларини дивинилбензол билан суспензияда сополимерлаб олинади.

Саноатда асосан акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари дивинилбензол билан сополимерланиб, ундан сўнг оглинган маҳсулотдаги

мураккаб эфир гуруҳлари совунланади ва карбоксил гуруҳларига айлантирилади. Шу усулда КБ-2 ва КБ-4 катионитлари олинади.

Ушбу катионитлар юқори мустаҳкамликка, кимёвий таъсирларга чидамлиликка эга бўлиб, карбоксил гуруҳлари сувли муҳитда 180-200⁰С да ҳам парчаланмайди.

Акрил кислотасининг метил эфири дивинилбензол билан сополимерланганда эфир гуруҳлари бир-бирига нисбатан «бош-бошига» тартибида бирикади. Совинланганидан сўнг КБ-2 катионити қуйидагича тузилишга эга бўлади:

Карбоксил гуруҳларининг шундай жойлашиши, уларни икки валентли металлларга нисбатан селективлигини тامينлайди.

СИНТЕТИК АНИОНАЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР.

Синтетик анионитлар, ўз макромолекуласи таркибида асос хоссали ионоген гуруҳлар сақловчи қаттиқ полимер асослари ҳисобланади. Кучсиз асосли анионитлар бирламчи, иккиламчи ва учламчи аминогуруҳларини, кучли асосли анионитлар эса тўртламчи оний тузлари ва асосларини (аммонийли, паридинли, сулфонилли, фосфонийли) сақлайдилар.

Кучли асосли анионитлар ҳаракатчан анионларини кислотали, нейтрал ва ишқорий муҳитда, кучсиз асосли анионитлар эса фақат кислотали муҳитда алмашадилар.

Поликонденсация реакциялари ёрдамида олинadиган анионитлар.

Бу хилдаги анионалмашгич полимерлари ўз таркибида турли даражадаги асосликка эга бўлган амин гуруҳлари сақловчи моддаларни поликонденсатлаб олинади.

Кучли асосли анионитлар.

Стирол билан дивинилбензолнинг сополимерлари асосида олинади. Бу хилдаги анионитлар умумий формуласи $R R' R'' R''' N^+ Ap^-$ билан белгиланувчи юқори молекулали тўртламчи аммоний асослари бўлиб, улардаги R радикали стирол билан дивинилбензол сополимери қолдиғи, бошқа радикаллар эса оддий алкил ва арил (CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $HOCH_2 CH_2$ ва

б.) радикалларида ташкил топган. Кучли асосли анионитлар таркибида қисман кучсиз асосли гуруҳлар ҳам бўлиши мумкин.

Кучли асосли анионитлар винилипиридинларни (ёки винилхинолинларни) дивинил мономерлари билан сополимерларини N-алкиллаш орқали ёки онийли тузларни дивинил мономерлари билан сополимерлаб олинади.

Кучли асосли азотсақловчи АВ-17 анионитини стирол билан дивинилбензол сополимери асосида ишлаб чиқариш технологик жараёни (Расм.33) ҳам аъшёни тайёрлаш, сополимерни хлорметиллаш; сополимерни ювиш ва сиқиш, хлорметилланган сополимерни аминлаш; анионитни филтрлаб ювиш, ювинди сувларини нейтраллаш, тайёр маҳсулотни қадоқлаш каби жараёнлардан иборат.

Расм-33 Полимерлаб олинadиган кучли асосли АВ-17 анионитини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1,3,4,8-меёрловчилар; 2-хлорметиллаш реактори; 5,7-друк филтрлар; 6-аминирлаш реактори; 9-оралиқ идиш; 10-нутч-филтр; 11-вакуум –йиғиш идиши; 12-анионит бункери; 13-совитгич.

Хлорметиллаш реактори (2) га 1чи йиғиш идишидан сиқилган азот ёрдамида монохлордиметил эфири туширилади. Сўнгра реакторга аралаштириб туриб сополимер ва хлорметиллаш катализатори цинк хлориди солинади. Хар бир элементар халқага нисбатан олинган мол сополимерга 3,3 мол монохлордиметил эфири ва 0,4 мол цинк хлориди сарф бўлади. Хлорметиллаш жараёнини 35-42⁰Сда 16 соат давомида олиб борилади.

Рекация натижасида қўшимча модда сифатида метанол ва метилал

ажралиб чиқади.

Жараён тугагач реакция муҳити 20-30⁰С гачан совитилиб 5чи друк-филтрга узатилади. Реакция муҳитидаги суюқлик 11 чи йиғиш идишга, у ердан регенерацияга ўтказилади. Хлорметилланган сополимер 3чи ва 4чи идишлардан берилаётган метанол ва метилал билан беш маротаба ювилади. Ювилган сополимер метилалдаги пулпа кўринишда 6 чи аминлаш реакторига узатилади.

Сополимер 8чи идишдан берилаётган учметиламинни 20%ли эритмаси ёрдамида аминланади. Аминлаш 38-42⁰С да қўшимча босим 294 КПА да 3-4 соат давом этади. Аминлаш жараёни амалга оширилади:

Аминлаш тугагач реакция муҳити 20-30⁰С гачан совитилиб иккинчи друк-филтрга (7) солинади ва бу ерда суюқликдан азот ёрдамида сиқилади. Сўнгра анионит нейтрал реакциягачан кўп маротаба деминералланган сув билан ювилиб, пулпа кўринишида аввалига оралик аралаштиргичи ишлаб турган идишга (9), у ердан 10 чи нутч-филтрга ўтказилади. Нутч-филтиридан суюқликлар 11 чи вакуум-йиғувчисига, анионит эса 12 чи вакуум-бункер, у ердан кадоқлашга узатилади.

КОМПЛЕКС ҲОСИЛ ҚИЛУВЧИ СЕЛЕКТИВ ИОНИТЛАР.

Функционал гуруҳлари ионлар, атомлар ёки молекулалар билан донор-акцептор (координацион) боғлари ҳосил қила оладиган полимерлар-комплекс ҳосил қилувчи ионитлар деб аталади.

Комплекс ҳосил қилувчи ионитлар ҳам универсал ионитларни олиш усулларида олинади.

Бир ҳил функционал гуруҳли ионитлар жараённи ўтказиш шароитига қараб оддий ёки селектив комплекс ҳосил қилувчи ионитларни ҳоссаларини номоён этиши мумкин. Масалан: фосфор кислота гуруҳли ионалмашгичлар

кучли кислотали катионитлар ҳамда бир қатор металлларга нисбатан селектив ионалмашгичлик хусусиятларини намоён этади. Бундай катионитларда, металлларни катионлари билан таъсирланиш натижасида (NO_2^{2+} , Fe^{3+}), ионалмаштириш жараёни билан бирга, хелат гуруҳлари ҳосил бўлади:

Худди шундай ҳолат Na^+ ва K^+ ионларига нисбатан икки валентли катионлар билан 50-100 маротаба катта константасига эга карбоксил катионитларида ҳам кузатилади.

Одатда ҳамма кучсиз асосли анионитлар комплекс ҳосил қилиш реакциясига мойил бўлади. Бундай анионитларда ионоген гуруҳлардаги азотда бўлинмаган электрон жуфтини бўлиши, координацион боғ ҳосил қилишга ва селективликни намоён этишга имконият яратади.

ОКСИДЛОВЧИ- ҚАЙТАРУВЧИ ПОЛИМЕРЛАР.

Редокс полимерлари, ёки электроналмашгич полимерлар ҳам деб аталувчи оксидловчи-қайтарувчи полимерлар, электрон кўчириш яъни уларни бошқа ион ёки молекулаларга алмаштириш қобилиятига эга:

Оксидловчи-қайтарувчи полимерлар поликонденсатланиш, полимерланиш ва полимераналогик ўзгариш реакциялари ёрдамида олинади.

Поликонденсатланиш усулида редокс-полимерлар гидрохинон, антрахинон, нафтохинон, тиофенол ва алдегидлар (формалдегид, ацеталдегид) асосида олинади.

Полимерлаш усулида эса редокс-полимерлар винилгидрохинон ва дивинил мономерлари асосида олинадилар.

Энг кўп тарқалган усул, полимераналогик ўзгаришлар усули ҳисобланади. Бу усулда стиролни дивинилбензол билан хлорметилланган

сополимерларига гидрохинонни таъсирлантириб қуйидаги тузилишга эга бўлган редокс-полимери олинади:

Стиролни сулfoxлорланган сополимерига қайтарувчи таъсир эттириб SH-гурухли сулфигидрил редокс-полимерлари олинади.

Ионитларни хоссалари ва ишлатилиши.

Ионоген гурухларининг концентрацияси ва ютиш (алмашиш) сиғими ионитларни энг асосий кўрсаткичлари ҳисобланади. Алмашиш сиғими, қурук ҳолдаги ионитни масса бирлигидаги ёки бўккан ҳолдаги ионитни ҳажм бирлигидаги, ионалмашиш қобилиятига эга функционал гурухларнинг миқдори билан белгиланади. Бу катталиклар мос ҳолда мэкв/г ёки мэкв/см³ да белгиланади.

Тўлиқ ва мувозанатли алмашиш сиғимлари бўлади. Ионитни полимер таркибидаги функционал гурухлар концентрациясига мос ҳолда тўлиқ ион алмашиш сиғими ўзгармас катталик ҳисобланади. Ион алмашиш жараёни мувозанатли бўлганидан, мувозанатли алмашиш сиғими катталиги ушбу ионит учун ўзгармас катталик бўла олмайди.

Ионитларни алмашиш сиғими икки усулда аниқланади: статик ва динамик усуллар.

Статик усулда ионитнинг тортилган миқдори аниқҳажмли эритмага мувознат ҳолати вужудга келгунча солиб қўйилади, динамик усулда эса ионит билан тўлдирилган колонка орқали эритма ўтказилади.

ЭРУВЧИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТЛАР.

Чизиқли макромолекулаларга эга эрувчи полиэлектролитлар охириги вақтларда флокулянтлар, коагулянтлар, оқава свуни тозалашда чўктирувчи, сувларни саноатга тайёрловчи моддалар сифатида кўплаб ишлатилмоқда.

Сувда эрувчи полиэлектролитлар антистатикли ва қоплама ҳосил қилиш ҳоссаларига эга.

Ионоген гурухлари хилига қараб эрувчи полиэлектролитлар ҳам, анион хилидаги (катионитлар) катион хилидаги (анионитлар) ва полиамфолитларга бўлинади.

Анион хилидаги полиэлектролитларга, полиакрил, полиметакрил кислоталари ва уларнинг тузлари, малеин ангидридининг винилацетат ва стирол билан сополимерлари, итакон кислотасининг сополимерлари, поливинилсулфо кислота, полистиролсулфо кислота ва унинг тузлари, карбоксиметилцеллюлоза, натрий полиалгинати, крахмалнинг гликоляти ва бошқалар кирази.

Катионит хилидаги полиэлектролитларга полиэтиленмин, полидиметиламиноэтилметакрилат, полиаминостирол,

поливинилпиридинлар ва уларнинг тузлари, тўртламчи аммоний тузли полимерлар ва бошқалар киради.

Ионоген груҳли мономерларни полимерлаб олинадиган полиэлектролитлардан полиакрил ва полиметакрил кислоталарининг тузлари ҳамда малеин ангидриднинг винилацетат, метилвинил ва бошқа оддий винил эфирлари билан сополимерлари кўплаб ишлатилади.

Сувда эрувчи полиэлектролитлар олишнинг энг кўп тарқалган усулларида бири-полимерлар таркибига турли ионоген груҳларни киргазиш имкониятини берадиган, кимёвий модифицирлашдир. Масалан полистиролни сулфирлаб анион ҳилидаги сувда эрувчи полиэлектролит-полистиролсулфо кислота олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Ионалмашгичлар, катионитлар, анионитлар, полиэлектролитлар, кучли катионитлар, кучсиз катионитлар, кучли анионитлар, кучсиз анионитлар, амфотер ионалмашгичлар, электроналмашгичлар, алмашиниш сиғими.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Катионитлар деб қандай полимерларга айтамыз?
2. Кучли катионитлар ишлаб чиқариш технологияси.
3. Кучсиз катионитлар ишлаб чиқариш технологияси.
4. Анионитлар деб қандай полимерларга айтамыз?
5. Кучли анионитлар ишлаб чиқариш технологияси.
6. Кучсиз анионитлар ишлаб чиқариш технологияси.
7. Комплекс ҳосил қилувчи ионалмашгичлар нима сабабдан селективлик номоён этадилар?
8. Электрон алмашгич полимерлар, уларни структураси ва ҳоссалари.
9. Сувда эрувчи юқори молекулали ионалмашгичлар қандай аталадилар ва улар қандай усулларда олинадилар?
10. Катионитлар, анионитлар, комплекс ҳосил қилувчи ионалмашгичлар, сувда эрувчи ионалмашгичлар, электрон ионалмашгичлар, уларни ҳоссалари ва ишлатилиш соҳалари.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.517-551.
2. Зубкова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.В., Синтетические ионообменные материалы., М., Химия, 1978 г. 183 с.

Адабиётлар.

1. Технология пластических масс, Под. ред. В.В. Коршака, М., «Химия», 1985, с. 428 - 430
2. Магруппов Ф.А. Закономерности образования и свойства полимеров гидроксилсодержащих фурановых соединений, Дисс. д.х.н., Киев, 1981, с.67-80.
3. Мажидов А., Абдувалиев А.А., Султонов А.С. Получение 2,5 - диметилолфурана. - Узб.хим. Жур, 1965, №1, с. 72 - 75.
4. Newth F.H., Wiggins Y.F., 2,5 - Bis (hydroxymethyl) furan. - Chem. Abs, 1950, V. 44, p 6848.
5. Петров Г.С., Фискина Р.Я. Термореактивные смолы на основе фурилового спирта и их применение в промышленности. – В кн: Исследования в области термореактивных пластмасс, М:Госхимиздат 1959, с. 31-44.
6. Бродский Г.С., Фискина Р.Я. Свойства фуриловых и фурило-феноло-формальдегидных смол и их применение.- В.кн: Пластмассы, М: Химия, 1970, с. 62-63.
7. Bigalli K. Furfuryl alcohol based furan resin. Rewde Qurin Ind, 1949, v 9. p. 262-265.
8. Barr I.B., Wallon S.B. The chemistry of furfuryl alcohol resins – J. Appl. Polym. Sci., 1971, v 15, p. 1079-1090.
9. Wallon S.B., Barr I.B., Petro B.A. A Study of furfuryl alcohol resins components by gel permeation chromatography. Chromotogr, 1971, v.54, № 1, p. 33-41.

МУНДАРИЖА

Маъруза – 1. Кириш(Полиэтилен,қисқача тарихий шарҳ,
 юқори босимли полиэтилен (паст зичликли),
 кувур кўринишидаги аппаратда юқори босимли
 полиэтиленн ишлаб чиқариш,юқори босимли
 полиэтиленни аралаштиргичли автоклавда ишлаб чиқариш 4

Маъруза - 2. Паст босимли (юқори зичликли) полиэтиленни газ фазасида олиш	15
Маъруза-3. Skleartech технологияси бўйича турли маркали полиэтилен ишлаб чиқариш технологияси	23
Маъруза-4. Полипропилен.....	32
Маъруза-5. Стирол асосидаги полимерлар технологияси.....	39
Маъруза-6. Турли қонуният ва технологик жараёнларда олинган полистиролни хусусиятлари в ишлатилиши.....	47
Маъруза-7. Винилхлорид полимерларини ишлаб чиқаришда уларни структура ва хоссаларини ростлаш.....	57
Маъруза-8. Винилхлорид асосидаги пластик массалар.....	68
Маъруза-9. Акрил ва метакрил кислоталарнинг хосилалари асосидаги полимерлар (полиакрилат ва полиметакрилатлар).....	78
Маъруза-10. Поливинилацетат.....	88
Маъруза-11. Полиформалдегид.....	97
Маъруза-12. Полиуретанлар.....	104
Маъруза-13. Фенол – алдегид полимерлари.....	112
Маъруза-14. Резол олигомерларини ишлаб чиқариш қонуниятлари.....	123
Маъруза-15. Юқори молекулали бирикмалар асосида пластмассалар олиш.....	133
Маъруза-16. Толали тўлдиргичлар асосидаги пластик массалар.....	142
Маъруза-17. Турли ҳил варақ кўринишидаги тўлдиргичлар асосидаги пластик массалар.....	151
Маъруза-18. Аминоалдегид полимерлари.....	160
Маъруза-19. Карбамид – формалдегид олигомерлари асосидаги пластик массалар.....	170

Маъруза-20. Полиэтилентерефталат.....	178
Маъруза-21. Поликарбонатлар.....	184
Маъруза-22. Алкид полимерлари.....	195
Маъруза – 23. Тўйинмаган полиэфирлар.....	199
Маъруза-24. Эпоксид полимерлари.....	205
Маъруза-25. Эпоксид олигомерларини қотириш.....	212
Маъруза-26. Полиамидлар.....	220
Маъруза-27. Полиимидлар.....	241
Маъруза-28. Фурфурол асосида полимерлар ишлаб чиқариш.....	255
Маъруза-29. Фурфурил спирти асосида олигомерлар хосил бўлиш реакциялари ва уларни ишлаб чиқариш технологияси.....	266
Маъруза-30. Таркибида органик ва ноорганик Элементлар сақлаган полимерлар.....	286
Маъруза-31. Поливинил спирт ива унинг асосида олинадиган поливинилацетатлар.....	294
Маъруза-32. Ион алмашгич полимерлар ишлаб чиқариш.....	303