

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.Сайфутдинов Р.С

" ____ " _____ 2011 й.

**“СИНТЕТИК ВА ТАБИЙ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ
БИРИКМАЛАР КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ“**

фанидан

МАЪРУЗАЛАР МАТНИ

Кафедра мудири к.ф.д.,
доц. Адилов

Тошкент-2011

Маъруза матнлари " ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ВА ПЛАСТМАССАЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ " кафедрасининг услубий семинарида _____ январ 2011 йилда муҳокама қилинган (баённома №____) ва институтнинг услубий Кенгашида _____ январ 2011 й. да тасдиқланган (баённома №____).

Тузувчи: "ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАР ВА ПЛАСТМАССАЛАР ТЕХНОЛОГИЯСИ " кафедраси профессори д., проф.Маъруфов 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 таълим олаётган талабаларга ўқиладиган " Синтетик ва таъбiiй юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" фанидан бўлиб, маърузалар матнини ёзишда, муаллиф асосий мақсад қилиб, матн мазмуни талабалар томонидан енгил эгаллаб олинадиган қилиб ва кейинчалик матнни кенгайтириб янги дарслик яратишни қўйган.

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 реакциялари - полимерланиш, поликонденсатланиш ва полимераналогик ўзгариш реакциялари тўғрисидаги тушунчалар, турлари, механизмлари келтирилган. Полимерлар синтез қилишни саноатда ишлатиладиган асосий технологик усуллари - блокда (массада), суспензияда, эритувчида полимер олиш технологияларини мазмуни, ютуқлари, камчиликлари келтирилган.

Матнни асосий қисми тўйинмаган алифатик углеводородлар ва уларнинг ҳосилалари асосидаги полимерлар, тўйинмаган ароматик углеводородлар асосидаги полимерлар, галогенсакловчи тўйинмаган углеводородларнинг полимерлари, акрил ва метакрил кислоталарининг ҳосилалари асосидаги полимерлар, оддий ва мураккаб винил эфирларини полимерлари, оддий полиэфирлар, полиуретанлар, фенолформалдегид, мочевина-формалдегид, меламина-формалдегид олигомерлари, полимерлар асосида турли-туман пластик массалар олиш технологиялари, гетеро занжирли мураккаб полиэфирлар, эпоксид полимерлари, порлиамидлар, полигетерероцикло занжирли полимерлар, полимерларда полимераналогик реакциялар ўтказиб олинадиган полимерларни ишлаб чиқаришни қисқача технологик жараёнларини ёритишга бағишланган. Матнда олинаётган полимер ва пластмасаларни хоссалари ва асосий ишлатилиш соҳалари ҳам келтирилган.

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 олинган 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 краска асосида камптуликон номи билан ҳозирги линолеумга ўхшаш материал ишлаб чиқарила бошланган. 1839 йилда каучукнинг олтингугурт ёрдамида вулканланиши (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 олинган пластмасса асосида ишлаб чиқарила бошланди.

Пластмассаларни замонавий турларини ишлаб чиқариш фенолни альдегидлар билан конденсатланиши натижасида ҳосил бўладиган смолалардан куйма 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 мочеvина-формальдегид смолалари, полиуретанлар олиш учун турли хил полиэфирполиоллар ҳам ишлаб чиқарилаяпти. Чирчиқ "Электрохим" комбинатида чиқарилаётган капролактадан поликапролактама (Полиамид-6) олиш Фарғона синтетик толалар заводида йўлга қўйилди. Шу заводда диацетатцеллюлоза толалари ҳам ишлаб чиқарилади. Навоиязотда 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 "Совпласттал", 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.

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, ўзида полимер сақловчи моддалар ва полимерларни ишлаб чиқариш уларни тайёр маҳсулотларга айлантириш Ўзбекистонда кундан-кунга ривожланаяпти ва бундан кейин шу ривожланиш давом этади.

СИНТЕТИК ВА ТАБИЙ ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЎЗИГА ҲОСЛИГИ

Юқори молекулали бирикмлар (ЮМБ) ўз хоссалари жиҳатидан қуйи молекулали бирикмалардан тубдан фарқ қилади. Бу ҳол юқори молекулали бирикмлар молекулаларининг жуда узунлиги ва демак молекула массасининг катталиги билан тушунтирилади.

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

ЮМБ нинг молекулалари бир неча юз, ҳатто минглаб атомлардан тузилганлиги сабабли - макромолекулалар деб аталади.

Юқори молекулалаи бирикмалар синтетик ва табиий полимерларга бўлинади.

ЮМБ тирик табиатнинг асосини ташкил этади. Ўсимликлар организмларининг асосий таркибий қисмлари - целлюлоза, крахмал, лигнин, пектин ва ҳайвон организмдаги оксил, гармон, фермент кабилар ЮМБ лардир. Мускул, тери, соч, шох, тирноқ ва шу кабилар аминокислоталардан синтез қилинган оксиллар - полимерлардир.

Шундай қилиб ўсимлик ва ҳайвон организмларининг ҳаёти ЮМБ ларнинг ҳосил бўлиши, уларнинг турдан-турга ўтиши ва парчаланиши жараёнлари билан боғлиқ экан.

Техникада кўплаб ишлатиладиган табиий полимерлардан яна бири табиий каучукдир.

Ҳозирги замон техника тараққиётида каучук ва ундан олинадиган резинасиз ҳеч бир соҳани ривожлантириб бўлмайди. Фақат сўнги 60-70 йил ичида ўз хоссалари жиҳатидан табиий каучукдан қолишмайдиган синтетик каучуклар ишлаб чиқарила бошланди.

ЮМБ техникада кенг ишлатилиши билан бир қаторда инсон ҳаёти ва фаолиятида ҳам ишлатилади. Кийим-кечак, жун, тери, пахта, ёғоч, озиқ-овқатлар - гўшт, сут, дон, сабзавотлар, целлюлоза, оксил ҳамда крахмал каби полимерлардан ташкил топган.

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

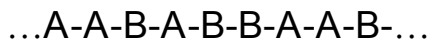
ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАРНИНГ АСОСИЙ ТУШУНЧАЛАРИ

Полимерлар деб макромолекулалари бир хил атомлар группаси - элементар ҳалқа (звено) лардан ташкил топган моддаларга айтилади (Масалан: полиэтилен).



Полимерларни синтез қилишда ишлатиладиган қуйи молекулали бирикмалар мономерлар дейилади. Формуладаги n индекси макромолекуладаги элементар ҳалқалар сонига тенг бўлиб, одатда, ЮМБ нинг полимерланиш даражаси (P) ни ифодалайди.

Таркиби турлича бўлган элементар ҳалқалардан ташкил топган полимерлар ҳам қўплаб ишлатилади:



Табиий полимерлар - оксил, пектин, нуклеин кислота ва баъзи полисахаридлар шундай тузилишга эга. Булар сополимерлардир.

Полимерларнинг хусусиятларини қуйи молекулали бирикмалардан қўплаб фарқи бор.

Масалан, қуйи молекулали қаттиқ бирикмалар мустаҳкам бўлиб, бир озгина қайтар деформацияли бўлади. Суюқ жисмлар эса, аксинча, мустаҳкамликка эга бўлмай чексиз (қайтмас) деформацияланади. Полимерлар қаттиқ ва суюқ жисмларнинг хусусиятларини ўзида намоён қила олади. Бу фарқларнинг асосий сабаби полимер макромолекулаларининг узунлигини энига нисбатан мингла баробар катталиги, яъни макромолекулаларнинг эгилувчанлигидир. Полимер макромолекулаларининг эгилувчанлиги макромолекулаларнинг молекула группаларининг ўзаро ички ва молекулалараро таъсирига боғлиқдир.

Чизиксимон полиуглеводородлар макромолекуласи энг катта эгилувчанликка эга, чунки CH_3- ва $\text{CH}_2=$ группаларида бир-бирига таъсир кучи озлигидан айланиш потенциал тўсиқ кўрсаткичи унча катта бўлмайди. Полиэтилен, полипропилен, табиий дивинил кучуклар, полиизобутилен шулар жумласидандир.

Иккинчи ўринда ён занжиридаги қутбли группалари бир-биридан узоқ турган карбозанжирли полимерлар (полипропилен, нитрил каучуклар) турадилар.

Агар макромолекула таркибида $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ каби қутбли ўринбосарлар ўзаро яқин жойлашган бўлса, бу ўринбосарларнинг ўзаро таъсиридан энергетик тўсиқ кўрсаткичи ошиб кетади. Қутбли ўринбосарлар молекуланинг ички энергетик тўсиғини оширибгина қолмай, қўшни макромолекулалар қутбли группаларининг бир-бирига таъсирини ҳам оширади. Буларнинг ҳаммаси полимер занжири эгилувчанлигини камайтириб, полимернинг қаттиқлигини оширади.

Ўринбосарларни занжир бўйлаб тақсимланиш характери ҳам макромолекула эгилувчанлигига таъсир қилади. Масалан, поливинилхлорид ва полихлоропрен хлорли полимерлар бўлсада, хлоропренда хлор атомлари бири-бирига таъсир эта олмайдиган масофада жойлашганлигидан унда потенциал тўсиқ кичик ва, демак макромолекуланинг эгилувчанлиги катта.

Макромолекуланинг тармоқланганлиги ҳам эгилувчанликка таъсир этади. Ён тармоқ қисқа бўлиб, тез-тез такрорланса, алоҳида ҳалқаларнинг энергетик тўсиғи ортади, натижада макромолекуланинг эгилувчанлиги камаяди. Ён тармоқлар узун бўлиб, кам такрорланса, макромолекуланинг эгилувчанлиги ортади.

Бир полимернинг ўзида макромолекулаларнинг эгилувчанлиги уларнинг молекула массасига қараб ўзгаради. Ҳалқалар (звенолар) сони ортиши билан макромолекулаларнинг конформацион шакл ўзгаришлари ортади. Демак, узун занжирнинг эгилувчанлиги худди шундай химиявий тузилишга эга бўлган қисқа занжир эгилувчанлигидан катта бўлади.

Ўз-ўзидан маълумки, полимернинг молекуласи катта бўлгани учун унинг қайнаш ҳарорати жуда юқори бўлади. Мавжуд полимерларнинг қайнаш ҳарорати парчаланиш ҳароратидан юқори бўлади, шунинг учун уларни буғ ҳолига ўтказиш мумкин эмас. Демак, полимерлар ўз физик агрегат ҳолатининг икки кўринишида - қаттиқ ва суюқ ҳолатда бўлади.

Маълумки, қаттиқ модда кристалл ёки аморф ҳолатда бўлиши мумкин.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ АМОРФ ҲОЛАТИ

Оддий жисмларнинг аморф ҳолати яхши ўрганилган. Эриган шакарнинг тез совутиб олинган аморф ҳолати ёки қуйи ҳароратдаги глицеринни ҳолатларини аморф жисмларга мисол қилиб келтириш мумкин. Булар тиник ва мўрт бўлади ва шишани эслатади. Қаттиқ жисмларнинг бундай ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

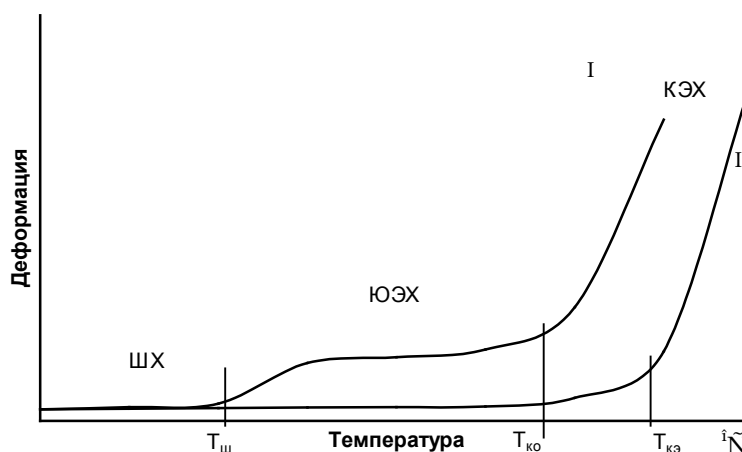
Аморф жисмлар ҳам бир қатор физик хусусиятлари ва ташқи кўриниши билан оддий шишага ўхшаб кетади. Улар куч таъсиридан фақат озгина деформацияга учрайди, маълум шароитда (паст ҳароратларда) мўрт. Шунинг учун полимернинг бу физик ҳолати шишасимон ҳолат дейилади.

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

Аморф полимерлар юқорида келтирилган икки ҳолатдан ташқари оддий жисмларда учрамайдиган учинчи ҳолатга ҳам эга. Бу ҳолат полимернинг юқори эластиклик ҳолати дейилади. Юқори эластик ҳолатдаги полимерлар унча катта бўлмаган куч таъсиридан катта қайтар деформацияга учрайди. Бу ҳолат полимернинг қовушқоқ-оқувчан ҳолати билан шишасимон ҳолати орасида вужудга келади.

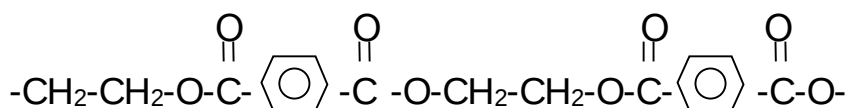
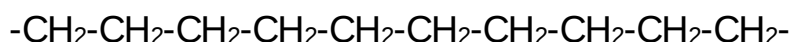
Шундай қилиб, аморф жисмларга уч физик ҳолат: шишасимон, юқори эластиклик ва қовушқоқ-оқувчанлик ҳолатлари ҳос. Юқори эластиклик ҳолат фақат полимерлардагина учрайди.

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



Чизиксимон аморф (I) ва кристалл (II) полимернинг термомеханик эгри чизиғи, яъни полимер деформациясининг ҳароратга боғлиқлиги.

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



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

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

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

Полимерларнинг ўзига ҳос хусусиятларидан бири яна шундан иборатки, агар қуйи молекулали моддаларнинг макромолекулаларининг катталиги, яъни молекула массаси бир хил бўлса, (NaCl - молекулаларининг $\text{MM}=58.5$, $\text{H}_2\text{O}=18$ ва ҳ.к.) полимерларда макромолекулалар ҳар хил катталиikka ва молекула массага эга бўлади. Яъни бирорта полимер бўлакчасини олиб ундаги макромолекулаларни бир-бири билан солиштирсак, макромолекулаларнинг катталиги ҳар хиллигини кўрамиз. Полимер макромолекулаларининг ҳар хил молекула массага эга бўлиши уларни полидисперслиги деб аталади.

Полидисперслик тажрибада полимерни фракцияларга ажратиб аниқланади. Полимерни фракцияларга ажратишда молекула массасининг ортиб бориши билан эрувчанликнинг камайишидан фойдаланилади. Яъни полимерга маълум миқдорда эритувчи қўшилса, биринчи навбатда молекула массаси кичик бўлган полимер гомологлари эрийди. Аксинча, полимер эритмасига чўктирувчи қўшилса, энг аввал молекула массаси юқори бўлган фракциялар чўкмага тушади.

Шу сабабли полимерларни фракциялашда фракциялаб чўктириш ҳамда фракциялаб эритиш усулларидан фойдаланилади.

Масалан, фракциялаб чўктириш усулида полимер кўп миқдордаги эритувчида яхшилаб эритиб олинади. Полимер эритмасига озгина чўктирувчи қўшилади ва бунда энг юқори MM га эга бўлган фракция чўкмага тушади. Чўкма филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади. Эритма таркибида қолган фракцияларнинг энг юқори MM га эга бўлгани чўкмага тушади. Бу фракция ҳам филтрлаб ажратиб олинади. Яна озроқ чўктирувчи қўшилади ва ҳ.к. шу жараён 20-30 маротаба такрорланиб полимер ҳар хил MM га эга бўлган 20-30 хил фракцияга бўлинади. Эритиш ёки чўктириш жараёнлари орқали таркибида бир хил узунликка эга бўлган молекула фракцияларини ажратиб олиш мумкин эмас, чунки занжирлар узунлиги орасидаги фарқ камайиши билан эрувчанликнинг бу фарққа сезилувчанлиги жуда пасайиб кетади. Полимерларнинг полидисперслиги одатда графикавий ифодаланади.

ўртача рақамий қиймат ўртача массавий қийматдан кичик, чунки ўртача массавий қиймат ММ полидисперслик ортиб бориши билан кўтарилади.

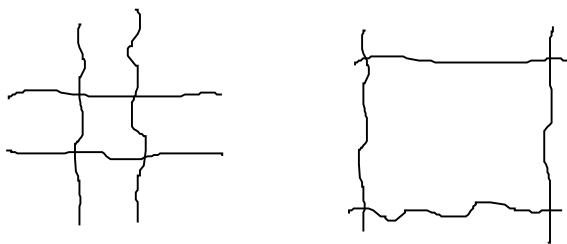
Алоҳида фракцияларнинг ММ лари бир-биридан қанча кўп фарқ қилса ва фракцияларнинг ўзаро нисбатлари қанча катта бўлса, ўртача рақамий ва ўртача массавий ММ лар орасидаги фарқ шунча катта бўлади. Шунинг учун ЮМБ нинг полидисперслигини ифодалаш учун M_w/M_n нисбатидан фойдаланилади. Бу нисбат полидисперслик даражаси ёки полидисперслик коэффициенти деб аталади.

ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ЭРИТМАЛАРИ

Полимерни эритувчиларда эриш жараёнининг ўзига ҳос хусусиятларини макромолекуланинг занжирли тузилиши вужудга келтиради. Чизиқсимон полимер қуйи молекулали моддалардан фарқ қилиб, эришдан аввал бўкади. Бўкиш жараёнида полимер эритувчини ўзига ютади, бунда унинг ҳажми ва оғирлиги ортади, ўзининг микроскоп бир жинслилигини йўқотмаган ҳолда у юмшоқ ва чўзилувчан бўлиб қолади.

Бўкиш нима? Маълумки икки суюқлик аралашганда бирининг молекулалари иккинчисининг молекулалари орасида тарқалади. Чунончи, пробиркадаги сувга спирт қўшилганда, спирт молекулалари сувда, сув молекулалари спиртда тарқала бошлайди ва бу жараён сув билан спирт молекулалари тўла аралашиб бўлгунча давом этади. Ҳар иккала суюқликнинг молекулалари ўлчами ва ҳаракатчанлиги бир-бирига яқин бўлганлигидан бу суюқликларни бирини иккинчисида ва иккинчисини биринчисида аралаштириш тезликлари ҳам бир хил бўлади.

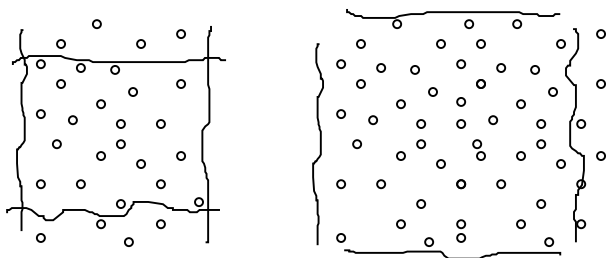
Полимер қуйи молекулали моддада эриётганда, суюқлик молекуласи полимер молекуласига нисбатан ҳаракатчан бўлганлигидан, кичик молекулаларнинг макромолекулалар орасига диффузияланиши рўй беради, полимер бўкади.



Диффузияланиш полимернинг тузилишига боғлиқ: агар полимер аморф бўлса, эгилувчан макромолекулалар сегментларининг иссиқлик ҳаракати натижасида уларда бўшлиқ пайдо бўлади, суюқликнинг ютилиши ортади. Бунда суюқлик молекулалари

бўшлиқларни тўлдириб полимер молекуласини бир-биридан ажрата бошлайди. Бу ҳол макромолекулаларнинг бир-биридан узоқлашишига, янги-янги бўшлиқлар ҳосил бўлишига олиб келади. Ҳосил бўлган бўшлиқларни яна эритувчи молекулалари келиб тўлдиради. Натижада жисм катталашади. Бу жараён полимер макромолекулалари бир-биридан етарли даражада узоқлаша

бошлаб, сўнг макромолекулалар бир-биридан ажралгунча, яъни эритмага ўтгунча ривожланади. Шундай қилиб чексиз бўкиш эришдир.



Полимернинг бўкиши ва эриши унинг молекула массасига боғлиқ. Молекула массаси қанча катта бўлса, бўкиш ва, демак, эриш ҳам шунча қийин бўлади. Молекула массаснинг камайиши билан полимернинг эриши, қуйи молекулали бирикмаларнинг эришига ўхшаб

боради (олигомерларнинг эриши).

Полимернинг чегарали бўкиши ҳам бўлади. Чегарали бўкиш эритмага ўтмайдиган бўкишдир. Бошқача айтганда, полимер маълум даражагача бўккач, жараён тўхтайти ва эриш содир бўлмайди. Полимер макромолекулари орасида "кўприк боғ", яъни тикувчи кимёвий боғларнинг бўлиши ҳам юқори молекулали бирикманинг чегарали бўкишига сабаб бўлади. Макромолекулаларни тикувчи боғларни кўпайиши билан полимернинг бўкиш даражаси ҳам камая боради.

Макромолекуланинг ўлчами катта бўлганлигидан полимернинг бўкиш ва эриши узок вақт чўзилади. Полимерни маълум вақт оралиғида тортиш, ёки унинг ҳажмини ўзгаришини ўлчаш йўли билан полимернинг бўкиш кинетикусини ўрганиш мумкин.

Полимер эритмаларининг қовушқоқлиги одатда қуйи молекулали бирикмалар эритмаларининг қовушқоқлигидан анча юқори бўлади. Бундай моддаларнинг суюқ эритмаларигина Ньютон ва Пуайзель қонунларига бўйсунди, яъни уларнинг қовушқоқлиги босимга боғлиқ бўлмайди. Юқори молекулали бирикмалар эритмаларининг қовушқоқлиги концентрация ортиши билан ортиб боради.

Полимерларни бўкишини маълум бир даражада сақлаб унга бошқа эритувчи қўшилмаса, яъни полимерни юқори концентрацияли эритмаси ҳосил қилинса, бундай жараён полимерни пластификациялаш деб аталади. Пластификациялашда, аниқроқ айтиладиган бўлса, қуйи молекулали модданинг полимердаги эритмаси олинади. Полимерни пластификациялашдан мақсад уларни эгилувчанлик, букилувчанлик ва чўзилувчанлигини, совуққа чидамлилигини оширишдир.

СИНТЕТИК ПОЛИМЕРЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

ЮМБ лар бир неча усул билан ҳосил қилиниши мумкин. Бунинг учун дастлабки маҳсулот сифатида қуйи молекулали табиий ва синтетик бирикмалардан фойдаланилади. Дастлабки маҳсулот мономерлар деб аталади.

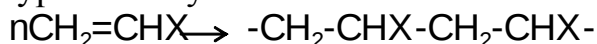
ЮМБ лар мономерлардан, асосан полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари орқали олинади. Агар полимер ҳосил қилиш учун бир хил мономер ишлатилса, у ҳолда реакция гомополимерланиш ва гомополиконденсатланиш реакцияси дейилади. Икки ёки ундан ортиқ мономерлардан полимернинг ҳосил бўлиши сополимерланиш ва сополиконденсатланиш реакциялари ёрдамида амалга оширилади.

Табиий ва синтетик полимерларни кимёвий усулларда модификациялаш ёки полимер-аналогик ўзгаришлар реакциялари асосида ҳам янги полимерлар синтез қилиш мумкин.

ПОЛИМЕРЛАРНИШ РЕАКЦИЯЛАРИ

Бир неча қуйи молекулали моддаларнинг ўзаро ковалент боғ билан боғланиб (бирикиб) юқори молекулали бирикма ҳосил қилиш реакцияси полимерланиш деб аталади.

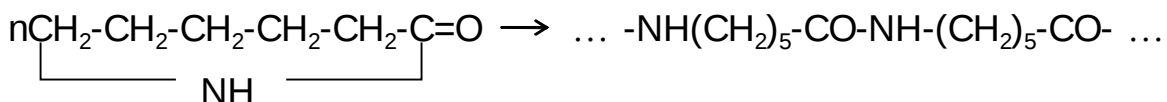
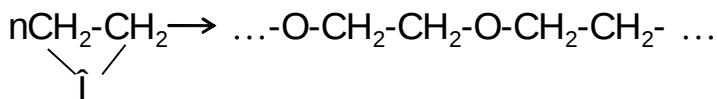
Таркибида қўшбоғ бўлган ёки циклик тузилишидаги кўпчилик тўйинмаган моддалар полимерланиш реакциясига кириша олади. Мисол тариқасида, таркибида қўшбоғ тутган олефинлар ва улар ҳосилаларининг полимерланишини кўрсатиш мумкин:



Полимерланиш реакциясига ўз таркибида икки ва ундан кўп қўшбоғли полиенлар, ацетилен ва унинг ҳосилалари ҳам киришади. Агарда таркибида 2 та қўшбоғли мономер реакцияга кирса, ҳосил бўлган полимер ўз таркибида қўшбоғлар сақлайди. Масалан, бутадиен полимерланиб полибутадиен ҳосил бўлиш реакциясини кўрайлик:



Тўйинган моддалар ичида таранг, бекарор циклик тузилишга эга бўлган баъзи бирикмаларгина полимерланиши мумкин. Этилен оксиддан полиэтиленоксид, капролактадан поликапролактамли олиниши бунга мисол бўла олади:

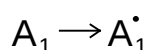


Полимерланиш реакцияси тезлигига қараб занжирли ва босқичли бўлади. Босқичли полимерланишда мономер молекулаларининг ўзаро бирикиши кичик тезликда давом этади. Бундай реакцияни исталган вақтда

тўхтатиш ва ҳосил бўлган димер, тример, тетрамер ва шу каби бирикмаларни соф ҳолда ажратиш олиш мумкин.

Полимерларнинг кўпчилиги занжирли полимерланиш реакцияси ёрдамида олинади. Бундай реакция билан олинган полимерлар молекулаларининг ўлчами узун бўлиб, уларнинг ММ си бир неча юз минг хатто миллионларга тенг бўлади. Ҳар қандай занжирли реакция сингари полимерланиш жараёни ҳам уч қисмдан - элементар реакциядан актив марказнинг пайдо бўлиши, занжирнинг ўсиши ва узилишидан иборат.

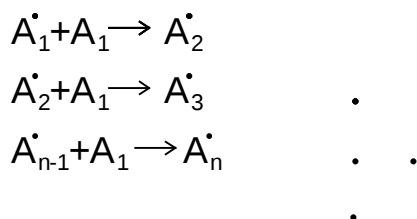
1. Актив марказнинг пайдо бўлиши катта энергия талаб қилади ва кичик тезликда боради. Ташқаридан берилган энергия ёрдамида активлангилган мономернинг бир қисми бирикиш, яъни ўсиш қобилиятига эга бўлиб қолади.



Занжирли полимерланишда актив радикаллар ёки ионлар (мусбат ва манфий зарядланган заррачалар) актив марказ сифатида ҳосил бўлади.

Шунинг учун ҳам актив марказнинг келиб чиқиши табиатига қараб реакциялар радикал ва ионли полимерланиш реакцияларига бўлинади.

2. Полимер занжирининг ўсиши кичик активлаш энергияси талаб қилади ва жуда катта тезлик билан боради:

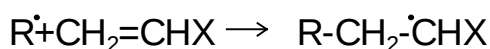


Бу ерда: A_1 - мономер молекуласи;
 $A_1^{\bullet}$ - мономернинг актив маркази;
 A_2, A_3 - ўсаётган радикаллар;
 $A_{n-1}, A_n^{\bullet}$ - ўсаётган макрорадикаллар;

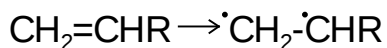
3. Макрорадикал занжирининг узилиши катта активлаш энергияси талаб қилмайди ва нисбатан катта тезликда боради.

Радикал полимерланиш

Радикал полимерланишда актив марказ эркин радикаллар таъсирида вужудга келади.

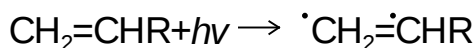


Полимерланиш реакцияси ҳарорат таъсирида олиб борилганда актив марказнинг пайдо бўлиши қўшбоғ узилиши ҳисобига содир бўлади. Бундай полимерланиш термик полимерланиш деб аталади.



Бирок термик полимерланиш жуда суст боради. Кўпгина мономерлар (винилацетат, винилиденхлорид, акрилонитрил) фақат ҳарорат таъсирида умуман полимерланмайди. Стирол, метилметакрилат қиздирилганда полимерланади.

Ёруғлик нури таъсирида полимерланиш фотохимёвий полимерланиш деб аталади. Бунда мономер молекуласига квант нур энергияси ютилиши натижасида эркин радикал ҳосил бўлади.



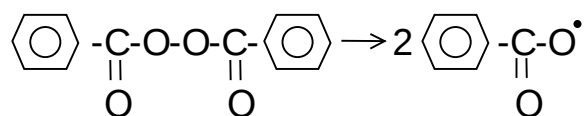
$h\nu$ - нурнинг бир квант энергияси бўлиб, u Планк доимийси (h) ни тўлқин тебраниш тезлиги (ν) га кўпайтмасига тенг.

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

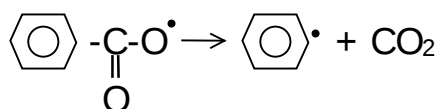
Мономер молекулаларини α , β , γ - нурлар, рентген нурлари, тезлаштирилган электронлар ва бошқа юқори энергияли заррачалар ёрдами билан ҳам радикалга айлантириб полимерлаш мумкин. Бундай полимерлаш радиацион полимерланиш дейилади.

Ҳарорат ва нурлар таъсирида полимерланиш жараёнларларидан инициаторли полимерланиш ўзининг осонлиги ва кам энергия талаб қилиши билан ажралиб туради. Шу сабабли деярли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар иштирокида олиб борилади. Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг осонлик билан парчаланиб, эркин радикал ҳосил қилишидир. Реакцияни бошлаб берган инициатор заррачалари полимер молекулаларининг таркибида кимёвий боғ билан уланиб қолади. Инициаторларга мисол қилиб бензоил пероксид, водород пероксид, азо-бис-изобутиронитрил ва натрий, калий, аммоний персульфатларни кўрсатиш мумкин. Полимерланиш жараёнини бошлаб юбориш учун реакция муҳитига мономер оғирлигининг 0,1-1 %-и миқдорида инициатор қўшиш кифоя.

Масалан, бензоил пероксиди 60°C ва ундан юқори ҳароратда қиздирилганда иккита бензоат группали эркин радикал ҳосил қилади.

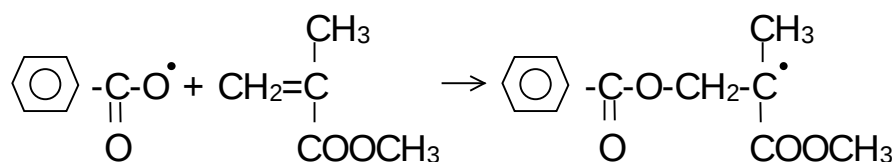


Бензоат радикаллар парчаланиши давом этиб, фенил группали эркин радикаллар ҳосил қилиши мумкин:

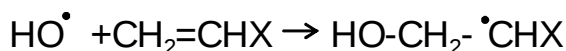
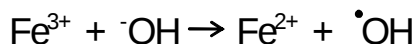
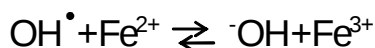


Ҳар иккала радикал мономер молекулалари билан бирикиб, полимерланишнинг актив марказларини ҳосил қила олади.

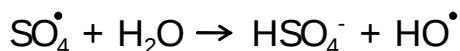
Улар таъсирида метилметакрилат молекулалари қуйидагича актив марказ ҳосил қилади:



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

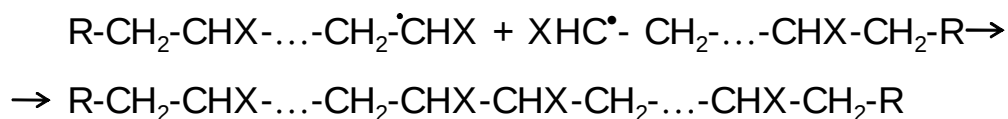


, è

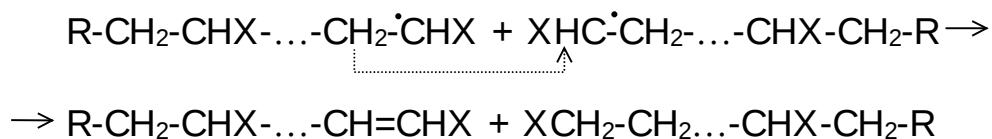


Демак, актив марказ ҳосил қилишнинг турли-туман усуллари бор экан.

Полимерланиш жараёнида ўсаётган эркин радикал йўқолса занжир узилади, яъни полимерланиш тўхтайдиган. Масалан, ўсаётган икки полимер занжири ўзининг эркин радикаллари билан учрашиб, ўсишдан тўхташи мумкин (рекомбинация).



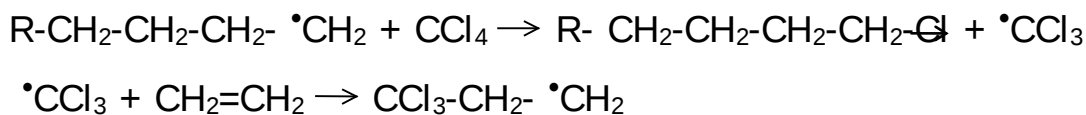
Ўсаётган макрорадикалларнинг бирдан иккинчисига бир водород атомининг ўтиши ва бир макрорадикалда қўшбоғ ҳосил бўлиши билан ҳам занжир узилиши мумкин (диспропорция):



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



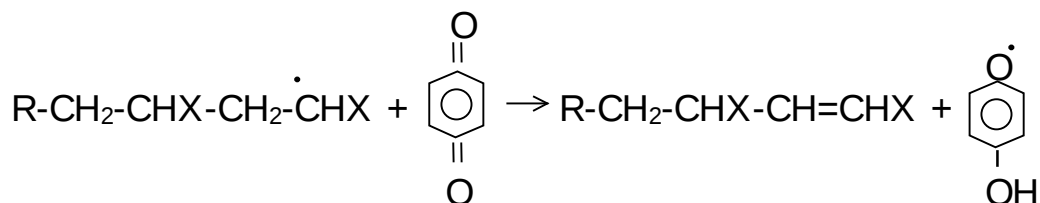
Натижада полимернинг ўсаётган молекуласи бир неча занжирга бўлинади ва унинг ММ си камаяди. Ҳарорат кўтарилган сари кучаядиган бу жараён тез-тез учраб туради. Мисол тариқасида, этиленнинг тетрахлорметан иштирокида полимерланишини кўрсатиш мумкин.



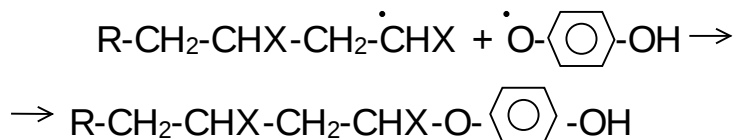
Демак, бу жараёндан фойдаланиб, этилен билан тетрахлорметаннинг ўзаро миқдорий нисбатларини ўзгартириш билан полимернинг ММ сини ошириш ёки камайтириш мумкин. Бундай моддалар одатда регуляторлар (ростлагичлар) деб аталади.

Агарда муҳитдаги тўйинган АВ молекуладан ҳосил бўлган эркин радикал В• қайтадан ўсиш марказини ҳосил қила олмаса, бунинг натижасида полимерланиш реакцияси секинлашади ёки маълум вақтгача бутунлай тўхтаб қолади.

Полимерланиш реакциясини бутунлай тўхтатувчи моддалар ингибиторлар деб аталади. Ингибиторларга гидрохинон мисол бўла олади. У ўсиб бораётган полимер занжиридан ёки ҳосил бўлган мономернинг радикалидан водородни тортиб олиб, семихинонга айланади, занжирда эса қўшбоғ ҳосил бўлади:



Ҳосил бўлган семихинон группа яна бир макрорадикал ёки актив марказ билан бирикиб, уларни ҳам ўсишдан тўхтатади, яъни занжир узилади.



Ингибиторлар сифатида кўп атомли феноллар - гидрохинон, пирокатехин, ароматик аминлар, нитробирикмалар ишлатилади.

Мономерларни сақлашда, узоқ жойларга жўнатишда ингибиторлар қўлланилади. Мономерларнинг ўз-ўзидан полимерланишини олдини олиш учун 0.5-1.5 фойиз ингибитор қўшиш kifoya.

Радикал полимерланишнинг бориши ҳароратга боғлиқ. Ҳароратнинг кўтарилиши муҳитда актив марказларни кўпайтиради ва бинобарин, улар ҳарорат таъсирида серҳаракат бўлиб қолганларидан полимернинг ўсиш тезлиги ортади. Ҳарорат таъсиридан ўсаётган занжирларнинг бир-бири билан ёки актив марказ билан тўқнашиш тезлиги, яъни макрорадикалнинг узилиш тезлиги ҳам ортади. Демак бир томондан полимерланиш тезлиги ортса, иккинчи томондан, занжирнинг узилиш тезлиги ошиб, молекула массанинг қисқаришига сабаб бўлади. Шунинг учун ҳам полимерланиш жараёни юқори ҳароратда ўтказилганда актив марказлар кўпайиб полимернинг ММ си камаяди. Реакция муҳитида актив марказлар қанча кўп бўлса, макромолекуланинг ўлчами шунча қисқа бўлади, аксинча актив марказлар қанча кам бўлса, макромолекулаларнинг сони шунча кам бўлади ва улар узатишига анча имконият яратилади.

Полимерларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ва ММ си радикал полимерланишда инициатор миқдорида боғлиқ. Инициаторнинг миқдори ортганда унинг парчаланиши натижасида актив марказлар сони кўпайиб, полимерланиш тезлашади, полимернинг ММ си эса камаяди. Демак полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясини илдиз остидаги қийматига тўғри пропорционалдир:

$$V = K \cdot \sqrt{i}$$

бу тенгликда: V - полимерланиш тезлиги;

K - реакция тезлиги константаси; i - инициатор концентрацияси.

Полимерланиш даражаси эса инициатор концентрациясининг илдиз остидаги қийматига тескари пропорционалдир:

$$P = K \cdot 1/\sqrt{i}$$

бу ерда: P - полимерланиш даражаси.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Юқори молекулали бирикмалар. Молекула массаси. Олигомерлар, полимерлар, макромолекула. Элементар ҳалқа, мономер, полимер, полимерланиш даражаси. Сополимер. Макромолекуланинг эгилувчанлиги. Шишасимон, юқори эластик ва қовушқоқ оқувчанлик. Молекула масса бўйича полидисперслик.

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

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Пластмассалар қачондан амалий ҳаётда ишлатилиб келинади?
2. Пластмассаларни замонавий турлари қачондан ва қандай полимер ишлаб чиқаришдан бошланган?
3. Ўзбекистонда қаерда ва қандай пластмасса ишлаб чиқариш ҳамда қайта ишлаш корхоналари бор?
4. Полимерларнинг молекула массасининг катталиги нима билан белгиланади?
5. Полимер макромолекулаларини нима учун макромолекулалар деймиз?
6. Полимерлар нима сабабли газ ҳолатида бўлмайдилар?
7. Полимерларнинг юқори эластиклик ҳолати унинг қандай ҳоссаларига ва катталикларига боғлиқ?
8. Молекула массаси бўйича полидисперслик деганда нимани тушунамиз?
- 9.
10. Полимер нима сабабдан паст молекулали эритувчида бўкади?
11. Полимерни эритувчида эриш жараёни қандай босқичларда амалга ошади?
12. Чегарали ва чегарасиз бўкиш деганда нимани тушунасиз?
13. Занжирли полимерланиш деб қандай реакцияларга айтамыз?
14. Занжирли полимерланиш босқичларини ёзиб кўрсатинг.
15. Радикал полимерланиш. Радикалларни ҳосил қилиш усулларини тушунтириб беринг.
16. Оксидланиш-қайтарилиш инициаторлари нима сабабдан полимерланиш-ни тезлатади?
17. Ростлагич ва ингибиторлар қандай моддалар ва улар қандай вазифани бажарадилар?

АДАБИЁТЛАР

1. Асқаров М.А., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Т., Ўзбекистон 2004 й.
2. Технология пластических масс. Под.ред. В.В.Коршака. Москва, «Химия», 1985, с.13-18.

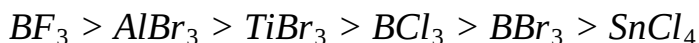
МАЪРУЗА - 2

ИОНЛИ ЁКИ КАТАЛИТИК ПОЛИМЕРЛАНИШ

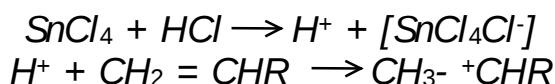
Мономерларнинг каталитик ёки ионли полимерланиши катализаторлар иштирокида боради. Бу турдаги полимерланишда ўсаётган занжир учидан катион ёки анион бўлади. Улар ўзининг мусбат ёки манфий зарядларини занжир бўйлаб узатиши орқали молекуланинг ўсишига имконият туғдиради. Ионли полимерланиш занжир учидан катализаторнинг қандай ион ҳосил қилишига қараб катионли ва анионли полимерланишга бўлинади.

Катионли полимерланиш

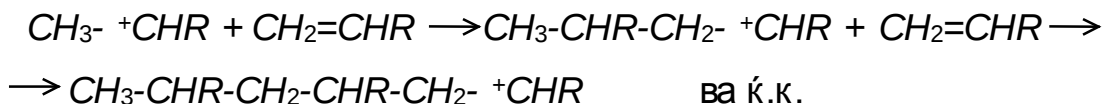
Катионли полимерланиш кучли кислоталар ва Фридель-Крафтс катализатори иштирокида боради, бундай катализаторлар электронларнинг кучли акцепторлари ҳисобланади. Фридель-Крафтс катализаторларининг полимерланиш жараёнидаги активлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:



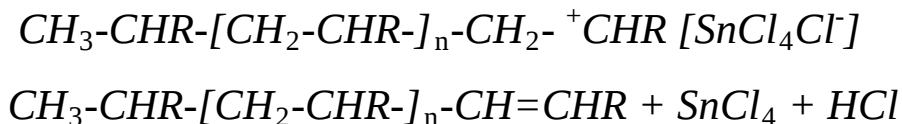
Катион полимерланишни паст ҳароратда амалга ошириш учун баъзан катализаторни активланиш энергиясини камайтирувчи моддалар - сокатализаторлар ишлатилади. Сокатализаторлар сифатида сув ва минерал кислоталардан фойдаланиш яхши натижалар беради. Бунда катализатор билан сокатализатор реакцияга киришиб, водород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



Кейинги мономер молекулалари билан бирикиш натижасида занжир ўсади:



Реакциядан катализаторларнинг ажралиб чиқиши натижасида занжир узилади:



Катионли полимерланиш жараёнининг активланиш энергияси радикал полимерланиш активланиш энергиясидан анча кам. Шу сабабли тармоқланмаган тузилишга эга бўлган ММ си юқори полимерлар (-50)-(-40)°C ҳароратда катионли полимерланиш усули билан синтез қилинади.

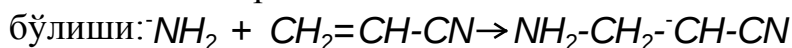
Анионли полимерланиш

Анионли полимерланиш катализаторлари сифатида ишқорий металллар ва уларнинг амидлари металл-органик бирикмалар, юқори валентли металл оксидлари ва электронодонор ҳоссага эга моддалар ишлатилади.

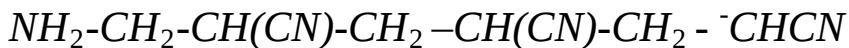
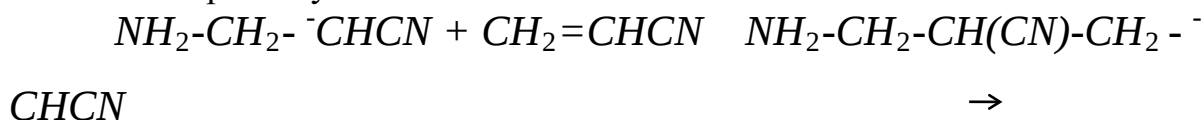
Анионли полимерланишга мисол тариқасида акрилонитрилнинг натрий амид таъсирида аммиакли муҳитда полимерланишини кўриб чиқамиз.



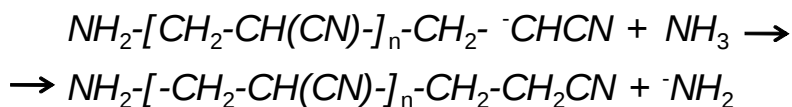
Актив марказнинг пайдо



Занжирнинг ўсиши:

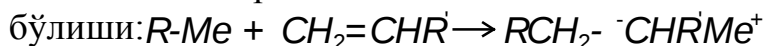


Занжирнинг узилиши, масалан, аммиак иштирокида:

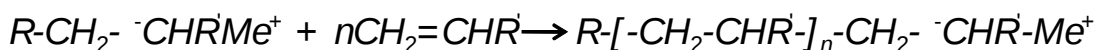


Металлорганик бирикмалар таъсирида анионли полимерланиш қутбланган металл билан углеводород орасидаги боғнинг ($\text{Me}-\text{Al}_k$) хусусиятига боғлиқ бўлиб қолади. Полимерланиш жараёнида металл иони карбанионга боғланиб, унинг ўсишига таъсир кўрсатади. Алкил металллар иштирокида анионли полимерланиш катализатордаги боғларнинг ва эритувчи молекулаларининг қутбланишига боғлиқ.

Актив марказнинг пайдо

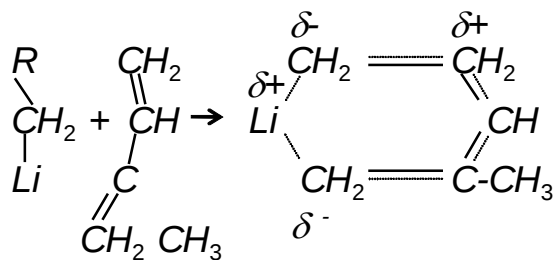


Занжирнинг ўсиши:



Мономер молекуласининг ўсаётган занжир таркибга кириши анча мураккаб жараён. Масалан, изопреннинг литий-органик катализатор иштиро-

кида координацион боғли актив марказ комплекси ҳосил қилиши қуйидаги ифодаланади:



Бундай комплексли актив марказ ҳосил қилинишидан бошланадиган жараён анион координацион полимерланиш дейилади.

Мономер катализатор комплексига фазовий ориентация таъсирида киргани учун стереорегуляр полимер ҳосил бўлади.

Циглер ва Натта томонидан комплекс катализаторларининг кашф этилиши анионли полимерланиш соҳасида қўлга киритилган энг катта ютуқлардан бири бўлди. Ўринбосарлари фазода тартибли жойлашган кристалл структуралик полипропилен ва бошқа шунга ўхшаш полиолефинлар худди шундай комплекс катализаторлар иштирокида олинади. Бундай полимерлар изотактик ва синдиотактик полимерлар деб аталади.

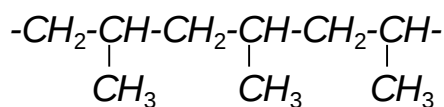
Стереоспецифик катализаторлар Менделеев даврий системасининг II ва III группасидаги металлларнинг органик бирикмалари билан IV, V ва VI группа металлларининг галогенли тузлари аралашмаларидан иборат. Бундай катализаторлардан энг кўп тарқалгани триалкилалюминий ва титан хлориднинг ҳар хил моллар нисбатдаги аралашмаларидир. Алюминий ва унинг органик бирикмалари титан хлорид билан комплекс бирикмалар ҳосил қилади. Полимерланувчи мономер бу комплексдаги Al-C боғи билан координацияланиб, занжирнинг ўсиш реакциясини бошлайди.

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

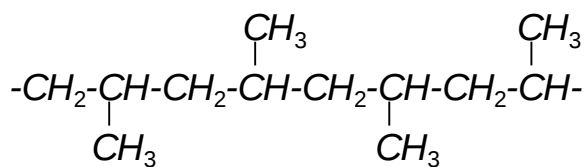
Полипропилен, полистирол ва бошқа баъзи полимерлар ўзининг фазовий тузилишига қараб, изотактик ва синдиотактик полимерларга бўлинишини юқорида айтиб ўтган эдик.

Қуйида полимер занжирининг уч фазовий жойланишини кўрамиз:

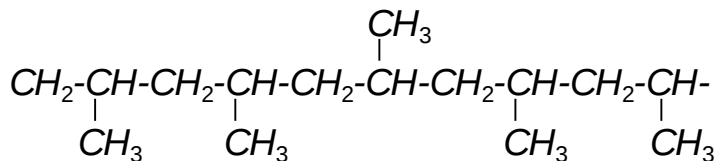
1. Изотактик полипропилен:



2. Синдиотактик полипропилен:



3. Атактик полипропилен:



СОПОЛИМЕРЛАНИШ

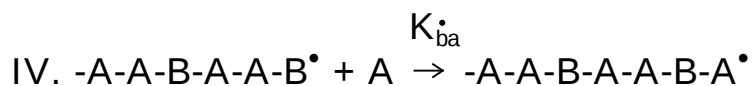
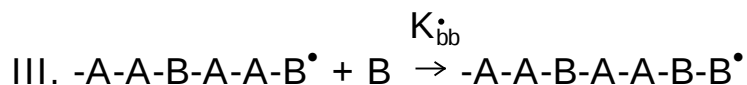
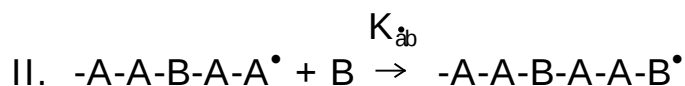
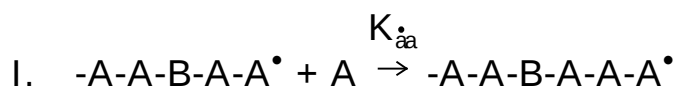
Икки ва ундан ортиқ тур мономерларининг биргаликда полимерланиш реакцияси сополимерланиш реакцияси деб, ҳосил бўлган полимер эса сополимер деб аталади.

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

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

Мисол учун сополимерланиш жараёнида А ва В мономерлардан эркин радикал ҳосил бўлиш тезлиги K_a ва K_b билан белгилансин. Уларнинг қиймати А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш (V_{iA} ва V_{iB}) тезлигига боғлиқ.

Сополимерланиш жараёнида занжирнинг ўсиши оддий полимерланишдагидан фарқ қилади. У ҳар бири ўзига ҳос тезлик константасига эга тўртта реакция билан характерланади. Бу реакциялар қуйидагича ифодаланади.



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

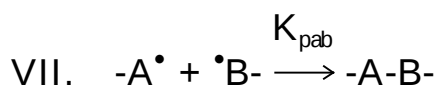
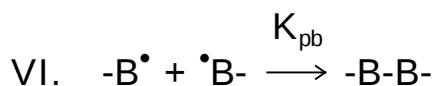
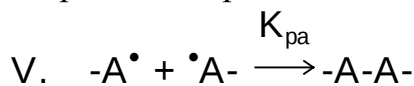
$K_{a \cdot a}$ - учиди A мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан A мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

$K_{a \cdot b}$ - учиди A мономерли актив маркази бўлган, ўсаётган макрорадикал билан B мономер молекуласи орасидаги реакциянинг тезлик константаси;

$K_{b \cdot b}$ ва $K_{b \cdot a}$ - учиди актив B мономерли макрорадикалнинг B ва A мономер молекулалари билан реакциялари тезлиги константалари.

Реакциялардан қайси бирининг тезлиги каттароқ бўлса, ҳосил бўлаётган сополимернинг таркиби, ўша реакцияга мувофиқ тез бирикаётган мономер ҳалқаси билан бойиган бўлади.

Сополимерланишда ҳам занжирнинг узилиши гомополимерланишдаги каби қуйидаги реакциялар билан содир бўлади.



Буларда:

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

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

K_{pab} - учиди актив A ва B мономерлар бўлган икки хил макрорадикалнинг ўзаро учрашиб, ўсаётган занжирни узиш тезлиги константаси.

Сополимерланишнинг бошланғич даврида V, VI, VII узилиш реакциялари ўсиш реакцияларига қараганда шунчалик суст борадики, улар макромолекуланинг ҳосил бўлишига шартли равишжа таъсир кўрсатмайди дейиш мумкин.

Шунинг учун ҳам А ва В мономерларнинг макрорадикалга бирикиш тезлигини қуйидаги тенгламалар билан ифодалаш мумкин:

$$d(A)/dt = K_{aa}(A^{\bullet})(A) + K_{ba}(B^{\bullet})(A) \quad (1)$$

$$d(B)/dt = K_{bb}(B^{\bullet})(B) + K_{ab}(A^{\bullet})(B) \quad (2)$$

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

$$V_{iA} + K_{ba}(B^{\bullet})(A) = K_{ab}(A^{\bullet})(B) + K_{pa}(A^{\bullet})(A^{\bullet}) + K_{pab}(A^{\bullet})(B^{\bullet}) \quad (3)$$

Худди шундай шарт билан В радикалнинг стационарлик тенгламаси тузилади:

$$V_{iB} + K_{ab}(A^{\bullet})(B) = K_{ba}(B^{\bullet})(A) + K_{pb}(B^{\bullet})(B^{\bullet}) + K_{pba}(A^{\bullet})(B^{\bullet}) \quad (4)$$

Бу тенгламаларда:

V_{iA} , V_{iB} - А ва В мономерлардан актив марказ ҳосил бўлиш тезлиги

Макрорадикал ўсаётганда актив марказнинг А радикалдан В радикалга ва В радикалдан А радикалга ўтиши эҳтимоллиги (II ва IV реакцияларга биноан), шу занжирларнинг узилиши эҳтимоллигидан анча устун. Шунинг учун ҳам стационарлик тенгламалари (3) ва (4) даги занжирнинг узилишини ифодаловчи қисмларни тушириб қолдириш мумкин.

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

$$V_{iA} \ll K_{ba}(B^{\bullet})(A) \text{ ва } V_{iB} \ll K_{ab}(A^{\bullet})(B)$$

Шу мулоҳазалардан кейин (3) ва (4) тенгламалардан ташаббусланиш тезликлари V_{iA} ва V_{iB} ни тушириб қолдирсак, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади:

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

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

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

$$\begin{aligned} d(A)/dt &= K_{aa}(A^{\bullet})(A) + K_{ba}(B^{\bullet})(A) \\ d(B)/dt &= K_{bb}(B^{\bullet})(B) + K_{ab}(A^{\bullet})(B) \end{aligned} \quad \text{бундан}$$

$$\frac{d(A)}{d(B)} = \frac{[A] \cdot ([A^{\bullet}] + [B^{\bullet}]) K_{aa}/K_{ba}}{[B] \cdot ([B^{\bullet}] + [A^{\bullet}]) K_{bb}/K_{ba}} \quad (6)$$

Демак мономерларнинг нисбий реакцион қобилиятини уларнинг ўзаро реакцияга киришиш тезлиги константалари нисбати орқали ифодалаш мумкин. Масалан, А мономернинг нисбий реакцион қобилиятини қуйидаги нисбатдан:

$$r_1 = K_{a \cdot a} / K_{a \cdot b}$$

В мономерники эса: $r_2 = K_{b \cdot b} / K_{b \cdot a}$ нисбатдан топилади ва бу ифода сополимерланиш константаси деб аталади.

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

Қуйида r_1 ва r_2 ларнинг турли қийматларига боғлиқ 4 хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

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

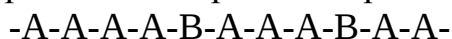
-ABBAABABAABBA-

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

-A-B-A-B-A-B-A-B-

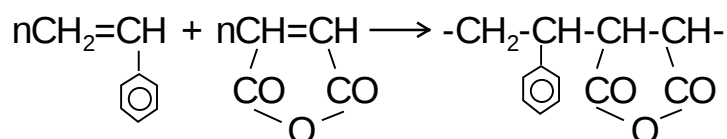
3-ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 0$; яъни $A^{\bullet}$ ва $B^{\bullet}$ билан туговчи макрорадикаллар фақатгина А мономер молекулаларини бириктиришга ишлатилади. Бу ҳода

мономерларнинг дастлабки аралашмасида В мономернинг миқдори ортиқ бўлса ҳам сополимер занжири А мономер ҳалқалари билан бойиган бўлади.

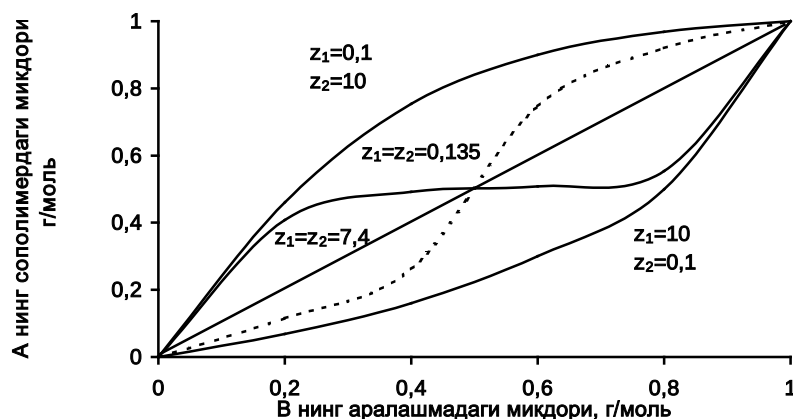


4-ҳол. $r_1 > 1$; $r_2 > 1$; яъни ҳар иккала хил макрорадикал "бегона" мономер молекуласига қараганда "ўз" молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бунда ҳар иккала мономер ўзининг гомополимерини ҳосил қилади ва система иккала гомополимернинг оддий аралашмасидан иборат бўлади.

Баъзи моддалар оддий шароитда полимерланмаса ҳам сополимерланиш реакциясига кириша олади. Жумладан, шу вақтгача малеин ангидридининг оддий усулда олинган гомополимери маълум эмс, аммо у стирол билан қуйидагича сополимер ҳосил қилади:



Қуйидаги расмда r_1 ва r_2 қийматлари ҳар хил бўлган бир неча полимер системаларининг таркиби ифодаланган.



Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки бир хил мономерни ўзи ҳар хил сомономерлар билан сополимерланганда турли катталиқдаги сополимерланиш константасига эга бўлади, яъни ҳар хил сомономерлар билан турлича тезликда сополимерланади.

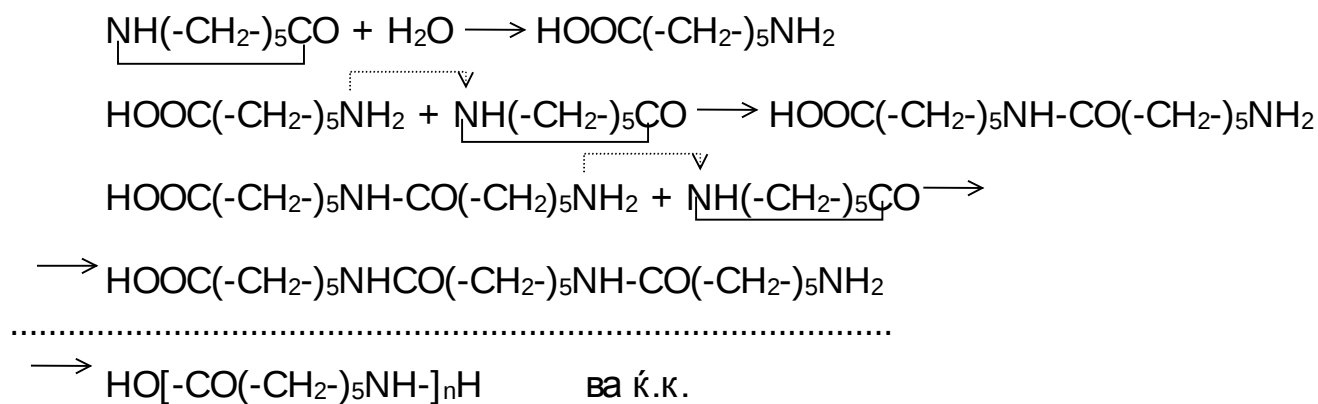
Сополимерланувчи мономерлар ва уларнинг сополимерланиш константалари

А	В	r_1	r_2
Стирол	Бутадиен	0.78	1.39
Акрилонитрил	Бутадиен	0.05	0.35
Винилхлорид	Винпилацетат	1.68	0.23
Стирол	Метилметакрилат	0.52	0.46
Винилиденхлорид	Винилхлоид	4.5	0.2

Босқичли полимерланиш

Мономер молекуласидаги бирор ҳаракатчан водород ёки бошқа атомнинг иккинчи молекулага ўтиши натижасида молекулаларнинг ўзаро бирикиб, полимер ҳосил қилиш жараёни босқичли полимерланиш дейилади. Миграцион полимерланиш деб ҳам аталадиган босқичли полимерланиш ўзининг содир бўлиш қонуниятлари жиҳатидан поликонденсатланиш реакцияларига ўхшаб кетади.

Мисол тариқасида капролактадан поликапролакта ҳосил бўлиш реакциясини кўриб чиқамиз. Босқичли полимерланиш бошланиши учун озгина сув ёки аминокaproн кислота қўшиш лозим. Капролактанинг сув иштирокида полимерланиш жараёнини қуйидагича ифодалаш мумкин.



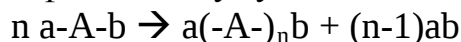
Шу турдаги реакциялар орқали полиформалдегид турли маркали полиуретан полимерлари синтез қилинади.

Поликонденсатланиш реакциялари

Ҳар босқич реакциядан сўнг сув, спирт, аммиак, водород хлорид ва шунга ўхшаш қуйи молекулали моддалар ажралиб чиқиши билан борадиган ЮМБ ҳосил бўлиш реакцияси поликонденсатланиш дейилади.

Реакция натижасида ҳосил бўлган ЮМБ лар элементар таркиби реакция давомида қуйи молекулали моддалар ажралгани сабабли, дастлабки олинган мономерлар таркибидан фарқ қилади. Поликонденсатланиш реакциясига таркибида икки ёки ундан ортиқ турли функционал группалари бор

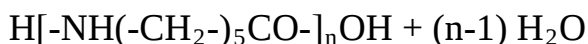
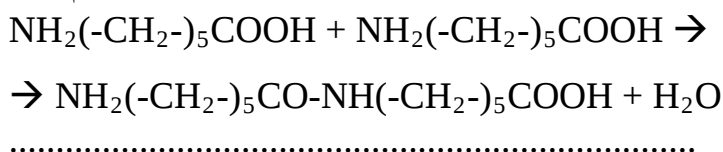
моддалар кириша олади. Агар бир модданинг ўзида икки хил функционал группа бўлса-ю, улар ўзаро реакцияга киришиб, полимер ҳосил қилса, бундай реакция гомополиконденсатланиш дейилади. Бу жараёни куйидаги умумий тенглама билан ифодалаш мумкин:



Бунда: a-A-b - мономер;

a ва b - мономернинг функционал группалари;

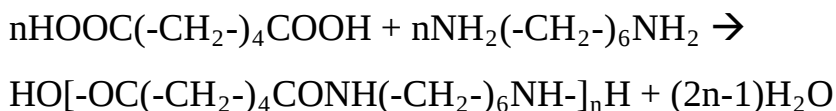
a, b - реакцияда ажралиб чиққан қуйи молекулали бирикма. Мисол тариқасида аминокпропон кислотада полипролактама ҳосил бўлишини кўриб чиқайлик:



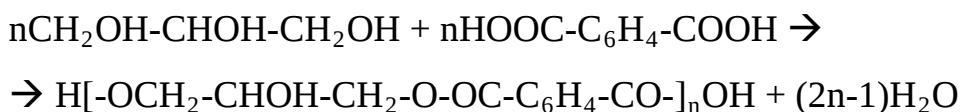
Ҳар қайси элементар реакциядан сўнг икки хил функционал группали барқарор оралиқ модда ҳосил бўлади. Бу оралиқ моддани реакция муҳитидан ажратиш олиш мумкин.

Агар реакцияда функционал группалари бир хил бўлган бифункционал группали икки хил модда қатнашса, бу реакция гетерополиконденсатланиш дейилади.

Гексаметилендиамин билан адипин кислотасининг поликонденсатланиш реакцияси бундай реакцияга мисол бўлади:



Бифункционал бирикмаларни поликонденсатланиши натижасида фақат чизиксимон поликонденсатлар ҳосил бўлади. Бундай реакциялар чизиксимон поликонденсатланиш дейилади. Реакцияга киришаётган мономерларнинг бирида уч ва ундан ортиқ функционал группалар бўлиши поликонденсатланиш реакциясини мураккаблаштиради ва фазовий тўрсимон тузилишга эга макромолекулалар ҳосил қилади. Бундай реакциялар фазовий поликонденсатланиш деб аталади. Мисол тариқасида глицерин ва пара-фтал кислота-нинг конденсатланишини кўрсатиш мумкин. Бу реакцияда глицерин аввал бифункционал группали модда сифатида қатнашиб чизикли поликонденсат - глифтал ҳосил қилади.

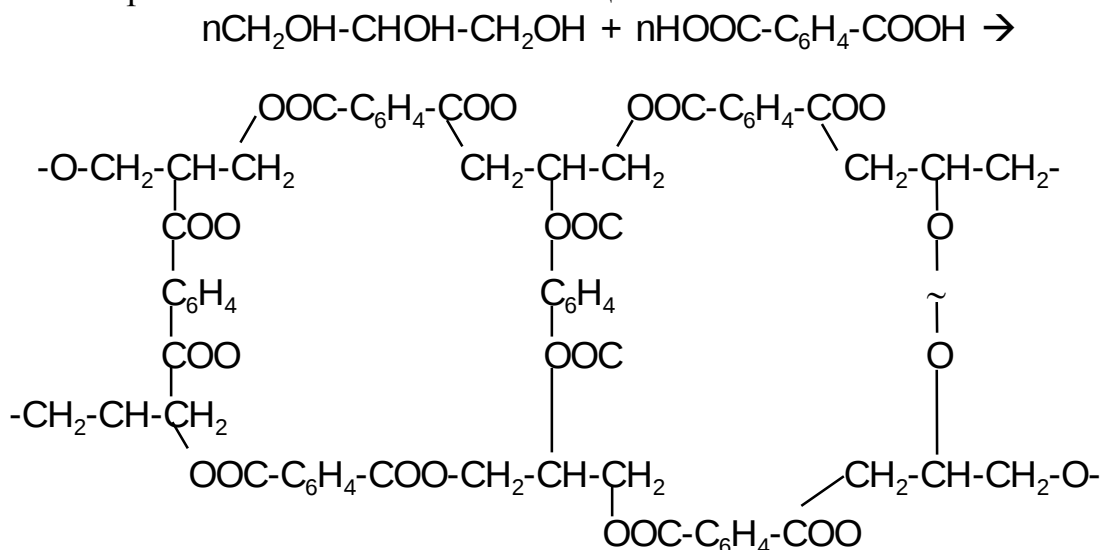


Провардида, юқори ҳарорат таъсирида глицериннинг учинчи функ-
ционал группаси ҳам реакцияга киришиб, фазовий тўрсимон тузилишга эга

полимер

ҳосил

килади:



Ҳозирги пайтда ЮМБ-полиамидлар, полиэфирлар, эпоксид, фенол-формалдегид, мочевино-формалдегид, кремнийорганик полимерлар синтез қилишда поликонденсатланиш реакцияларидан фойдаланилади.

Моддалар таркибидаги функционал группалар миқдорининг поликонденсатланиш жараёнига таъсирини қуйидагича изоҳлаш мумкин:

Агар функционалик, яъни молекула таркибидаги функционал группалар сони f , бошланғич модда молекулаларининг сонини N_o , реакцияга киришувчи моддадаги функционал группаларнинг умумий сонини N_of , реакцияга киришмай қолган молекулалар сонини N билан белгиласак, реакциянинг тугалланиш даражаси (P) қуйидагича ифодаланади.

$$P = 2(N_o - N)/N_of$$

Ўртача поликонденсатланиш коэффиценти N_o/N ни n билан белгиласак, тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$P = 2/f - 2/nf$$

Поликонденсатланиш коэффиценти n нинг қиймати жуда катталигини ҳисобга олсак тенглама қуйидаги ҳолга келади:

$$P = 2/f$$

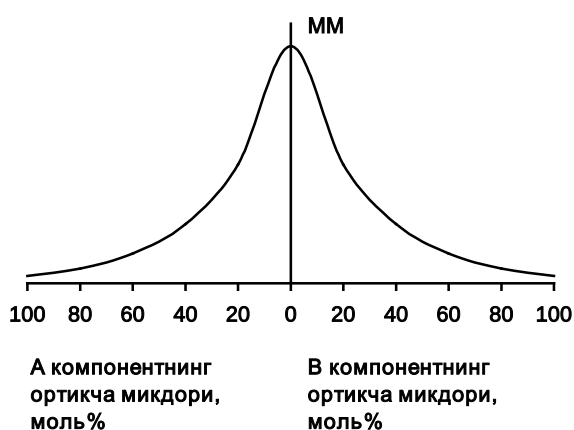
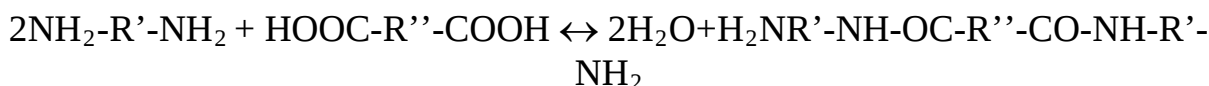
Бу ерда P - реакцияни функционал гуруҳлар бўйича тугалланиш даражаси.

Демак, модданинг функционаллиги $f=2$ ёки $P=1$ бўлганда, фақат чизиқли макромолекула ҳосил бўлиши керак. Модданинг функционаллиги $f=3$ ёки $f=4$ бўлганда, реакцияни тугалланиш даражасининг қиймати $2/3$ ёки $1/2$ бўлиб, уч ўлчамли тўрсимон макромолекула ҳосил бўлади.

Поликонденсатланиш реакциясининг ўзига хос хусусиятларидан бири, унинг босқичли бориши ва қайтар хусусиятларга эгалигидир. Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар бир босқичи бир тартибдаги ўрин алмашилиш реакциясидан иборат бўлиб, ҳар бир босқичнинг содир бўлишида бир ҳил миқдорда энергия сарф қилинади. Шунинг учун ҳам поликонденсатланиш реакциясининг тезлигини реакция муҳити ҳароратини

ошириш ёки камйтириш орқали ўзгартириш мумкин. Исталган босқичда реакцияни секинлаштириш учун реакцияни идишни совутиш кифоя.

Поликонденсатланиш реакциясининг асосий қонуниятларидан яна бири шундаки, компонентлардан (мономерлардан) бирининг моляр нисбати иккинчисиникидан ортиқ бўлганда поликонденсатланиш реакциясига киришувчи функционал группалар миқдорий нисбатларининг тенглик шarti бузилиб, реакция тез орада тўхтаб қолади ва паст молекулали моддалар ҳосил бўлади.



Эквимолекуляр нисбатдаги мономерлар аралашмасидан синтез қилинган чизиксимон полимерларнинг ўртача поликонденсатланиш даражаси P қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

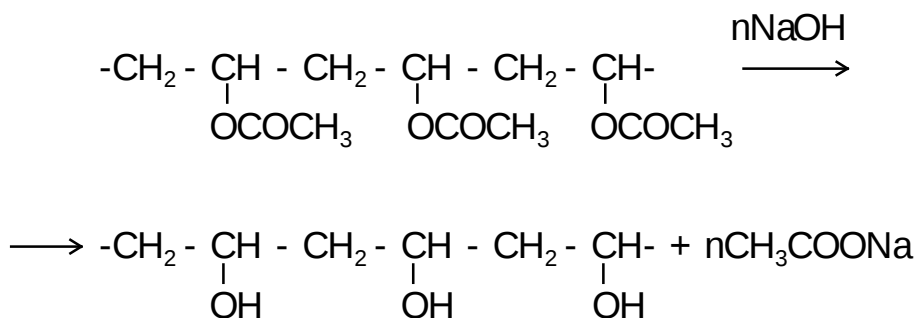
$$P = 1/(1-P)$$

бунда: P - реакциянинг тугалланиш даражаси.

ПОЛИМЕРАНАЛОГИК ЎЗГАРИШЛАР

Барча юқори молекулали бирикмалар ўз макромолекуласининг тузилишига қараб, органик кимёдаги қуйи молекулали моддалар каби гидрогенлаш, хлорлаш, сулфолаш, нитролаш, алкиллаш ва бошқа реакцияларга кириша олади. Бундай реакция асосида полимернинг хоссалари тубдан ўзгаради, бу эса ўз навбатида бир тур полимердан, хоссалари саноат талабларига жавоб берувчи иккинчи тур полимерлар ҳосил қилишга имкон беради.

Масалан, поливинилацетатни ишқорий муҳитда гидролизлаб, поливинил спирти олинади:



Олинган поливинил спиртининг полимерланиш даражаси поливинилацетатникидан фарқ қилмайди.

ПОЛИМЕРЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШНИНГ ТЕХНОЛОГИК УСУЛЛАРИ

Техникада полимерларни синтез қилшнинг уч хил усули, яъни массада полимерланиш, эритувчи муҳитида полимерланиш ва эмулсион полимерланиш усуллари кенг тарқалган.

МАССАДА ПОЛИМЕРЛАНИШ УСУЛИ (БЛОК УСУЛИ)

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

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

Бу усулнинг асосий камчилиги шундаки, бунда реакция натижасида ажралиб чиқаётган иссиқликни ҳосил бўлган полимер блокидан ўз вақтида йўқотиш қийин. Бунинг натижасида полимерланиш реакцияси системанинг ҳар хил нуқталарида турли ҳарорат ва турлича тезлик билан давом этади. Ҳароратнинг ҳаддан ташқари ортиб боиши, айниқса, идишнинг ўрта қисмида полимер занжирларини деструкциялайди (парчалайди) ва уларнинг ўртача молекула массасини камайтиради.

Усулнинг яна бир камчилиги шуки, реакция натижасида ҳосил бўлган қаттиқ ва яхлит полимер намуналарини ажратиб олиш ҳамда уларни қайта ишлаб буюм олиш анчагина технологик жараёнларни қўллашни талаб қилади. Шунинг учун ҳам блок усулидан полимерни қайта ишлаш талаб қилинмайдиган ҳоллардагина фойдаланилади.

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

ЭРИТУВЧИ МУҲИТИДА ПОЛИМЕРЛАНИШ

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

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

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

ЭМУЛСИОН ПОЛИМЕРЛАНИШ

Бу усул синтетик полимерлар саноатида кўп қўлланиладиган усулдир. Унинг афзаллиги шундаки, эмулсион полимерланиш реакцияси паст ҳароратда ҳам катта тезлик билан бораверади.

Ҳосил бўлган полимер молекулавий тақсимланиши бошқа усуллар билан олингандагига қараганда монодисперсроқ бўлади. Бундай полимерланиш жараёнида дисперсион муҳит сифатида, асосан, сув ишлатилиб, унда мономернинг 7-50%-ли эмулсияси тайёрланади. Мономернинг сувдаги эмулсиясини барқарор қилиш учун унга эмулгаторлар қўшилади.

Мономернинг сувдаги эмулсион заррачалари шаклига ва катталигига қараб система латекс ёки суспензион бўлади. Эмулгаторлар сифатида деярли барча совунлар, жумладан ишқорий металлларнинг олеат, палмитат, лаурат тузлари, ароматик сулфокислоталарнинг натрийли тузи, айниқса, натрийизобутилнафталин моносулфат кўп ишлатилади. Эмулгаторлар углеводород (мономер) билан сув чегарасидаги сирт таранглик кучини камайтиради ва мономернинг сувда эмулсияланишини осонлаштиради. Мономер томчиларини юпка эмулгатор пардалар билан ўралиши эмулсиянинг барқарорлигини оширади.

Эмулсион полимерланишнинг инициаторлари сифатида сувда эрувчан персулфат, перборат, водород пероксид ва шунга ўхшаш моддалар ишлатилади. Жараённинг регулятори сифатида (яъни муҳитнинг рН турғунлигини ва эмулсиянинг барқарорлигини оширувчи моддалар сифатида) бикарбонатлар, фосфатлар ва ацетат тузлари ишлатилади. Юқорида айтиб ўтилганларга биноан, полимерланишдан аввал мономернинг сувдаги эмулсияси ҳосил қилинади. Сўнгра полимерланиш натижасида полимер латекси ҳосил бўлади. Латекслар техникада тўғридан-тўғри ишлатилиши ҳам мумкин (ПВА нинг

сувдаги эмулсияси). Латексдан полимерни ажратиб олиш учун унга махсус моддалар - электролитлар қўшилади.

Эмулсион полимерланиш усулининг иккинчи тури суспензион полимерланиш дейилиб, латекс полимерланиш усулидан ҳосил бўладиган полимер заррачаларининг йириклиги билан фаркланади. Бундай реакцияларда инициатор сифатида ишлатиладиган бензоил пероксид ва диазобирикмалар айни мономерда эритилган ҳолда ишлатилади. Суспензиянинг барқарорлигини ошириш учун сувда эрувчан стабилизаторлар, жумладан, поливинил спирти ёки желатина қўлланилади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Катионли полимерланиш. Фридел-Крафтс катализаторлари, сокатализаторлар. Катионли полимерланиш босқичлари. Анионли полимерланиш, катализаторлар. Стереорегуляр полимерлар, стереоспецифик катализаторлар. Сополимерлар, сополимерланиш константалари, сополимер таркиби.

Гомополиконденсатланиш, гетерополиконденсатланиш, функционал гуруҳлар, паст молекулали модданинг ажралиб чиқиши. Чизишди поликонденсатланиш, тўрсимон поликонденсатланиш. Полиерланиш – блокда, эмулсияда, суспензияда, эритувчида.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Ионли полимерланиш деб қандай полимерланишга айтамыз?
2. Катионли ва анионли полимерланишда қандай катализаторлар ишлатилади?
3. Катионли ва анионли полимерланишни мисоллар ёзиб тушунтиринг?
4. Нима сабабли Циглер-Натта катализаторлари стереоспецифик катализаторлар деб аталади?
5. Сополимерланиш реакциялари нима сабабдан ўтказилади?
6. Сополимерланиш кинетикасини ёзиб тушунтиринг.
7. Сополимерланиш константалари r_1 ва r_2 ларнинг сон қийматлари сополимер таркибига қандай таъсир этади?
8. Поликонденсатланиш реакцияларида полимердан ташқари паст молекулали моддалар ҳосил бўлишининг сабаби нимада?
9. Поликонденсатланиш реакцияларида функционал гуруҳларнинг аҳамиятини тушунтаринг.
10. Поликонденсатланиш реакциялари турли хил функционал гуруҳлар сақлаган бир хил мономерларни реакцияга киришиши натижасида содир бўлса, қандай поликонденсатланиш дейилади?
11. Гетерополиконденсатланиш реакциясини ёзиб кўрсатинг.
12. Чизиқли поликонденсатланиш ва тўрсимон поликонденсатланиш қандай мономерлар иштирокида амалга ошади?

13. Нима сабабдан бир функционаллик мономерлардан полимер ҳосил бўлмайди?
14. Тўрсимон полимерланишда реакцияни қандай даражагача олиб бориш мумкинлигини қандай тенглама орқали аниқлаймиз?
15. Полимерларни блокда (массада) синтез қилишнинг қандай камчиликлари бор?
16. Нима сабабли эмулсияда юқори молекула массасига эга полимер олинади?
17. Лок усулида полимер қандай шароитларда синтез қилинади?

АДАБИЁТЛАР

1. Асқаров М.А., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Т., Ўзбекистон 2004 й.
2. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985.

МАЪРУЗА – 3

ТЎЙИНМАГАН АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР

Бу гуруҳ полимерларига полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен, уларнинг сополимерлари ва бошқа α -олефинларнинг полимерлари киради. Бу полимерлар катта саноат аҳамиятига эгадир.

Ҳозирги пайтда дунё бўйича ва шу жумладан Ўзбекистонда катта қувватли саноат корхоналарини ишга тушириш орқали полиолефинлар ишлаб чиқариш ҳажмини ошириш кўзда тутилмоқда.

ПОЛИЭТИЛЕН

Полиэтилен паст ҳароратда (110-130°C) юмшайдиган термопластик полимер бўлиб, хона шароитида биронта ҳам эритувчида эримайди. Ароматик ва хлорланган углеводородларда 70°C дан юқорида бўқади ва эрийди. Полиэтилен концентрланган кислота ва ишқорлар, тузларнинг сувдаги эритмалари таъсирига ҳам чидамли. Атмосфера таъсирига ҳамда иссиқликда оксидланишга чидамлилигини ошириш мақсадида полимер таркибига турли хил стабилизатор-антиоксидантлар қўшилади. Полиэтилен радиотехникада ва телевизор қисмларини олишда электроизоляция материали сифатида, коррозияга чидамли қопламлар, турли мақсадларда ишлатилувчи пленкалар, идишлар олишда, қоғоз, ёғоч, матоларни шимдиришда ва ҳ.к. ишлатилади. 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. Ҳозирги кунда полиэтилен юқори босимда, паст босимда, ўрта босимда, ҳамда "SKLEARTECH" технологиялари бўйича ишлаб чиқарилади.

Юқори босимли полиэтилен (паст зичликли)

Саноатда юқори босимли (ЮБПЭ) полиэтилен этиленни 200-280°C 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.

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН ОЛИШ ЖАРАЁНИНИНГ ЖИҲОЗЛАРИ

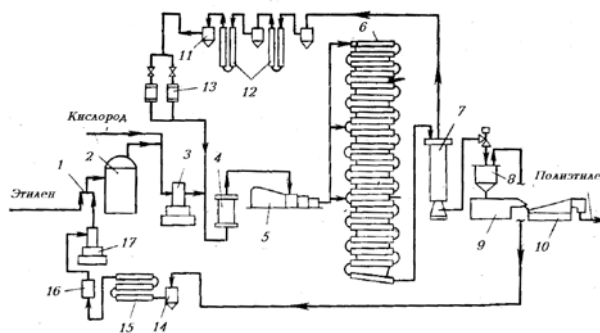
Саноатда ЮБ полиэтиленни ишлаб чиқариш учун бир-биридан конструкциялари билан фарқланувчи икки хил реактор қўлланилади. Булардан бири идеал сиқиб чиқариш принципида ишловчи қувур кўринишидаги аппарат бўлса, иккинчиси аралаштиргичли вертикал цилиндр аппарати идеал аралаштириш принципида ишловчи, аралаштиргичли автоклавлардир.

ҚУВУР КЎРИНИШИДАГИ АППАРАТДА ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕННИ 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 бир-бири билан кетма-кет бириктирилган қобик 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. Ўша қиздирилган сув қувурли реактор қобигига реакция массаси ҳамда этилен ҳаракатига қарама-қарши томондан юборилади. Юқори ҳароратли ўта қиздирилган сув қувур деворларида полимер пардасини ҳосил бўлишини олдини олиш мақсадида ишлатилади.

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-грануловчи жихоз; 10-тебранма элак; 11,14-циклонли сепараторлар; 12,15-совитгичлар; 13,16-филтрлар; 17-дастлабки сиқиб 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 (босқичда) 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 реакция 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).

Қувурли реакторда этиленни полимерланиши қуйидаги 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

Қувурли 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.

ЮҚОРИ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕННИ АРАЛАШТИРГИЧЛИ АВТОКЛАВДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Саноат автоклавлари узлуксиз ишловчи қалин деворли вертикал аппарат бўлиб, аппарат баландлиги бўйича ташки 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, °C	250-270
Босим, Мпа	196-245

Инициатор концентрацияси, %	0.2-0.4
Этиленни полиэтиленга айланиш даражаси, %	15-19

ПАСТ БОСИМЛИ ПОЛИЭТИЛЕН (ЮҚОРИ ЗИЧЛИКДАГИ)

Саноатда паст босимли (ПБ) полиэтилен газ ва суюқ фазаларда ионли ёки координатсион ионли полимерлаш орқали олинади. Жараёни ($0.3-0.5$) - ($2-2.5$) МПа босимда ($70-80$)°C - ($90-105$)°C ҳароратда, Циглер-Натта ёки хроморганик, хром оксидлари каби катализаторлар иштирокида олиб борилади.

Бу усулда олинган полиэтиленнинг молекула массаси, олиш усули ва ишлатилган катализатор хилига боғлиқ бўлади. Циглер-Натта катализаторлари иштирокида молекула массаси 2-3 млн га тенг полимерлар олиш мумкин.

Саноатда асосан 80000-500000 молекула массасига эга полиэтилен ишлаб чиқарилади. Молекула массаси жуда юқори бўлган полиэтиленни қайта ишлашни махсус усуллари ишлаб чиқилган.

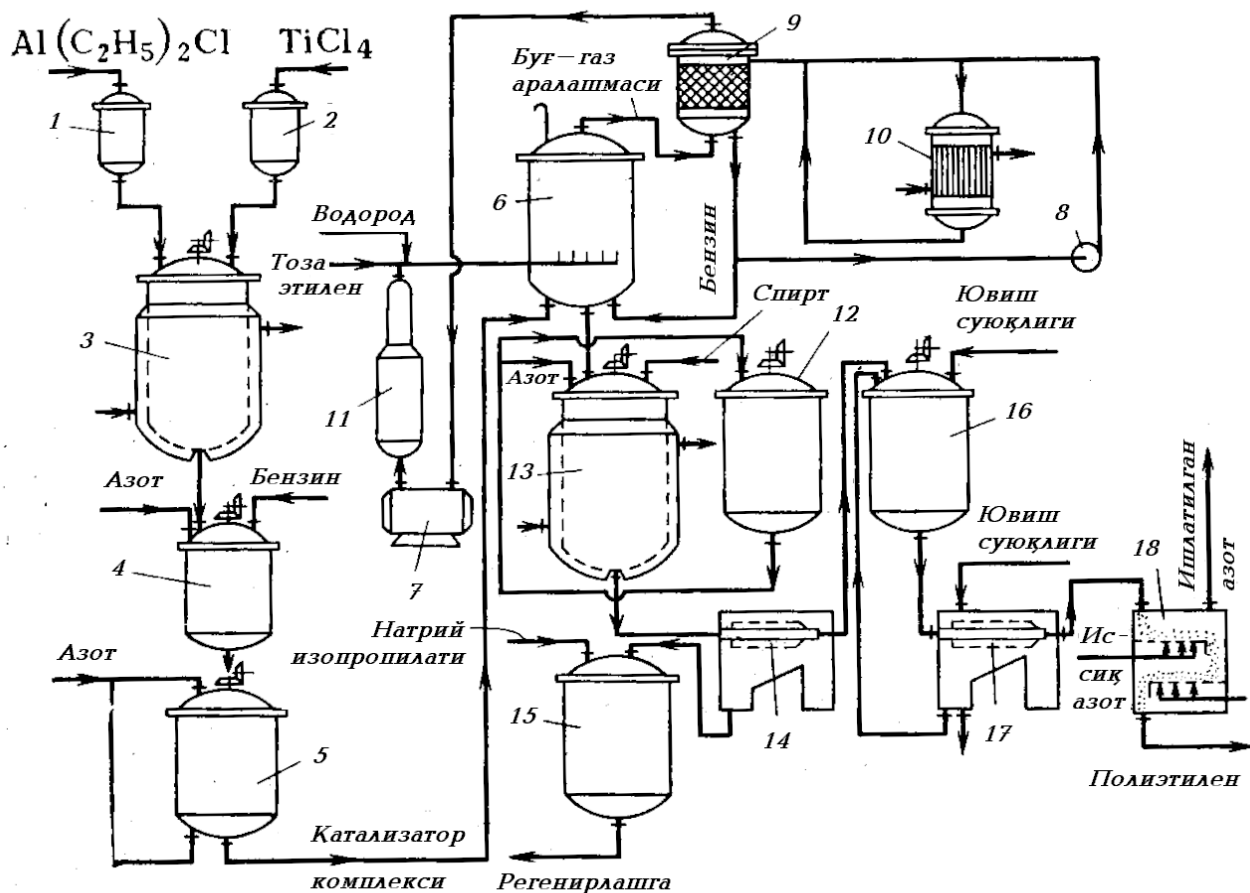
СУЮҚ ФАЗА ВА ПАСТ БОСИМДА (ЮҚОРИ ЗИЧЛИКЛИ) ПОЛИЭТИЛЕН ОЛИШ

Паст босимдаги (ПБ) полиэтилен бу усул билан этиленни $0.3-0.5$ МПа босимда, $70-80$ °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.

Паст босимда полиэтилен ишлаб чиқариш технологик жараёни (расм. 2) қуйидаги бўлимлардан иборат: катализатор комплексини тайёрлаш, этиленни полимерлаш, полимерни ювиш, ажратиш ва қуриштириш. Ушбу схема бўйича ҳамма бўлимларда жараёнлар узлуксиз амалга оширилади. Саноатда полиэтилен $Al(C_2H_5)_2Cl/TiCl_4$ каталитик комплекси иштирокида ярим узлуксиз усулда олинади. Учэтилалюминийга нисбатан полимерланишда диэтилалюминийхлоридни ишлатиш анча қулай. Чунки диэтилалюминийхлорид осон тозаланади, анча арзон ва энг муҳими ёниш ҳамда портлашга мойиллиги анча кам.



Расм. 2-Суюқ фазада паст босимли полиэтилен ишлаб чиқариш жараёнини схемаси:

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

Катализатор комплекси $25-50^{\circ}\text{C}$ да (1) ва (2) ўлчагичлардан узатилаётган диэтилалюминийхлорид билан тетрахлор титанни бензиндаги эритмаларини 3чи аралаштиргичда аралаштириб олинади. Олинган комплекс 15 минут ушлаб турилгач, 4чи аппаратда ҳисоблагич орқали тушаётган бензин билан 1 кг/м^3 концентрациягача суюлтирилади.

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

Этиленни полимерлаш қуйидаги шароитларда олиб борилади:

Ҳарорат, $^{\circ}\text{C}$	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 ўтказида. 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 аппаратидан (6) олиб чиқиб кетилган полимер заррачаларидан тозаланади.

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

Полиэтиленни бензиндаги суспензияси 13чи аппаратға узатилади ва у ерда катализатор қолдиқларини парчалаш мақсадида изопропил спирти билан ишланади. Катализатор компонентлари алкоголят кўринишида эритмага ўтади ва эритувчи билан центрифугаға узатилади. Узлуксиз ишловчи центрифугада (14) полимер суюқликлардан ажратиб олинади. Спирт-бензин аралашмасидан иборат суюқлик эса 14чи центрифугадан 15чи аппаратға узатилади ва у ерда изопропилат натрийни 20%-ли эритмаси ёрдамида нейтралланиб регенерацияға берилади.

Полиэтилен пастаси 14чи центрифугадан 16чи аппаратға узатилади ва у ерда ювилади. Полимер охирги маротаба 17чи центрифугада регенирланган эртувчи ёки сув ёрдамида кул миқдори 0.05% қолғунича ювилади ва қуритишға узатилади. Қуритиш 18чи узлуксиз ишловчи қуритгичда, қайнаш қатламида иссиқ азот ёрдамида, полимер таркибида 0.1% дан кам намлик қолғунича амалға оширилади. Қуритилган полимер гранулланади ва қопларға солинади.

Ўртача босимда олинадиган полиэтилен (юқори зичликли)

Ўртача босимда (ЎБ) полиэтилен, этиленни 130-150°C да, 3.5-4 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 (CrO₃) сувдаги эритмаси билан шимдириб тайёрланади. Хром оксиди билан шимдирилган ташувчи 100-200°C да қуритилади. Хром оксидларини оптимал миқдори 5-6 % ни ташкил этади.

Катализаторни фаоллигини ошириш мақсадида ишатишдан аввал уни 500-550°C да 5 соат давомида қуруқ ҳаво билан қиздирилади. Ушбу шароитда ишлов берилган катализатор таркибидаги 80-90% хром олти валентли ҳолда бўлади. Фаоллаштирилган катализатор совутилиб яхшилаб беркитилган идишда сақланади.

Ўртача босимда полиэтилен олишни ютуқлари сифатида ишлатиладиган метал оксид катализаторларини кам захарлилиги 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 регенерлаш билан боғлиқ янги жараёнларни қийинлигини кўрсатиш мумкин.

SKLEARTECH технологияси бўйича турли маркали полиэтилен олиш

Бу технология бўйича полимерланиш жараёни реакторларда циклогексан эритувчиси муҳитида 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 ҳил 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 (технология жароён 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.

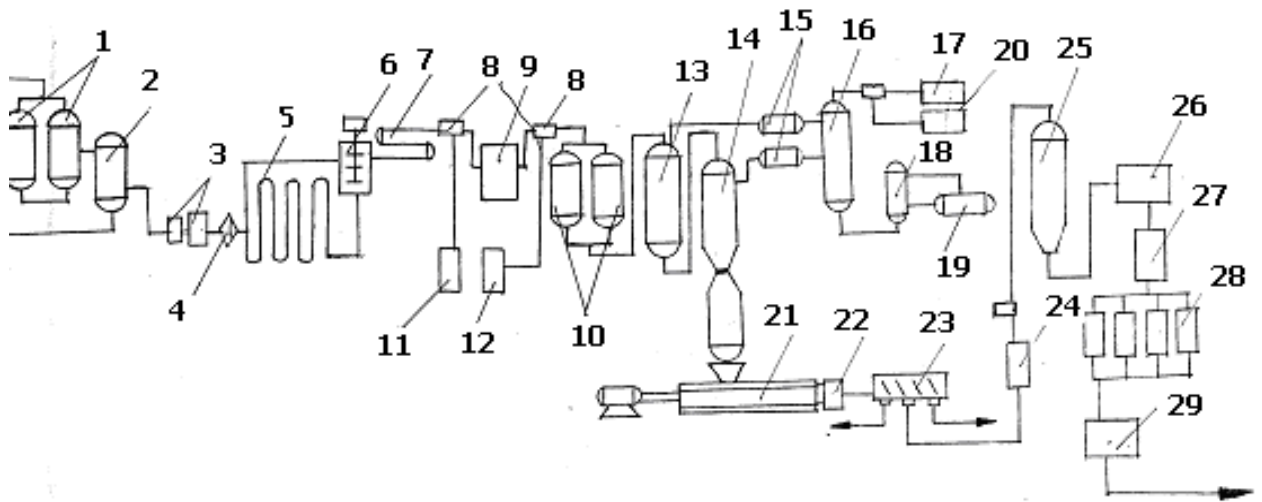
Ушбу технология бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришнинг умумий технологик жароёни расм. 3 да келтирилган. Жароён асосан 3 та бўлимдан ташкил топган:

Биринчи бўлим полимерни синтез қилиш бўлими бўлиб, бу бўлимда хом-ашё тайёрланади, мономер циклогександа эритилади ва полимерланиш ўтказилади. Сўнгра полимерни катализаторлардан тозалаб, ажратиб олинади (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 жароёнига қайтарилади(15-20).

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

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.



Расм3. 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 – НВ колонна; 19 – RB колонна; 20 – CM колонна; 21 – экструдер; 22 – гранулятор; 23 – классификатор; 24 – иситиб берувчи; 25 – буғлатиш колоннаси; 26 – куритгич; 27 – аралаштиргич; 28 – бункер; 29 – кадоклаш.

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

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

Учта реактордан турли комбинацияларда фойдаланиш орқали турли молекула – массавий тақсимотга, 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 зчлиги эса бутен-1 миқдорини ўзгартириш орқали ростланади.

Мономер ва сомонерни 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 қувурсимон (5) ва аралаштиргичли реакторларни (6) қамраб олади. Бу режимда "хом-ашё" нинг бир қисми қувурсимон реакторда полимерга айланса, иккинчи қисми тўғридан-тўғри биринчи реакторни ўрта қисмига берилади. Катализатор пуркаш йўли билан қувурсимон 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 хароратни, водород ва хром-ашё микдорини икала реакторга бериш нисбатини назорат қилиш орқали ростлаб турилади. Молекула-массавий тақсимои эса катализатор таркиби ва уни қувурсимон реакторга киритиш харорати, 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, икала 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 учинчичи (5) қувурли реакторда олиб борилади. Бу режимда икала реактор (5 ва 6) қувурсимон автоклав кўринишида ишлайди ва №1 автоклавни арлаштиргичи ишлатилмайди. Хом-ашё ва катализатор №3 раекторга (5) берилади. Одатда қувурли реакторга(5) берилаётган хом-ашёнинг харорати 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 харорати 200°C , чиқаётган аралашманинг харорати эса 300°C ни ташкил этади. Одатда қувурли 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 хароратда 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 РГ берилганидан сўнг, иситгичда иситилиб, нормал оқим таъминланади. Сўнгра 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 ажратиш 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 ажратиш 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 каттиқ 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, ҳаво ёрдамида аралаштирувчи аралаштиргич (27)га узатилади. Бу ерда ҳаво ўзи билан енгил учувчи моддалар, полиэтиленни 3x3 мм. дан кичик бўлган гранула ва бўлакчаларини олиб чиқиб кетади. Аралаштирувчида олинган бир хил ўлчамли гранулалар бункерларга (28) ва у ердан кадоқлашга узатилади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Юқори босимли полиэтилен. Инициатор – ҳаво кислороди, қувурли реакторлар, этиленни пероксид ёки гидропероксидлари, тармоқланиш. Паст босимли полиэтилен. Циглер-Натта катализаторлар, юқори молекула массали полиэтилен. Ўртача босимли полиэтилен. Ўзгарувчан валентли металл оксидлари, SLEARTECH технологияси, бутен-1, сомономер, молекула-массавий тақсимот, "Кучланиш кўрсаткичи".

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полиэтиленни қандай усулларда ишлаб чиқариш мумкин?
2. Нима сабабли полиэтилен юқори босимда олинганида, макромолекулалари тармоқланган, зичлиги пастроқ бўлади?
3. Полиэтиленни қувурли реакторда ишлаб чиқариш технологик жараёнини тушунтиринг.
4. Полиэтиленни аралаштиргичли реакторда ишлаб чиқариш технологияси.
5. Полиэтиленни қувурли ва аралаштиргичли реакторларда ишлаб чиқариш технологияларини солиштиринг ва фарқини айтиб Беринг.
6. Паст босимли полиэтиленни суюқ фазада ишлаб чиқариш технологияси.
7. Ўртача босимли полиэтилен ишлаб чиқариш ва унда ишлатиладиган катализаторлар.
8. Циглер-Натта катализаторлари иштирокида олинган полиэтиленни зичлигини ҳамда кристаллик даражаси юқори бўлишини сабабини тушунтириб беринг.
9. SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқаришни технологик жараёни.
10. SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтиленни зичлиги қандай усулда ростланади?
11. SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтиленни молекула-массавий тақсимоти қандай усулда ростланади?

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.32-61.
2. Голосев А.П., Динцес А.И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М., «Химия», 1978, 263 с.
3. Андреева И.Н. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л., «Химия», 1982, 80 с.
4. Абдурашидов Т.Р., Магруппов Ф.А. Полиолефинлар технологияси, Т., ТошКТИ нашриёти, 2005 й., 129 в.

МАЪРУЗА- 4

ТУРЛИ ТЕХНОЛОГИК УСУЛЛАРДА ОЛИНГАН ПОЛИЭТИЛЕННИНГ ХОССАЛАРИ

Полиэтилен зичлиги $910-970 \text{ кг/м}^3$, юмшаш ҳарорати $110-130^\circ\text{C}$ бўлган термопластик полимердир.

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

	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:

	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 полидисперс-ликни камайиши билан полиэтиленни ёрилишга чидамлилиги ортади.

Полиэтиленни иссиқлик хоссалари қуйида келтирилган.

	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли 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 чизиқли кенгайиш коэффициенти 0-100°C ўртасида, 1/град	$(2.2-5.5) \cdot 10^{-4}$	$(1-6) \cdot 10^{-4}$
Иссиқлик таъсирида ҳажмий кенгайиш коэффициенти 50-100°C ўртасида, 1/град	$(6.0-16.0) \cdot 10^{-4}$	$(5-16.5) \cdot 10^{-4}$
Мўртлик ҳарорати (совуқбардошлик), °C	-80 дан -120 гача	-70 дан -150 гача

Полиэтилен зичигини 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 чидамлилик 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.

	Қуйи зичликли полиэтилен	Юқори зичликли полиэтилен
1 МГц да диэлектрик сингдирувчанлик	2.2-2.3	2.1-2.4
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги (1 МГц ва 20°C да)	$(2-3) \cdot 10^{-4}$	$(2-5) \cdot 10^{-4}$
Солиштирма электр қаршилиги		
сирт, Ом	$<10^{14}$	$<10^{14}$
ҳажмий, Ом*м	10^{15}	10^{15}
1 мм қалинликдаги буюмни ўзгарувчан ток-ка 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 эримайди. Фақат 70°C дан юқорида хлорли ва ароматик эритувчиларда

бўқади 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 хаммаси билан қайта ишланиши мумкин: пресслаш, экструзиялаш, босим остида қуйиш ва ҳ.к. ЮБ да ишлаб чиқарилаётган полиэтиленни ярми парда олишда ишлатилади. Полиэтилендан асосан уй-рўзғор буюмлари, ўйинчоқлар, сантехникада ва бошқа жойларда ишлатиладиган қувурлар, конструкцион деталлар ишлаб чиқарилади. Радиотехника ва телевидениеда, кабел саноатида, қурилшда 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.

ПОЛИПРОПИЛЕН

Полипропилен
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \end{array}$$
 саноатда турли хил катализатор ва эритувчилар муҳитида (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 муҳитида, ўта фаол каталитик жуфтлик $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl} / \text{TiCl}_3$ ва Люис асослари иштирокида н-гептан муҳитида, мономер массасида) пропиленни полимерлаб олинади.

Пропиленни полимерланиши суспензияда, эмулсияда, эритмада, массада ва газ фазасида амалга оширилиши мумкин. Эритмада полимерлаш жараёни, суспензиядагига қараганда юқориқ харорат ва босимда ўтказилади. Газ фазада полимерланганда полипропиленни изотактиклик даражаси, полимерланиш тезлиги суюқ фазадагига нисбатан пастроқ бўлади. Суюқ 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 суюқликларни тозалаш, эритувчиларни регенирлаш, полипропилен олиш жараёнларини асосий камчилигидир.

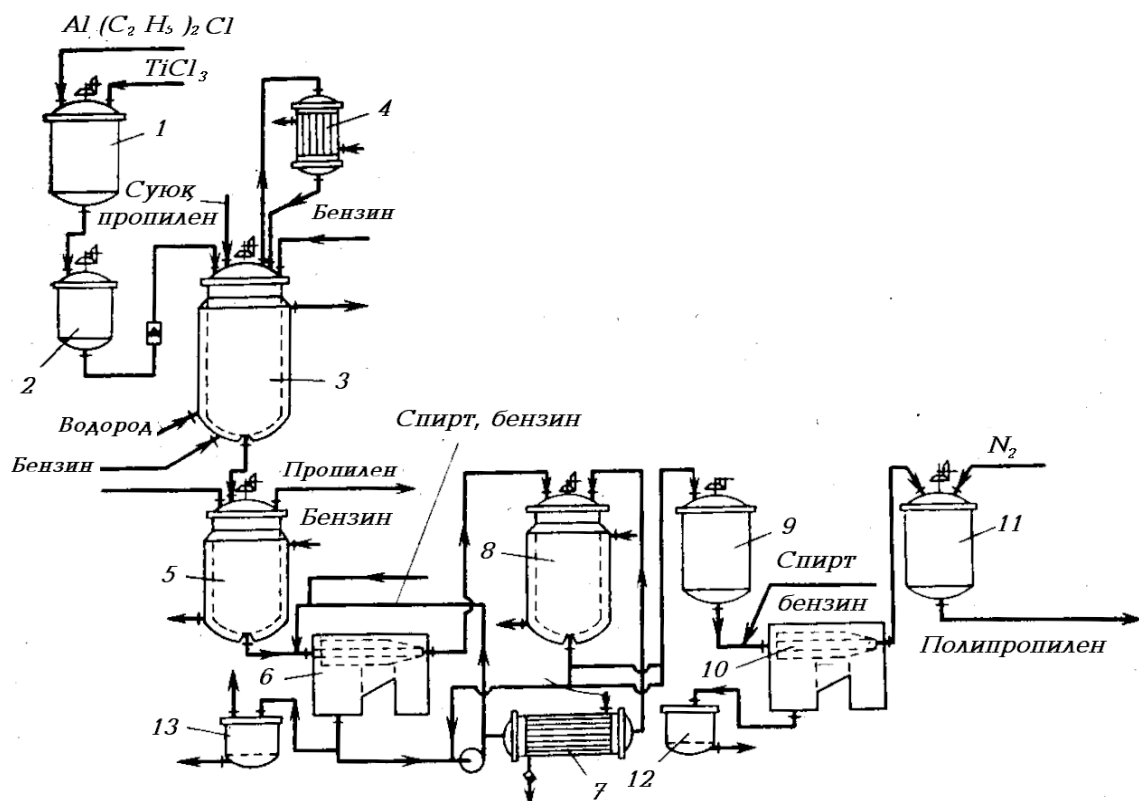
Ишлаб чиқарилаётган полипропилен асосан стереорегуляр тузилишга эга бўлган кристалл полимердир.

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

ПОЛИПРОПИЛЕННИ 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) муҳитида олиб борилади.

Полипропилен олиш технологияси (расм 4) 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 қуриштириш, полипропиленга охириги ишлов бериш, эритувчини регенерлаш.



Расм 4. 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

1 чи аралаштиргичда диэтилалюминийхлоридни бензиндаги 5% ли эритмаси билан титан учхлоридини аралаштириб катализатор комплекси тайёрланади. Катализатор суспензияси 2чи оралик идишга тушади ва у ердан 3чи полимерлаш аппаратида меъёрлаб узатилади. Полимерлаш аппаратида 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 аппаратида полимер суспензия қўринишида 5чи йиғувчи идишга ўтказилади ва бу ерда босимни камайиши ҳисобига, бензинда эриган реакцияга киришмаган пропилен учуриб юборилганидан кейин суспензияга полимер:бензин нисбати 1:10 (масс.қисм) бўлгунча бензин қўшилади.

Суюлтирилган суспензия 6чи 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 парчаланadi. 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 $900\text{-}910 \text{ кг/м}^3$, суюқланиш ҳарорати $165\text{-}170^\circ\text{C}$ 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, $^\circ\text{C}$	160
Юксиз ишлатиш мумкин бўлган ҳарорат, $^\circ\text{C}$	150
Мўртланиш ҳарорати, $^\circ\text{C}$	-5 дан -15 гача
Сув шимиши (24 с), %	0.01-0.03
Солиштирма ҳажмий қаршилиқ, $\text{Ом}^*\text{м}$	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°C дан юқорида ароматик (бензол, толуол) ва хлорли углеводородларда эрийди.

Полипропилен кислота ва ишқорлар таъсирига юқори ҳароратда ҳам тузларни сувдаги эритмасига 100°C 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 бўлиб, уни нисбатан совуққа чидамлилигини пастлигидир (-30°C). Бу кўрсаткич бўйича у полиэтилендан ёмонроқдир. Термопластларни қайта ишлаш усуллари хаммаси билан полипропиленни қайта ишлаш мумкин.

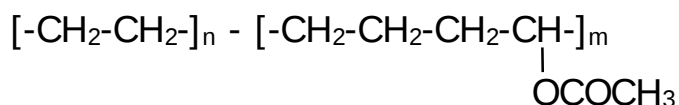
Полипропиленни изобутилен билан модификациялаш (5-10%) материални қайта ишланишини яхшилайти, эгилувчанлигини, кучланиш таъсирида ёрилишга чидамлилигини оширади, паст ҳароратларда мўртлигини камайтиради.

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

Полипропилендан кўпик пластиклар олинади.

ЭТИЛЕННИ СОПОЛИМЕРЛАРИ

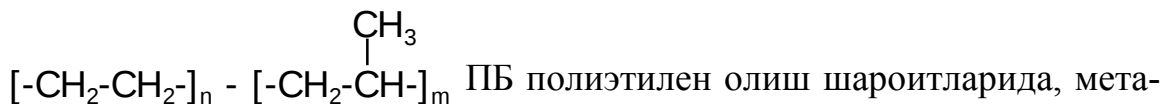
Этиленни винилацетат билан сополимери (севилен)



мономерларни кувурли 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 пленка, лок, елим олишда ишлатилади. Улар полиграфияда, оёқ кийим ва мебел ишлаб чиқаришда ишлатилади.

ЭТИЛЕННИ ПРОПИЛЕН БИЛАН СОПОЛИМЕРИ



ПБ полиэтилен олиш шароитларида, металлорганик катализаторлар иштирокида суюқ 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Юқори босимли полиэтилен. Инициатор – ҳаво кислороди, қувурли реакторлар, этиленни пероксид ёки гидропероксидлари, тармоқланиш. Паст босимли полиэтилен. Циглер-Натта катализаторлар, юқори молекула массали полиэтилен. Ўртача босимли полиэтилен. Ўзгарувчан валентли металл оксидлари. Полиэтиленнинг зичлиги. Полипропилен; кристаллик даражаси, суюқланмага ўтиши, мустаҳкамлиги.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Турли усулларда ишлаб чиқарилган полиэтиленларни хоссалари.
2. SKLEARTECH технологияси бўйича полиэтилен структураси, зичлиги ва хоссаларини ростлаш усуллари.
3. SKLEARTECH технологияси бўйича юқори босимли, паст босимли ва ўртача босимли полиэтилен хоссаларига ўхшаш полиэтилен олиш сабаблари.
4. Полиэтиленни хоссаларига қараб улардан олинадиган буюм шакли ва ишлатилиш соҳаларини ўзгариши.
5. Изотактик структурага эга полипропилен ишлаб чиқариш технологик жараёни.
6. Полипропиленни мустаҳкамлигини полиэтиленниқидан юқорироқ бўлиш сабабларини тушунтириш.
7. Этиленни винилацетат билан сополимерларининг хоссалари ва ишлатилиши.
8. Этиленни пропилен билан сополимерларининг хоссалари ва ишлатилиши.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.32-61.
2. Голосев А.П., Динцес А.И. Технология производства полиэтилена и полипропилена. М., «Химия», 1978, 263 с.
3. Андреева И.Н. и др. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности. Л., «Химия», 1982, 80 с.

МАЪРУЗА - 5

ПОЛИСТИРОЛ ВА УНИНГ СОПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Бу синф полимерларига полистирол ва унинг сополимерлари киради. Ишлаб чиқариш ҳажми бўйича полистирол ва унинг сополимерлари учинчи ўринда туради (полиолефинлар ва поливинилхлориддан кейин). Охирги 20 йилда уни ишлаб чиқариш ҳажми дунё бўйича 2 мартадан кўпга ошди. Айниқса, охирги йиларда АБС-пластиклар ишлаб чиқариш тез кўпайиб бормоқда (стирол, акрилонитрил ва бутадиенларни сополимери). Ҳозирги кунда АБС-пластикларни ишлаб чиқариш ҳажми стирол асосидаги полимерларни 25%-ини ташкил этади.

ПОЛИСТИРОЛ

Полистирол $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$  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 даражасигача).

Полистиролни хусусиятларини яхшилаш мақсида 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).

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 мҳитида, инициаторлар иштирокида, ёки умуман инициаторсиз (фақат иссиқлик таъсирида полимерланиш) олиниши 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 ишла-тиб бўлмайди.

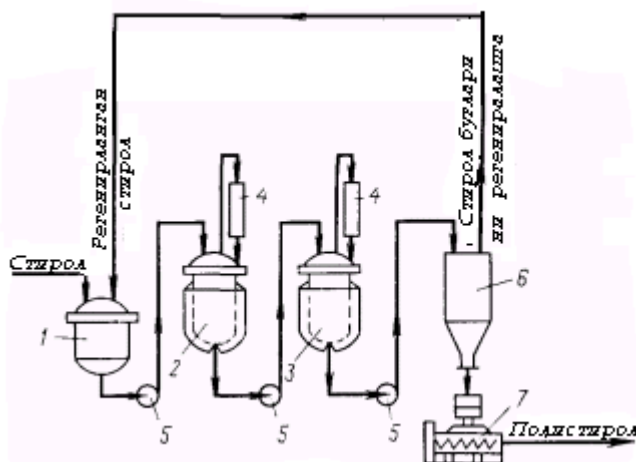
Полистирол олишнинг энг яхши саноат усуллари қуйидагилардир:

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

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 кадоқлаш каби қисмларни олади.

Реакторлар каскадида полистирол олишни технологик схемаси расм 5 да келтирилган.



Расм 5. 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.

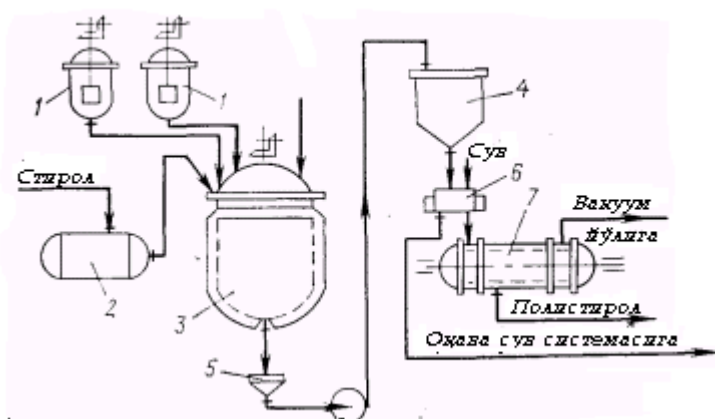
Полистиролни стиролдаги эритмаси иккинчи реактордан насос (5) ёрдамида 2.25 МПа босим остидаги буғ билан қиздирилаётган қувурлар орқали 6-вакуум идишга узатилади. Шу жараёнда мономерни полимерга ўтиш даражаси 90% гача кўтарилади.

Полистиролни суюқланмаси $180-200^\circ\text{C}$ гача қиздирилган вакуум-камерага келиб тушади. Вакуум-камеранинг иситгич қувурларида полистирол суюқланмаси 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 суюқланмадан стирол буғланади ва полимердаги мономерни миқдори 0.1-0.3 % гача камаяди. Стирол буғлари тозаланиб, қайтатдан 1чи идишга юборилади.

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

Полистиролни суспензияда ишлаб чиқариш технологияси

Полистиролни суспензияда 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, қуритиш, керак бўлганда гранулага айлантириш ва тайёр полистиролни қадоклаш жараёнларини олади. Суспензияда узлукли усулда полистирол олиш технологик схемаси расм 6 да келтирилган.



Расм 6. Суспензияда полистирол ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

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

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

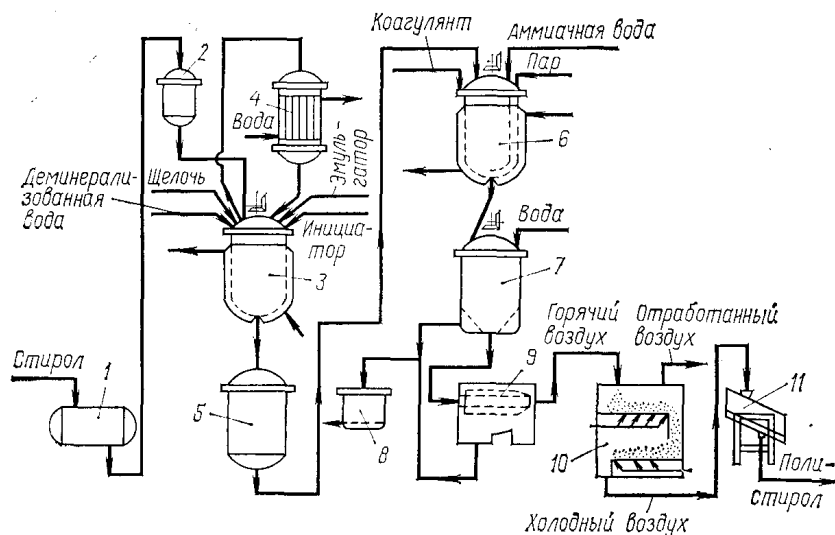
Полимерланиш 12-15 соат давомида $85-130^{\circ}\text{C}$ ҳароратда тўхтовсиз аралаштириб олиб борилади. Жараён тугаганидан сўнг реакция муҳити $45-50^{\circ}\text{C}$ гача совутилади. Барқарорловчи сифатида магний гидроксиди ишлатилганда реакция муҳити сульфат кислотаси ёрдамида нейтралланади. Сўнгга 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 куритгичга юборилади. Узлукли усулда барабанли хилдаги куритгич, узлуксиз усулда қайнаш қатламли куритгич ишлатилади.

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

ЭМУЛСИОН ПОЛИСТИРОЛНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Эмулсион полистирол олишнинг технологик схемаси расм 7. да келтирилган.



Расм 7. Узлукли усулда эмулсияда полистирол ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1-стирол сақлаш идиши; 2-ўлчагич; 3-полимерланиш реактори; 4-кувур қобиқли совутгич; 5-оралиқ идиш; 6-чўктирувчи; 7-полистиролни ювиш идиши; 8-ушлагич; 9-НОГШ центрифугаси; 10-қайнаш қатламли Куритгич; 11-тебрама элак.

Стирол қайтарувчи совутгич ва иситиш-совутиш қобиғи билан жиҳозланган реакторга (3) қуйилади. Реакторга унгача 50°C даражагача қиздирилган дистилланган сув, аралаштириб туриб эмулгатор ҳамда ўювчи натрий солинган бўлади. Реакторга солинган моддалар яхшилаб аралаштирилгач, сувда эритилган инициатор қўшилади. Аралашма 65-70°C гача қиздирилади. Реакциянинг экзотермик иссиқлиги ҳисобига реакция муҳитининг ҳарорати 85-95°C гача кўтарилади. Полимерланиш жараёнининг умумий вақти 5-6 соатни ташкил этади. Полимердаги қолдиқ мономер миқдори 0.5% дан кўп бўлмайди.

Ҳосил бўлган масса жуда ҳам майда заррачалардан ташкил топган барқарор суспензия бўлиб, ундан полистиролни ажратиб олиш учун, суспензияга муҳит $pH=5.5-6.0$ бўлгунича алюмокалийли квасцларни эритмасини қўшиб, полимер коагуляция қилинади. Бунинг учун квасцларни эритмаси солинган бчи чўктиргичга реакция аралашма секинлик билан қуйилади. Аралашма ўткир буғ билан ишланади ва 75-85°C ҳароратгача қизитилиб 1.5-2 соат мобайнида аралаштирилади, сўнгра аммиакли сув қўшилади. Полимер ажратиб олиниб иссиқ сув билан яхшилаб ювилади.

Полимерланишда ишлатилган сув қўшимчалар билан тозалаш системасига қуйилади. Аппарат (7) да ювилган ва 9чи центрифугада сувдан сиқиб олинган полистирол 10чи қуритгичга узатилади. Полимерни қайнаш қатламли қуритгичларда қуритилади. Қолдиқ намлик 0.5% дан кам бўлиши керак. Қизитилган полистирол тебранувчи элактрда (11) эланиб қадоқлашга узатилади.

ПОЛИСТИРОЛНИ ХУСУСИЯТЛАРИ В ИШЛАТИЛИШИ

Полистирол зичлиги 1050-1080 кг/м³ 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.

Турли усулларда ишлаб чиқарилган полистиролни асосий хусусиятлари қуйидагичадир:

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, °C	95-100	100-105	105
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ Гц да	4*10 ⁻⁴	2*10 ⁻⁴ -3*10 ⁻⁴	4*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 сти-ролни миқдори 0.2% гача камаяди.

Блокда олинган полистирол тиник, рангсиз бўлиб кўринадиган нурнинг 90% ини ўтказди. Ультрафиолет ва инфрақизил нурларда полистиролнинг тиниклиги 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 шишаланеди ва шу сабабли унинг ишлатилиш ҳарорати 60°C дан юқори бўлмайди.

Полистиролнинг зарбий қовушқоқлиги $19.6-27.4 \text{ кДж/м}^2$ 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 қайишқоқлик модули юқори бўлиб ($12.9 \cdot 10^3 \text{ МПа}$), 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 ишлатиши мумкин. Асосий усул босим остида қуйиш ҳисобланади.

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.

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

СТИРОЛНИ СОПОЛИМЕРЛАРИ

Стирол кўплаб мономерлар билан сополимерланади. Стиролни метилметакрилт, акрилонитрил, α -метилстирол, винилкарбозол, винилтолуол, бутадиен, дивинилбензол билан сополимерлари амалий аҳамиятга эга. Ушбу мономерларни (дивинилбензолдан ташқари) стирол билан сополимерлари чизиқли 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 қуйиш 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, бензол пероксиди инициатори иштирокида олинади. Бошланғич аралашма 52.5% метилметакрилат, 40% стирол ва 7.5% акрилонитридан ташкил топган бўлади. Сополимер босим остида қуйиш 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 электризоляциясида ишлатиладиган пленка, тиниқ қоқоқлар, 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 ара-лаштирилади ва прессланади. Прессланган буюмлар махсус шароитларда кўпиклантирилади.

Прессланмасдан олиш усулида (ПСВ ва ПСВ-С маркали кўпик поли-стироллар) суспензия усулида олинган полистиролга кўпиклантирувчи мод-да қўшилади. Бу модда суспензияда полимер олишнинг охирларида ёки по-лимерланиш тугаганидан сўнг ҳам қўшилиши мумкин.

Техникада кўпроқ прессламай олиш усули ишлатилади.

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 хусусият-ларга эга.

Конструкцион материал сифатида кўпик полистирол 60-75°C гача иш-латилиши 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, %	0.25 5 1
колдик мономерники, кўп эмас	
ғовак ҳосил қилувчи, кам эмас	
намлик, кўп эмас	

* 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 антипиренлани қўшиш кўпик полистиролни ёнишини анча камайтиради, ёки умуман ёнмайдиган қилади.

Композиция таркибига фосфорорганик бирикмалар биромэтилбензол, 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 коэффициенти $0.0326 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$ ни ташкил этади.

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

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Стиролни блокда полимерлаш. Экзотермик иссиқлик, молекула массаси, форполимер усули. Суспензион полистирол, тор молекула-массавий бўлиниш, барқарорловчи модда, эмулгатор, сув, эритма. Полистирол пардалари, оптик хусусиятлари, кўпик полистирол. Полистиролни зарбий таъсирларга чидамсизлиги. Стиролни сополимерлари, метилметакрилат билан, акрилонитрил, бутадиен билан.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Стиролни қандай усулларда полимерлаш мумкин?
2. Блокда полистирол олишнинг қандай устунликлари ва камчиликлари бор?
3. Тўлиқ полимерга айлантирмасдан блок усулида полистирол ишлаб чиқариш технологиясини тўлиқ полимерга айлантириш технологик усулидан устунликларини кўрсатиб беринг.
4. Полистиролни суспензияда ишлаб чиқариш технологик жараёни.
5. Эмульсияда полистирол ишлаб чиқаришининг технологик жараёни.

6. Эмульсия усулида ишлаб чиқарилган полистиролнинг молекула массасини юқори бўлиш сабабларини тушунтиринг.
7. Блокда, суспензияда, эмульсияда олинган полистиролларни ҳоссалари бир-биридан қандай фарқланади?
8. Турли усулларда ишлаб чиқарилган полистиролнинг хоссалари ва ишлатилиш соҳалари.
9. Полистиролдан қандай усулларда кўпик полистирол олинади?
10. Кўпик полистиролнинг хоссалари ва ишлатилиш соҳалари.

АДАБИЁТЛАР

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

МАЪРУЗА - 6

ГАЛОГЕН САҚЛОВЧИ ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Юқори молекулалали галогенсақловчи углеводородлардан поливинилхлорид, политетрафторэтилен, полиучфторхлорэтилен, поливинилфторид, поливинилиденфторид, полиперфторпропилен ва уларнинг сополимерлари катта аҳамиятга эга. Бу полимерлар ичида ҳозирги кунда ишлаб чиқарилиш ҳажми бўйича иккинчи ўринда турган поливинилхлоридни ўрни алоҳида.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

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

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

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

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

Поливинилхлорид барча технологик усулларда ишлаб чиқарилиши мумкин. Аммо саноатда асосан суспензия ва эмульсияда ишлаб чиқариш кенг тарқалган.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ СУСПЕНЗИЯДА ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

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 кувур-куритгич типдаги куритиш агрегатлари яратилган.

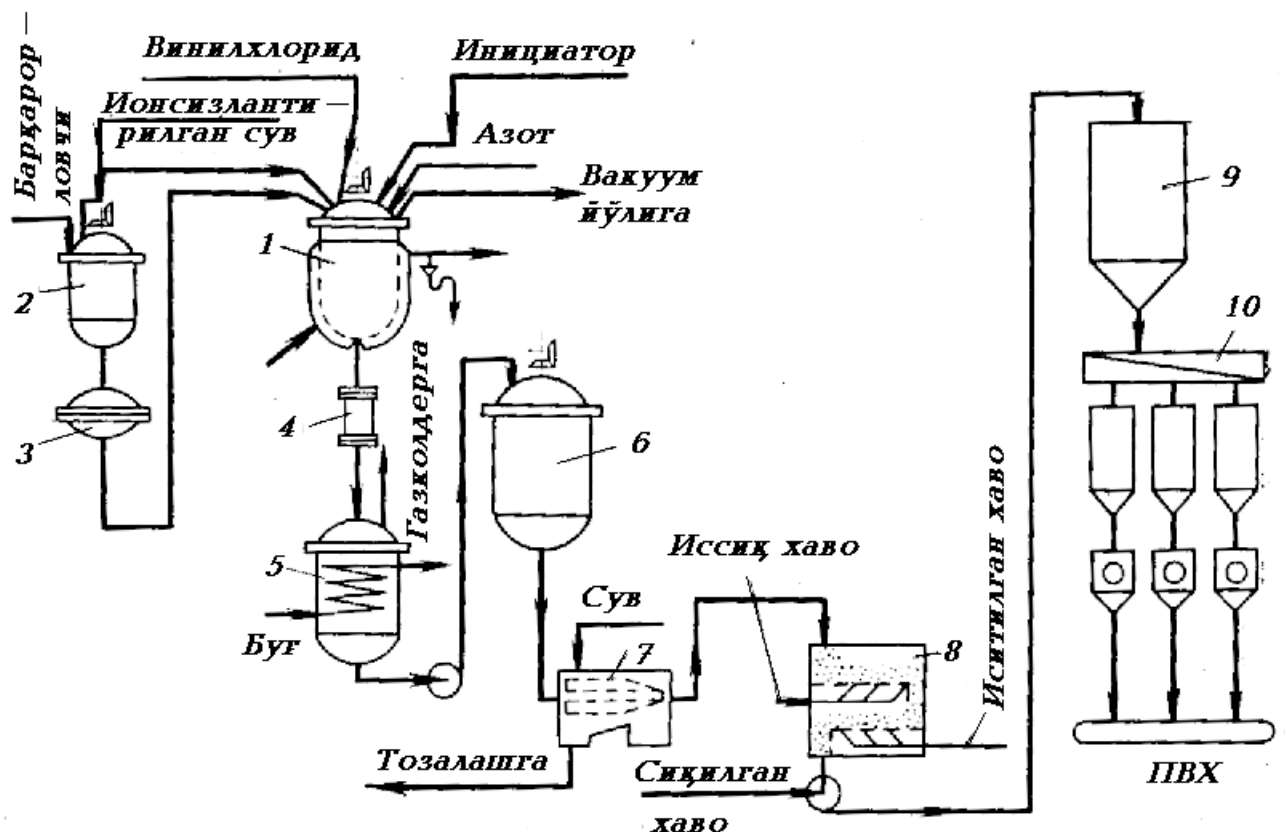
Суспензия барқарорловчиси сифатида метилцеллюлоза, оксиэтилцеллюлоза, винил спиртини винилацетат билан сополимерлари ишлатилади.

Инициатор сифатида винилхлоридни массада полимерлаш инициаторлари ҳамда лаурил пероксиди, бензоил пероксиди ишлатилади.

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

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
рН ростлагич.....	0.01-0.4



Расм 8. Поливинилхлоридни суспензияда узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

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

Сувни мономерга нисбати 1.5:1 дан 2.0:1 гача ўзгаради. Суспензияда ПВХ олишнинг технологияси (расм 8.), хом ашёларни тайёрлаш, винилхлоридни полимерлаш, суспензияни газсизлантириш (дегазация), суспензияни ўртача ҳолга келтириш, центрифугалаш, полимерни қуриштиш, элаклаш, қадоқлаш, полимерланмаган винилхлоридни рекуперациялаш, оқова сувларни ҳамда газ чиқиндиларини тозалаш каби жараёнлардан иборат.

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

Реакция муҳитини иситиш ва совутиш учун қобик 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 муҳиtida вакуум ҳосил қилинади ёки азот билан ҳавоси сиқиб чиқарилади ва доимий аралаштирилиб туриб суюқ винилхлорид узатилади. Компонентларни солиб бўлинганидан сўнг реактор қобиғига берилган ҳароратгача иситиш мақсадида иссиқ сув юборилади. Полимерланиш 45-70°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 пўстлок 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 оқова сувларни тозалашга жўнатилади. Кукунсимон полимер 20-30% намлик билан 8чи куритгичга ўтказилади. Қайнаш қаватида қуриштишда, куритгичга кираётган ҳаво ҳарорати 115-120°C, қайнаш қаватининг турли нуқталарида 35-65°C бўлади. Қурилган полимер таркибида намлик 0.3-0.5% дан ортиқ бўлмаслиги керак. Сўнгра кукунсимон полимер сиқилган ҳаво ёрдамида 9чи ҳажмга, ундан элаш учун 10чи идишга узатилади. Тайёр поливинилхлорид кукун кўринишида қадоқланади, йирикрок фракцияси эса майдалашга жўнатилади.

Поливинилхлоридни эмулсияда ишлаб чиқариш

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

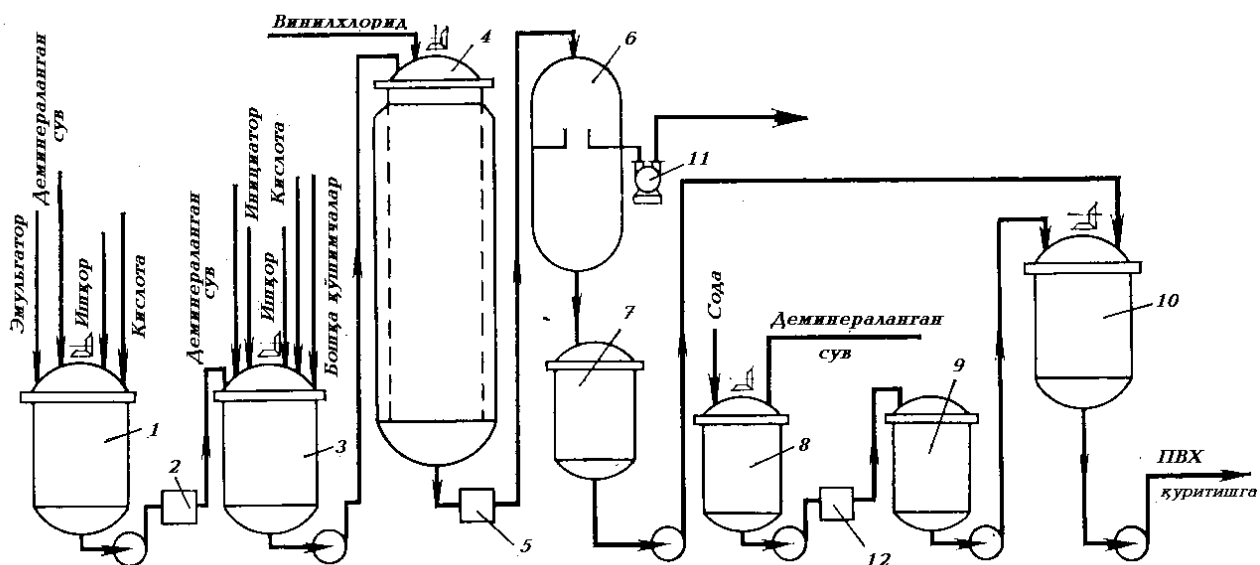
Эмулгатор сифатида сирт-фаол моддалар - турли хил совунлар ишлатилади (алифатик ва ароматик карбон кислоталарнинг тузлари, алифатик сулфокислоталарнинг натрийли ва калийли тузлари, алкилсулфонатлар).

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

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

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 9) ҳам 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 қадоклаш каби жараёнлардан ташкил топган.



Расм 9. Поливинилхлоридни эмулсияда ишлаб чиариш жараёнининг схемаси:

1- эмулгаторни эритиш аппарати; 2,5,12-филтрлар; 3-сув фазаси йиғилиш идиши; 4-полимерланиш ытказиш аппарати; 6-латексни газсизлантирувчи идиш; 7-латексни йиғиш идиши; 8-сода эритувчиси; 9-сода эритмасини йиғиш идиши; 10-латексни баръарорлаш 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
рН ни ростловчи.....	0.2-0.5

Эмалланган 4чи реакторга (куракли аралаштиргич, иситиш ва совутиш қобиғи билан жихозланган вертикал цилиндр кўринишидаги) узлуксиз суяқ 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 қобик 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/м^3 га тенг бўлади.

Поливинилхлориднинг миқдори 42% гача бўлган латекс 5чи филтр орқали 6чи газсизлан-тиргичга узатилади. Мономерни қолдиғини латексдан вакуум ҳосил қилиш орқали ажратилади. Ажратилган винилхлорид газголдага жўнатилади. Газсизлан-тиргич (6) дан латекс 7чи йиғувчи идишга, у ердан насос ёрдамида 10чи идишга сода эритмаси ёрдамида барқарорлаштириш учун узатилади. Барқарорлаштирилган латекс пуркаб қурилади. Қуриладиган қуригичга қуриш учун йўналтирилади. Қуруқ полимер қукуни (0.35% намлик билан) махсус машиналарда қадоқланади.

Латексни ўзи ҳам тайёр маҳсулот 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 ҳар хил модда қолдиқлари билан ифлосланганлиги ҳисобланади. Шунинг натижасида эмулсияда олинган ПВХ ни қул ҳосил қилиши 0.3-0.5% бўлиб, бу катталик суспензион ПВХ нинг қул 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 соҳаларини анча чегаралаб қўяди.

ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНИ ХОССАЛАРИ

Поливинилхлорид зичлиги $1350-1460 \text{ кг/м}^3$ бўлган оқ қуқун 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.

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 эримайди. Қиздирилганда у тетрагидрофуранда, хлорланган углеводородларда, ацетонда эрийди. Оддий шароитда циклогексанонда яхши эрийди.

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

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

Парчаланишни 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 электрдан изоляциялаш хоссаси, уни кабеллар ишлаб чиқаришда кўплаб ишлатилишига сабабдир.

ВИНИЛХЛОРИД СОПОЛИМЕРЛАРИ

Винилхлорид кўпгина тўйинмаган бирикмалар билан осон сополимерланади. Бу ҳол поливинилхлорид хоссаларини модификациялаш имконини беради (ҳарорат таъсирига чидамлиликини, эрувчанликини яхшилашни, оқувчанликини яхшилашни, адгезияни ўзгартиришни).

Техникада винилхлоридни винилиденхлорид, винилацетат, стирол, акрилонитрил, акрил ва метакрил кислоталарининг эфирлари билан олинган сополимерлари кенг ишлатилади.

ВИНИЛХЛОИД 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).

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 нометалл антикоррозион материаллар ишлаш муддатидан 2-3 баробар кўпдир.

Винипластдан олинган буюмлар техникада кўплаб ишлатилади. У турли аппаратлар, бирлаштирувчи муфталар, 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 яхшилайдди.

Пластификатор поливинилхлорид билан яхши аралашини, 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.

Пленка кўринишидаги пластикат валцлаш ва экструзиялаш ёрдамида олинади.

Тиниқ пластикат олишда ишлатиладиган компонентларни нисбатлари қуйидагича (масс.қисмларда):

ПВХ	100
Диоктилфталат	24
Дибутилфталат	24
Калций стеарати	2

Экструзиялаш шнекни айланиш тезлиги 12-20 айл/мин да 110-140°C ҳароратда амалга оширилади.

Компонентларни аралашини, 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 пленка 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 диоксиди	2

Компонентлар аралаштиргичда аралаштирилади. Аралаштиргичдан аралашма пластификациялашга ва гранулага айлантиришга 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, пленкалар олишда кенг қўлланилади.

ПОЛИВИНИЛИДЕНХЛОРИД

Поливинилиденхлорид $[\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$ винилиденхлоридни радикал полимерлаш ёрдамида олинади.

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 185-200°C, Мартенс бўйича иссиқбардошлиги 75-90°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/м³, суюқланмага ўтиш ҳарорати 185-200°C, парчаланиш ҳарорати 210-220°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.

ДИСПЕРС ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН

Дисперс политетрафторэтилен тетрафторэтиленни сув муҳитида, 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 (сочилиш) 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. Совутилганда 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 моддалара парчаланади.

Политетрафторэтилен ёнмайди, -60 дан 200°C гача бўлган ҳароратда ўзгармайдиган жуда яхши диэлектриклик 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 тобланган намуна статик эгилишда	13.7-24.5 15.7-30.9 10.8-13.7
Қайишқоқлик модули (эгилишда), МПа . -60°C да 20°C да	1290-2720 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, қиматбаҳо металллар, коррозияга чидамли керамика ва бошқа материаллар кимёвий чидамлилигидан кучлидир.

Политетрафторэтилен бирон-бир маълум органик эритувчи ва пластификаторда бўкмайди ва эримайди (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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Поливинилхлоридни суспензияда ва эмульсияда полимерланиши. Барқарорловчи моддалар, пластификаторлар, винилпласт, пластикат. Поливинилиденхлорид, унинг поливинилхлориддан фарқи, сабаблари.

Политетрафторэтилен, фторопласт-4, пост молекулали политетрафторэтилен, дисперс политетрафторэтилен, фторопласт-4 нинг зичлиги, суюқланмага ўтиш-ўтмаслиги. Фторопласт-4 ни ишлатиш ҳароратлари, кимёвий таъсирлар, эритувчиларни таъсири, таблеткалаш, пишириш. Гексафторпропилен билан сополимери, фторопласт-3.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

- 1.Полivinилхлоридни суспензияда ишлаб чиқариш технологик жараёни.
2. Полivinилхлоридни эмульсияда ишлаб чиқариш технологик жараёни.
- 3.Суспензияда олинган поливинилхлорид қаерларда, ҳамда эмульсияда олинган поливинилхлорид қаерларда ишлатилади?
- 4.Винилпласт ва пластикатни қандай қилиб чиқарилади ва уларни хоссалари бир-биридан нима билан фарқланади?
- 5.Полivinилиденхлорид таркибида битта хлор атомининг ортиқлиги унинг қандай хусусиятларини поливинилхлоридникидан яхшилашга олиб келади?
- 6.Политетрафторэтилен (фторопласт-4) қандай усулларда синтез қилинади?
- 7.Фторопласт-4 қандай шароитларда кристалл ва аморф ҳолатга ўтади?
- 8.Нима сабабли фторопласт-4 ни бошқа полимерларни қайта ишлаш усуллари билан қайта ишлаб бўлмайди?
- 9.Фторопласт-4 ни ҳеч қандай эритувчида эримаслиги ва демак кимёвий таъсирларга ўта барқарорлик сабабини тушунтиринг.
- 10.Фторопласт-3, ҳамда тетрафторэтиленни сополимерлари нима сабабдан суюқланма ҳолига ўтишини тушунтиринг.

АДАБИЁТЛАР

1. Минскер К.С. и др. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. М., «Химия», 1982, 272 с.
- 2.Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.91-122.
- 3.Фторполимеры / Пер. с англ. Под ред. И.Л.Кнунянца и Б.А. Пономаренко. М., «Мир», 1975, 448 с.

МАЪРУЗА - 7

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

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

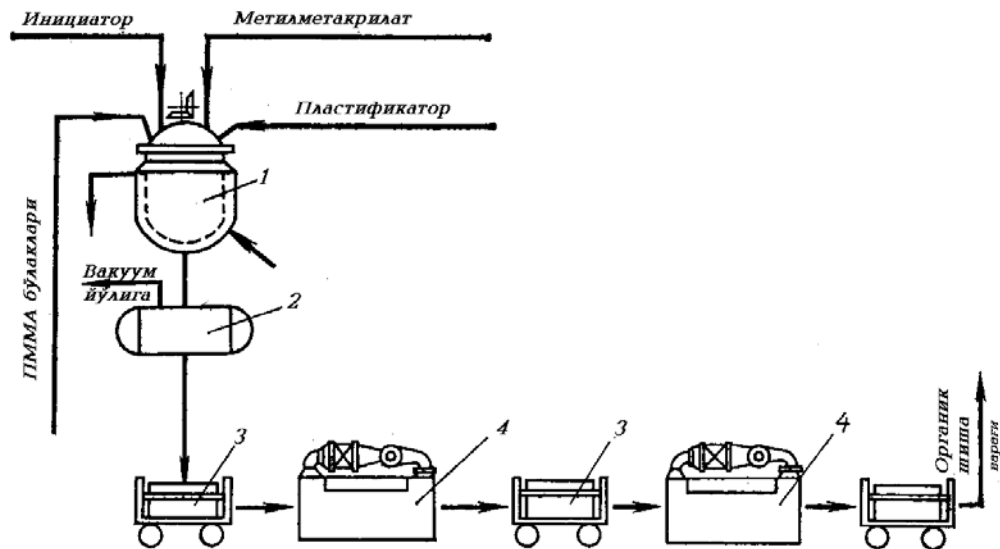
БЛОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ (ОРГАНИК ШИША)

Полиметилметакрилат (пластификацияланган ёки пластификацияланмаган) инициаторлар иштирокида силикат шишалардан ясалган шаклларда метилметакрилатни блокда полимерлаб олинади. Шаклларда полимерлашишда 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 миқ-дорини 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 маҳсулотга 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 қурилади. 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.

Полиметилметакрилатни блокда ишлаб чиқаришнинг технологик жараёни расм. 10 да келтирилган.



Расм.10. Варақ органик шиша ишлаб чиқариш технологик жараёни схемаси:

1- аралаштириш жихози; 2-вакуумловчи жихоз; 3- шакллар; 4-полимерлаш камералари.

Аралаштиргич-аппарат 1 га (расм 10) метилметакрилат, инициатор, пластификатор, полиметилметакрилат чиқиндилари ва бўёқ (бўялган органик шиша олишда) солинади.

Полимер чиқиндиси органик шишани бракка чиқарилган варақлари, қирқилган қолдиқларини майдалагичда майдалаб элакдан ўтказилади камда 1-8 соат давомида 40-150°C қароратда 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

Ялтироқмас, перламутрли шиша олиш учун компонентларга 6-9 масс.қисм полистирол кам 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. Қосил бўлган сиропни аралаштириб туриб, вакуум қосил қилувчи идишга (2) солинади ва бу ерда вакум ёрдамида сиропдан эриган қаво 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 органик шиша варақлари ишлов бериш ва назорат қилишга юборилади. сўнгра керакли катталиқда қирқилиб устига қоғоз ёпиштирилади ва тахланади. Силикат шишали шакллар яхшилаб ювилгач қайтадан ишлатилади.

АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАСИ ЭФИРЛАРИ ПОЛИМЕРЛАРИНИНГ ХОССАЛАРИ

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

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 полиалкиакрилатлар 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 $1180-1190 \text{ кг/м}^3$ зичликка, Вика бўйича $105-115^\circ\text{C}$, Мартенс бўйича $60-80^\circ\text{C}$ иссиқбардошликка эга бўлиб, унинг сув ютиши 0.2%. Плиметилметакрилатни 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 кўшиб, $140-150^\circ\text{C}$ 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 деструкцияга 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 кутбилили 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 кўшилганда 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 сорт 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 яшашда 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 (... қаранг).

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 эримагани сабабли, ундан тола олиб бўлмасди. Биринчи мартаба тола полиакрилонитрилни диметил-формаиддаги эритмасидан олинган.

Кейинчалик полиакрилонитрил калций ва натрий роданит тузларининг сувдаги концентранган 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.

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 эрмайди ва бўкмайди. Полимер диметилформаидда, янтар кислотасининг динитрилида, бир хил минерал тузларнинг концентранган эритмаларида эрийди.

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

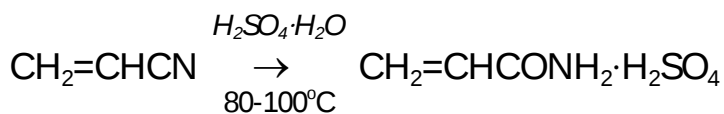
Полиакрилонитрил кўпгина кимёвий реагентлар таъсирига чидамли. Ишқорларни кучсиз эритмалари умуман таъсир кўрсатмайди, аммо ҳарорат оширилиб ишқорни концентрацияси ҳам оширилса, полиакрилонитрилни нитрил группаси совунланиб аввалига амид кейин эса амид группасини бир қисми карбонил группасига айланади.

Полиакрилонитрилни сода эритмаси билан ишланса, совунланиш даражаси 30-40% ни ташкил этади. Полиакрилонитрилга совукда концентрланган сульфат 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

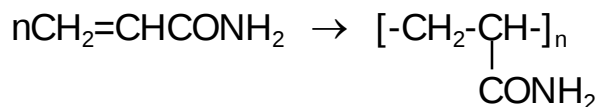
Полиакриламид олиш учун хом ашё бўлиб акриламид хизмат қилади. Акриламид, акрилонитрилни сульфат кислотасининг моногидрати иштирокида гидролизлаб олинади.



Акриламидни сульфат 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-қайтарувчи (аммоний персульфати - 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 эримайди, этиленгликолда, глицеринда, музлик уксус ва сут кислоталарида ёмон (1% атрофида) эрийди, пропиленгликол, морфолин, пропион кислотасида бўкади. Сирт-фаол модда-

лар 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 тупрокни 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.

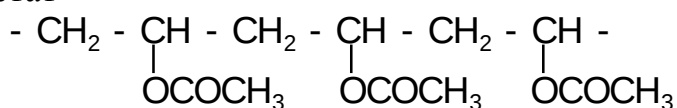
ОДДИЙ ВА МУРАККАБ ВИНИЛ ЭФИРЛАРИНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИ

Винил эфирлари турли хил полимер ва сополимерлар олишда ишлатилади. Мураккаб винил эфирларининг полимерлари ичида, поливинилацетат катта аҳамиятга эга. Техникада ва бошқа соҳаларда сувда 50% полимер сақловчи дисперсиялар ҳамда винилацетатни этилен, дибутилмалеинатлар билан сополимерлари кенг тарқалган.

Эритувчида олинadиган поливинилацетатни асосий миқдори поливинил спирти ва поливинилацетатларга қайта ишланади.

ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТ

Поливинилацетат



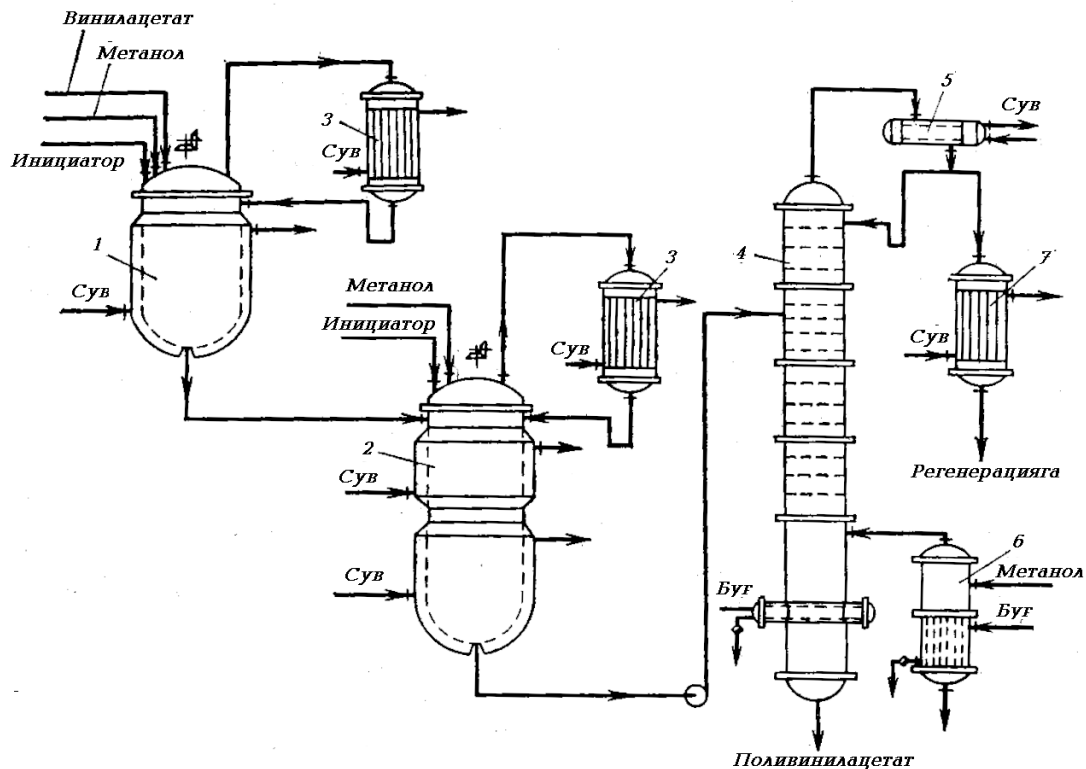
аморф структурага эга тиниқ рангсиз полимер. Уни винилацетатни полимерлаб олинади.

Техникада поливинилацетат эмульсияда ва эритмада ишлаб чиқарилади. Эмульсияда ишлаб чиқариш технологик жараёни полистирол ва поливинилхлоридларни ишлаб чиқариш жараёнига ўхшаш бўлади. Шунинг учун биз қуйида поливинилацетатни эритмада ишлаб чиқариш технологиясини кўриб чиқамиз.

Поливинилацетатни эритмада ишлаб чиқаришни узлуксиз технологияси.

Поливинилацетат олиш технологияси (расм 11.), инициатор эритмасини тайёрлаш, винлацетатни полимерлаш, реакцияга киришмаган винилацетатни ҳайдаш жараёнларини ўз ичига олади.

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



Расм 11. Узлуксиз усулда поливинилацетат ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:
1,2 – полимерловчи реакторлар; 3,5,7 – иссиқ алмаштиргичлар; 4- колонна; 6-буғлатувчи

Реакторга компонентлар қуйидаги миқдорда солинади:

Винилацетат % (умумий миқдор).....	95
Метанол, % (умумий миқдор).....	5
Азобисизоёғ 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 тугагандан кейин реакция муҳити метанол қўшиб суюлтирилади.

Винилацетатни метанолдаги эритмаси винилацетатни ҳайдаб олиш учун 4чи ректификация колоннасига узатилади. Винилацетат 6чи буғлатгич орқали берилаётган ме-

танол ёрдамида ҳайдалади. Виналацетат, 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.

Эмулсион поливинилацетат ишлаб чиқариш

Виналацетатни 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.

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 ковушқоқ оқувчан ҳолатга ўтади. Поливинилацетатни 170°C гача киздирилганда деструкцияга учрайди ва бунда сирка кислотаси ажралиб чиқиб, асосий занжирда қўш боғлар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган қўшбоғлар ҳисобига юқори ҳарорат ва ҳаво кислороди таъсирида полимер тикилган ҳолга ўтади.

Поливинилацетат кутбли полимер бўлганлигидан, у сувда бўкади, 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Полиакрил кислотаси, полиметилметакрилат, полиакрилонитрил. Блокда олинган полиметилметакрилат, органик шиша, сироп, шакллар. Суспензияда полиметилметакрилат олиш. Латексли полимерлаш. Полиакрилонитрил, минерал тузларнинг сувдаги эритмаси, натрий роданит, нитрон. Полиакриламид. Гидролиз, қоғоз, барқарорловчи модда.

Мураккаб винил эфирлари, поливинилацетат. Поливинилацетатни эритмада олиш. Поливинилацетатни сувдаги эмульсияси, елим, линолеум, хоналар ичини қоплаш.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Акрил ва метакрил кислоталари асосидаги қандай полимерни биласиз?
2. Органик шишани блокда олишнинг ўзига ҳос усули нимадан иборат?
3. Полиакрилонитрилни ишлаб чиқаришда минерал тузлар эритмаларининг роли нимадан иборат?
4. Нитрон толасининг ҳоссалари ва ишлатилиш тармоқларини биласизми?
5. Полиакриламид қандай усулда олинади?
6. Полиакриламидни ҳоссалари ва ишлатилиши.
7. Поливинилацетатни узлуксиз усулда эритмада ишлаб чиқариш технологияси.
8. Поливинилацетатнинг сувдаги эмульсиялари.
9. Поливинилацетатнинг ишлатилиши ва ҳоссалари.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.123-138.
2. Гудимов М.М., Петров Б.В. Органическое стекло. М., Химия, 1981, 260 с.
3. Розенберг М.Э. Полимеры на основе винилацетата, Л., Химия, 1983 г., 252 с.

МАЪРУЗА - 8

ОДДИЙ ПОЛИЭФИРЛАР

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

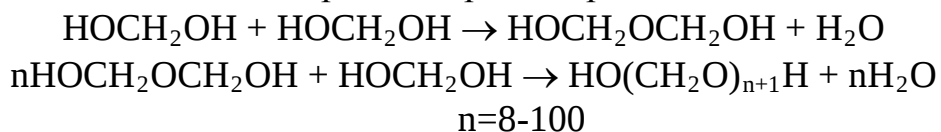
ПОЛИФОРМАЛДЕГИД

Формалдегидни олигомерлари биринчи марта А.М.Бутлеров томонидан олинган. Аммо техникада ишлатилишга яроқли 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 полиоксиметиленгликолар аралашмасидан иборат.

Параформ формалдегидни концентрланган сувдаги эритмасини қаттиқ куб қолгунича вакуумда қуритиш орқали олинади. Сувни миқдори камайган сари поликонденсатланиш даражаси ортиб боради.



Олинган маҳсулот майдалаб қуритилади. 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 қуритилади. Полимерни суюқланиш ҳарорати 170-180°C (парчаланиш билан).

ФОРМАЛДЕГИДНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Формалдегид кимёвий бекарор ва шу сабабли ўз-ўзидан турли моддалар иштирокида полимерланади. Формалдегидни полимерланиши учун озгина миқдорда аминлар, тўртламчи аммоний асослари, P, 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 $140\text{--}150^\circ\text{C}$ да амалга оширилади. Бунинг натижасида ацетат группалари билан беркитилган ОН группалари 90-95% ни ташкил этади. Бундай полиформалдегид 250°C гача чидамли бўлиб гомополимерни қайта ишлаш ҳарорати 220°C да (30-40 минут) парчаланмай қайта ишланади.

Полиформалдегидни иссиққа чидамлилигини уни этиленоксид ёки 1,3-доксалан 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 $164\text{--}168^\circ\text{C}$).



Ҳозирги вақтда полиформалдегидни 3 хили ишлаб чиқарилади. Уларни бири формалдегидни гомополимери бўлиб унинг ОН группалари ацетат группаларига алмаштирилган, иккинчи ва учинчиси формалдегид ёки триоксанни 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.

ТРИОКСАНИ ПОЛИМЕРЛАНИШИ

Триоксан формалдегиддан фарқли ўлароқ анча брқарор бирикма бўлиб турли аралашмалардан енгил тозаланади. Триоксан катион полимерланишга учраб унчалик кўп иссиқлик ажралиб чиқмайди - 22,6 кДж/мол (71,0

кДж/мол формалдегид полимерланганда ажралиб чиқадиган иссиқлик). Шунинг учун ҳам кўп энергия сарфига қарамай полиформалдегидни триоксандан олиш рентабелли ҳисобланади.

Триоксандан 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 триоксани бошқа мономерлар билан, масалан 1,3-диоксолан билан сополимери ишлаб чиқарилади (расм ...).

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 учиди ОН группалари билан тугалланувчи полимерлар - полиэтиленгликоллар этиленоксидни этиленгликол (инициатор) иштирокида полимерлаб олинади. Бундай полиэтиленгликолларни молекула массаси 40000 гача бўлиб полимерланишга қанча кўп этиленгликол олинса, шунча паст бўлади. Қуюқ суюқлик ҳолатидаги полиэтиленгликоллар одатда юқори эластикликка эга бўлган эластик кўпик полиуретанлар олишда полиэфирполиоллар сифатида ишлатилади.

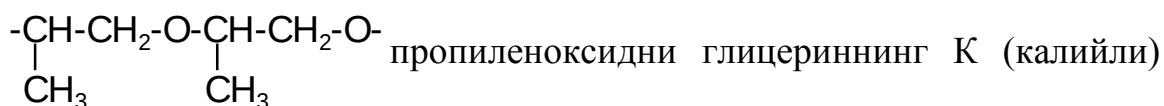
Юқори молекулали полиэтиленоксид ($MM=500000-10000000$) сувда яхши эрийди. Полиэтиленоксидни кукун ёки гранула кўринишида Zn- ва Mg-органик катализаторлари иштирокида этиленоксидни суспензияда полимерлаб олинади. Полимернинг кристаллик даражаси 92-95% ни ташкил этади. У кўпгина эритувчиларда (парафин углеводородларидан ташқари) эрийди.

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

Юқори молекулали полиэтиленоксид латекси бўёқлар ишлаб чиқаришда қуйилтирувчи сифатида, озик-овқат саноатида қадокловчи материал сифатида ишлатилади. Медицина ва фармацевтикада ҳам қадокловчи сифатида ишлатилади. Юқори молекулали полиэтиленоксид яхши коагулянт ва флокулянтдир. Полиэтиленоксидни сувдаги ёки сув-органик эритувчилардаги 0.001-0.003% ли эритмаси, шу эритмаларда гидродинамик қаршилиқни 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 қаршилиқни камайтиришда ишлатилади.

ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИД

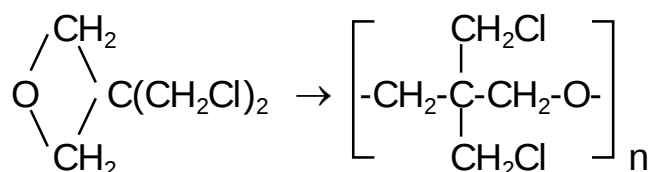


тузи иштирокида (моноглицерат К) полимерлаб олинади. Полипропиленоксид оч сарик рангидан жигарранг рангигача бўлган қуюқ суюқлик бўлиб, у ўз таркибида 1.5-1.7 (мгКОН/г) гидроксил группаларини сақлайди (занжирни учларида).

Пропиленоксидни этилноксид билан сополимерлари сирт-фаол хусусиятига эга.

Полипропиленоксид ва унинг сополимерлари ОН сақловчи полиэфир-полиоллар сифатида эластик кўпикполиуретанлар олишда кўплаб ишлатилади.

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



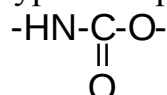
3,3-бис(хлорметил) оксациклобутанни органик эритувчилар муҳитида (метиленхлорид ва б.) BF₃ иштирокида (учалюминий ҳам яхши катализатор) инерт газ муҳитида (азот муҳитида) полимерлаб пентапласт деган полимер олинади. Полимернинг молекула массаси 250000-400000 гача бўлади. Бириккан Снинг миқдори 45,5% гача. Хлор атомлари полимер молекуласида углерод атомлари билан боғланганликлари сабабли, бундай боғлар юқори кимёвий муҳит барқарорлигига эга бўладилар. 285°С 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 чидамликда поливинилхлориддан устун, аммо фторопластлардан камроқ чидамли. У 100°С 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 олинб, улар билан катта ҳажмдаги кимёвий аппаратларни ичлари

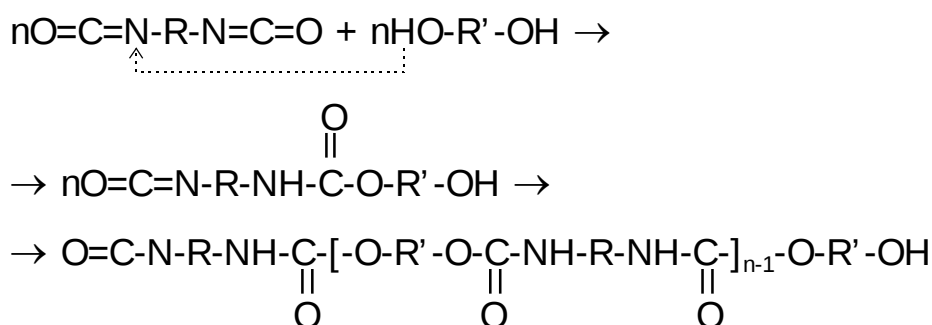
Макромолекула асосий занжирида уретан гуруҳларини сақловчи юқори молекулали бирикмалар полиуретанлар деб аталади.



Полиуретанларни ди- ёки полиизоцианатларни икки ёки бир нечта гидрооксил группали моддалар билан босқичли (миграцияли) полимерлаб олинади. Шундай гидроксилсакловчи моддалар сифатида кўпинча оддий ва мураккаб полиэфирлар ишлатилади. Бундай усулда олинган полиуретанлар полиэфируретанлар деб аталади.

Ҳозирги вақтда полиуретанларни ишлаб чиқариш кенг ривожланиб бормоқда.

Полиуретанларни массада ва эритмада (хлорбензол, толуол, диметил-формамид) олиш мумкин. Диизоцианат ва дигликоларни таъсири натижа-сида чизикли тузилишга эга полиуретанлар ҳосил бўлади.



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

Гексаметилендиизоцианат ва бутиленгликол асосида полимер қўйидаги шароитларда олинади.

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

ПОЛИУРЕТАНЛАРНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

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

Паст молекулали гликоллардан 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.

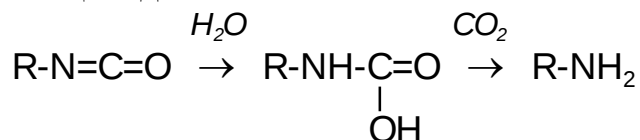
Полиуретанларни асосий занжиридаги кислород атомлари полимерни суюқланиш (юмшаш) ҳароратини камайтиради ва полимерни органик эритувчиларда эришини яхшилайти. Шу билан бирга кислород атомларини занжирда борлиги полиуретанларга эластиклик (эгиловчанлик) беради ва полимерни қайта ишлашни осонлаштиради. Полиуретанлар сувни кам шимади, совуқбардош, юқори адгезияга ва ишқаланишга чидамлиликини 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 чиқувчи угле-род икки оксиди хизмат қилади:

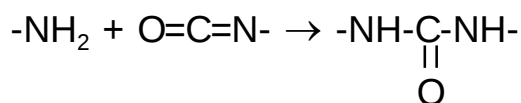


Катализаторлар сифатида учламчи аминлар ва рухнинг органик бирикмалари ишлатилади. Кўрсатилган компонентлардан ташқари кўпик пластиклар рецептурасига турли хил моддалар - кўпикни барқарорловчи, кўшимча кўпиртирувчи моддалар (масалан, фреонлар), буёқ, сирт фаол моддалар, реакциялар тезлигини ростлагичлар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

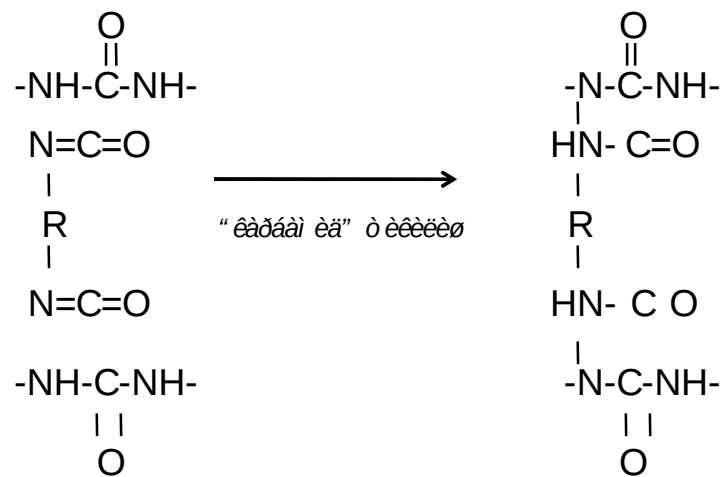
Кўпик полиуретанларни икки гуруҳга бўлиш мумкин: чизиқли ёки озгина тармоқланган полиэфирлар асосидаги эластик кўпик пластлар ҳамда ўта тармоқланган зич тикилган полимерлар ҳосил қилувчи полиэфирлар асосидаги каттиқ кўпик пластлар.

Кўпиклантирилган полиуретанларни зичлигини сув миқдорини ўзгартириш ҳисобига ростланади. Композицияга қўшилган сувнинг миқдорини ортиб бориши билан олинаётган кўпик пластларнинг туюлма зичлиги шунчалик камаяди. 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.

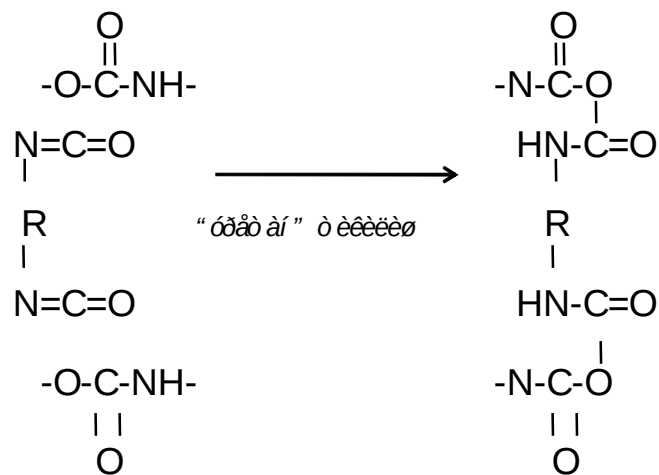
Бошқа хилдаги кўшимча реакцияларни кетиши ҳисобига, кўпик полиуретанларни олишда, уретан боғлардан ташқари турли боғлар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, изоцианат гуруҳини сув билан реакцияси натижасида ҳосил бўладиган бирламчи амина гуруҳ изоцианат гуруҳи билан қуйидагича реакцияга киришади.



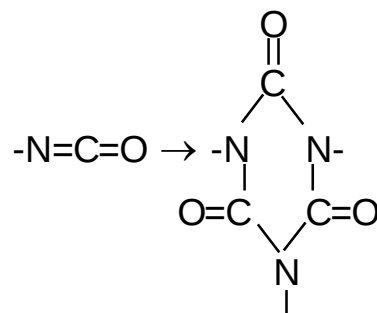
Реакция натижасида ўрин алмашган карбамид ҳосил бўлиб, унда азотга бириккан водород атомларининг ҳаракатчанлиги туфайли, улар изоцианат гуруҳлари билан юқори ҳароратда реакцияга киришиб макромолекулаларни қисман тикилишига олиб келади (“карбамид” тикилиш):



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.

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

Ёпиқ ғовакли эластик полиуретанлар сузиб юрувчи буюмлар олишда, иссиқлик ва совуқликдан ҳимоя қилувчи буюм сифатида ишлатилади. Очик ғовакли кўпикпластлар, ёстиқ, ўтирғич, сунгичлар сифатида ишлатилади.

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

ҚАТТИҚ КЎПИК ПОЛИУРЕТАНЛАР

Қаттиқ кўпик полиуретанлар асосан қуйиш ва пуфлаб чанглатиш усулларида олинади.

Юқорироқ 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. Сўнгра 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 коэффициент, Вт/(м*К)	0,024	0,031	0,057
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ¹⁰ Гц	1,05	1,1	1,23
Совуганда чизиқли қисқариш, 24 соатда, %	0,6	0,3	0,5
Ишчи ҳароратни юқори чегараси, °С	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°С 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. Юқори 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, °С	176-180
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С	60
Иссиқлик ўтказиш коэффициент, Вт/(м*К)	0,31
Солиштира ҳажмий электр қаршилиги, Ом*см	$1 \cdot 10^{14}$ - $2 \cdot 10^{14}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 10 ⁶ Гц	0,014-0,020
Диэлектрик синдириш, 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°С да қайта ишланади. Буюмлар узоқ вақт юқори намликда 100-110°С да ишлатилиши мумкин. Уларни радио- ва электр техникасида ишлатилади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Полиформалдегид, паст молекулали полиформалдегид, юқори молекулали полиформалдегид, ацетиллаш, уксус ангидриди, триоксан, сополимерлар. Полиэтиленоксид, полипропиленоксид, пентапласт.

Полиуретанлар, диизоционатлар, кўп атомли спиртлар, аолиизоционатлар, гидрокси гурухли олигомерлар. Эластиклик, ишқаланишга чидамлик, шиналар, конвейер тасмалари. Кўпик полиуретанлар, эластик ва қаттиқ кўпик полиуретанлар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Нима сабабдан полиформалдегидни 90-95% гидроксил гуруҳи ацетат гуруҳига айлантирилади?

2. Полиэтиленоксидни қандай ўзига хос бошқа полимерларда учрамайдиган хоссаларини биласиз?
3. Пентапласт нима сабабли кимёвий таъсирларга чидамли бўлади?
4. Полиуретанлар қандай реакция натижасида синтез қилинади?
5. Термопластик полиуретанлар қандай хоссалари асосида, шина ва тасмалар ишлаб чиқаришда ишлатилади?
6. Кўпик полиуретанлар олишни қандай технологик устунликларини биласиз?
7. Эластик кўпик полиуретанлар (поролон) қандай усулда ва қандай хом ашёлардан олинади?
8. Қаттиқ кўпик полиуретанлар қандай олинади ва қаерда ишлатилади?

АДАБИЁТЛАР

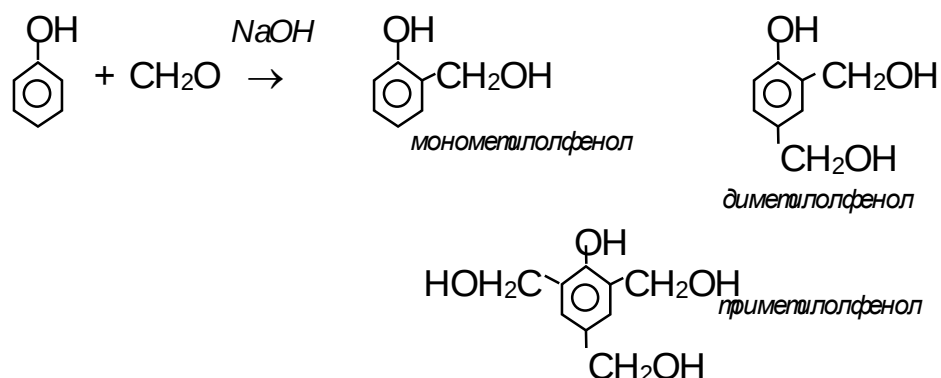
1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.181-192.
2. Композиционные материалы на основе полиуретанов. Пер. с англ. Под ред. Ф.А. Шутова. М., Химия, 1982, 214 с.

МАЪРУЗА - 9

ФЕНОЛФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ

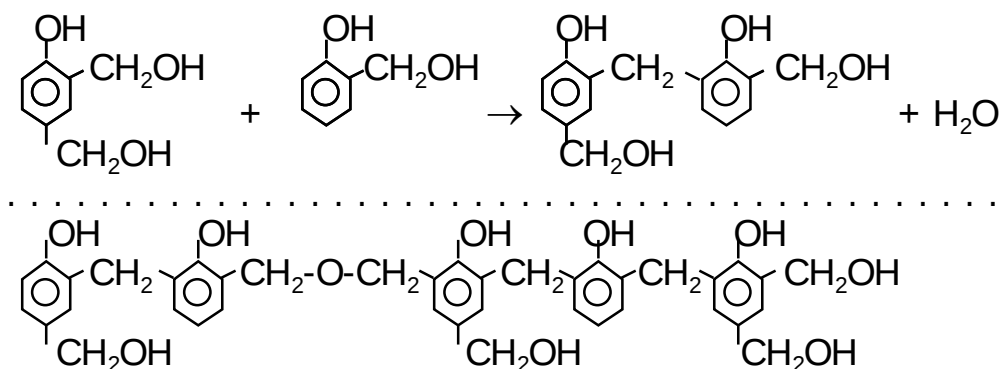
Фенол ва формалдегиднинг сувдаги эритмаси формалин асосида ишқорий ва кислотали муҳитларда олиниши мумкин.

Ишқорий муҳитда фенол билан формалдегиддан аввалига моно-, ди-, триметилолфеноллар (фенолоспиртлар) ҳосил бўлади.

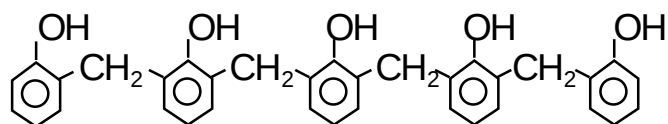


Моно-, ди-, триметилолфенолларнинг ўзаро нисбати фенол билан формалдегиднинг реакция учун олинган моляр миқдорларигача боғлиқ. Агарда формалдегидни миқдори 1 мол фенолга тенг ёки кам бўлса кўпроқ монометилолфенол ҳосил бўлади. Формалдегидни миқдори ортиши билан реакция муҳитида ди- ва триметилолфенолларнинг миқдори ҳам ортиб боради.

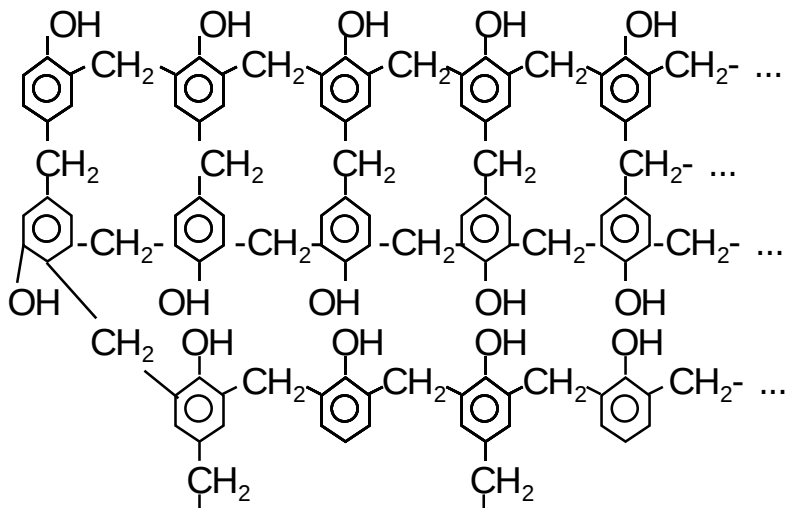
Ишқорий муҳит ушлаб турилиб, формалдегид миқдори фенолникидан кўп бўлса резол деб аталадиган фенол-формалдегид смолалари ҳосил бўлади.



Фенол билан формалдегидни нисбати 7:6 бўлиб муҳит кислоталига айлантирилса новалак деб аталадиган смола ҳосил бўлади. Унинг умумий кўриниши қуйидагича бўлади.



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



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

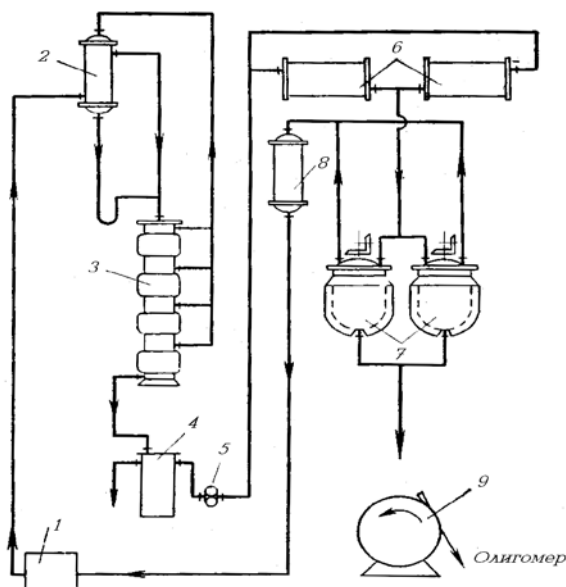
Фенолалдегид олигомерлари формалдегид ва фенолнинг гомологлари-дан ҳам олинади. Масалан, бу мақсадлар учун кўпинча крезол (о, м, п-крезоллар), ксиленол (3,5; 3,4; 2,5; 2,6 ксиленоллар) ишлатилади. Ксиленоллар асосида олинган олигомерлар крезоллар асосида олинган олигомерлардан анча секин қотадилар. Фенолформалдегид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

ҳосил бўлади). Шунинг ҳисобига крезол-формалдегид олигомерларидан олинган пленкаларни диэлектрик хусусиятлари ва эластиклиги фенолформалдегид пленкаларидан анча юқори бўлади.

НОВОЛАК ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Саноатда новолак олигомерларини узлукли ва узлуксиз усулларда олиш мумкин.

Саноатда узлуксиз усул ҳар секцияси "идеал" аралаштириш режимига яқин шароитда ишлайдиган кўп секцияли аппаратда амалга оширилади. Новолак олигомерларини ишлаб чиқаришда (расм 12) поликонденсация, бир-биридан ажратгичлар ёрдамида беркитилган уч ёки тўртта секциядан (қаргадан) ташкил топган колоннали реакторда олиб борилади. Бундай реакторда ҳам аъшё концентрациясини аралашмадаги концентрацияси асосан ҳаракатлантирувчи куч ҳисобланади. Бу фарқ секин аста биринчи секциядан кейингиларида камайиб боради.



Расм 12. Новолак фенол-формалдегид олигомерларини узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси.

1-меёрловчи насос; 2-рекуперацияловчи иссиқ олмашгич; 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 ҳароратни кўтаришга кетган вақтни қисқартириш ҳисобига ошириш мумкин. Кўп секцияли аппаратда ҳам аъшёни кўплаб мартаба 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.12).

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 кувирлари 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 кувирли 6 чи кувур қобикли иссиқ алмашгичга узатилди. Сув эса оқава сувларни тиндириш системасига узатилади. Олигомер кувурни ички қисмидан юпка қават қилиб $110-190^{\circ}\text{C}$ ҳамда 532 ГПа босимда бир маротаба ўтказилишини ўзидаёқ қуритилади. Қуритиш аппаратидан суюкланма 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 суюкланмаси 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 олигомерларини гранула кўринишида ишлаб чиқаришда барабан ўрнига гранулоловчи дастгоҳ ишлатилади.

РЕЗОЛ ОЛИГОМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

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).

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 олишдаги-га нисбатан кам иссиқлик ажралиб чиқади (1кг фенол 335 кДЖ). Шу сабабли иситишни юқорирок хароратда тўхтатилади ($75-80^{\circ}\text{C}$).

Ундан ташқари резол олигомерларини олишдаги реакцияни бошланғич махсулотлари реакция мухитида яхши эрийди (гидрокси-метилфеноллар структурасида кўплаб CH_2OH гурухларини хосил 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°C да металл плитасида аралаштириб турилганидаги қотиш

вакти билан белгиланади). Қуруқ ҳолдаги резол олигомерлари учун бу катталик 50с. дан кам бўлмаслиги керак. Керакли поликонденсатланиш даражасига эришилгандан сўнг резол олигомерларини катта тезликда совитиш керак. Шунинг учун ҳам тайёр резол олигомери суюқланмаси новолак олигомерлари сингари барабанларга эмас, балки олигомерларни ингичка қатламда тез совушини таминлаб берадигон совитгич-вагонларга қўйилади. Аммо резол олигомерлари хона ҳароатида ҳам секин-аста ўз қовушқоқлигини орттириб боради, шунинг учун уларни алоҳида шароитларда сақлаш даркор. Олигомерлар лок кўринишда олинадиган бўлса қуритиш тугатилгандан кейин, 5-17% намлик сақлаган олигомер аралаштириб гомоген эритма ҳосил бўлганига тқадар спиртда эритилади ва эритма 30-40 0С гачан совитилади.

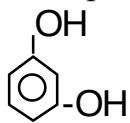
ФЕНОЛ ВА БОШҚА АЛДЕГИДЛАР АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР

Фенол-фурфурол полимерлари. Ишқорий муҳитда фенол ва фурфурол асосида (фенол:фурфурол 1:0,9-0,95) новолак олигомерлари ҳосил бўлади. Ишқорий муҳитда агар фурфурол фенолга нисбатан кўпроқ олинса, унда 180°С дан юқорида эрмайдиган ва суюқланмайдиган ҳолга ўтадиган олигомерлар олиш мумкин.

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

РЕЗОРЦИНФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Бир ядроли икки атомли феноллардан (о-, м-, п-дигидроксибензоллардан) фақатгина м-дигидроксибензол, яъни резорцин



формалдегид билан конденсатланиш натижасида тўрсимон полимерлар ҳосил қила олади. о-дигидроксибензол (пирокатехин) ва п-дигидроксибензол (гидрохинон) ҳам формалдегид билан фақат юқори ҳарорат таъсирида жуда секин тўрсимон ҳолга ўтувчи олигомерлар ҳосил қиладилар. Бунинг сабаби бу 2 чи фенол гидроксил группаси бу моддаларнинг м-ҳолатидан водородни биров фаоллаштиради ва шу ҳолатга юқори ҳарорат таъсирида формалдегидни бириктиради. Резорциндаги 2 чи фенол гидроксилли ҳам о- ва п-ҳолатидаги водородларни анча фаоллаштиради. Шунинг орқасида резорцин формалдегид билан фенолга нисбатан анча яхши ва тез реакцияга киришади. Ундан ташқари бир хил ҳолатларда гидроксил

группаларини бир-бири билан реакцияга киришиш имконияти пайдо бўлиши хисобига безол ядролари орасида эфир группалари ҳам ҳосил бўлади.

Шунинг учун ҳам саноатда 2 атомли феноллардан фақат резорцингина олигомерлар олишда ишлатилади.

Резорцин-формалдегид олигомерлари турли материалларга яхши ёпишиши натижасида (юқори адгезияга эга), бу олигомерлар совукда қотувчи елимлар олишда ишлатилади. Фенолдан фарқли ўлароқ резорцин зарарсиз бўлганлиги сабабли резорцин-формалдегид олигомерлари тишни даволашда (пломбалар тайёрлашда) ишлатилади. резорцин-формалдегид полимерлари юқори қаттиқликка ва иссиқликка чидамлилиқка эга. Аммо резорцин анча қиммат бўлганлиги сабабли кўпинча резорцинни бир қисми синтез пайтида фенол билан алмаштирилади. Бундай резорцинфенол-формалдегид полимерлари оддий фенол-формалдегид полимерларидан анча қаттиқ ва бақувват бўладилар.

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 полимерлар-

дан ҳам қиммат), балки полимерларга янги хусусиятлар бериш мақсадида қўшилади.

Органик ва ноорганик тўлдиргичлар тола ёки кукун ҳолатида бўлиши мумкин.

Органик тўлдиргичлар асосан тола кўринишида ишлатилади.

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, аynиқса 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°C) ва юқори эгилувчанликка эга бўлганликлари сабабли улардан космонавтикада ишлатиладиган пластмассалар олишда фойдаланилади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Фенол, формалдегид, ишқорий муҳит, кислотали муҳит, монометилолфенол, диметилолфенол, триметилолфенол, новолак олигомери, новолак олигомери технологияси, резол олигомери, резол олигомери технологияси, новолак олигомерларини қотириш, тўлдиргичлар, органик тўлдиргичлар,

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Фенолоспиртлар қандай шароитда ҳосил бўлади?
2. Моно-, ди-, триметилолфенолларни нисбати нимага боғлиқ?
3. Новолок олигомери қандай муҳитда ва мономерларнинг қандай нисбатида ҳосил бўлади?
4. Резол олигомери қандай муҳитда ва мономерларни қандай нисбатида ҳосил бўлади?
5. Новолак олигомерларини ишлаб чиқариш технологияси.
6. Резол олигомерларини ишлаб чиқариш технологик жараёни.
7. Новолак олигомерларини тикилган холга ўтказиш шарт-шароитлари ва қотиргичлари.
8. Резол олигомерларини қотириш шароитлари.
9. Кўп атомли феноллар асосида олигомерлар ишлаб чиқариш технологияси.
10. Фено-формалдегид ва бошқа олигомерлар асосида пластик массалар олишда ишлатиладиган компонентлар.
11. Органик тўлдирувчилар ва уларнинг хиллари.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.221-261.
2. Кузнецов Е.В. и др. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1975, 74 с.
3. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе, М., Химия, 1983 г. 279 с.

МАЪРУЗА - 10

НООРГАНИК ТЎЛДИРГИЧЛАР

Тола ёки кукун кўринишида бўлади. Тола кўринишида ишлатиладиган ноорганик тўлдиргичларга шиша толаси, асбест, волластонит киради. Кукун кўринишида ишлатиладиган тўлдиргичлар - каолин, талк, металлнинг оксидлари (TiO , ZnO , Fe_2O_3 ва ҳ.к.) тузлари (CaCO_3 ва ҳ.к.) киради.

ШИША ТОЛАЛАРИ

Шиша толалари кимёвий ва иссиқлик таъсирларга чидамли, кам нисбий чўзилишга ҳамда юқори мустаҳкамликка эга бўлганидан улар асосан полимер композицияларида армирловчи тўлдиргич сифатида ишлатилади. Саноатнинг турли соҳаларида шиша волонит (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 аорганик 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 борича бошқа тўлдиргичлар билан алмаштиришга интилинмоқда.

ОКСИДЛАРНИНГ МОНОКРИСТАЛЛ ТОЛАЛАРИ

Космонавтикани ривожланиши турли оксидлардан монокристалл толалар олишга ва улардан иссиқлик ва механик таъсирларга 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 кўп ишлатиладиган тўлдиргичлардан бири. Табиатда жуда кўп тарқалган, майдалаб тозалаш анча осон. Поливи-

нилхлорид, полипропилен полимерлари асосида композициялар тайёрлашда ишлатилади.

2. Каолин. Оқ лой деб ҳам аталади. Алюминий силикати гидратланган кўриниши. Каолин гидратланган ҳолда ҳам ундан юқори ҳароратда гидрат-сувини чиқариб юборилган ҳолда ҳам ишлатилади.

3. Дала шпати. Таркиби сувсиз ишқорий алюмосиликатлардир. Юқори кимёвий таъсирларга 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 силикати (3MgO·4SiO₂·H₂O).

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 таъсирига 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; Fe₂O₃ - қизил, сурик дейилади. Бу оксидлар лок-бўёқлар олишда, полни, 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.

ж) Барий сульфат (барит). Полимерларга юқори зичлик, ишқаланишга чидамлилик, кимёвий таъсирларга чидамлиликни ошириш мақсадида қўшилади.

з) 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 аноорганик 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 чиқаришда 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 олидини 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 чиқаришда ишлатилади.

ФЕНОЛ-ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН ПЛАСТИК МАССАЛАР (ФЕНОПЛАСТЛАР)

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 таркиб-да олинади (масс.қисм):

Боғловчи.....	50,3
Ёғоч уни	29,0
Уротропин	7,5
Каолин, мумия.....	5,0
Мумия.....	4,4
Калций оксиди.....	2,2
Калций стеарати ёки стеарин	1,7

Юқоридаги таркибда боғловчи миқдорини кўп бўлиши, массани ҳаракатчанлигини орттиради. Ундан ташқари композицияни оқувчанлигини ошириш мақсадида валцлаш жараёнида пресс-кукун таркибига (100 масс.қисмга 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 усуллардан ҳисобланади.

Валц усули. Бу усул узлуксиз бўлиб қуйида технологик схема келтирилган.(расм.13)

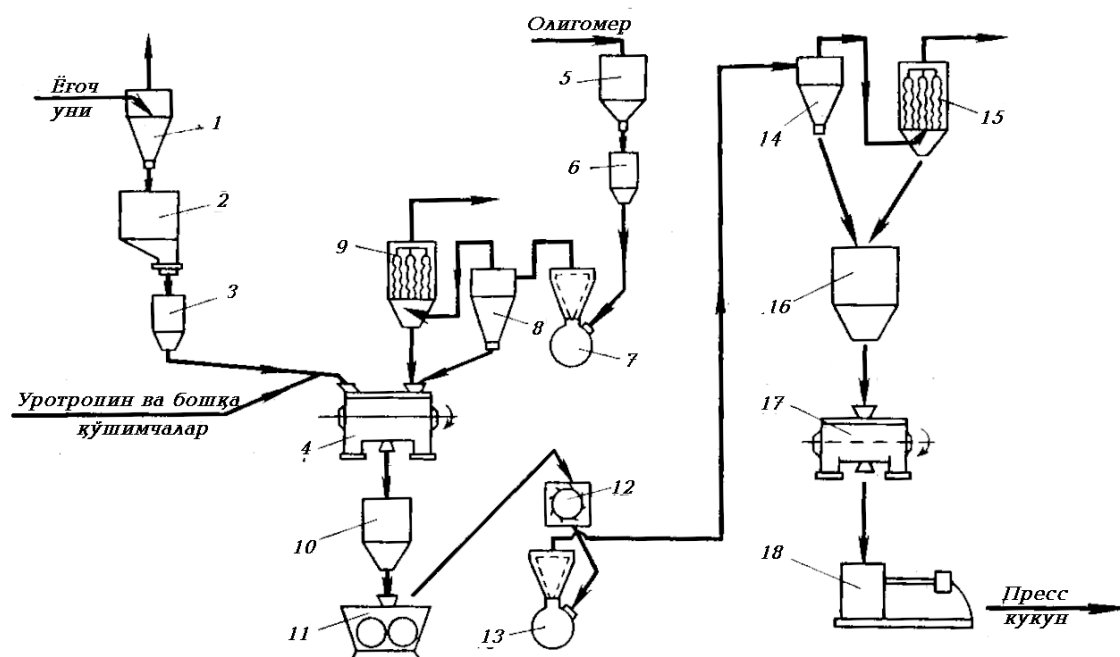
Пресс-кукунларни бу усулда олишнинг технологик жараёни қуйидаги боскичлардан иборат: хом ашёни тайёрлаш (1-3, 5-9 позициялар), компонентларни аралаштириш (4-поз.), массани пластик ҳолга олиб келиш (11-поз., валцлаш), олинган варақ кўринишидаги пластикни майдалаш (12-13 поз.), маҳсулотни стандартлаш (17-поз.).

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

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 қилинади.

Бу усулни узлуксиз усулдан фарқи компонентлар аралаштирилиб олинганидан сўнг, ёки навбатма-навбат валцларга қўлда солинади.



Расм. 13. 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 – энгли филтрлар; 11-валцлар; 12-тишли майдалагич; 13-болғали майдалагич; 17-барабанли аралаштиргич (стандартловчи); 18-тайёр махсулотни кадоқлаш дастгоҳи

Экструзия усули. Бу усул валц усулига нисбатан тўлдиригични 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. Жихозни яхши берклиги эса ишлаш шароитини анча яхшилашга олиб келади (турли газ ва хидларни ишлаш хонасида кам тарқалиши ҳисобига).

ПРЕСС-КУКУНЛАРНИ ИШЛАТИЛИШИ

Пресс-кукунлардан буюмлар 160-200°C ҳароратда 20-120 МПа 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 армирланган ва армирланмаган техник мақсадлардаги буюмлар ҳамда кенг истеъмол моллари (штепсел, розетка, вилка, патрон ҳамда магнитофонларни корпуслари ва ҳ.к.) ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Ҳароратбардош пресс-кукунлар - слюда, асбест каби минерал тўлдиргичлар ва новолак олигомери асосида олинади. Юқори ҳарорат таъсирида ишловчи радио деталлари ишлаб чиқаришда ишлатилади.

Электроизоляцияцион пресс-кукунлар - резол олигомер ҳамда ёғоч унидан олинadиган 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 чиқаришда ишлатилади. Худди шундай деталлар полиамид билан модифицирланган новолак пресс-кукунлари асосида ҳам олинади.

Сув ва кимёвий таъсирларга 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 таъсирига чидамлилигини ошириш мақсадида буюмга иссиқлик ишлови берилади. Бунда унинг бироз механик мустаҳкамлиги камаяди.

ТОЛАЛИ ТЎЛДИРГИЧЛАР АСОСИДАГИ МАТЕРИАЛЛАР

Волокнит - пахта целлюлозаси асосида олинadиган пресс-материаллар волокнит дейилади. Волокнит олишда резол типдаги фенолформалдегид олигомерини спиртдаги ёки сувдаги эритмалари ишлатилади.

Қуйида волокнит олишнинг андозаси келтирилган:

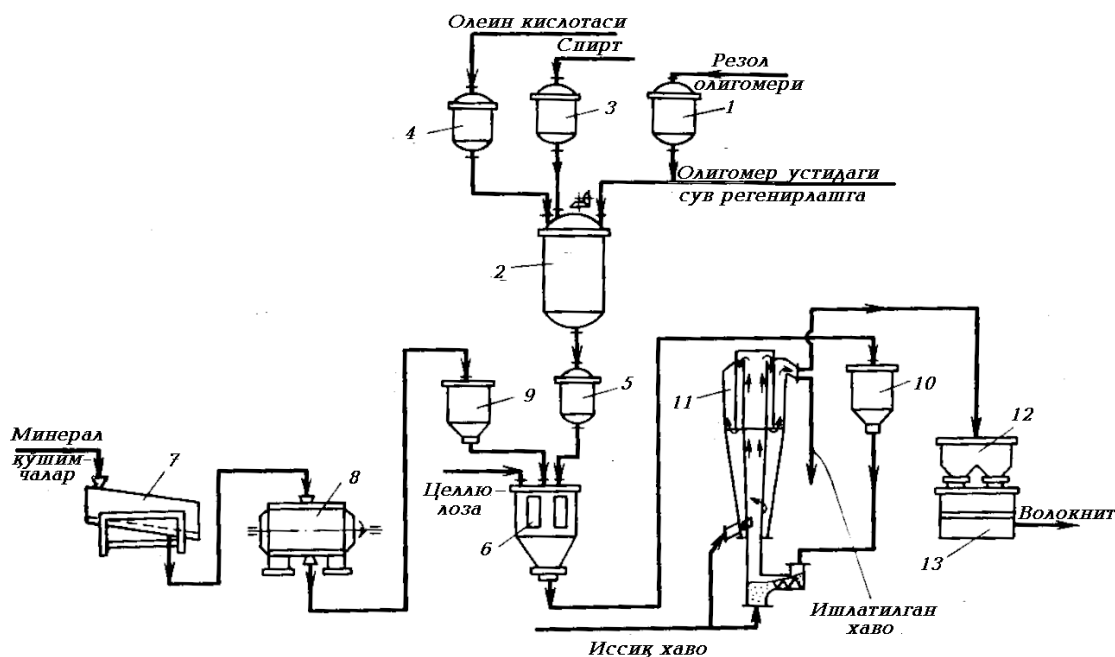
Олигомер (қуруқ қолдиққа ўтказилганда)	46,0
Пахта целлюлозаси (қуруқ).....	43,8
Талк.....	7,45
Олеин кислотаси	2,0
Магний оксиди	0,5
Калций оксиди.....	0,25

Волокнит олишнинг технологик схемаси қуйида келтирилган.(расм.14)
Бу жараён хом ашёни тайёрлаш (1-5, 7-9 позициялар), компонентларни аралаштириш (6 поз.), аралашмани қуришти (11 поз.), стандартлаш ва қадоклаш бўлимларидан (12, 13 поз.) иборат. 1, 3, 4 позициялардан 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) аралаштирилиб олинади. Тайёрлаб олинган олигомер аралашмаси ва целлюлоза 6 чи аралаштиргичда аралаштирилади. 6 чи аралаштиргичда 2 та чўян ғилдираксимон цилиндр (бегунлар), аралаштиргични асосида айланиб туради. Бу ғилдираклар ҳаракатдаги волокнитни четдан ўртага ва ўртадан четга суриб турувчи белкураклар билан жиҳозланган. Аралаштиргичда целлюлозани олигомер аралашмаси билан шимдириш 15-20 минут давом этади. Ундан кейин 9 чи ҳажмдан олинган массани минерал қўшимчалар билан чанглатилади. Талк волокнитни оқувчанлиги ва сувга чидамлилигини орттиради. Оксидлар олигомерни қотишини тезлатадилар.

Нам волокнит қабул қилувчи бункерга, у ердан пневмотранспорт ёрдамида лентали қуритгичга йўлланади (11). Қуритгичда лентадан-лентага ўтиш жараёнда ҳарорат 55оС дан 90оС гача ортиб боради. Лентани ҳаракатланиш тезлиги 0,9 м/мин бўлганида, волокнитни қуритгичда бўлиш вақти 36-40 минутни ташкил этади. Қуришти 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. Қуришти жараёнда волокнитдан енгил учувчан моддалар ажралиб чиқади ҳамда резол олигомери қисман резитол ҳолатига ўтади.

Қурилган волокнит ҳаволи йўлдан бункерга, ундан стандартлаш аралаштиргичига (13 поз.) тушади ва у ерда 20-25 мин аралаштирилганидан кейин турли партияларни намлигини бир хилга келиш мақсадида бироз ушлаб турилади.



Расм 14. 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-ҳаво ёрдамида айлантирувчи қуритгич; 12-қуруқ волокнит бункери; 13-волокнитни стандартловчи аралаштиргич.

Пахта целлюлозаси билан тўлдирилган толали пресс-материаллар, ёғоч унидан олинган пресс-кукунларга нисбатан анча юқори физик-механик хусусиятларга эга бўлади. Тўлдиргични 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 волокнитдан олинган буюмларни асосий хусусиятлари келтирилган:

Хусусиятлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м ³ , кўп эмас	1450
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	120
сиқилишда	80
статик эгилишда	140
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	9,0
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас	
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас	1·10 ¹⁰
сиртқи, Ом	1·10 ¹³
ҳажмий, Ом·м	
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц	0,4-0,9
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм, кам эмас	4,0
Сув ютиши (24 соатда), мг, кўп эмас	90
Ёғга чидамлилиги (24 соатда), %, кўп эмас	0,11
Совуганда кичиклашиши (ҳисобланган), %	0,3-0,6

Волокнитдан олинган буюмлар кучсиз кислоталар ва ишқорлар таъсирига чидамли, лекин кучли кислота ва ишқорларда парчаланиб кетади.

Волокнитдан эгишга, буришга, ишқаланишга чидамлилик талаб қилинган жойларда ишлатиш учун буюмлар олинади.

Асбомассалар. Резол олигомерлари ва сбест толаларидан олинадилар. Боғловчи сифатида фенолформалдегид олигомерларини сувдаги ёки сув-спиртдаги эритмалари, шу олигомерларни канифол билан модифицирланган хиллари ишлатилади.

Қуйида асбомассанинг шартли рецепти келтирилган (масс.қисмда):

Олигомер (қуруқ қолдиқ ҳисобида).....	33
Асбест толалари	60
Талк.....	5
Олеин кислотаси	2

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

Фаолитлар - кислота таъсирига чидамли пластмасса бўлиб, резол олигомерини сувдаги эритмаси ва кислота таъсирига чидамли тўлдиргичлар асосида олинади. Ишлатилган тўлдиргичлар хилига қараб 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, аралашман куриштиш, валцлаш, тайёр маҳсулотни қайта ишлаш ва олинган буюмни иссиқлик таъсирида ушлаш жараёнларидан иборат.

А маркали фаолитдан буюмлар концентранган 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 улардан ташқари фтор кислотаси таъсирига ҳам чидамли.

Фаолитлар азот ва хром кислоталари, йод, бром, асослар, пиридинлар, ацетон, спирт таъсирига чидамсиз.

Антофил асбестли буюмларга юқори кимёвий чидамлик берса, хризотил асбести кимёвий чидамликни камайтиради, лекин механик мустаҳкамликни оширади.

Энг юқори иссиқликка чидамлик 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 фаолитга фтор кислотаси таъсирига ҳам чидамликни беради.

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 шиваволокнитлар деб аталади.

Шиша толаси асосан тайёр буюмга юқори физик-механик хусусиятлар беради. Диэлектрик хусусиятлари ҳамда кимёвий таъсирларга чидамлилиқ 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 қуритишдан иборат. Тайёр шишатолали волокнитларда боғловчининг миқдори 28-32%, енгил учувчилар миқдори 2-5% бўлади.

Шिशаволокнитлар жуда юқори солиштирма мустаҳкамликка, каттиқликка эга, улар ўзгарувчан куч таъсирига, вибрацияга чидамли. Яхши диэлектрик ва ҳарорат тасирига чидамли, ва бу хусусиятлари уларникимёвий таъсирга, микроорганизмлар, коррозияга чидамлилиги билан олганда шишаволокнитларни кўп жойларда бошқа нарсалар билан алмаштириб бўлмас ҳолда ишлатишга олиб келади.

Шिशаволокнитларни хусусиятлари ишлатилаётган шиша толаларига боғлиқ. Ишқорий шишаларни (натрийли оҳаклар асосида) шиша толаси олишда ишлатилиши кислоталар таъсирига чидамли, суст ишқорий шишаларни (борсиликатли) ишлатиш юқори диэлектрик ва сув таъсирига чидамли материаллар олинishiга олиб келади.

Шиша толасининг қалинлиги ҳам катта аҳамиятга эга. Шиша толаси қанчалик ингичка бўлса, ундан олинган маҳсулотнинг эгилишга мустаҳкамлиги шунчалик катта ва зарбий қовушқоқлиги кичик бўлади.

Фенол-фурфурол-формалдегид олигомерлари асосида юқори механик мустаҳкамликка (чўзилишдаги мустаҳкамлик 700 МПа гача ва зарбий қовушқоқлик 300 кДж/м² гача) эга бўлган шишаволокнитлар олиш мумкин. Поливинилбутирал билан аралаштирилган резол фенолформалдегид олигомерлари асосида юқори физик-механик хусусиятларига эга шишаволокнитлар олинади. Фенол-анилин-формалдегид боғловчилари асосида эса яхши диэлектрик хусусиятларга эга шишаволокнитлар олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Ноорганик тўлдиргичлар, қотиргичлар, суртилувчи моддалар, фенопластлар, пресс-кукунлар, уларни ишлаб чиқариш технологияси, пресс-кукунларни хоссалари, ишлатилиши,

Волокнитлар, пахта целлюлозаси, асбоволокнит, фаолитлар, шишаволокнит, волокнитларни ишлаб чиқариш технологияси, зарбий қовушқоқлик, механик мустаҳкамлик, иссиқбардошлик ва ҳарорат таъсирига чидамлилиқ.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Ноорганик тўлдиргичларнинг структурасини улардан олинadиган пластик масса хоссаларига таъсири.
2. Қотиргичлар, суртилувчи моддалар, пластификаторлар ва бошқа қўшимчаларнинг пластик масса олишдаги вазифалари.
3. Фенопластларни қандай турларини биласиз?
4. Пресс-кукунлар қандай тўлдиргичлар асосида олинади?
5. Пресс кукунларни ишлаб чиқаришни хўл ва қуруқ технологик жараёнлари.
6. Турли маркали пресс кукунларнинг хоссалари ва ишлатилиши.
7. Волокнит қандай тўлдиргичлар асосида олинади ва қандай хусусиятларга эга бўлади?
8. Волокнитларни ишлаб чиқариш технологик жараёни.
9. Асбестни қайси хиллари қандай толали пресс-материал олишда ишлатилadi?
10. Фаолит олишда қайси хилдаги тўлдиргичлар ишлатилади?
11. Шиша толали волокнитлар қандай олинади?
12. Шиша толали волокнитлар олишда, шиааволокнитни хоссаларини яхшилаш мақсадида шиша толалари нима билан ишланади?

АДАБИЁТЛАР

4. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.263-274.
5. Кузнецов Е.В. и др. Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе. Изд. 2-е. М., Химия, 1975, 74 с.
6. Кисилев Б.А. Стеклопластики. М., химия, 1989, 246 с.

МАЪРУЗА - 11

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.

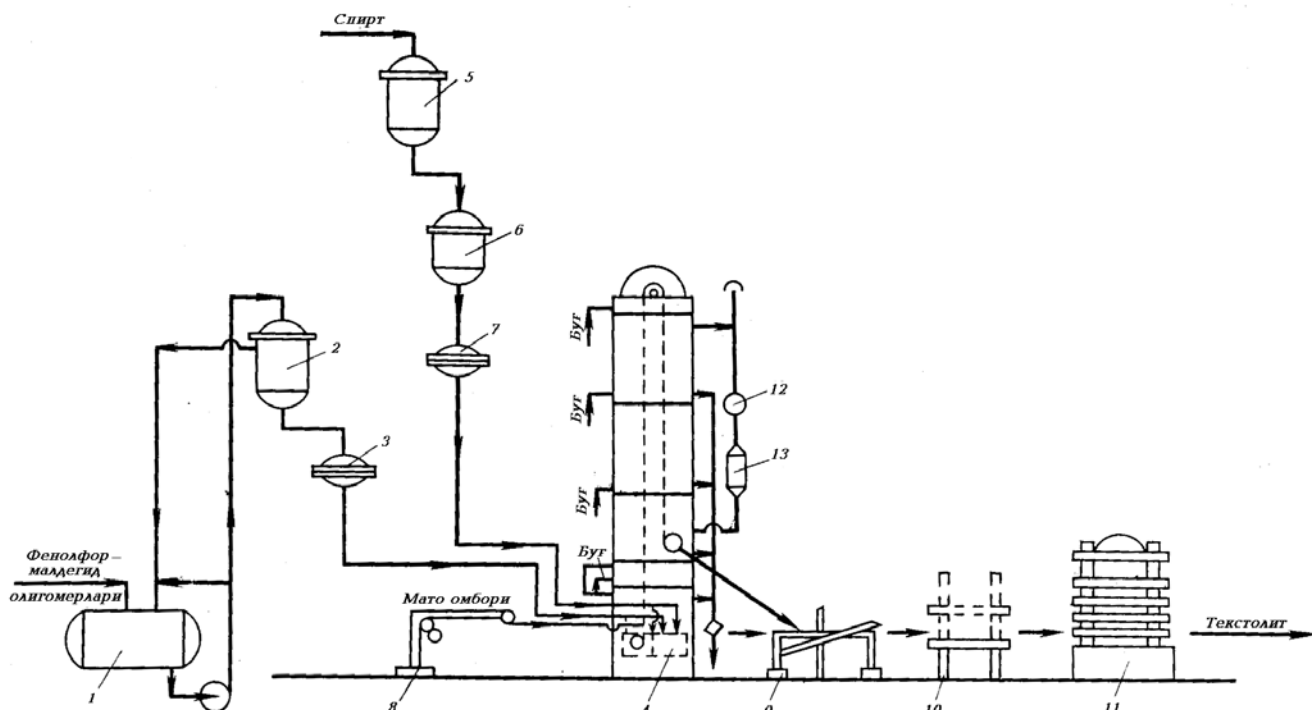
Агар тўлдиргич сифатида қоғоз ишлатилса ундан олинган маҳсулот - гетинакс, пахта матосидан - текстолит, асбест матосидан - асботекстолит, шиша матосидан - шишатекстолит, шиша шпонидан - шиша толали анизотроп материал (ШТАМ-СВАМ), ёғоч шпонидан - ёғоч қатлам пластик деб аталади.

Варақ материаллардан олинадиган қатлам пластикларни технологиясини умумий ўхшаш жараёнлари кўп бўлиб, бу жараёнлар асосан - хом ашёни тайёрлаш, тўлдиргични боғловчи билан шимдириш ва қуритиш, боғловчи билан шимдириб қуритилган тўлдиргични пресслаш ёки аввал ўраб олиб кейин пресслашдан иборат.

Қатлам пластиклар юқори физик-механик хусусиятларга эга бўлиб, механик мустаҳкамлик бўйича пресс-кукун ва волонитдан анча устун турадилар. Шунинг учун ҳам улар радио-, электр техникасида, кимё саноатида, машинасозликда, қурилишда кўплаб ишлатиладилар. Қатлам пластиклари хусусиятлари тўлдиргич хилига, миқдорига, варақларни хили ва қалинлигига, боғловчини тўлдиргичга шимдирилиш усулига, қайта ишлаш шароитларига боғлиқ бўлади.

Текстолитлар - резол олигомерлари ёки уларни бошқа полимерлар билан қўшилган аралашмалари билан шимдирилган пахта матоларини қаватма-қават тахлаб пресслаб олинган қатлам пластикдир.

Текстолитни хусусиятлари олигомер ва тўлдиргични нисбатига боғлиқ. Боғловчи миқдори бир хил бўлганда текстолитни мустаҳкамлиги матони ин-гичкалашиши билан ортади. Кўпгина қатлам пластикларида юқори механик мустаҳкамлик боғловчининг миқдори 30% бўлганида кузатилади. Текстолитларда боғловчи миқдори бу сондан анча юқори, чунки 30% боғловчи олинса текстолитни сувга ва кимёвий таъсирларга чидамлилиги камайиб кетади. Ундан ташқари пахта матосини кўпайиши текстолит таннархини ошириб юборади.



Расм 15. Текстолит ишлаб чиқариш жараёни схемаси:

1-олигомерларни сақлаш идиши; 2-оралиқ идиши; 3,7 – филтрлар; 4-шимдириш-куритиш агрегати; 5-спирт сақлаш идиши; 6-меёрловчи; 8-ўраш машинаси; 9-бичиш дастгохи; 10-пакет олиш столи; 11-гидравлик пресс; 12-вентильатор; 13- калорифер.

Текстолит олиш жараёни хом ашёни тайёрлаш, матони шимдириш ва љуритиш, пакетларни йиғиш ва пресслашдан ташкил топган (Расм 15.).

Мато фенолформалдегид олигомерларининг спиртдаги эритмаси тўлдирилган идишдан ўтгач, сиљиш валларида ортиљча боғловчи сиљиб туширилади ва агрегатни љуритиш бўлимига ўтади.

Йуритиш агрегатида харорат 60 дан 1400С гачан кўтарилиб беради ва шимдирилган матони љалинлиги бўйича сифатли љуритишга эришилади. Қуритилган матода олигомер камда енгил учувчилар миқдори 47-57 ва 0,8-2,5% бўлиши керак (мато ҳамда олигомер хилига қараб).

Шимдириш-куритиш агрегатидан чиқаётган мато керакли катталиқда қирқилади. Қирқилган мато варақларидан пакет йиғилади (пресслангандан кейин 1мм қалинлиқдаги текстолит олиш учун керакли миқдордаги варақлар сони пакет йиғиш коэффиценти ёрдамида аниқланади).

Текис ва љлтироқ юзали текстолит олиш мақсадида, шимдирилган мато пакетлари юзалари шаффофланган, зангламайдиган пўлат варақлари орасига жойланади. Текстолитни юза тарафидаги пўлат варақларига олеин кислотаси ёки стеарин суртиш мумкин.

Йиғилган пакетлар 400С гачан қиздирилган кўп қаватли пресс плиталари оралиғига жойланиб, прессда 3-7 мПа босим ҳосил қилинғач, секин-аста пресслаш хароратигачан қиздирилади. Сўнгра босим 7-10мПа гачан оширилиб пресслаш бошланади. Қарорат 150-1600С, босим 7-10мПа бўлганидан сўнг ушбу шароитларда текстолитни 1 мм алинлигига 3-5 минут оралиғида прессланади. Сўнгра босим камайтирилмасдан қарорат 400С гачан пасайтирилади. Қарорат 400С бўлганидан сўнг босим йўқотилиб, тайёр текстолит прессдан тушириб олинади.

Қуйида турли хил текстолитларни физик-механик хусусиятлари келтирилган:

Хусусиятлар	Енгил ма- толар (миткл, шифон)	Ўртача ма- толар (вяз, нанна, гринбен)	Бўлақлард ан тикил- ган мато*
-------------	---	---	-------------------------------------

Зичлик, кг/м ³	1300-1400	1300-1400	1300-1400
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас			
чўзилишда	100	85	65
каватларга перпендикуляр йўналишда	250	230	200
сиқилишда			
каватларга параллел йўналишда	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 таъсирига чидамлик текстолитларни машинасозликда кенг қўлланилишига олиб келди. Текстолитдан таглик ҳалқалар, шестернялар, подшипникларни вкладишлари ишлаб чиқарилади. Бу буюмлар машинасозликда бронза ва бошқа металллардан ва метал қотишмаларидан тайёрланган маҳсулотларни ўрнини олиб, улардан анча кўп вақт давомида ишлатилади.

Электротехникада ҳам текстолитдан олинган шкивлар, панеллар кўплаб ишлатилади.

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

Қоғозни шимдириш учун текстолит олишда ишлатиладиган боғловчилар ишлатилади, аммо қоғозни мустаҳкамлиги кам бўлганлигидан уларни горизонтал шимдириш-қуритиш машиналарида шимдирилади. Қоғоз ҳарорат таъсирига ҳам кам чидамли бўлгани сабабли қуритиш пайтида ҳарорат шимдириш-қуритиш агрегатида бошланғич 70-80°С дан 120°С гача ортиб боради (текстолитда 140°С). Шимдириб қуритилган қоғозда боғловчининг ҳамда енгил учувчиларнинг миқдори олинган гетинаксни ишлатилиш шароитига қараб 38-68 ҳамда 0,5-12% ни ташкил этади. Шимдирилган қоғоз анча эгилувчан бўлганлиги сабабли уни пресслаш босимини 15 МПа гача ошириш мумкин. Пресслашнинг қолган шароитлари текстолитни пресслашдан фарқланмайди.

Гетинаксларни физик-механик хусусиятлари қуйида келтирилган

Хусусиятлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м ³	1350-1400
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	
чўзилишда	80
сиқилишда	130-250
каватларга перпендикуляр эгилишда	100
Қайишқоқлик модули, МПа	$0,28 \cdot 10^4 - 2,1 \cdot 10^4$
Зарбий қовушқоқлик (каватларга перпендикуляр), кДж/м ² , кам	8-15

эмас	
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа	250-400
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	150
Солиштирма электр қаршилиги, кам эмас	
сиртки, Ом	$1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^{11}$
ҳажмий, Ом·м	$1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{14}$
8 мм қалинликдаги варақлар учун солиштирма ички электр қаршилик, кўп эмас	$1 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{13}$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц, кўп эмас	0,038-0,1
Диэлектрик ўтиш	7-8
Электр мустаҳкамлик, кВ/мм,	25-30
Сув ютиши, 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 140°C гача кўтариб қурилади; қурилган тўлдиргичда боғловчи микдори 40-50% ни, енгил учувчилар микдори - 3-7% ни ташкил этади. Пресслаш 150°C да, 9,5-10,5 МПа босимда ҳар 1 мм қалинликка 4-6 мин давомида амалга оширилади.

Асботекстолитни иссиқлик таъсирига чидамлилиги анча юқори, лекин бошқа қатлам пластикларга диэлектрик хусусиятлари бўйича ютқазиб қўяди.

Асботекстолитларни физик-механик хусусиятлари қуйидагича:

Хусусиятлар	Қийматлар
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, °С, кам эмас	250
Иссиқлик ўтказиш коэффиценти, Вт/(м·К), кам эмас	0,48

Сув ютиши, %, кўп эмас	2,0
Мой ютиши, %, кўп эмас	1,0
Бензин ютиши, %, кўп эмас	1,0

Асботекстолит асосан, тормозланиш тизимларида, турбогенераторларни 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 поливинилформалэтилол 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 шимдирилшдан аввал ёғловчи қолдиқларидан ювилиб, юзаси аппретланади. Шиша матосини шимдириш олигомерни спиртдаги эритмаси ёрдамида вертикал шимдириш-қуриштиш агрегатида амалга 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 шишатекстолитларлар учун шимдирилган мато қуйидаги шароитларда қурилади: биринчи бўлим - 60-90°C, иккинчи бўлим - 60-125°C, учинчи бўлим - 60-110°C. Шимдирилган шиша толасини шимдириш-қуриштиш 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 қурилган шиша матосини пресслашга тайёрлаш ҳам, пахта матосини тайёрлашдан фарқ қилади. Шиша матолари пакети пўлат ёки дюралюминий прокладкадан целлофан ёрдамида ажратилади. Шимдирилган шиша матоси пакетлари 100°C гача қиздирилган кўп қаватли прессга жойланади ва 4,5-5,5 МПа босим остида 140-150°C гача қиздирилди. Пресслаш вақти шиша текстолитни ҳар 1 мм ига 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 шишатеколитларини 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 шишатеколитлар гарнитур кўринишидаги матолардан олинганига нисбатан чўзилиш, сиқилиш, эгилишга чидамлироқ бўладилар. 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 шишатеколитнинг хусусиятлари келтирилган.

Хусусиятлар	Қийматлар
Зичлик, кг/м ³	1850-1900
Бўлиниш кучланиши (чўзилишда), МПа	
эни бўйича	210-300
узунлиги бўйича	110-170
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	
эни бўйича	60-115
бўйи бўйича	50-85
Сув ютиши (24 соатда), кг/м ²	100-850
Ишлатилиш ҳарорати, °С, кўп эмас	200

Фенолформалдегид олигомерларини поливинилформалэтилол ва ортокремний кислотасининг эфири билан аралашмаси билан ишқорсиз шишадан олинган сатин кўринишидаги матони шимдириб олинган шишатеколит юқори мустаҳкамликка эга ва ҳарорат таъсирига чидамли бўлади. Бундай шишатеколит узоқ вақт 200°С ва қисқа вақт 300°С ҳарорат таъсирида ишлаши мумкин.

Ишқорсиз ва кремнезем матоларидан модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари билан шимдириб олинган шишатеколитлар қуйидагича хусусиятларга эгалар:

Хусусиятлар	Ишқорсиз матолар*	Ишқорсиз матолар**	Кремнезем матоси
Зичлик, кг/м ³	1600	1600	1600-1700
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас			
эни бўйича чўзилишда	-	300	130
бўйи бўйича чўзилишда	-	150	-

* Резол ортокремний кислотасининг эфири билан модифицирланган.

** Резол эпоксид олигомери билан аралаштирилган.

эни бўйича статик эгилишда	130	250	150
Қаватлар бўйича дорз 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 сиртқи, 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, °С, кам эмас	-	180	180
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50 Гц, кўп эмас	0.06	-	0.06
Электр мустаҳкамлик (қаватларга перпендикуляр ҳолда), кВ/мм, кам эмас	0,12	0,20	0,12
Сув ютиши (24 соатда), %	-	0,8-1,0	0,55

Юқори диэлектрик хусусиятларга эга бўлган шишатеколитлар боғловчини яхши шимувчи ингичка шиша матолари асосида олинади. Бундай шишатеколитлар юқори намликда ишлатилганида ҳам диэлектрик хоссаларини сақлаб қоладилар.

Шисатеколитларни сувда туриши айниқса биринчи 8-10 сутка ичида уларни механик мустаҳкамлигини сезиларли пасайишига олиб келади. Шисатеколитларни 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 таъсирига чидамлик шишатеколитларни кўп соҳаларда ишлатилишига олиб келди. Шишапластиклар турли хил металллар билан ишлатилишда бемалол рақобатлашадилар. Уларни елимлаш, турли шаклларга ўтказишнинг осонлиги, шишапластикларни конструкцион материал сифатида самолёт- ва кемасозликда, радиотехникада, иссиқликдан сақловчи прокладкалар сифатида ишлатилади. Электротехник мақсадидаги шишатеколитлар кўплаб турли ўлчаш асбоблари ва электр машиналарида платалар йиғиш ва бошқа мақсадларда ишлатилади.

Шисатолали анизотроп материал (ШТАМ). Шисатолали анизотроп материал шиша шпонини ҳарорат таъсирида преслаб олинади.

ШТАМ олиш технологияси шиша шпонини олиш, улардан пакет йиғиб преслашдан иборатдир. Шиша шпонини олиш учун хом ашё бўлиб йўналтирилган шиша толалари (тўлдиргич) ва модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари (боғловчи) хизмат қиладилар. Боғловчи сифатида поливинилбутирол (БФ) ёки эпексид олигомерлари билан модифицирланган фенолформалдегид олигомерлари ишлатилади.

Материални мустаҳкамлигини шиша шпони варақларини олишда толаларни шпонда турлича жойлаштириш (перпендикуляр ҳолда, 45° бурчак остида ва ҳ.к.) ҳисобига кенг чегарада ўзгартириш мумкин.

Бошқа хил шишапластиклардан йўналтирилган шиша толали материаллар бир қанча устунликка эгалар: керакли 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):

Хусусиятлар	Қийматлар
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	
чўзилишда	465
сиқилишда (қаватларга параллел)	200
эгилишда	450
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас	400
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	200

Узунасига олинган қаватларнинг сони ортиб бориши билан шу йўналиш да ШТАМ мустаҳкамлиги ортиб бориб, бўйлама қаватлар 91% ни ташкил этганда 850-950 МПа ни ташкил этади.

Ёғоч қатлам пластиклар. Ёғоч қатлам пластиклар (ЁҚП) плита ёки варақ кўринишида бўлиб, улар ёғочни шилинган шпонини боғловчилар билан шимдириб олиниб 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, боғловчи ҳамда шимилувчи эритмасини тайёрлаш, шпонни шимдириш, уни қуриштириш, пакет йиғиш ва йиғилган пакетни пресслаш каби жараёнларни ўз ичига олади.

Ёғоч шпонини тайёрлаш - унга 3-5% ли ишқор эритмасида ишлов беришдан иборат. Бунда гемицеллюлоза, смола, 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 ванналарда ботириш йўли билан ёки автоклавларда амалга оширилади. Автоклавада шимдириш сифати анча яхши бўлади, натижада ЁҚП сувга чидамлилиги ҳам анча юқори. 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), автоклавага жойланади. Кейин автоклавада 71,5-84,4 кПа қолдиқ босим (вакуум) ҳосил қилиниб, ҳавони тортиб олинганидан 15-20

мин ўтгач, автоклав боғловчи эритмаси билан тўлдирилади. Унда кейин ҳаво ҳайдаб 0,4-0,5 МПа 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 65-75°C да 1,5-2,0 м/с тезликда кўндаланг берилаётган ҳаво ёрдамида қуритилади. Иккинчи бўлимда 0,7-1 м/с тезликдаги ҳавода 85-90°C да 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. 30-40°ли пресс қаватларига жойланган пакетларда 2,5-3,0 МПа босим ҳосил қилиниб, ҳарорат 140-150°C гача кўтарилади ва ҳарорат керагича кўтарилгандан кейин босим ҳам 15-20 МПа гача оширилади. Юқори босим ва ҳароратда ушлаш вақти ҳар 1 мм қалинликка 3-5 мин ҳисобидан олинади. Ушлаб туриш вақти тугагач, материал босим остида 40-50° гача совутилади ва шундан кейин босим йўқотилади.

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

Хусусиятлар	ЁҚП-А	ЁҚП-Б	ЁҚП-В	ЁҚП-Г
Зичлик, кг/м ³ кам эмас	1330	1300	1300	1300
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас				
чўзилишда толалар йўналиши 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, МПа, кам эмас	200	200	200	200
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	140	140	-	-

Ёғоч қатлам пластиклари юқори антифрикцион хусусиятларга эга. Шунинг учун ЁҚП дан ясалган буюмлар машинасозликда бронза, баббит, текстолитларни ўрнини эгаллапти. ЁҚП нинг кмчилиги, у кимёвий ҳамда намлик таъсирига чидамсиз. Сувда бир сутка сақланганда 3% гача 50 сутка сақланганда 22% гача сув ютади.

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

Газ билан тўлдирилган фенопластлар. Газ билан тўлдирилган фенопластларга - кўпик пластмассалар (кўпикпластлар) ва уяли пластмассалар киряди.

Кўпик пластиклар деб - хом ашёни кўпириши натижасида бир-бири билан туташмаган бўшлиқларни наз билан тўлдирилиши натижасида ҳосил бўлган пластмассаларга айтилади.

Кўпикфенопластлар новолак ва резол фенолформалдегид олигомерлари асосида олиниши мумкин.

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

Новолак олигомерларидан кўпик пластик олиш технологияси қуйидагилардан иборат - компонентларни аралашмасини шарли тегирмонда тайёрлаб олиш (олигомер, порофор, қотиш катализатори), композицияни суюқланма ҳолига ўтказиш, кўпиртириш ва бирор қолипда қотириш. Олинган кўпикпластни мўртлигини камайтириш мақсадида унинг таркибига бутадиен-стирол каучуги қўшилиши мумки. Бу ҳолда 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 қуйидаги жараёнлардан иборат. Аввалига 80-90°C да боғловчи юмшайди ва суюқланма ҳолига ўтади (қовушқоқ-оқувчан ҳолга ўтиш). Бу жараён умумий ҳажмни қисқаришига олиб келади.

Шу жараённинг сўнги, газ ҳосил қилувчи моддаларни парчаланишини бошланишига тўғри келиши керак (90-110°C). Ана шу ҳароратда юмшаган масса кўпиради ва берилган ҳажмни тўлатади.

Кейинги босқичда ҳароратни 150-200°C гача оширилади (кўпикпластикка ўзгармас 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 қўшимчаларни миқдорига боғлиқ.

Каучук билан аралаштирилган новолак олигомери асосидаги кўпикпластлар рецептураси қуйидагича (масс.қисм):

Новолак олигомери	100	100	100
Уротропин	10	10	10
Бутадиен-нитрил каучуги	-	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 $30-200 \text{ кг/м}^3$ 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, гексаметилендиамин, карбамид. Ушбу аминлар нитритлар билан таъсирланиши натижасида азот ва кислота ажралиб чиқади, азот кўпиртириш учун, кислота эса қотиргич сифатида таъсир этадилар.

Кўпик фенопластлар оддий монолит фенопластлардан енгиллиги, юқори иссиқлик- ва товуш ўтказмаслик хусусиятлари билан ажралиб турадилар. Кўпик фенопластларни асосий камчилиги - уларни динамик кучлар таъсирига (зарбий қовушқоқлик) чидамсизлигидир.

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

Хусусиятлар	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, МПа, кам эмас	-	1,75	0,78
Чўзилишда	0,8-1,1	1,1	0,7
Сиқилишда	1,2	-	-
Статик эгилишда	0,12	1,1	2,2
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м^2 , кам эмас			
Иссиқлик ўтказиш коэффициенти, $\text{Вт/(м}^*\text{К)}$, кам эмас			
-90°C да	0,031	0,031	0,031

25°C да	0,045	0,045	0,045
Сув ютиши, кг/м ³ , кўп эмас	0,2	0,3	0,3

Резол олигомерлари асосидаги кўпикпластиклар қуйидагича хусусиятларга эгалар:

Хусусиятлар	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, МПа, кам эмас			
чўзилишда	0,12	0,33	0,44
сиқилишда	0,18	0,49	0,62
статик эгилишда	0,3	0,42	0,55
Зарбий 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

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

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Гетинакс қандай тўлдиргич асосида ва қандай технология бўйича олинади?
2. Гетинакснинг хоссалари нимага боғлиқ ва у қаерларда ишлатилади?
3. Текстолит олишда қайси турдаги матолар ишлатилади?
4. Текстолит олишнинг технологик жараёнини тушунтиринг.
5. Шиша текстолит ҳамда ШТАМ (шиша толали анизотроп материал) қандай олинади ва қандай хоссаларга эга?
6. Ёғоч шпони асосида қайси турдаги қатлам пластиклар ишлаб чиқарилади?
7. Газ билан тўлдирилган фенопластлар қандай олинади?

8. Кўпик пластлар билан ғовак пластларининг қандай фарқлари бор, ва бу фарқлар уларни қайси хоссаларига таъсир кўрсатадилар?

АДАБИЁТЛАР

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

структурали метилкарбамидлар ҳосил бўлади.

Агарда муҳит ($pH=1-4$) кучли кислотали бўлса, бу ҳолда гидроксиметилкарбамидлар ҳам $60^{\circ}C$ дан юқорида метиленкарбамидларга айланади.

Метиленкарбамидлар ўта турғунмас моддалар бўлиб, улар тезда паст молекулали эримайдиган ва ҳеч қаерда ишлатилмайдиган аморф полимерларга айланади.

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

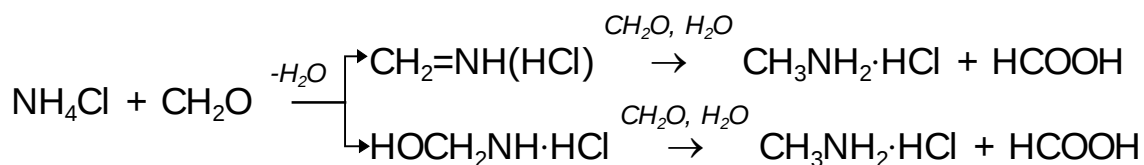
$pH < 4$ бўлганида асосан $-CH_2-$ метилен боғлар билан бириккан олигомерлар, $pH=4-7$ бўлганида эса диметиленэфир ($-CH_2-O-CH_2-$) боғлар билан бириккан олигомер ҳосил бўлади.

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 ҳосил қилиб олиш; 2-босқич: кучсиз кислотали 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 ҳ.к.) олигомерларни хона ҳароратида ҳам қотириш мумкин. Аммо иссиқда қотган карбамидформалдегид полимерларини хусусияти (сувга чидамлилиқ, иссиққа чидамлилиқ) анча юқори бўлади. Қотириш $130-140^{\circ}C$ да кислотали катализаторлар иштирокида олиб борилади. Кучли анорганик 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:



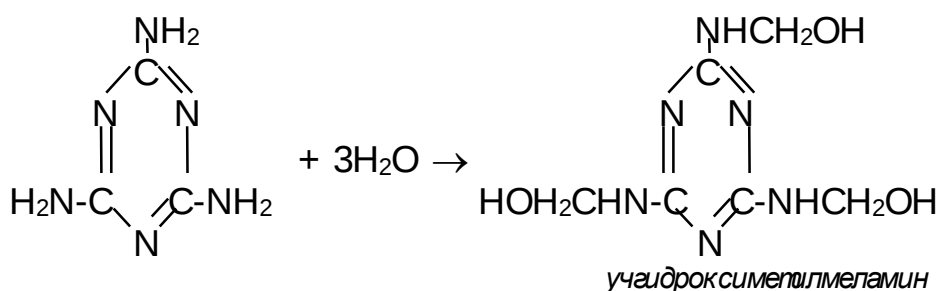
Шуни айтиш керакки, ҳатто энг оптимал шароитда қотирилган карбамидформалдегид полимерлари ҳам сувга чидамлилиги, айниқса иссиқ сувга чидамлилиги паст бўлади. Бу ҳол тўрсимон полимерда тикиш боғларини камлигидан далолат беради. Айтилганларни тикилган карбамидформалдегид полимерларини кокс сонини камлиги ҳам тасдиқлайди (14-21%). Худди шундай тикилган карбамидформалдегид полимерларини иссиқликка чидамлилиги ҳам анча паст.

МЕЛАМИН-ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИ

Меламин ҳам формалдегид билан реакцияга киришганида аввалига кристалл кўринишидаги гидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлади. Ундан кейин олигомерлар ва тикилган полимерларга айланади.

Реакция бошланишида ҳосил бўладиган моддалар асосан меламин ва формалдегиднинг нисбатига ҳамда ҳароратга боғлиқ.

Биринчи учта формалдегидни бириктириб олиш катта тезликда кетади:



Формалдегидни кейинги молекулаларини бирикиши ва пентагидроксиметилмеламин ҳамда гексагидроксиметилмеламинлар ҳосил бўлиши юқори ҳароратда ва формалдегидни жуда 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 совуқ сувда яхши эримади, 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.

1. $2\text{RNHCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RNHCH}_2\text{-O-CH}_2\text{-NHR} + \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{RNHCH}_2\text{OH} + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHCH}_2\text{NHR} + \text{H}_2\text{O}$
3. $2\text{RNHCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RNHCH}_2\underset{\text{CH}_2\text{OH}}{\text{NR}}$

Одатда меламина-формалдегид олигомерлари ҳам карбамидформалдегид олигомерларига ўхшаб 2 босқичда, аввалига кучсиз ишқорий муҳитда, кейин кучсиз кислотали муҳитда синтез қилинади.

Меламин-формалдегид олигомерлари фақатгина кислотали муҳитдагина эмас балки нейтрал муҳитда ҳам тез қотиш хусусиятига эга. Чунки реакциянинг бошланғич моддалари қўплаб реакцияга мойил функционал группаларга эга бўлади ва шу туфайли олинган тикилган полимерни тикилиш зичлиги каттагина бўлади. Зич тикилган меламин-формалдегид полимерлари шунинг учун ҳам сув таъсирига, иссиқликка чидамли ва юқори мустаҳкамлига эга бўлади.

Меламин-формалдегид олигомерларининг сувдаги эритмалари жуда қисқа муддат (1-2 кун) ишлатишга яроқли ҳолатларини сақлаб туради, ундан ташқари меламин-формалдегид олигомерлари қўплаб 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 ҳилдаги 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 группалар мураккаб эфир группаларига айланади. Лекин бир қисм гидроксиметилмеламин группалари ўзаро ёки -NH- группалари билан поликонденсатланиш реакцияларида қатнашишлари ҳисобига олигомерланиш ҳам содир бўлади. Этерификацияловчи модда сифатида бутил спиртидан ташқари, этиленгликол, глицерин, фурфурол спирти ва бошқа спиртлар ишлатилиши мумкин.

Поликонденсатланиш жараёни тугаб ортиқча сув ҳамда реакцияга қиришмаган бир қисм спиртлар ҳайдалганидан сўнг, модифицирланган меламин-формалдегид олигомерига пластификатор (масалан, кастор ёғи) ёки гифтал олигомерининг толуолдаги эритмаси қўшилади.

Модифицирланган меламин-формалдегид ҳамда гифтал олигомерларини турли нисбатда аралаштириб олиш натижасида улардан олинган пленка ва қопламаларни қаттиқлиги, эластиклиги ва адгезиясини хоҳлаган йўналишда ўзгартириш мумкин.

КАРБАМИД-ФОРМАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕР КОМПОЗИЦИЯЛАРИ

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.

Одатда карбамидформалдегид олигомерларини сақлашдаги ишлатишга яроқлилиги кам бўлганлигидан, пресс-кукун карбамидформалдегид олигомери ишлаб чиқариладиган корхонада тайёрланиши мақсадга мувофиқ бўлади.

Аминопластларни олиш технологияси асосан куйидаги жараёнлардан ташкил топган: олигомерни сувдаги эмулсиясини олиш, компонентларни аралаштириш, композицияни қуриштириш, композицияни майдалаш, пресс-кукунни стандартлаш, пресслаш.

Аминопластлардан олинган буюмларни физик-механик хусусиятлари:

Солиштирма ҳажм, м ³ /кг	2500-3000
Бўлиниш кучланиши, МПа, кам эмас	
чўзилишда	35-50
сиқилишда	120-150
статик эгилишда	60-90
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
Совуганда кичиклашиш (ҳисобий), %, кўп эмас	0,8

Карбамидформалдегид олигомерлари пастроқ ҳароратда қотирилганликлари сабабли, улар фенолформалдегид олигомерларидан секинроқ қотадиладар. Бу ҳол уларни қайта ишлашда ишлаб чиқариш унумдорлигини камайишига олиб келади.

Аминопластлар турли-туман уй-рўзгор буюмлари ва декоратив мақсадларда ишлатилувчи буюмлар олишда ишлатилади (болалар ўйинчоқлари, галантерея ва канцелярия буюмлари, идишлар ва ҳ.к.).

Мипора кўпикпласти. Карбамидформалдегид олигомерларини сувдаги эмулсияси асосида мипора номли кўпикпласт ишлаб чиқарилади. Тайёр олигомерни сувдаги эмулсияси вертикал кўп белкуракли аралаштиргичли кувурсимон 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 аралаштиришдан аввал ишқор билан нейтралланади ва вакуумда зичлиги $1200-1220 \text{ кг/м}^3$ бўлгунча енгил учувчилардан тозаланиб, ҳосил бўлган массани сув билан суюлтирилади ва шавел кислотаси кўшилиб 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 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ кўшилади. 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 катталигини кичиклашишидан 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, $\text{Вт}/(\text{м}^*\text{К})$ блокда (-12 дан 21°C гача) майдаланган ҳолда (-12 дан 37°C гача)	0,022-0,024 0,019-0,022
Солиштирма иссиқлик ҳажми, $\text{кДж}/(\text{кг}^*\text{К})$	13,8
Сув буғлари учун ўтиш, $\text{кг}/(\text{м}^2^*\text{сут})$	0,460
Сув ютиши [*] , кг , кўп эмас 1 суткада 10 суткада	0,008 0,013

* $0,07^*0,07^*0,05 \text{ м}$ катталиқдаги бўлак учун

Мипорани иссиқлик ўтказиш коэффициентлари ҳавони иссиқлик ўтказиш коэффициентига анча яқин. Мипора ёғоч пробкасидан 10 мартаба енгил. Аммоний фосфат тузи мипорага 220°C да ёнишга чидамлилиги беради (ёнмайди, фақат қорайиб кўпиклашади). Мипорани мўртлигини олигомер таркибига 20% гача карбамид массасига нисбатан глицерин қўшиш билан камайитириш мумкин. Ғовақларни берк бўлиб бир-бири билан туташиб кетмаганлиги (очиқ, туташган) бу материални жуда сифатли иссиқлик сақловчи (иссиқлик ўтказмайдиган) сифатида ишлатиш имконини беради. Мипора музлатгичларда, суюқ газларни сақлаш идишларида, деворларни бўшлиқларини тўлдиришда ишлатилади. Мипора товуш ўтказмаслик хусусиятига 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 ҳисобланади.

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

Меламин-формалдегид олигомерлари асосидаги пластик массалар

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

Мелатитдан олинган пресс-буюмлар қуйидаги талабларга жавоб беришлари керак:

Солиштирма ҳажм, м ³ /кг, кўп эмас	3500
Статик эгилишдаги мустаҳкамлик, МПа, кам эмас	60
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ² , кам эмас	5
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С, кам эмас	120
Рашиг бўйича оқувчанлик, мм	80-180
Совуганда кичиклашиш (ҳисобий), %, кўп эмас	0,8
Намлик ва учувчан моддалар миқдори, %, кўп эмас	4,5

Қатлам пластиклар. Меламин-формалдегид олигомерлари ва варақ тўлдиргичлар материаллар олиш технологияси шундай материалларни карбамидформалдегид олигомерларидан олиш технологиясидан фарқ қилмайди. Ташқи қаватлари учун турли хил текстуралар туширилган оқланган қоғозни меламин-формалдегид олигомери билан шимдириб қуритишгандан 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 жиҳозлашда кўплаб ишлатилади. Нархини камайтириш мақсадида кўпинча боғловчи сифатида меламин-формалдегид олигомери ишлатилади. Бундай маҳсулотларни хусусиятлари меламин-формалдегид ва карбамид-формалдегид олигомерларидан олинган материаллар хусусияти оралиғида бўлади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Мочевина, меламин, формалдегид, моно-, ди-, три-, тетраметилолмочевина, мочевина-формалдегид олигомерлари, ишқорий муҳит, кислотали муҳит, сувда эрувчан олигомерлар, эримайдиган порошок кўринишидаги моддалар.

Карбамид-формалдегид олигомерлари, ҳарорат таъсирида қотирувчи қотиргичлар, аминопластлар, пахта целлюлозаси, оқ ялтироқ пресс-массалар, декоратив қоғоз-қатлам пластиклар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Мочевина (карбамид) билан формалдегид бирикканда, ишқорий муҳитда паст ҳароратда қандай моддалар ҳосил бўлади?
2. Мочевинадаги фаол водород атомларини нечтаси метилол гуруҳига айланиши нималарга боғлиқ?
3. Қандай шароитларда эримайдиган оқ кукун кўринишидаги моддалар ҳосил бўлади?
4. Қандай шароитларда сувда эримайдиган карбамид-формалдегид олигомерлари ҳосил бўлади?
5. Карбамид-формалдегид олигомерлари қандай механизм бўйича қотади?
6. Карбамид-формалдегид полимерлари нима сабабдан сув таъсирига чидамсиз бўладилар?
7. Меламин-формалдегид олигомерлари қандай олинадилар?
8. Қотган меламин-формалдегид полимерлари нима сабабдан сув ва ҳарорат таъсирига чидамли?
9. Аминопластлар қандай хоссаларга эга ва қаерларда ишлатилади?
10. Мипора қандай олинади, хусусиятлари ва ишлатилиш соҳалари.

11. Декоратив қоғоз қатлам пластикларини олиш технологияси, хоссалари ва ишлатилиши.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.298-315.
2. Вириша З. и др. Аминопласты. Пер. с польского. М., Химия, 1993, 343 с.

МАЪРУЗА - 13

МУРАККАБ ПОЛИЭФИРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Мураккаб полиэфирлар ишлатилаётган гидроксил ҳамда карбоксил сақловчи мономерларнинг функционаллигига қараб, термопластик ва терморектив мураккаб полиэфирларга бўлинади.

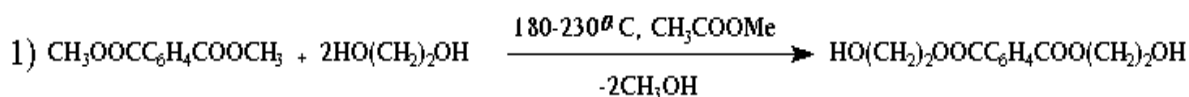
ТЕРМОПЛАСТИК МУРАККАБ ПОЛИЭФИРЛАР.

Термопластик полиэфирлардан ҳозирги вақтда полиэтилентерефталат, поликарбонат ва полиарилатлар амалий аҳамиятга эга.

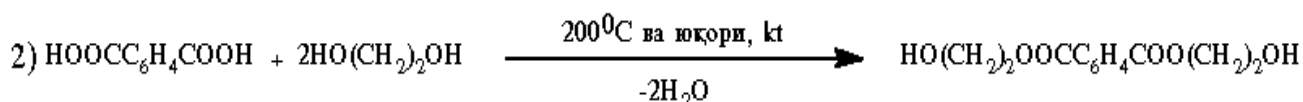
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

Полиэтилентерефталат терефтал кислотаси билан этиленгликол асосидаги полиэфир бўлиб, уни кислотанинг турли ҳосилалари ва этиленгликолдан олиш мумкин.

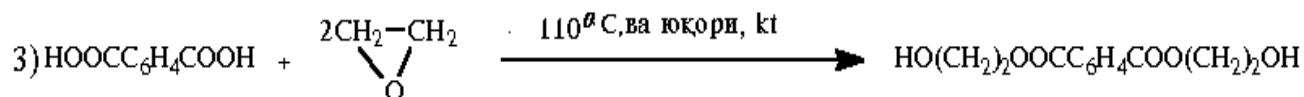
Саноатда полиэтилентерефталат икки босқичда узлукли ёки узлуксиз усулларда олинади. Биринчи босқичда ди (β-оксиэтил) терефталат қуйидаги усуллардан бири ёрдамида олинади:



бу ерда: Me-Zn, Co, Ca, Mn ва б.

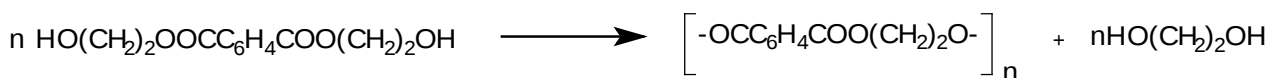


бу ерда: kt – CH₃COOMe, Ti(OC₄H₉)₄, H₃PO₃



бу ерда: kt – аминлар, сульфидлар, ишқорий металлларнинг оксидлари ва тузлари

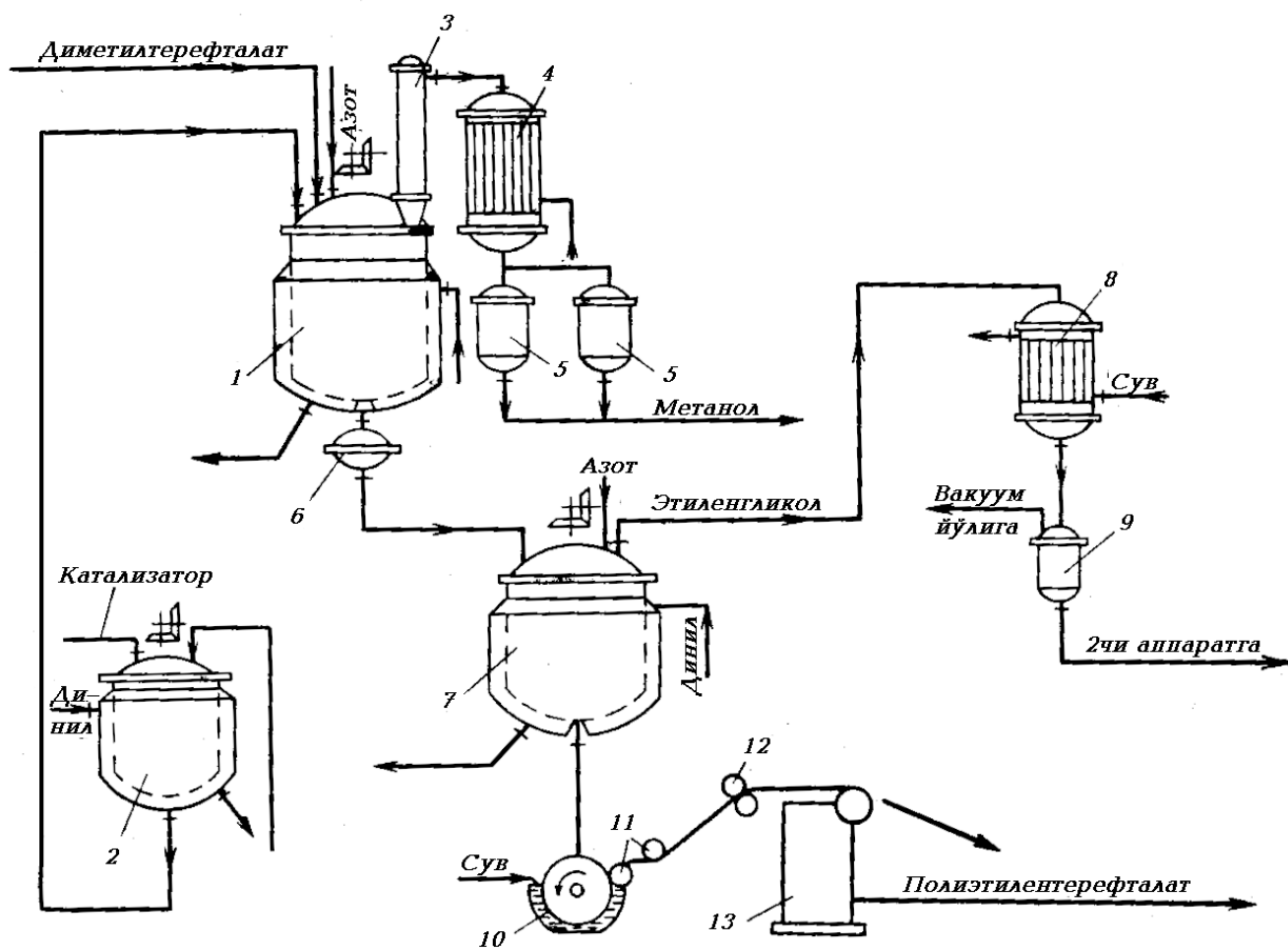
Иккинчи босқичда ди(β-оксиэтил) терефталат поликонденсатланади:



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 16) 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 1 чи-реакторга солинади.



Расм 16. Полиэтилентерефталат ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-переэтирфикациялаш 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 куйидагича (масс.қисм):

Диметилтерефталат 80

Этиленгликол.....	100
Цинк ацетати.....	0,01

Переэтерификация азот ёки углерод диоксиди ўтиб турувчи муҳитда 200-230⁰С 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 диметилтерефталат Рашиг ҳалқаларидан гликол ёрдамида ювилиб яна реакторга қайтарилади. Метанол ҳайдалиб бўлганидан сўнг реактордаги масса 260-280⁰С гача қиздирилади, ортиқча этиленгликол ҳайдалиб, суюқланма ҳолидаги масса 6чи-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 280⁰С да 3-5 соат давомида берилган қовушқоқликка эришилгунча давом эттирилади. Суюқланма ҳолидаги полиэтилентерефталат сиқилган азот ёрдамида сув билан совитилаётган ва ваннага ўрнатилган барабанга (10) тиркичли тешикдан парда кўринишида сиқиб чиқарилади. Полиэфир тасмаси 13чи-майдалагичга в ундан қуриштишга оширилади. Олинган полиэтилентерефталатнинг 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, концентранган сульфат кислотасида эрийди.

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.

ПОЛИКАРБОНАТЛАР

Поликарбонатлар – умумий формуласи $(-O\text{R}OCO-)_n$ бўлган кўмир кислотаси асосида олинадиган мураккаб полиэфирлардир. Бу полимерлардан асосан икки атоми 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 машҳур поликарбонат ҳисобланади.

Саноатда поликарбонатлар қуйидаги усулларда олинади.

диарил – ёки диалкилкарбонатларни икки атоми феноллар билан олмашиниш реакцияси натижасида.



икки атоми фенолни фосгенлаш орқали

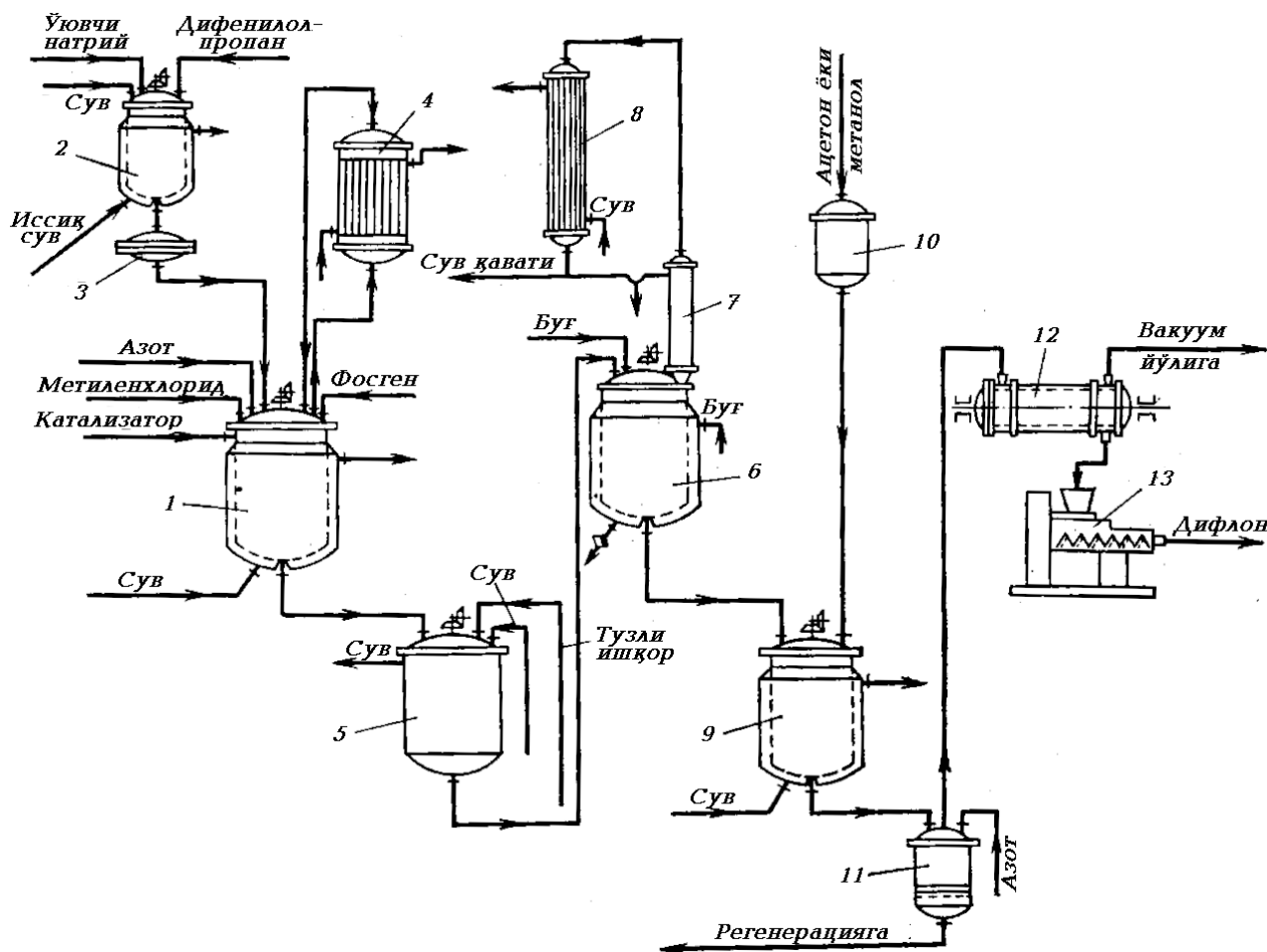


Дифенилкарбонатни икки атоми фенол билан реакцияси, одатда суюқланмада 150-3000С да кислородсиз муҳитда ўтказилади. Реакция тезлигини вакуум ҳосил қилиб ёки реакция массасини аралаштириб ошириш мумкин. Реакция катализаторлари сифатида ишқорий металлларнинг оксидлари ва гидроксидлари, цинк ва рухнинг 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.

ПОЛИКАРБОНАТЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Дифлон поликарбонатини олиш технологик жараёни, дифенилолпропанни фосгенлаш, полимер эритмасини ювиш, полимерни чўктириш, полимерни суспензиядан ажратиш, қуритиш ва эритувчи ҳамда чўктирувчиларни регенерлашдан иборат.

Дифлон поликарбонатаини узлукли усулда олиш технологияси расм 17 да келтирилган.



Расм 17. Дифлон поликарбонатаини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-поликонденсатланиш реактори; 2-дифенилолпропанни эритиш аппарати; 3-турли филтр; 4-кувур қавати; 5-декантатор-юувчи; 6-сувсизлантириш аппарати; 7-насадкали колонна; 8-дефлегматорли – совитгич; 9-чўктирувчи; 10-оғирлик ўлчагичи; 11-нутч-филтр; 12-эшакли вакуум-қуритгич; 13-гранулловчи дастгоҳ

Дифенилолпропанни сув ва ишқор аралашмасидаги эритмаси 2чи-эритиш аппаратадан 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 кўринишида 5чи-декантатор-юувчи (бу ерда сув ва хлорид кислотасининг эритмаси билан ювилади) га, у ердан 6чи-сувсизлантирувчи аппаратга туширилади. Сув буғлари 7чи-насадкали колоннадан ўтиб, 8чи-совитгич-дефлегматорда конденсирланади ва сув йиғувчи идишга тушади. Полимерни эритмаси 9чи-аппаратга тушиб, у ерда чўктирувчи ёрдамида (метанол ёки ацетон) чўктириб олинади. Поликарбонатни сувпензияси 11чи-барабанли ёки нутч-филтрда филтрланади. Эритувчи ва чўктирувчининг аралашмаси регенерлашга, полимерни кукуни эса аввал 12чи-қуритгичга ва кейин 13чи-гранулловчи аппаратга узатилади.

ПОЛИКАРБОНАТЛАРНИ ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

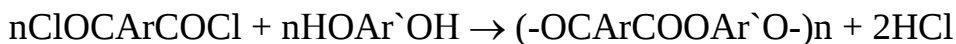
Поликарбонатларни хоссалари асосан уларни олишда ишлатилган бисфенолни тузилишига, аралашма поликарбонатларни хоссалари эса бошланғич хом ашёларнинг нисбати ва демак, полимернинг тузилишига боғлиқ. Бисфеноллардан олинган поликарбонатлар ичида n, n' -дигидроксидифенилметан (суюқланиш ҳарорати 300 оС дан юқори) дан олинган поликарбонат энг юқори суюқланмага ўтиш ҳароратига эга.

Поликарбонатлар ўз катталигини ўзгартирмасдан иссиқбардошлик 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 фотопленкалар, электр ва радиодеталлари ишлаб чиқарилади.

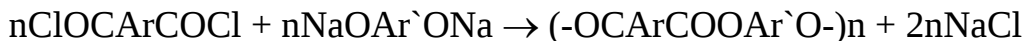
ПОЛИАРИЛАТЛАР

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.

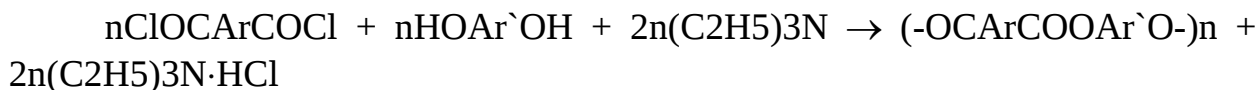
инерт муҳитда, юқори ҳароратда ва юқори ҳароратда қайновчи эритувчиларда (динил, дитолилметан, совол, хлорнафталин) поликонденсациялаб:



хона ҳароратида фазалар орасида поликонденсациялаб:



учламчи аминлар иштирокида, 0-50 оС да органик эритувчилар муҳитида акцепторли-каталитик механизмда поликонденсациялаб:



Полиарилатлар саноатда биринчи ва иккинчи усулларда ишлаб чиқарилади. Синтез учун дикарбон кислоталарининг ўта фаол хлорангид-

ридларини ишлатиш, юқори суюқланиш ҳароратига эга полиарилатларни парчаланмасдан турли эритувчиларда олиш имконини беради.

ПОЛИАРИЛАТЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

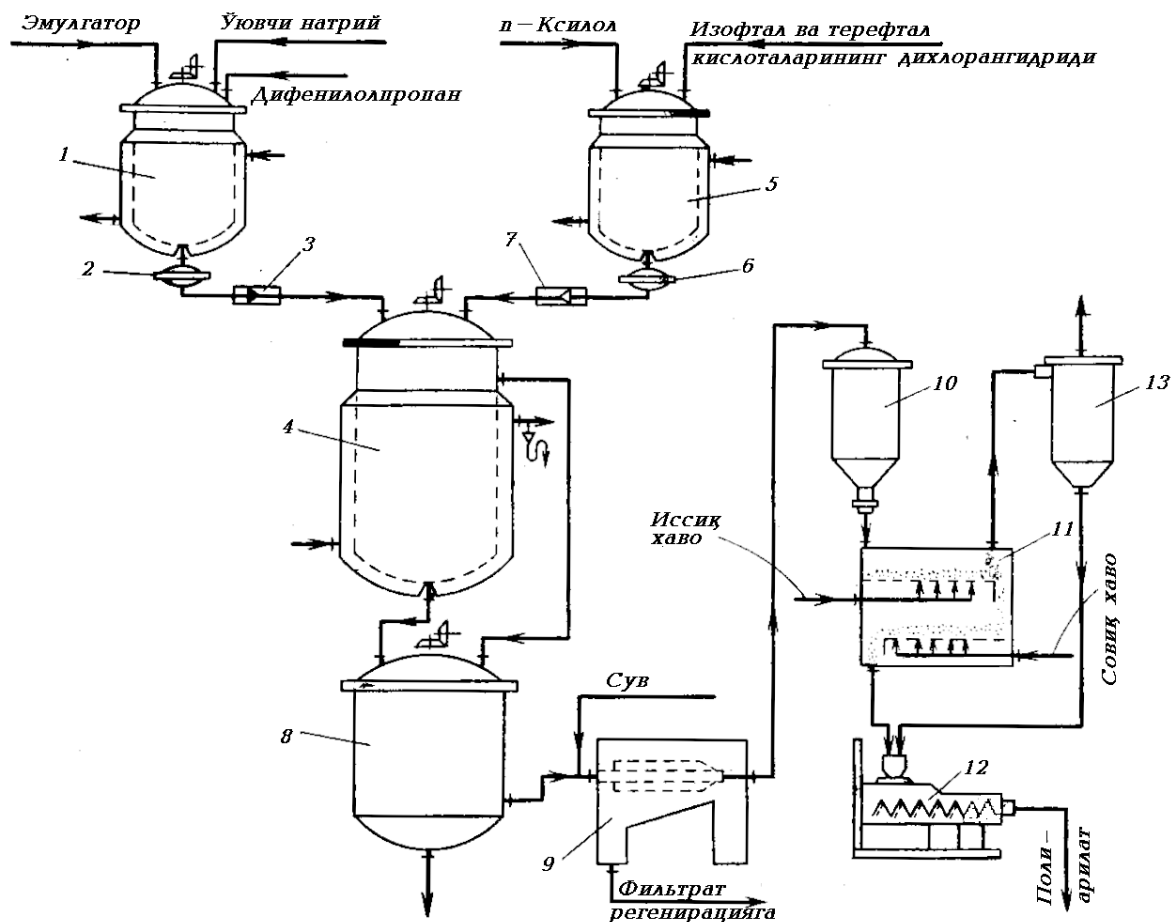
Полиарилатларни юқори ҳароратда поликонденсатланиш реакцияси бўйича ишлаб чиқаришда, аралаштиргич билан жиҳозланган, иситилувчи, ички юзаси эмалланган реакторга юқори ҳароратда қайновчи эритувчи, икки атомли фенол ва дикарбон кислотасининг хлорангидриди солинади. Катта молекула массасига эга полиарилатлар фақат мономерларни эквимол нисбатларида олинади. Реакция муҳити сифатида динил ёки дитолилметан 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 олинadиган 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 фибриллалли структурага эга бўлган (дитолилметанда глобулалли 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 оС 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 қуриштишга 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 18 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-кислотадаги 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 қуритгич (11) ва у ердан қадоклашга узатилади.

Фазалар орасида поликонденсатлаб, молекула массаси 150000 гача бўлган полиарилатлар олиш мумкин.



Расм-18 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-гранулловчи; 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.

Полиарилатларга хос бўлган юқори иссиқбардошлик, уларни конструкторцион материал сифатида кенг қўллаш имконини беради. Уларни юқори

сифатли диэлектриклиги эса радио- ва электротехникада кўплаб ишлатилишига олиб келади.

Полиарилатлардан, юқори ҳароратда (250 оС), вакуумда ва ишқаланиш юзаларидаги тезликни катта фарқида (сирпаниш ва тебраниш подшипниклари), узок 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 оС 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Дигликоллар, дикарбон кислоталари, полиэтерифицирланиш, термопластик мураккаб полиэфирлар, полиэтилентерефталат, лавсан, турли суюқликларни қадокловчи идишлар, поликарбонатлар, юқори ҳарорат бардошлик, полиарелатлар, юқори суюқланмага ўтиш ҳарорати, махсус ишлатиш сохалари.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Термопластик мураккаб полиэфирларга қандай полимерлар киради?
2. Полиэтилентерефталат қандай усулларда ва технологик жараёнлар ёрдамида ишлаб чиқарилади?
3. Лавсан нима ва у қандай полимерлардан олинади?
4. Салқин ичимликлар ва бошқа суюқ махсулотларни қадоклаш идишлари қандай полимерлардан олинади?
5. Полиэтилентерефталат чиқиндилари ва улардан олинган махсулотлар ишлатиб бўлинганидан сўнг қандай қилиб қайта ишлатилиши мумкин?

6. Поликарбонатлар қандай полимерлар ва улар қандай мономерлар асосида ишлаб чиқарилади?
7. Поликарбонатлар қандай технологик усуллар ёрдамида ишлаб чиқарилиши мумкин?
8. Поликарбонатларнинг ишлаб чиқариш жараёни.
9. Поликарбонатлар нима сабадан юқори хароратга бардош бўладилар?
10. Полиаретатлар қандай мономерлардан ва қандай усуллар ёрдамида олинади?
11. Полиарелатларнинг ишлаб чиқариш технологик жараёни.
12. Полиарелатларни таркибида ароматик халқаларнинг кўп бўлиши уларга қандай хусусият беради?

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.330- 349 .
2. Охрименко И.С. Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ , Л., Химия, 1978 г.

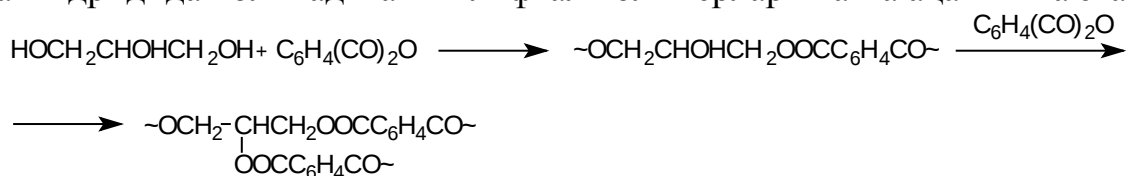
МАЪРУЗА – 14

ТЕРМОРЕАКТИВ МУРАККАБ ПОЛИЭФИРЛАР

Термореактив мураккаб полиэфирларга уч ва ундан кўп атомли гидроксил сақловчи моддаларва дикарбон кислоталари асосида олинадиган, амалда алкид полимерлари деб аталувчи олигомерлар ҳамда тўйинмаган дикарбон кислоталари ва дигликолар асосида олинадиган турли маркали тўйинмаган полиэфирлар киради.

АЛКИД ПОЛИМЕРЛАРИ

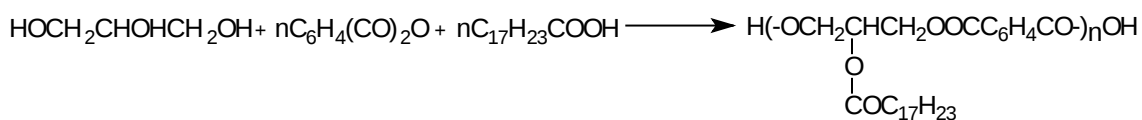
Алкид полимерлари кўп асосли кислоталар билан кўп атомли спиртларни поликонденсатлаб олинади. Бу полимерлардан, глицерин ва фтал ангидридидан олинадиган – глифтал полимерлари катта аҳамиятга эга:



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 оС гача қиздирилади ва узлуксиз аралаштириб туриб фтал ангидриди қўшилади. Ангидридни эритилганидан кейин, реакция аралашмасини 150-180 оС гача қиздирилади ва бу ҳароратда полимерни кислота сони 90-120 мг КОН/г, томчи тушиш ҳарорати (Убелде бўйича) 80-120 оС 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 (ММ=700-800) 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 узок 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.

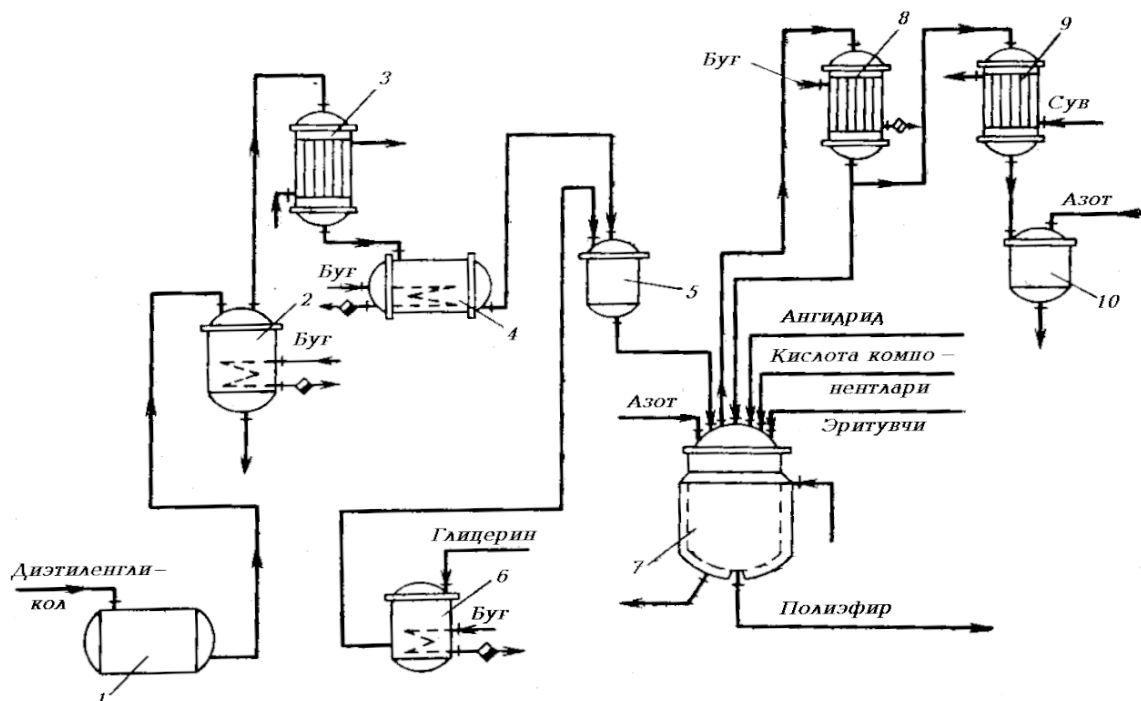
Қурийдиган полимерлар ўз таркибида, қурийдиган ёғлар (дегидратланган кастор, тунг, лняное) ёки ярим қурийдиган ёғлар (кунгабоқар, соя) таркибига кирувчи бир асосли тўйинмаган ёғ кислоталари сақлайди. Бу хилдаги алкид полимерлари оддий ҳароратда ҳавода ёки 60-80 оС да қуритилганда ингичка қатламда тез 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 120оС дан юқорида қуритилганида ҳам қотмайди.

Модифицирланган глифтал полимерларини аввалига ёғларни глицерин билан переэтирифицирлаб ва сўнгра тўлиқмас глицеридларни фтал ангидриди билан конденсациялаб олиш мумкин. Бунинг учун ёғ ва глицерин 220-230оС 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 250-260оС да фтал ангидриди билан поликонденсатланади. Жараён реакция массасини кислота сони 20-25 мг КОН/г полимер бўлгунча 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 охирги 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 юқорироқ 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 19. Алкид полиэфирларини ишлаб чиқаришнинг умумий технологик схемаси :

1-икки атомли спиртларни сақлаш 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 19), 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, оС 176

ТЎЙИНМАГАН 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 грухли олигомерларни полимерлаб олинадиган – полиэфиракрилатлар ҳам кундан-кунга кенг ишлатилмоқда.

Полималеинат ва полифумаратлар

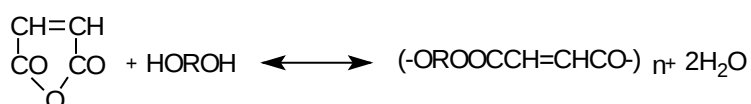
Ҳозирги вақтда энг кўп ишлатилаётган тўйинмаган полиэфирлардир.

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 қўшимча моддалар ажратиб чиқармасдан қотиши, уларни бошқа кўпгина термореактив полимерларга нисбатан ютуғи ҳисобланади. Бу ҳол тўйинмаган полиэфир смолалари асосида, паст босимда армирланган 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 оС да инерт муҳитда ёки реакцияда ажралиб чиқаётган сув билан азеотроп аралашма ҳосил қилувчи эритувчилар (масалан, ксилол) иштирокида пастроқ ҳароратда (160-195 оС) олиб борилади:

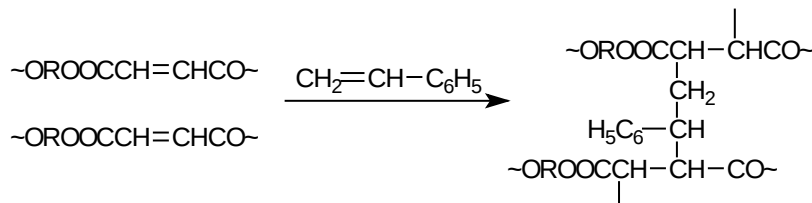


Тўйинмаган полиэфирларни одатда эмалланган ёки зангламайдиган пўлатдан ясалган реакторларда олинади. Ишлаб чиқариш технологияси бошқа полиэфирларни олиш технологиясидан фарқ қилмайди. (расм 11.4).

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 70оС гача совутиб, 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 қўшилади. 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 кўшбоғлар 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.

Термореактив мураккаб полиэфирларни ишлатилиши

Тўйинмаган полиэфирлар асосан турли хил армиранган пластиклар, масалан шишапластиклар олишда ишлатилади. Тўйинмаган полиэфирлардан шишапластиклар ва улар асосида буюмлар олиш қуйидаги усулларда амалга оширилади: контактли шакллаш, босим остида пресслаш ва қуйиш, полиэфир билан шимдирилган шиша толачаларини шаклловчи филера орқали тортиш, берк шаклда шиша толали тўлдиргични вакуумда шимдириш, марказдан қочма қуйиш ва бошқалар.

Қатлам пластиклар ишлаб чиқаришда, тўлдиргичлар сифатида: шиша толалари, шиша, синтетик ва пахта матолари, слюда уни, целлюлоза, каолин, кремний диоксиди, бор ва бошқалар ишлатилади.

Тўйинмаган полиэфирлар кемасозлик 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.

Алкид полимерлари лок-бўёқ саноатида кўплаб лок ва эмал қопламалари (шу хилдаги материалларни 70% га яқини) сифатида ишлатилади. Совиқда ва иссиқда қурийдиган полиэфир локлари метал юзаларини, мебелни, радио ва телевизор юзаларини пардозлашда ишлатилади. Полиэфир қопламаларининг

механик мустаҳкамлиги, қаттиқлиги, ялтироқлиги юқори, улар сув, бензин, мойлар, суюлтирилган кислоталар таъсирига чидамли.

Термореактив полиэфирлар иссиқбардош компаундлар, ярим ўтказгичли асбобларнинг герметик материаллари, электроизоляцияли тўлдирилган пресс-материаллар, электр изоляцияли шимдириш материаллари сифатида ишлатилади. Улардан елимлар ҳам тайёрланади.

Термореактив гидроксилсакловчи полиарилатлардан қаттиқ, иссиқбардош кўпик пластиклар олинади. Тўйинмаган полиарилатлардан 300 оС гача иссиқбардош конструкцион шишапластиклар олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Мураккаб полиэфирлар, глицерин, пентаэритрит , фтал- ва малеин ангидриди, полиэтерификация ва переэтерификация реакциялари, чизикли олигомерлар, чизикли олигомерлар қотиргичлари, юқори харорат ва хона харорати таъсирида тикилиш, иссиқ- ва хароратбардошлик, алкид олигомерлари, уларни қотиши, тўйинмаган полиэфирлар, фаол эритувчилар, сополимерланиш реакциялари, қопламалар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Алкид олигомерларини глифтал ва пентафтал ҳиллари нима билан фарқланадилар?
2. Алкид олигомерларини ишлаб чиқариш технологияси.
3. Алкид олигомерларини модифицирлаш қандай усулларда ўтказилади?
4. Оддий ва модифицирланган алкид олигомерлари қандай хусусиятлари билан бир-биридан фарқланадилар?
5. Алкид олигомерларини қотиши, хоссалари ва ишлатилиши.
6. Хона харорати ва юқори хароратда қотган алкид полимерларининг хоссалари қандай фарқланади?
7. Қандай полиэфирлар тўйинмаган полиэфирлар деб аталади?
8. Тўйинмаган полиэфирлар неча босқичда синтез қилинадилар.
9. Тўйинмаган полиэфирларни қотиш реакцияларини сополимерланиш деса бўладжими, бўлса, нима сабабли?
10. Турли гетерозанжирли термореактив полимерларни хоссалари ва ишлатилиш соҳалари.

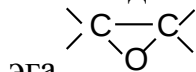
АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.298-315.
2. Охрименко И.С., Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. , Л. "Химия" 1978 г.
3. Седов Л.Н., Михайлова З.В., Ненасыщенные полиэферы. , М., "Химия" , 1977 г. 232с.

МАЪРУЗА – 15

ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Эпоксид полимерлари ўз таркибида реакцияга киришиш қобилиятига

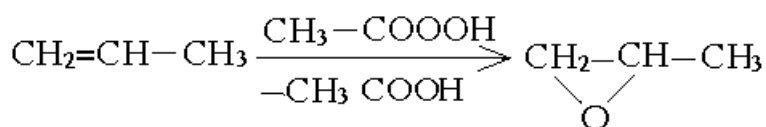


эга эпоксид груhini ёки α -оксидли цикл сақлаган турли хил бирикмалардан олинади.

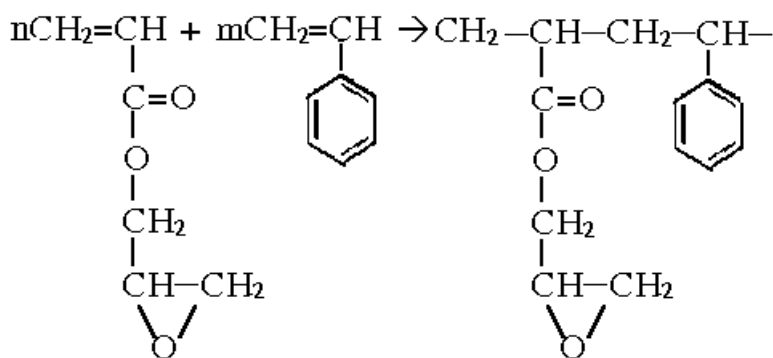
Валент бурчаклари бузилган циклларда ички электрон етишмовчилиги вужудга келади ва бу ҳол электрон булути зичлигини цикл бўйича тенг бўлинмасликка олиб келади. Шунинг натижасида эпоксид циклидаги кислородни электрон жуфти делокализацияланади. Реакцияга киришиш фаоллиги катта бўлганидан, эпоксид грухи, ўз таркибида ҳаракатчан водороди бор моддалар билан турли хил бирикиш реакцияларига киришади.

1) Саноатда эпоксид полимерлари уч хил усулда олинади: 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 ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Дифенилолпропан билан эпихлоргидринни конденсатланиш технологик шароитлари, асосан, олинаётган олигомерни молекула масаси билан аникланади.

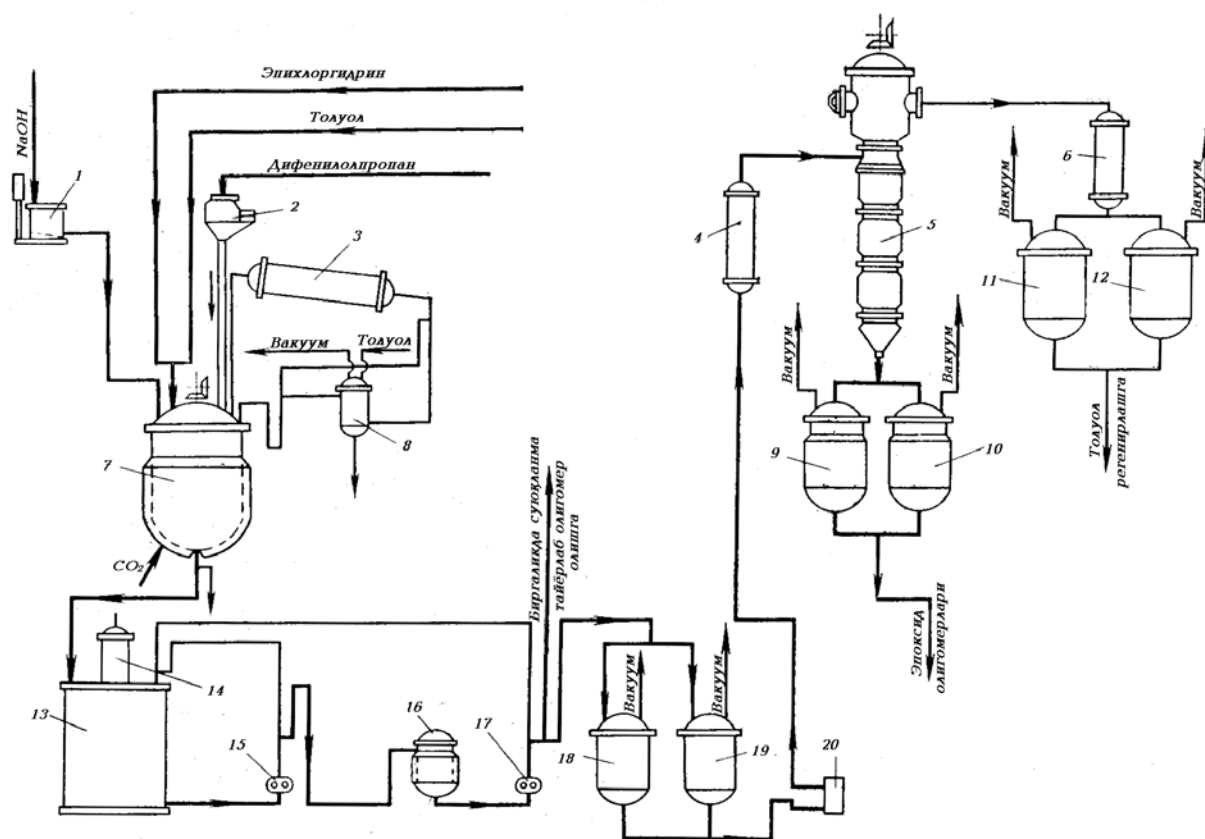
Паст молекулали эпоксид олигомерлари, гомоген муҳитда, эпихлоргидриннинг миқдорини ортиқча олинганда ҳосил бўлади. Бунда эпихлоргидрин ҳам реакцияга киришувчи реагент, ҳам эритувчи бўлиб хизмат қилади. Реакторга эпихлоргидрин ва дифенилолпропан солиниб, аралаштириб турилган ҳолда қисмлаб NaOH ни 40%-ли сувдаги эритмаси солинади. Реакция муҳитини ҳарорати аста-секин 65-75⁰С гача (ҳарорат бу кўрсаткичлардан ортиб кетмаслиги керак) кўтарилади. Жараён тугаганидан кейин (8-16 соатдан кейин) эпихлоргидринни ортиқча қисми вакуумда ҳайдаб олинади ва олигомер толуолда эритилади. Олигомернинг таркибидан NaCl ни чиқариб олиш мақсадида, уни толуолли эритмаси сув билан ювилади. Ундан кейин вакуумда 140-150⁰С ҳароратда толуол ҳайдаб олинади.

Реакция натижасида, таркибида эпоксид грухларини сақлаган, ковушқоқ паст молекулали олигомер ҳосил бўлади.

Ўртача ёки юқори молекула массали, ҳамда “фенокси-смола” номи билан аталувчи олигомерлар, гетерофазали 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, 160-210⁰С 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.



Расм 20. 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 буғлатгич; 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.

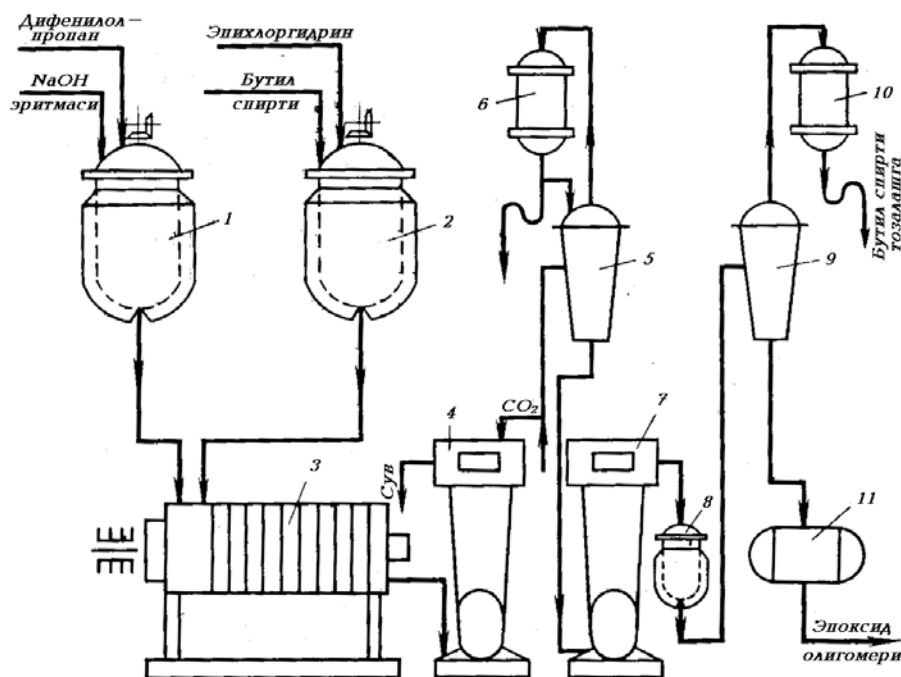
Ўртача молекула массали эпоксид олигомерларини, узлукли усулда, гетерофазали конденсация ёрдамида, эритувчиларсиз олишнинг технологияси 20 расмда келтирилган.

Буғ қобиғи билан жиҳозланган 7 чи реакторга дифенилолпропан ва эпихлоргидрин солинади. Реакция массаси 50°C 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 қизиб кетишини олдини олиш мақсадида, реактор сув билан совитиб турилади. Керакли микдордаги NaOH эритмаси солиб бўлинганидан кейин, реакция массаси ҳарорати аста-секин $70-80^{\circ}\text{C}$ гача кўтарилади ва реакция берилган вақтда давом эттирилади. Сўнгра 7 чи реакторга толуол қўшилади ва $30-55^{\circ}\text{C}$ 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 - туз-ни 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) ҳайдалади. 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 вакуум-

да, узлуксиз 120°C 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 муҳитида, 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 (21 расм), эпихлоргидрин ва дифенилолпропанни эритмасини тайёрлаш, поликонденсация, олигомерни ажратиш, нейтраллаш ва қуриштириш жараёнларидан иборат.



Расм 21. Узлуксиз усулда эпоксид олигомерларини ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси:

1-дифенилолпропан эритмасини тайёрлаш идиши; 2-эпихлоргидринни эритиш аппарати; 3-реактор; 4,7-сокин холда сақлаб каватларга ажратиш дастгоҳлари; 5,9-циклон дастгоҳлари; 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 частота-

ли роторли аралаштиргич билан жиҳозланган 3 чи горизонтал реакторга узатилади. Поликонденсация жараёнида, реакция аралашмаси секин-аста реакторда ҳаракатланади ва 4 чи сокин ҳолда сақланиш идишига тушади. Бу ерда органик ва сув қисмларга бўлинади.

Ишқорий реакцияга эга бўлган органик қисм, идишдан чиқишида углерод диоксида 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 қуйилади.

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.

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 яроқлилиқ 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 чидамлилиқ 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;

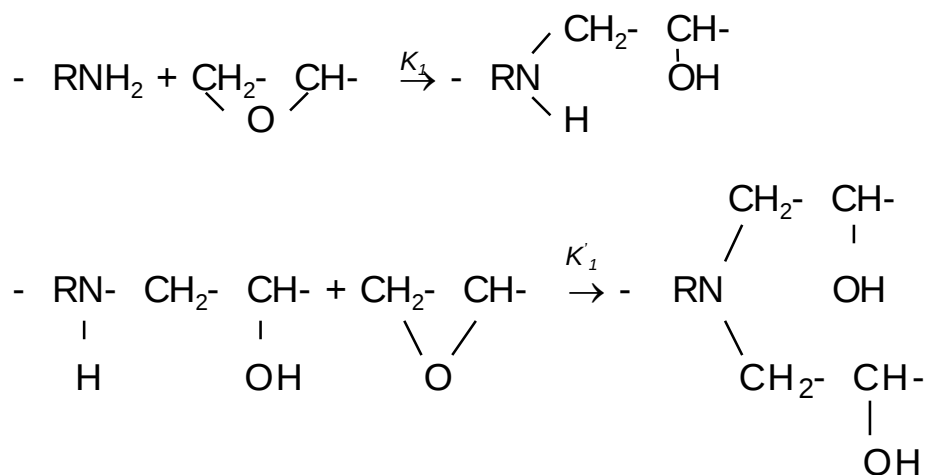
2) Қотиргичлар - бу қотиргичлар таъсири остида эпоксид олигомерларини қотиши, уларни эпоксид грухларини очилиб полимерланиш реакциясида қатнашишлари ҳисобига содир бўлади.

Тикувчи қотиргичлар сифатида иккита ва ундан ортиқ амина, карбоксил, ангидрид, изоционат грухлари сақловчи моддалар ишлатилади.

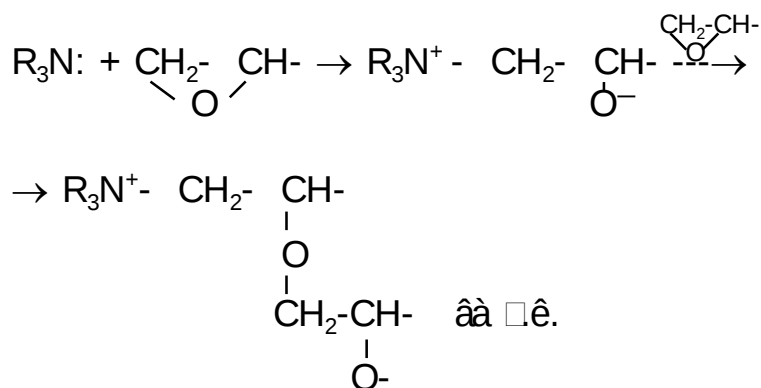
АМИНЛАР БИЛАН ҚОТИРИШ

Бирламчи аминлар билан эпоксид грухлари 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 куйидагича кетади:



Учламчи аминлар билан қотиришда α -оксид циклининг ионли механизм бўйича полимерланиш натижасида полимер котади:



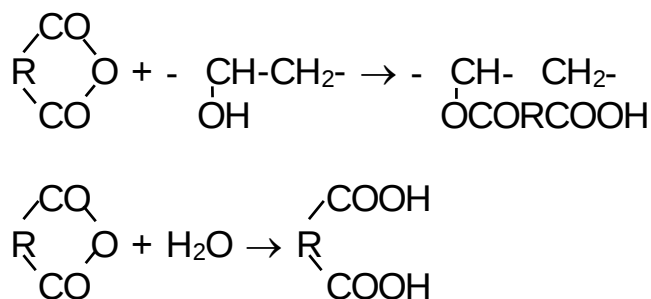
Аминлар эпоксид олигомерларини 0-150°C орасида қотириш учун ишлатиладилар. Алифатик аминлар эпоксигрухлар билан 20-50°C да енгил реакцияга киришадилар, ароматик аминлар эса эпоксид грухлари билан 80-120°C да реакцияга киришадилар.

Қотиш 20°C да 24-48 соатда, юқори ҳароратда 10-20 соатда тугалланади. Эпоксид олигомерларини амин ва полиаминлар билан аралашмаси кам сақланади ва шу сабабли уларни аралашмасини ишлатиш олдидан тайёрланади. Аминлар (алифатик) асосан хона ҳароратида қотирувчи қотиргичлар қаторига кирадилар. Ароматик аминлар эса (фенилендиамин, бензидин, пиперидин) иссиқда қотирувчи қотиргичлар ҳисобланади.

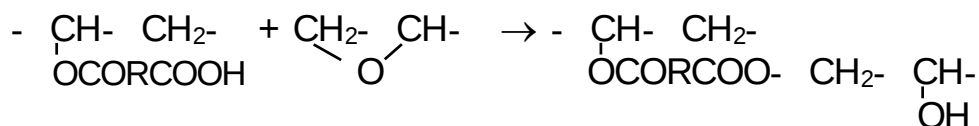
Дикарбон кислоталари ва уларнинг ангидридлари билан қотириш

Бу ҳолдаги қотиргичлар юқори ҳароратда таъсир қиладилар ва шу сабабли юқори ҳароратда қотирувчи қотиргичлар қаторига кирадилар.

Ангидридлар билан қотириш икки босқичда қуйидагича амалга оширилади. Биринчи босқичда кислоталарнинг ангидридларини эпоксид олигомерларини гидроксил грухлари билан таъсири кузатилади:



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 $150\text{--}200^{\circ}\text{C}$ да 10-18 соат давомида амалга оширилади.

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 мухитларга 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. Радио-электроника, 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, металллар ва бошқа материалларга адгезияси яхши бўлганидан, эпоксид олигомерларидан турли хил елимлар лок ва буёқлар ишлаб чиқарилади.

Эпоксид полимерларини пардалари, юқори механик мустаҳкамликка, атмосфера ва кимёвий таъсирларга чидамлилигига эга.

Эпоксид олигомерлари шишапласттиклар олишда кўплаб ишлатилади. Чунки бу олигомерларни шиша юзасини ҳўллаш хусусияти ҳам яхши.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Эпихлоргидрин, дифенилолпропан, эпоксид гуруҳлари, эпоксид олигомерлари, эпоксид олигомерларини қотиши, амин қотиргичлар, дикарбон кислоталари ва уларни диангидридлари, адгезия хоссалари, компаундлар, шиша толали пластиклар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Эпоксид олигомерлари қандай усулларда олиниши мумкин?
2. Эпоксид олигомерларини ҳосил бўлиш реакциялари.
3. Эпоксид олигомерларини ишлаб чиқаришни узлукли технологик жараёни.
4. Эпоксид олигомерларини ишлаб чиқаришни узлуксиз технологик жараёни.
5. Эпоксид олигомерларини совукда қотириш ва қотирувчи қотиргичлари.
6. Совукда қотириш реакцияларини ёзиб тушунтиринг.
7. Эпоксид олигомерларини иссиқда қотириш қотиргичлари.

8. Эпоксид олигомерларини иссиқда қотиш реакцияларини ёзиб тушунтиринг.
9. Эпоксид олигомерларининг хоссалари ва ишлатилиши.
10. Эпоксид олигомерларидан олинадиган шиша пластиклар ва уларнинг хоссалари.

АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.298-315.
2. Чернин И.З., Смехов Ф.М. , Жердев У.В., Эпоксидные полимеры и композиции., М., "Химия", 1982 г., 214с.

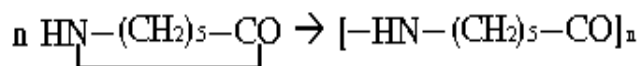
МАЪРУЗА-16

ПОЛИАМИД ПОЛИМЕРЛАРИ

Ўзининг асосий занжирида қайтариловчи -CO-NH- амид гурухларини сақловчи гетерозанжирли полимерлар полиамидлар деб аталади.

Биринчи мартаба синтетик полиамид 1862 йилда аминобензой кислотасига 200°C 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.

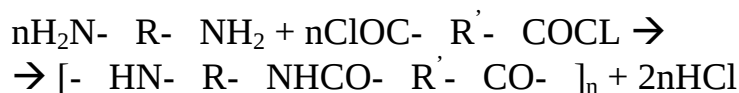
1) аминокислоталарнинг лактамларини полимерлаб



2) диаминларни дикарбон кислоталари билан поликонденсатлаб



3) диаминларни дикарбон кислотасининг хлорангидридлари билан поликонденсатлаб



4) ω-аминокислоталарини гомополиконденсатлаб

Полиамид- $n\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{COOH} \rightarrow [-\text{HN}-\text{R}-\text{CO}-]_n + n\text{H}_2\text{O}$ ларни номлашда, полимерни кимёвий тузилишини белгиловчи сон қийматларидан фойдаланилади.

Алифатик полиамидларда, «полиамид» сўзидан кейин бир ёки иккита сон қўйилади. Агарда полиамид битта мономердан олинган бўлса (амино-

кислота 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 кислота-сининг халқаларини, уларни номларини биринчи ҳарфи билан белгиланади. Масалан, гексаметилендиамина ва терефтал кислоталаридан олинган полимер, полиамид 6, Т деб аталади.

Полиамид сополимерларини номлари, алоҳида-алоҳида полимерлар номидан, бу полимерларни сополимердаги фоиз миқдорларини кўрсатиб тўзилади. 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:

поли-ε-капроамид, ёки полиамид 6 (капрон, найлон 6);

полигексаметиленадипамид, ёки полиамид 6,6 (анид, найлон 6,6);

полигексаметиленсебацинамид, ёки полиамид 6,8;

поли-ω-ундеканамид, ёки полиамид 11 (рильсан);

поли-ω-додеканамид, ёки полиамид 12;

поли-м-фениленизофталамид (фенилон);

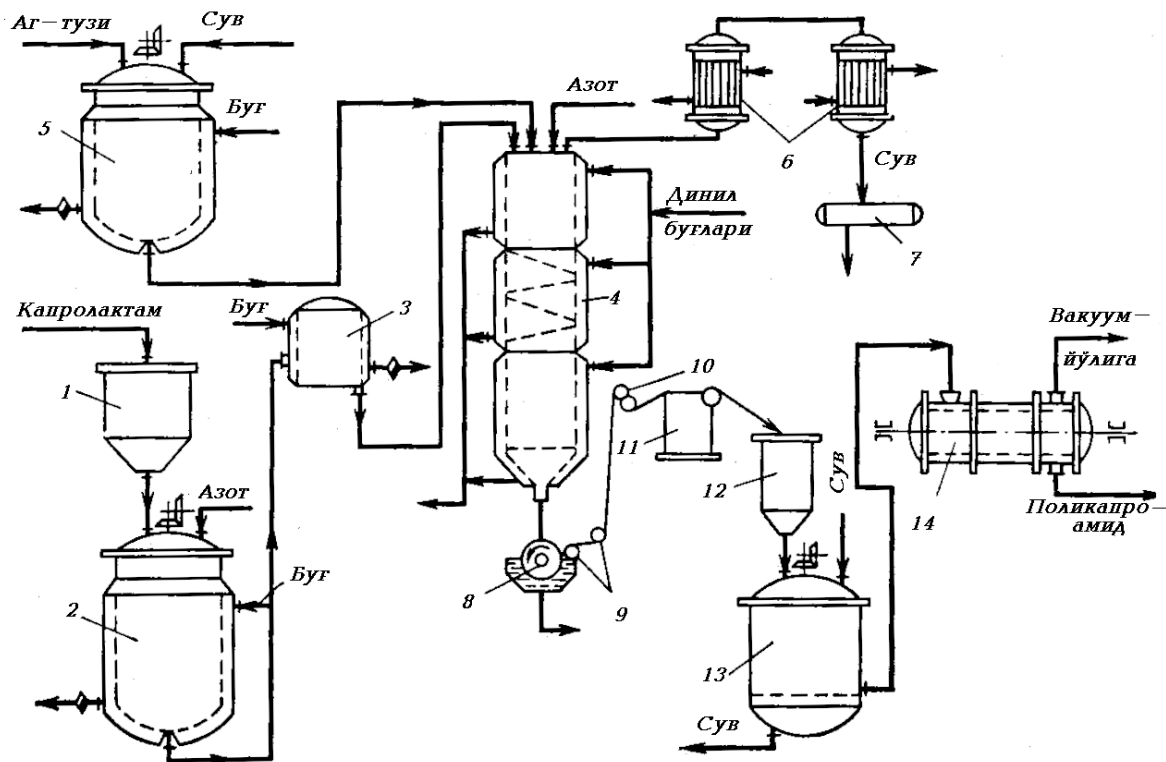
полиамидларни сополимерлари (полиамид П-54, П-548, П-68, П-54/10, П-54/21 ва б).

ПОЛИАМИД 6 НИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ ТЕХНОЛОГИЯСИ

Полиамид 6 олишни технологияси ўз ичига, хом ашёни тайёрлаш, ε-капролактамини полимерлаш, совитиш, майдалаш, ювиш ва қуритиш жараёнларини олади.

Полиамид 6 ни ε-капролактаман суюқланмада, АГ тузининг сувли эритмаси иштирокида гидролитик полимерлаб олиш технологияси 22 чи расмда келтирилган.

Кристалл ε-капролактаман 1 чи бункерга солиниб, у ердан шнекли узатгич ёрдамида 2-чи суюқлантирувчига узатилади. Суюқлантирувчида ε-капролактаман азот муҳитида 90-1000С гача қиздирилиб, аралаштириб туриб суюқланма ҳолига ўтказилади.



Расм. 22. Узлуксиз усулда полиамид 6 (поликапрамид) ишлаб чиқариш схемаси:

1-капролактама бункери; 2-капролактамини суёқлантириш идиши; 3-филтр; 4-полимерлаш колонкаси; 5-АГ тузини эритиш аппарати; 6-кобикли кувирсимон иссиқ алмашгичлар-совитгичлар; 8-сув йиғиш идиши; 9-йўналтирувчи валлар; 10-тортувчи валлар; 11-кирқиш дастгоҳи; 12-полимер бўлакчалари бункери; 13-экстрактор; 14- вакуум-қуритгич.

Суёқланма ҳолидаги ϵ -капролактамага барқарорловчи қўшилади. Сўнгга лактама сиқилган азот ёрдамида ёки насос ёрдамида, 3-чи филтр орқали узлуксиз равишда 4-чи полимерловчи колоннага узатилади. Филтр ва барча кувур ўтказувчилар лактамини кристалланиб қолишини олдини олиш мақсадида буғ ёрдамида иситиб турилади. Бошқа 5-чи аппаратда, қиздириб ва аралаштириб туриб, полимерланишни фаоллаштирувчи адипин кислотаси билан гексаметилендиаминни тузини (АГ) 40% ли эритмаси, ёки ϵ -аминокапронон кислотаси эритмаси тайёрланади. Фаоллаштирувчини тайёрланган эритмаси ҳам меёрловчи насос ёрдамида 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.

Суёқланма ҳолидаги полимер босим остида колоннадан филера орқали оқиб турган совуқ сувли ваннадаги 8-чи барабанга сиқиб чиқарилади. Совитилган полимер, тасма ёки аркончалар кўринишида 9-чи йўналтирувчи ва 10-чи валлар ёрдамида 11-чи кирқувчи 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.

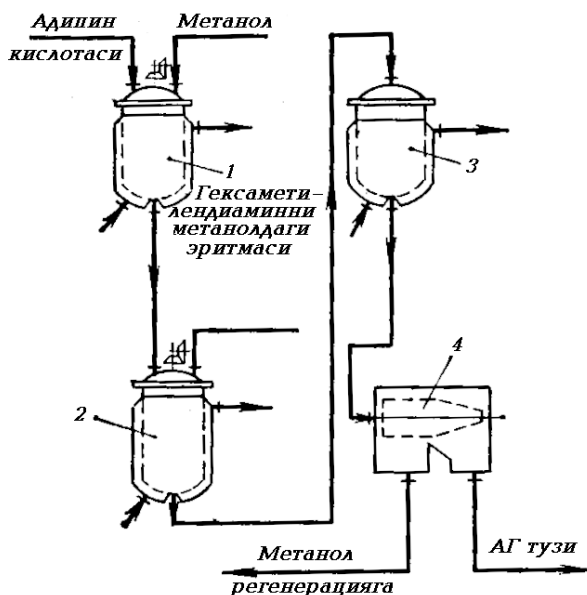
ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНАДИПАМИД (Полиамид 6,6)

Полиамид 6,6 (анид, нейлон 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 23) амалга оширилади.



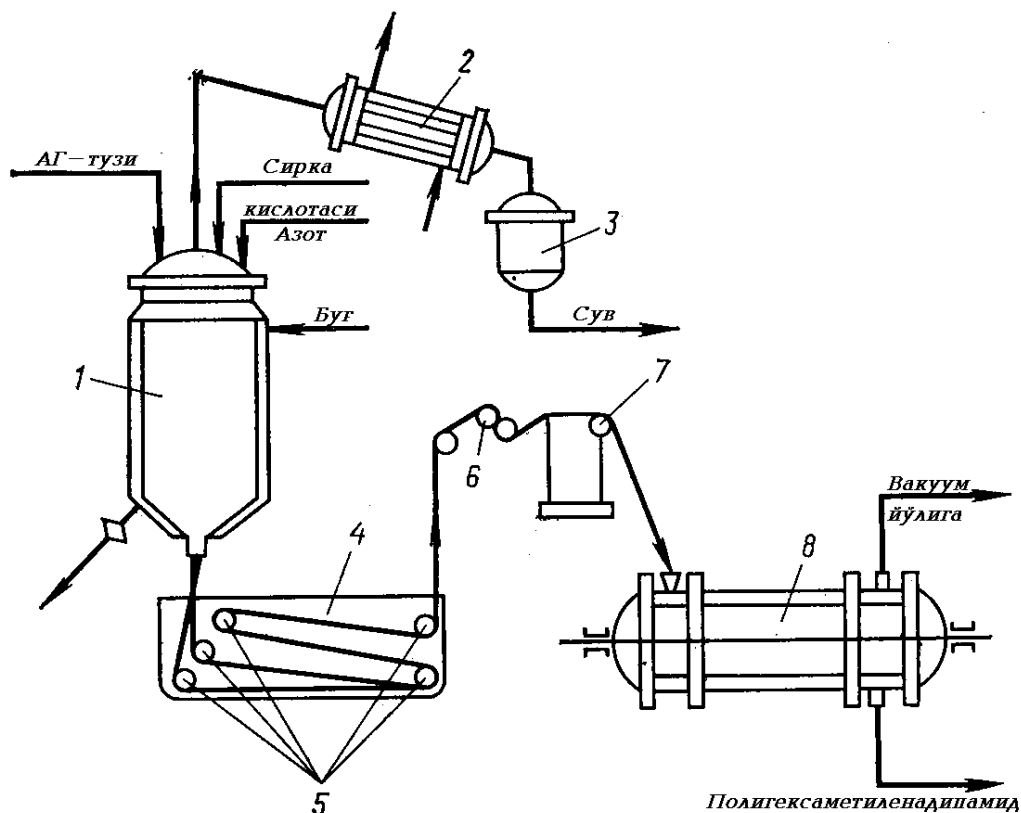
Расм.23. АГ тузини ишлаб чиқариш жараёни схемаси:

1-адипин кислотасини эритиш аппарати; 2-АГ тузини олиш аппарати; 3-АГ тузини чўктириш аппарати; 4-центрифуга.

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. Совиқ 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 кўшиб 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 суёқланади ва сувда яхши эрийди (18⁰С да 47%). Кристалл кўринишидаги АГ тузи ёки уни сувдаги эритмасини хона ҳароратида узоқ вақт сақлаш мумкин.

АГ тузини поликонденсатланиши



Расм.24. 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 дастгоҳи; 8-вакуум – кўритгич.

Полиамид 6,6 ни олиниш жараёни, асосан ϵ -капролактамини гидролитик полимерланиш қонуниятларига бўйсинади. Аммо бу жараённи ўзига хос тарафлари ҳам бор. АГ тузининг поликонденсатланиши 200⁰С дан юқорида бошланади ва 270-280⁰С 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 24 чи расмда келтирилган.

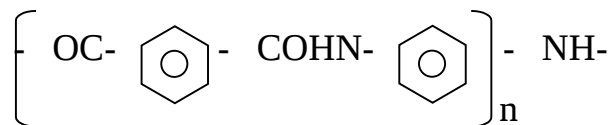
Кукун кўринишидаги АГ тузи поликонденсатланиш учун 1чи-автоклав - реакторга солинади. Шу реакторга 1 мол тузга нисбатан 1/150 мол сирка кислотаси ҳам солинади.

Реактор - автоклав, юқори ҳароратли иссиқлик ташувчи (динил ёки буғ) билан иситилишга мўлжалланган қобиғ билан жихозланган, хромникелли пўлатдан тайёрланган 1-6м³ ҳажмли цилиндр кўринишида бўлади. Поликонденсатланиш тоза азот атмосферасида, 1,5-1,9 МПа босимда, 1-2 соат давомида ҳароратни аста-секин 220 С гача, кейинги 1-1,5 соатда 220 дан 260 С 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. Жараёни, ажралиб чиққан сув микдорига 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 6чи-валлар орқали, қирқувчи (7)-дастгоҳга туширилади. Полиамидни гранулалари 8чи-барабанли қуритгичда қуритилиб, қадоқлашга узатилади.

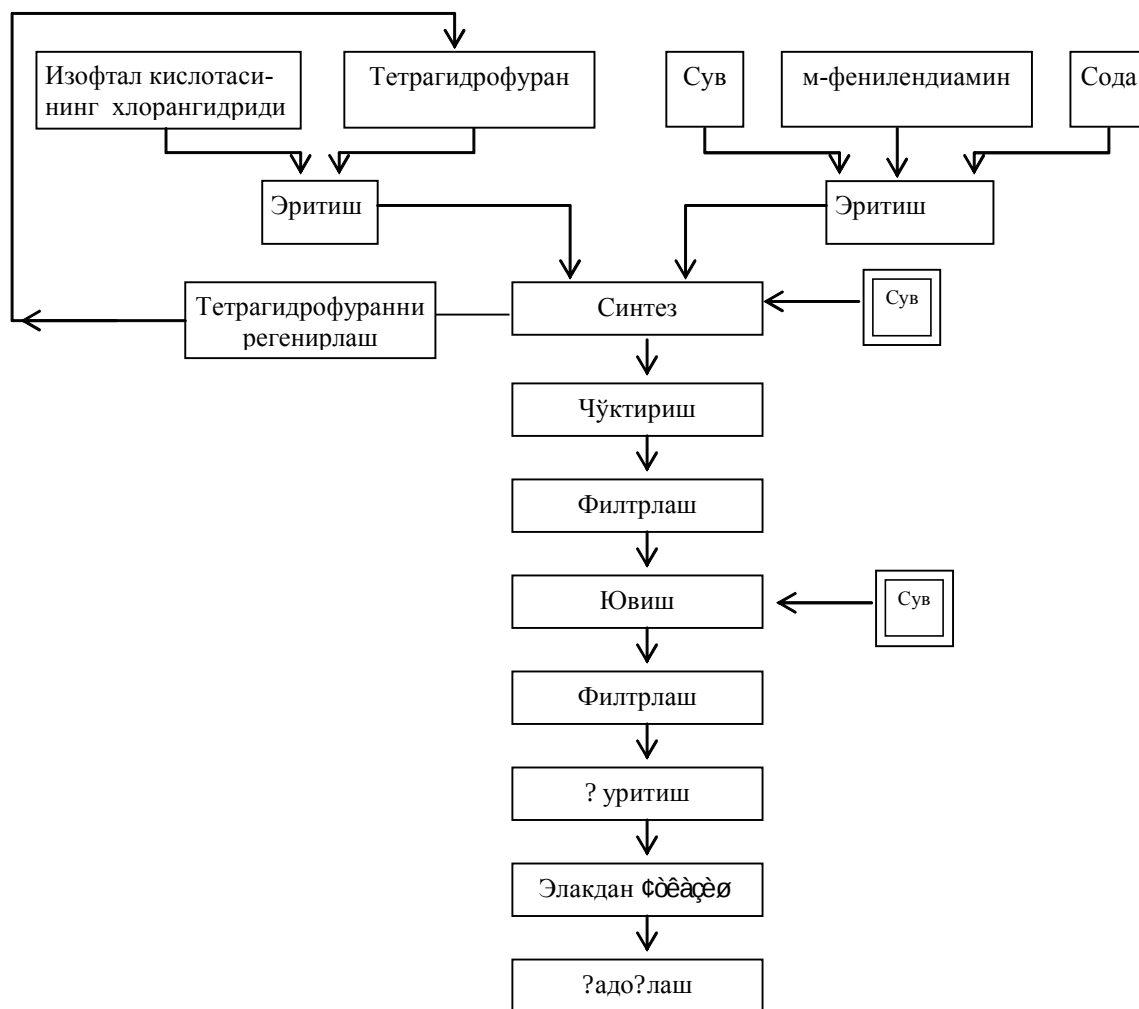
ПОЛИФЕНИЛЕНИЗОФТАЛАМИД (ФЕНИЛОН)

Фенилон (поли-м-фениленизофталамид) ароматик полиамидлар син-фига мансуб.



У м-фенилендиамин билан изофтал кислотаси хлорангидридини поликонденсатлаб олинади.

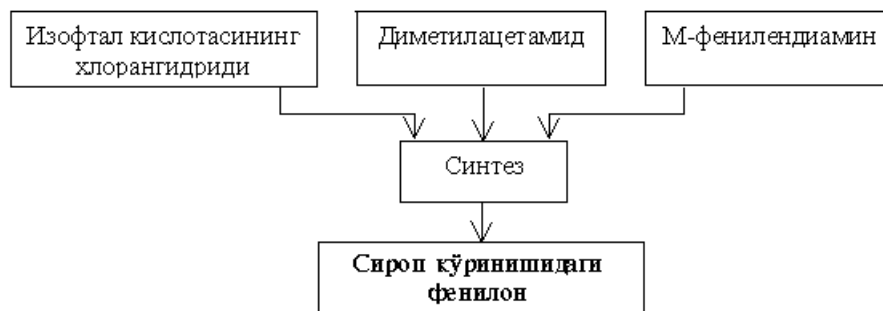
Фенилон бошқа ароматик полиамидлар каби юқори ҳароратда шишланади ва суюқланади. Фенилон узоқ вақт давомида ҳарорат (220-250оС), атмосфера, юқори радиация ва кимёвий таъсирларга чидамлиликини намоён этади. Шунинг учун ҳам фенилон асосан, мураккаб шароитларда ишлатилувчи буюм ва деталлар олишда ишлатилади.



Расм 25.Фенилонни эмулсияда, поликонденсатланиш реакцияси ёрдамида олишни умумий схемаси.

Расм 25 да келтирилган технология бўйича, изофтал кислотаси хлорангидриди эритмаси, 5-100С 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 100-1100С да вакуумда қурилади. Эланганидан сўнг майда кукун кўринишидаги фенилон олинади.

Фенилонни эритмада олишни умумий технологияси 26-расмда келтирилган.



Расм.26. Фенилонни эритмада олиш схемаси.

Бу усул бўйича, каттик изофтал кислотасининг хлорангидриди - 10 дан – 150С гачан совитилган ва арилиштириб 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 ХОССАЛАРИ ВА ИШЛАТИЛИШИ

Техникада ишлатиладиган полиамидларни молекула массаси 8000-25000 ўртасида бўлади. Ташқи кўриниши каттик, оқ рангдан оч қўнғир 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, совикда чўзилиш хусусиятига эга. Чўзиш ҳисобига полиамид толалари ёки пардаларини узунлигини 4-6 маротабагача катталаштириш мумкин.

Юқори механик хусусиятлар, антифрикцион ва электр изоляция хоссалари, кимёвий ва коррозия таъсирига чидамлилик, полиамидларни энг асосий конструкцион материаллар қаторига қўшади. Полиамидлардан шестернялар, подшипниклар, вкладишлар, втулкалар, роликлар, муфтлар, ползунлар, вентилятор ва винтларни кураклари, электр изоляция буюмлари, медицина жихозлари ишлаб чиқарилади.

Подшипник ва бошқа ишқаланиб ишлайдиган буюмлар мойланмасдан ёки сув билан мойлаб ишлатилади. Графит, талк ва молибден дисулфиди 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 илोजи борида 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Дикарбон кислоталари, уларнинг хлорангидридлари, диаминлар, аминокислоталар, алефатик полиамидлар, ароматик полиамидлар, полиамидларни номланиши, полиамид 6, полиамид 66, фенилон, антифрикцион хусусиятлар, конструкцион материаллар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Қандай полимерлар полиамидлар дейилади?
2. Полиамидларни синтез қилишнинг усуллари.
3. Полиамидлар қандай номланади?
4. Полиамид 6 ни ишлаб чиқариш технологияси.
5. Полиамид 6 ни хоссалари ва ишлатилиши.
6. Полиамид 66 ни ишлаб чиқариш технологияси.
7. Полиамид 66 ни хоссалари ва ишлатилиши.
8. Фенилон – полиамидини ишлаб чиқариш технологияси.

9. Фенилон – полиамидини ёнмаслик ва хароратбардошлик сабаблари.

10. Полиамидлар асосида олинadиган конструкцион материаллар.

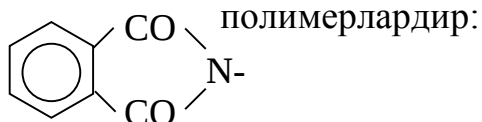
АДАБИЁТЛАР

1. Технология пластических масс. Под ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.381 - 407
2. Вольф Л.А. Хайтин Б.Ш. Производство поликапроамида, Москва., Химия, 1976 г.
3. Нельсон У.Е. Технология пластмасс на основе полиамидов. Пер. с англ. / под редакцией А.Я. Малкина, Москва., Химия, 1979 г. 212 с.

МАЪРУЗА - 17

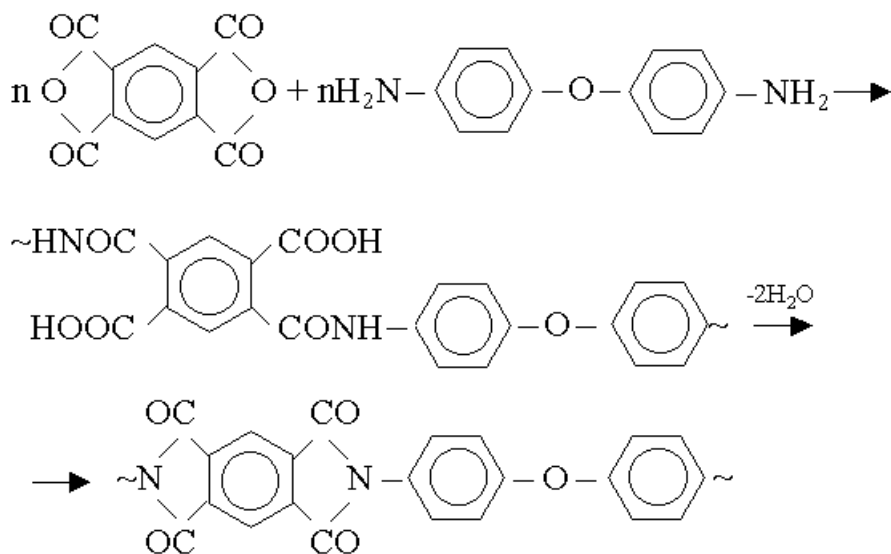
ПОЛИИМИДЛАР.

Полиимидлар, таркибида бензол ёки бошқа цикллар билан конденсирланган, циклик имид гуруҳлари сақловчи, ҳароратбардошлиги юқори гетероциклоцепли



ПОЛИИМИДЛАРНИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ.

Кимёвий тузилиши бўйича полиимидлар - алифатик, ароматик, чизикли ва тўрсимон турларга бўлинади. Беш-, олти- ва етти аъзоли имид цикли полиимидлар ҳам бор. Полиимидлар полимерланиш ва поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинади. Амалий аҳамиятга эга бўлган беш аъзоли имид цикли 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 хароратига боғлиқ. Эритувчилар сифатида N,N- диметилформамид, 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 хароратда, 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 хўл амид эритувчиларида олиб борилганида, ҳамда полиамидокислоталарни харорат таъсирида цикллашда (бу реакция сув ажралиб чиқиши билан боради) катта аҳамият касб этади.

Полиамидокислоталарни циклик ҳолга ўтказиш фақат харорат таъсирида, ёки кимёвий бирикмалар иштирокида (каталитик) амалга оширилади. Харорат таъсирида цикллаш, полиамидокислота эритмасини, ёки асосан ундан олинган парда, тола ёки кукунни вакуумда ёки инерт атмосферада, хароратни 3000С гача кўтариб амалга оширилади. Бунда, аввалига молекула масса (полимерланиш даражаси) сезиларли даражада пасаяди (харорат 100-1800С ўртасида) ва кейинчалик юқорироқ хароратларда яна орта бошлайди (занжир учига амин ва ангидрид груҳларини поликонденсатланиши натижасида).

Демак, полиамидокислоталарни харорат 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.

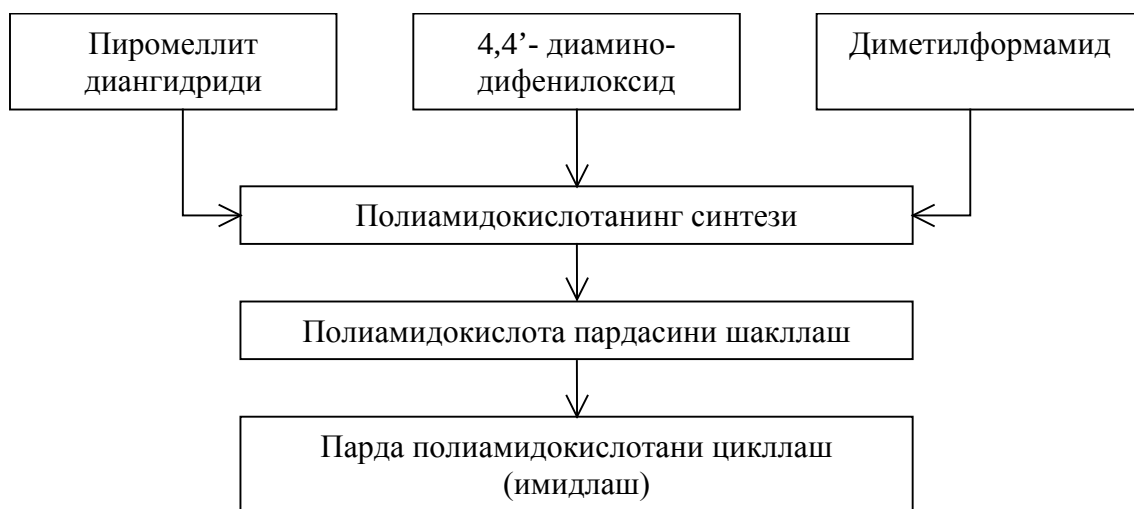
Полиамидокислота эритмаларига ёки ундан олинган кукун ва бошқа буюмларга, кимёвий бирикмалар-асосан карбон кислоталарининг ангидридлари (сирка ангидриди) ва учламчи аминлар (пиридин) аралашмаси билан ишлов бериш, цикллаш хароратни 20-1000С гача пасайиш имконини беради. Бунда полиимидларни полимерланиш даражаси, бошланғич полиамидокислоталар полимерланиш даражасидан сезиларли фарқ қилмайди. Каталитик цикллаш тугаганидан сўнг бир хил ҳолларда қисқа вақт ичида 300-3500С да ушлаб турилиши мумкин. Полиамидокислоталарга -дициклогексилкарбодиимид ёки учфторсирка кислотасининг ангидриди таъсир эттирилса, изоимид грухли (иминолактон грухли) полимерлар ҳосил бўлади ва бу грухлар юқори хароратларда 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 хароратда қайновчи эритувчиларда (нитробензол, М-крезол) 160-210 С 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 хароратини 200-2100С дан 140-1600С гача пасайтириш мумкин бўлади, ёки юқори хароратда жараён вақти анчагина қисқаради.

ПОЛИИМИДЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Чизикли ароматик полиимидлар олиш технологияси, поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинadиган бошқа чизикли полимерлар технологиясидан фарқланади. Бу фарқ асосан полиимид олишни икки босқичда олиб боришдир.

ПМ маркали полиимид пардасини икки босқичли поликонденсатланиш жараёнида олиш схемаси 27- чи расмда келтирилган.



Расм-27. 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 қуруқ 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 қувурлардан ўтказиш ва қайта ишлаш қийин бўлган юқори қовушқоқли эритмалар ҳосил бўлади. Шунинг ҳам эсдан чиқармаслик керакки, полиамидокислоталарни сақлаганда ва 100°C дан юқори ҳароратда қиздирилганда, деструкция ҳисобига уларни молекула массаси камайиб кетади. Полиамидокислоталарни деструкцияланишини олдини олиш мақсадида, уларни $0-5^{\circ}\text{C}$ да сақланади.

Полиамидокислота эритмаси яхшилаб филтрланади, эриган ҳаводан тозаланади ва металл тасма устига ётқизилган ингичка полиимид асосга узлуксиз қўйилади. Тасмани 100°C гача қиздирилган қуруқ азот айланиб турган қуриштириш камерасидан ўтказиб, эритувчи учириб юборилади. Сўнгра ҳарорати 150 дан 300°C гача ўзгарадиган (азот атмосферасида) иссиқлик камерасидан ўтказилади. Охириги ишлов бериш, пардани жуда юқори ҳароратда (400°C атрофида) қисқа вақт (15 минут) ичида ушлаб туриб амалга оширилади. Полиимид пардаларини икки ўқ йўналишида ориентацияланишини таъминлаш мақсадида, уларни махсус, 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 - тилла-ранг, поли - 4,4' - дифениленпиромеллитимид тўқ қизил ранглидир. Кард 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 хароратигача юмшамайди. Уларни, ҳисоблаб топилган ва кучланишни релаксацияси катталигидан аниқланган шишаланиш харорати 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.

Концентрланган сульфат ва азот кислоталарида парчаланиш билан эрийди. Полиимидларни занжирига кард гуруҳларини (фталид, флуорен ва бошқалар) киритиш, уларни иссиқбардошлигини камайтирмасдан, эрувчанлигини анча яхшилайти. Масалан анилинфталейнни полипирромеллитимиди хона хароратида диметилформаидда, диметилацетаидда, 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 102 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 нурлатилгани

ўзида мўрт бўлиб қолади. Полиимидлар озон таъсирига ҳам чидамли. Улар таркибида 2% озон бор ҳавода 3700 соат ушланганидан сўнг 50% ли мустаҳкамлигини сақлаб қолади. Улар, УФ - нурланиш таъсирига ҳам чидамли.

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 парчаланади; қиздирилганда диметилформаид ва диметилацетаид таъсирига ҳам чидамсиз. Энг яхши гидролитик барқарорлик, олти аъзоли нафтоиленимид циклли полиимидларга ҳос.

Полиимидларни энг яхши хоссаларидан бири, уларни ҳароратбардошлилигидир. Вакуумда ва инерт атмосферада ўтказилган динамик термогравиметрия натижалари шунини кўрсатадики, ароматик полипиромеллитимидлар 5000С гача чидамли, бу ҳароратдан юқорида улар 35% гача массаларини йўқотади. Ҳарорат яна кўтарила борса масса йўқотиши барқарорланади ва қолдиқ полимер 10000С гача сезиларли даражада массасини йўқотмайди.

Поли - 4,4' - дифениленоксидпиромеллитимидни инерт атмосферада 15 соат 400, 450 ва 5000С да қиздириш натижасида массасини йўқотиш миқдори мос равишда 1,5; 3,0 ва 7,0% ни ташкил этади.

Фақат ҳарорат таъсиридан кўра, ҳарорат 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 алангдан четлатилганида эса ўз-ўзидан ёниш тўхтайд.

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 ҳароратида полиэтилентерефталат пардаси хоссаларидан фарқ қилмасада, юқори ҳароратларда улардан анча яхши хоссаларга эга:

Хоссалар	Полиимид (ПМ пардаси)	Полиэтилентерефталат
Зичлик, кг/м ³	1430	1400
Шишланиш ҳарорати, °С	520	80
Нол бақувватлик ҳарорати, °С*	815	248

Чўзилишдаги бўлиниш кучланиши, МПа		
20°C да.....	170	160
200°C да.....	120	50
Узилишдаги нисбий кучланиш, %		
20°C да.....	70	100
200°C да.....	90	125
Чўзилишдаги қайишқоқлик модули, МПа	3000	3850
Ҳарорат таъсирида эскириш**		
250°C да.....	10 йил	Суюқланади
300°C да.....	1 йил	-
350°C да.....	1 ой	-
400°C да.....	1 кун	-
Солиштирама ҳажмий электр қаршилиги, Ом·м	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурча- ги, $1 \cdot 10^3$ Гц да.....	0,003	0,005
Диэлектрик ўтиш, $1 \cdot 10^3$ Гц да.....	3,5	3,0
Электр мустаҳкамлик, кВ/25 мкм.....	7	7

* 0,14 МПа кучланиш таъсирида 5 сек давомида пардани парчаланмасдан туриш ҳарорати

** 1% ли деформацияга эришилгунча ҳавода ушлаш вақти.

ПМ пардаси криоген ҳароратда 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 400оС дан юқори ҳароратда, 100-200 МПа босимда пресслаб олинади ва кейин механик ишлов бериб тайёр маҳсулотга айлантирилади. Бу усул анча мураккаб ва қиммат. Қуйида шундай яриммаҳсулотларни физик-механик хоссалари келтирилган:

Зичлиги, 23 ⁰ С да, кг/м ³	1420
Чизикли кенгайишнинг ҳарорат коэффиценти, 10 ⁵ К ⁻¹	5-6
Деформацион иссиқбардошлик, °С.....	357
Бўлиниш кучланиши, МПа	
Чўзилишда.....	95
Сиқилишда.....	155
Эгилишда.....	120
Қайишқоқлик модули, МПа	
Чўзилишда.....	315
0	
сиқилишда.....	310
0	
Зарбий қовушқоқлик, кДж/м ²	

қирқим билан.....	37,5
қирқимсиз.....	51,
4	
Электр	мустаҳкамлик,
кВ/см.....	220
Электр камалагига чидамлик, 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, °С	270
Узоқ ишлаш мумкин бўлган ҳарорат, °С.....	210-230
Сув ютиши, 100°С да, %	0,8

Узун полиметилен ҳалқаларидан ташкил топган диаминлар (1,12-додекаметилендиамин) асосидаги полипиромеллитимидларни экструзия усулида қайта ишлаш мумкин.

Полиимид боғловчилари асосида қуйидаги хоссаларга эга шишапластиклар олинган (МДХ да СТПБ, АҚШ да Скайбонд 700 ва б.):

ПОЛИИМИДЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ

Полиимид пардалари электр двигателларида пазлар ва обмоткалар, конденсаторларда, эгилувчан печат схемаларида изоляция сифатида ишлатилади. Полиимидлардан олинган пластиклар поршенли ҳалқаларда, 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.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Ароматик тетракарбон кислоталарининг хлорангидридлари, ароматик диаминлар, икки босқичли синтез, полиамидокислоталар,

полиамидокислоталарининг эритмаларини ишлаб чиқариш, имидланиш реакциялари, полиимидлар, иссиқ- , хароратбардошлик, қайта ишлаш жараёнида қотириш.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Ароматик полиамидокислоталарнинг ҳосил бўлиш реакцияларини тушунтиринг.
2. Полиамидокислоталар эритмаларини ишлаб чиқариш технологик жараёни.
3. Полиимдларни ҳосил бўлиш реакциялари ва шароитлари.
4. Полиимдларни ишлаб чиқаришни икки босқичли технологияси.
5. Полиимидларни бир босқичда олиб бўлмаслик сабаларини тушунтиринг.
6. Имидланиш технологик жараёнини нима сабабдан тайёр полимер маҳсулотларида ўтказилиш сабабларини тушунтиринг.
7. Полиимдларни хоссалари ва уларни хароратбардошлигини юқори бўлиш сабабларини тушунтиринг.
8. Полиимдларни ишлатилиш соҳалари.

АДАБИЁТЛАР

- 1.Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.298-315.
2. Бессонов М.И. и др. Полиимиды – класс термостойких полимеров., Л., "Наука", 1983 г., 308 с.

МАЪРУЗА – 18

ФУРАН БИРИКМАЛАРИ АСОСИДА ОЛИГОМЕР ВА ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Фуран полимерлари гетерозанжирли юқори молекулали бирикмалардан бўлиб, улар фуран қаторига кирувчи мономерлар – фурфурол, фурфурил спирти, фурфурилденкетонлар (масалан: фурфурилиденацетон) асосида олинади. Ишлатилаётган мономерларга қараб фуран полимерлари, фурфурол асосидаги, фурфурил спирти асосидаги ва фурфуролацетон асосидаги полимерларга бўлинади.

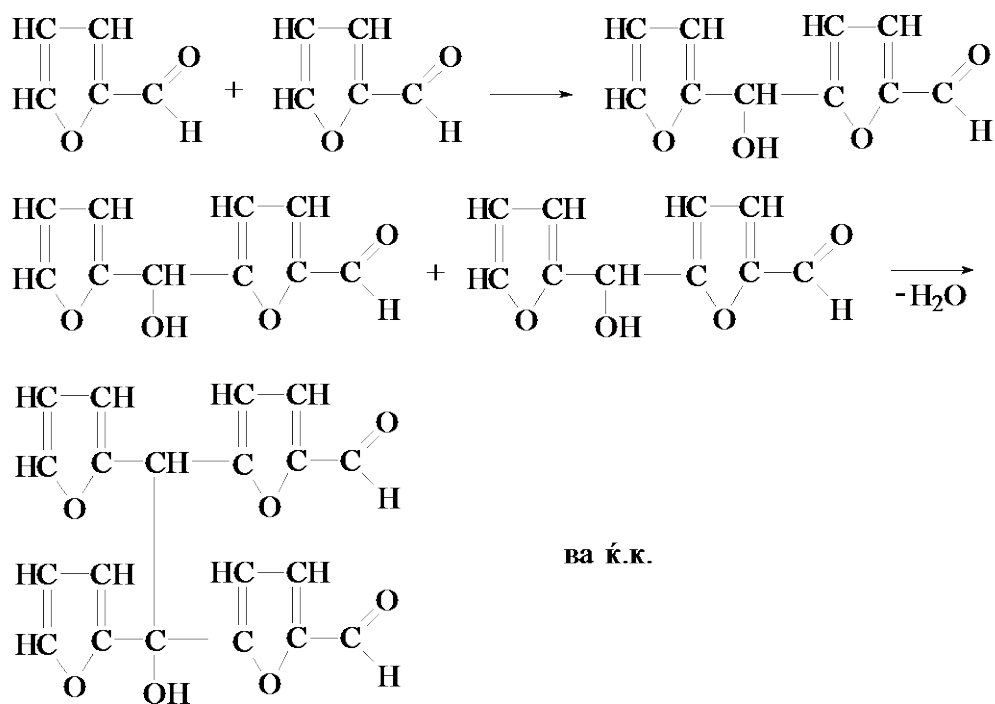
Фуран ҳосилаларининг полифункционаллиги – циклдаги тўйинмаган боғлар, ён занжирдаги карбонил ва винил гуруҳлари, ҳамда ҳаракатчан водородлар, улар асосида ҳарорат ёки ҳароратва катализатор таъсири остида суюқланмайдиган ва эримайдиган зич тикилган полимерлар ҳосил қилувчи, термореактив олигомерлар ҳосил бўлишига олиб келади.

Тикилган фуран полимерлари, юқори иссиқбардошликка ($300-500^{\circ}\text{C}$), турли агрессив муҳитлар таъсирига ўта чидамлиликка (кучли оксидловчилардан ташқари) ва катта пиролизтик қолдиққа (кокс сони) эга. Улар радиация таъсирига чидамли, қоникарли диэлектрик хусусиятларга эга. Аммо фуран олигомерларини қотиши, улар зичлигини анчагина ортиши ($1100-1200$ дан $1400-1500 \text{ кг/м}^3$ гача) билан борганидан, улар қотганида киришиши анчагина бўлади ва бу ҳол материални ёрилишга ва адгезиясини ёмонлашишига олиб келади.

ФУРФУРОЛ ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.

Фурфуролни турли реакцияларда қатнашиш фаоллиги катта. Фурфурол оддий шароитда узоқ сақланганда, оксидланиш натижасида гетероциклини узилиш реакциялари кетиб, фурфурил таркибида турли кислоталар (левулин) ҳосил бўлади. Бу кислоталар фурфуролни полимерланишга олиб келадилар.

Минерал кислоталар (сулфат, хлорид), органик сулфокислоталар (бензолсулфокислота, п-толуолсулфокислота), металлари галогенидлари (цинк хлориди), анилинни хлорид водородли тузи ва бошқа катализаторлар (ион катализаторлари) иштирокида полимер ҳосил бўлиш реакцияси катта тезликда кетади. Реакция натижасида фурфурол қора рангли суюқланмайдиган, эримайдиган полимерга айланади.



Юқори ҳароратда қўш боғлар ҳисобига полимерланиш реакциялари кетиши мумкин.

Фурфуролни эрувчи ва суюқланувчи олигомерларини, уларни аминлар, масалан гексаметилентетрамин (олигомер ФГ-1), фурфурамид (олигомер ФФ-1) ва бошқа азотсакловчи бирикмалар иштирокида 120-140⁰С да қиздириб олиш мумкин. Технологик жараён қуйидагича амалга оширилади.

Новолак фенол-формалдегид олигомерларини синтез қилишда ишлатиладиган, аралаштиргичли реакторга, янги хайдаб олинган фурфурол ва амин (7-30% фурфурол массасидан) солинади. Аралашма қайтаргич совутгични ишлатилган ҳолда қайнагунча қиздирилади ва шу ҳароратда 8-12 соат ушлаб турилади (реакция муҳитида бўш фурфурол миқдори камайиши бошлангунича). Сўнгра реакция массаси ҳарорати 160-180⁰С да, енгил учувчилар хайдаб юборилади (учиб чиқаётган буғлар ҳарорати 110-115⁰С.).

Реакция натижасида тўқ-жигарранг рангли, Убеллоде бўйича томчи тушиш ҳарорати 70-115⁰С, молекула массаси 500-1200 бўлган олигомерлар ҳосил бўлади. Олигомерлар 190-250⁰С да катализаторсиз ёки сулфокислоталар иштирокида котадилар .

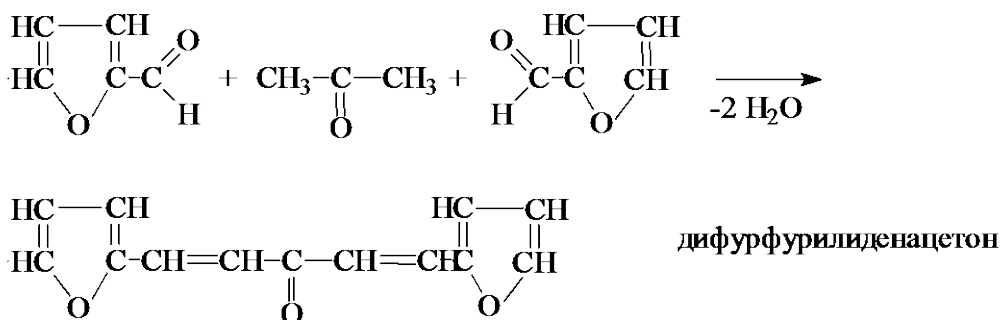
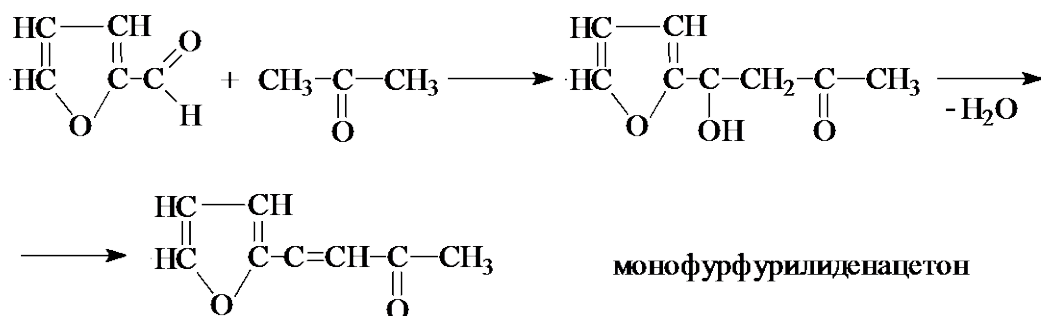
Пресс-материаллар олиш учун олигомерлар тўлдиргич билан тўлдирилади (каолин, оқ курум ва б.), унга суртилувчи ва катализатор қўшилиб, 80-120⁰С да валцланади, сўнгра майдаланади. Мўртлигини камайтириш мақсадида каучук билан модифицирланади (20% олигомер массасидан). Бундай пресс-материаллардан тайёрланган буюмлар 250⁰С гача қониқарли даражада физик-механик ва диэлектрикли хоссаларини сақлайдилар. Фурфуролни полимерлари грунталарни гидробарқарорловчи, шимилувчи ва қуйиш таркибларини тайёрлашда ишлатилади.

ФУРФУРОЛАЦЕТОН ПОЛИМЕРЛАРИ.

Фурфууролацетон полимерларининг хом-ашёси.

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 спирт ёки сув муҳитида реакцияга киришиши натижасида ҳосил бўлади.



Саноатда фурфууролацетон полимерларини олишда мономер ФА ва мономер ФАМ лар ишлатилади.

Мономер ФА – эквимол миқдордаги 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 гача
Ацетон	1,0 гача

Мономер ФА ни резол фенол-формалдегид олигомерлари олинadиган реакторда синтез қилинади. Реакторга янги хайдаб олинган фурфурол ва ацетон солиниб, яхшилаб аралаштирилади ҳамда қайтар совутгич ишга туширилгач, катализатор – ўювчи натрийнинг сувдаги 20% ли эритмаси қуйилади. Реакция натижасида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади. Реакция муҳитида 47-52⁰С ҳароратни ушлаб туриш мақсадида, реактор қобигига со-

виқ сув юборилади. Экзотермик жараён тугагач, рекция массаси, қобикқа буғ бериш орқали $86-96^{\circ}\text{C}$ гача кўтарилади ва шу ҳароратда 6 соат ушлаб турилади. Сўнгра реакция муҳити $25-30^{\circ}\text{C}$ гача совитилади ва аралаштириб туриб 30% ли сульфат кислотаси ёки бошқа минерал кислота билан нейтралланади. Сўнгра реакция массаси сокин ҳолда ушланади ва бунда у 2 қаватга ажралади (ФА номмери чўкади, сув тепада йиғилади). Тепада йиғилган сув деконтация қилиб (қуйиб) олинади. Реакторда қолган мономер ФА 1,5-2 соат давомида аралаштириб туриб юқори ҳароратда қуритилади. Тайёр мономер ФА совитилиб, идишларга қуйиб олинади.

Мономер ФА – тўқ жигарранг рангли, ацетонда яхши эрийдиган (сувда эримайди) суюқлик. Унинг қайнаш ҳарорати $160-240^{\circ}\text{C}$, зичлиги 20°C да 1090 кг/м^3 , $170-180^{\circ}\text{C}$ да катализатор иштирокида (бензолсулфоқислота) қотиш тезлиги ками билан 40 сек.

ФАМ номмери 1,5 мол фурфурол билан 1 мол ацетондан, мономер ФА га ўхшатиб олинди. Аммо ФАМ номмери таркибида дифурфурилиден ацетон миқдори (65%) мономер ФА дагидан анча кўп бўлади.

ФАМ дан олинган тўрсимон полимер, худди шундай ФА номмеридан олинган полимерга нисбатан юқори иссиқбардошлик ва кимёвий чидамликни намоён этади.

Саноатда фурфуrolацетон олигомерлари қуйидаги усулда олинади.

ФА номмери, қайтар совутгичли реакторда қайнатилади ва қайнаш 6-8 соат давом эттирилади. Сўнгра массани ҳарорати $180-190^{\circ}\text{C}$, учаётган буғлар ҳарорати 110°C гача енгил учувчи моддалар ҳайдалади. Бу жараён олинган олигомерни Убеллоде бўйича томчи тушиш ҳарорати $70-110^{\circ}\text{C}$ бўлгунча давом эттирилади. Олигомер ацетонда яхши эрийди ва юқори ҳароратда ($280-300^{\circ}\text{C}$ да 2-4 мин.) катализаторсиз ва ионли катализаторлар иштирокида (250°C да 1% бензолсулфоқислота билан 5-7 мин, 5% билан 1-2 мин.) қотади.

Дифурфурилиден ацетонни олигомери, мономер дифурфурилиден ацетонни реакторда, аралаштириб туриб, тўғри савутгични ишлаш ҳолатида, $190-200^{\circ}\text{C}$ да, Уббеллоде бўйича томчи тушиш ҳарорати $95-110-115^{\circ}\text{C}$ бўлгунча қиздириб олинади.

Фурфурил полимерларини ишлаб чиқариш

Фурфурил спирти асосида термореактив олигомер олиш (м: ФЛ-2), фурфурил спиртини сув ва малеин ангидриди иштирокида поликонденсатлаш, нейтраллаш ва қуритиш жараёнларидан иборат.

Реакторга 91 масс.қисм фурфурил спирти, 9 масс.қисм сув ва 1,5 л иссиқ сувда эритилган 0,30-0,36 масс.қисм малеин ангидриди солинади. Реакция муҳитининг рНи 2-3,5 да реакторни хажми ортгани сари реакцияни рН 3-3,5 да ўтказиш керак, реактордаги масса $70-72^{\circ}\text{C}$ гача қиздирилади. Ҳарорат реакция иссиқлиги ҳисобига $98-100^{\circ}\text{C}$ гача кўтарилади ва шу ҳароратда, қайтар совутгични ишлатиб қўйиб, керакли қовушқоқликка эга олигомер олингунча жараён давом эттирилади. Аралашма $50-60^{\circ}\text{C}$ да 50% ли ўювчи натрий ёрда-

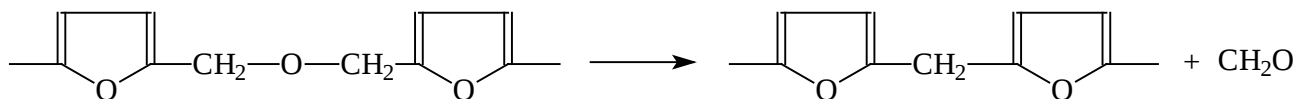
мида нейтралланади ва сокин ҳолда сақланади. Тепада ажралган сув декон-
тациялаб чиқариб ташланганидан сўнг, 80-87 кПа вакуум ва 95-100⁰С да оли-
гомер қурилади. ФЛ-2 олигомери реакция учун олинган фурил спирти ма-
сасини 80-85% ини ташкил этади.

Совитилган олигомер тиниқ бўлмай тўқ-жигарранг рангда бўлади. У
170-200⁰С да нейтрал муҳитда, 120-140⁰С да органик кислоталар (малеин,
шавел ва б.), 20-25⁰С да сулфоқислоталар, анилинни водород хлоридли тузи
ва бошқа катализаторлар иштирокида яхши қотади.

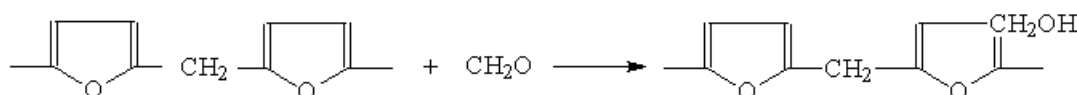
Шуни таъкидлаш керакки, фурфурол асосида олинган олигомерлар
нейтрал муҳитда 220-250⁰С да узоқ вақтда ва кучли кислоталар иштирокида
пастроқ ҳароратда тўрсимон полимер ҳосил қиладилар. Бошқача айтганда,
фуран олигомерлари ичида фурфурил спирти асосида олинган олигомерлар
анча паст ҳароратда нисбатан тез тикилган ҳолга ўтиш қобилиятига эга. Бу-
нинг асосий сабаби, бу олигомерларни тўрсимон ҳолга ўтиш реакцияларини
ўзига хослигидадир. Тошкент политехника институти Кимё-технология фа-
култетиди (ҳозирги Тошкент кимё-технология институти), Юқори молекула-
ли бирикмаларни кимёвий технологияси кафедрасида кўп йиллар ўтказилган
ишлар шуни кўрсатдики, фурфурил олигомерларини қотиш реакцияларини
ўзига хослиги, уларни кимёвий тузилишлари билан боғлиқ. Юқорида қайд
қилинганидек, фуран ҳалқаларини бир қисми ўзаро -CH₂-O-CH₂- диметиле-
нэфир боғлари билан боғланган. Бу боғлар ароматик ёки ҳоссалари арома-
тик, ҳалқаларга ўхшаш ҳалқалар орасида ҳосил бўлганида, (фуран ҳалқалари
хам шундай ҳалқалар қаторига киради) ҳарорат таъсирида (140⁰С ва ундан
юқори) бекарорлик намоён этиб парчаланадилар.

Диметиленэфир боғларини шу хоссасига асосланиб фурфурил спирти
асосида олинган олигомерларни, нейтрал муҳитда (кислотали муҳитда ҳам
шу механизм сақланиб қолади, фақатгина унда бир неча хил реакция бир
вақтни ўзида кетиши мумкин), тўрсимон ҳолга ўтиб, қотиш реакцияларини
қуйидагича кўрсатиш мумкин:

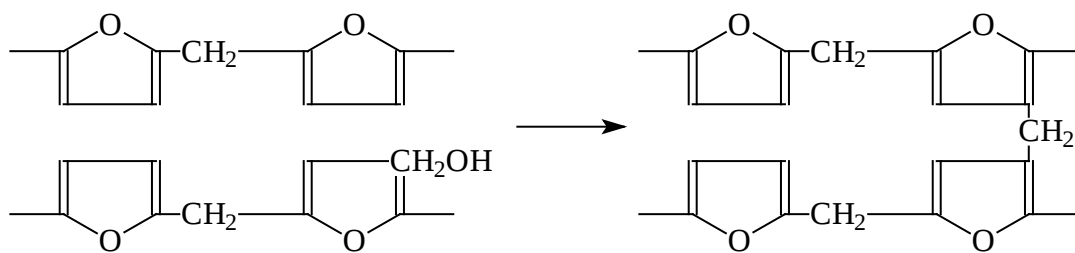
- 1) Ҳарорат 140⁰С ва ундан юқори бўлганида диметиленэфир боғлари
парчаланади:



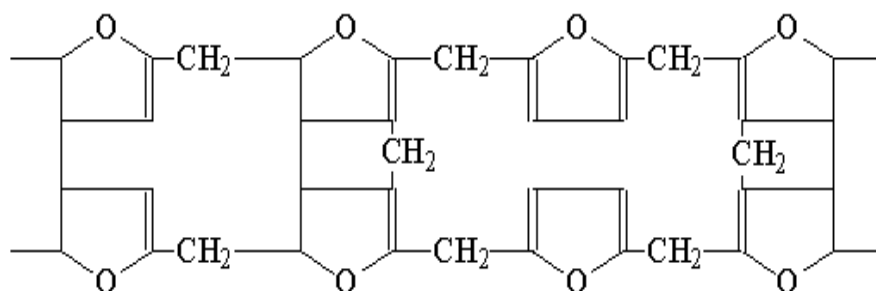
- 2) Ҳосил бўлган бўш ҳолдаги ўта фаол CH₂O фуран ҳалқасининг β-
водородлари билан бирикиб янги метилол гуруҳи ҳосил қилади:



- 3) Метилол гуруҳи бошқа занжирдаги фуран ҳалқасининг β-водород
билан реакцияга киришиб, уларни тикилишга олиб келади:



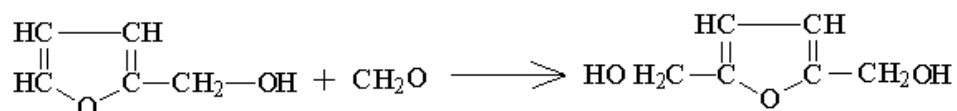
- 4) Юқори ҳароратларда (200°C дан юқорида), ёки кучли кислотали (ион) катализаторлар иштирокида фуран ҳалқаларининг қўш боғларини полимерланиш реакциялари ҳисобига зич тикилган, тўрсимон полимерлар ҳосил бўлади:



ФЛ-2 олигомери қатлам пластиклар олишда боғловчи сифатида, елим, замазкалар, тўлдирилган буюмлар олишда ишлатилади.

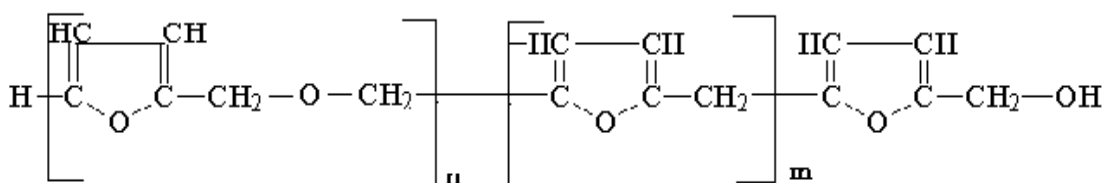
Фурфурил спиртини фармалдегид билан конденсатлаб олинадиган олигомерлар ҳам катта аҳамиятга эга.

Фурфурил спирти формалдегид билан кислотали муҳитда реакцияга киришиши натижасида биринчи босқичда формалдегид фуран ҳалқасидаги α -водород билан бирикиб метилол груҳи ҳосил қилади.



Хо-

сил бўлган диметилолфуран бошқа молекула диметилолфуран ҳамда фурфурил спирти билан реакцияга киришиши натижасида қуйидаги структурага эга олигомерлар ҳосил бўлади.



Бу ерда $n > m$ бўлиб ушбу нисбий реакцияга олинган формалдегидни миқдори ортиб бориши билан ортади ва ФС:ФД нисбати 1:2 бўлганида $n \gg m$ га айланади

Шунингдек, металлларни қуйиш саноатидаги стержен ва қолипларни тайёрлашда кенг ишлатиладиган карбамид-фуран олигомерлари ҳам катта аҳамиятга эга.

Карбамид-фуран олигомерлари, карбамид-фоамалдегид олигомерларини сувдаги эритмаси билан фурил спирти аралашмасидан ташкил топган. Бу олигомерлар, карбамидни фоамалдегид билан ҳосил қилган бошланғич реакция маҳсулотларини (гидроксиметилкарбамидлар) фурфурол спирти билан конденсатлаб ҳам олинади.

Фуран полимерлари асосида олинадиган пластик массалар

Фурфуролни олигомерларини боғловчи сифатида ишлатиб турли хил пресс-массалар олинади.

Пресс-кукунларни қуйидаги технология бўйича олиш мумкин:

Ўз таркибида 5% (масс) катализатор-қотиргич (бензолсулфокислота ёки цинк хлориди) сақлаган 45 масс.қисм фурфурол олигомеридан, 53 масс.қисм тўлдиргичдан (каолин) ва 2 масс.қисм сурилувчи моддадан (калций стеарати) ташкил топган аралашма, совик вали 80-90⁰С ва иссиқ вали 110-120⁰С ли валцда гомогенланади. Валцланган материал майдаланади ва фурфурол олигомерини хилига қараб 160-200⁰С да 20-60 мин давомида ишлов берилади. Тайёр пресс-кукун қуйидаги шароитларда прессланади:

Пресслаш ҳарорати, ⁰ С.....	180-200
Босим, МПа	30-40
Босим остида ушлаш вақти, мин/мм.....	1-2

Пресс-буюмларни физик-механик ва диэлектрик хоссаларини яхшилаш мақсадида фурфурол олигомерларидан олинадиган пресс-материаллар таркибига турли хил каучуклар, масалан, бутадиен-нитрил (олигомер массасидан 10-20%) каучук қўшилади. Бундай пресс-материаллар қуйидагича олинади. Аввалига каучук валцларда 20-60⁰С да 10-15 мин давомида пластик ҳолга ўтказиб олинади. Сўнгра таркибида 5% (масс.) бензолсулфокислотаси сақлаган фурфурол олигомери солинади ва аралашма 20-30 мин давомида 70-90⁰С да валцланади. Шу шароитни ўзида тўлдиргич (каолин, графит, асбест ва б.) қўшилиб, 15-20 мин валцланади ва вулканловчи агент (олтингурут, тиурам ва б.), суртилувчи модда (стеарин кислотаси) қўшиб валцлаш яна 10-15 мин давом эттирилади. Валцланган композиция совитилади, керакли катталиккача майдаланиб, сўнгра 160-200⁰С да 20-60 мин ушлаб турилгач, яна совитилади.

Таркибида каучук сақловчи композициялардан буюмлар компрессион ёки қуйма пресслаш усулида 190-200⁰С ва 30-65 МПа босимда ҳар бир мм қалинлиги учун 2-5 мин ушлаб туриб олинади.

Фурфурол-ацетон олигомерлари асосида олинадиган пресс-материаллар

ФА полимери асосида турли минерал тўлдиргичлар билан – шиша толалари, асбест, графит, тўлдирилган пресс-материаллар юқори иссиқбардошликка, кимёвий барқарорликка ва яхши мустаҳкамликка эга.

Турли тўлдиргичлар асосида олинган ФА пресс-материалларини ҳоссалари қуйида келтирилган:

	Шиша толаси	Асбест	Графит
Зичлиги, кг/м ³	1600-1700	1600-1650	1550-1580
Бузилишш кучланиши, МПа.....			
Сиқилишда.....	134-178	87-119	
статик эгилишда.....	153-170	28-40	29-34
Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа.....	362	266-319	120-190
Зарбий қавушқоқлик, кДж/м ²	80-140	9-10,5	1,6-1,65
Мартенс бўйича иссиқбардошлик, °С.....	300-320	280-290	280-290
Солиштирма электр қаршилиги.....			
сиртқи, Ом.....	9,3·10 ¹¹	8,2·10 ¹²	-
ҳажмий, ом·см.....	2,1·10 ¹²	9,6·10 ¹²	-
Диэлектрик йўқотишнинг тангенс бурчаги, 50			-
Гц да.....	0,01-0,023	0,03-0,06	-
Электр мустаҳкамлиги, кВ/мм.....	9,2-17,6	-	-

Мономер ФА асосида олинадиган пластбетон

Пластбетон мономер ФА (ёки ФАМ) асосида олинадиган, энг кўп тарқалган полимер материали ҳисобланади. У 70-94% турли қатталиқдаги минерал тўлдиргич, 6-30% ФА мономерлари ва қотириш катализаторидан (ФА мономерлари массасидан 10-20%) ташкил топган композиция. Пластбетон қотган ҳолда жуда яхши кимёвий турғунликка (фақат кучли оксидловчилар таъсирига чидамсиз), юқори механик мустаҳкамликка ва қониқарли диэлектрик хусусиятларга эга бўлади.

Тўлдиргични хили ва массанинг таркибига қараб пластбетон сув ва кимёвий таъсирларга чидамли материал сифатида гидротехник қурилмаларда (плотиналардан сувни чиқиб кетмаслигини олдини олишда), ер ости қурилмаларида (шахталарни мустаҳкамлашда), электролит ванналарини тайёрлашда ва б. ишлатилади.

Пластбетон, цементдан олинадиган бетонга ўхшаб қуйидагича олинади. Бетон аралаштиргичга минерал тўлдиргичлар солиниб (масалан: қум, тош ва б.) яхшилаб аралаштирилади, сўнгра тўлдиргич массасининг 1-2% и миқдорида фурфурол солинади. Фурфуролни массада аралаштирилганидан сўнг ФА мономерлари қўшиб, бир хил масса ҳосил бўлгунча аралаштирилади.

Сўнгра 20-50% ли катализаторни эритмаси (бензолсулфокислотанинг ацетондаги эритмаси) солинади.

Ҳосил бўлган бетон массасини керакли ерга солинади ёки қолипларга қуйилади. Юзада масса тез қотади. Қолипларда қотган тайёр буюмлар чиқариб олинади.

ФА мономеридан олинadиган полимер замазкалар (мастикалар)

Мономер ФА асосида олинadиган полимер замазкалари яхшилаб майдаланган тўлдиргичлар асосида – кум (фаизол замазкаси) ёки андезит уни асосида 3-10% углеграфит унидан қўшиб (ферганит замазкаси) олинади. Шунинг учун замазкалар пластбетонга нисбатан юқори зичлик, эластиклик, механик мустаҳкамликка, коррозияга чидамлилиқка эга. Бундай полимер замазкалари кимё цехларидаги бетон қурилиш конструкцияларини (фундаментларни, колонналарни, полларни ва б.) ҳимоялашда, кимёвий аппаратларни футеровкалашда (гидролиз аппаратлари ичини), ҳамда кислотага чидамли плиталарни теришда ишлатилади.

Ферганит замазкаси қуйидаги андоза бўйича тайёрланади (масс.қисм):

ФА мономер	27-29
Андезит уни	100
Углеграфит кукуни	3-10
Бензолсулфокислота	7-7,2
Ацетон	6-7,5

Ферганит-1 замазкаси қуйидагича тайёрланади. Аралаштиргичга тўлдиргичлар солиб, яхшилаб аралаштирилади, сўнгра ФА мономер солинади. Мономер ФА тўлдиргичлар билан бир хил масса ҳосил қилгунча аралаштириш давом эттирилади. Шундай қилиб тайёрлаб олинган масса узок вақт пластиклигини сақлаб туради. Ишлатишдан аввал доимо аралаштириб турилиб замазкага қотиргич бензолсулфокислотанинг ацетондаги эритмаси қўшилади. Қотиргич қўшилган замазка тезликда аралаштиргичдан олиниб ишлатилиши керак (тез ишлатилмаса қотиб қолади).

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Фурфурол, ацетон, фурфурил спирти, гексаметилентетрамин, фурфураמיד, фурфурол асосидаги олигомерлар, фурфурол – ацетон бирикмалари, монофурфурилиденацетон, дифурфурилиденацетон, мономер ФА, мономер ФАМ, мономер ФА ни олигомерланиши, фурфурил формалдегид олигомерлари, полимер бетон ва полимер замазкалар, кимёвий таъсирлар.

ҚАЙТАРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Фуран бирикмалари қандай хом-ашёдан олинади?
2. Фурфуролни ўзидан олигомер олиб бўлмаслик сабабларини тушунтиринг.
3. Фурфурол олигомерлари қандай қўшимчалар иштирокида ҳосил бўлади ва уларни ҳосил бўлишида нималарга аҳамият бериш кераклигини тушунтиринг.
4. Моно- ва дифурфурилиденацетонлар қандай реакциялар натижасида ҳосил бўладилар?
5. ФА мономеридан ФАМ мономеридан нималар билан фарқланишини тушунтиринг.
6. ФА мономеридан олигомер олиш технологик жараёни.
7. Фурфурил спиртини гомополиконденсатланиши натижасида қандай олигомер ҳосил бўлишини тушунтиринг.
8. Фурфурил – формалдегид олигомерларини ишлаб чиқариш технологик жараёни.
9. Фурфурол олигомерлари асосида пластик массалар, уларни ҳосил қилиш ва ишлатилиши.
10. ФА мономеридан олигомеридан олинган пластик массалар ва уларни ҳосил қилиш.
11. Фурфурил спирти асосидаги олигомерлардан олинган пластик массалар.

АДАБИЁТЛАР

- 1.Технология пластических масс. Под.ред. В.В. Коршака. М., «Химия», 1985, с.422-435
2. Магруппов Ф.А. , Фуран полимерлари кимёси ва технологиясининг ўзига хос хусусиятлари., ТошКТИ нашриёти, 2007 й.

МАЪРУЗА – 19

ТАРКИБИДА ОРГАНИК ВА НООРГАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР САҚЛАГАН ПОЛИМЕРЛАР

Бу синф полимерларига, асосий занжирида кремний, алюминий, титан, қўрғошин, 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 чидамлилиқ 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)

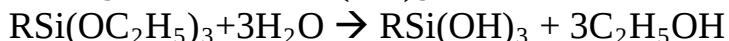
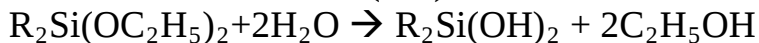
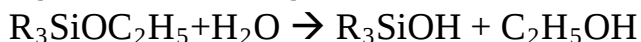
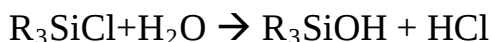
Полиорганосилоксанлар – асосий занжири навбатма-навбат келадиган кремний (органик радикаллар билан бириккан) ва кислород атомларидан ташкил топган полимерлардир.

Полиорганосилоксанларни синтез қилишнинг ўзига ҳосилилиги

Полиорганосилоксанларни, мономерларни гидролиз ёки согидролиз қилиш натижасида ҳосил бўлган моддаларни поликонденсатлаб ҳамда полимерлаб олинади.

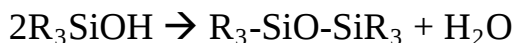
Кремнийорганик мономерлар гидролизи.

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 ҳоссалари реакция учун олинган сув миқдорига боғлиқ.

Монофункционал бирикмалар кислоталар иштирокида гексоалкил (гексоарил) дисилоксанларга айланади:



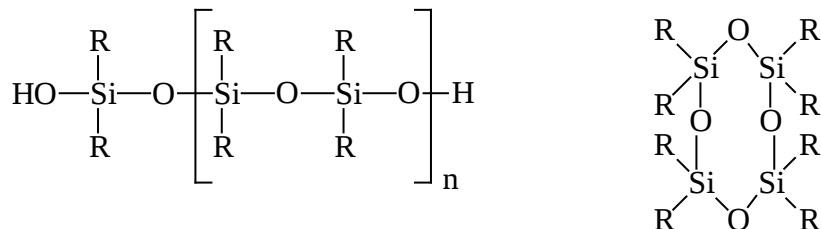
Гексаалкил (гексаарил) дисилоксанларни ўзи амалий аҳамиятга эга эмас, аммо монофункционал бирикмалардан озгинасини би- ва уч функционал бирикмаларга қўшиш, берилган таркибли полимерларни олиш имконини беради.

Бифункционал бирикмалардан чизикли полимерлардан ташқари 40-45% ча циклик олигомерлар ҳосил бўлади. Бу олигомерларни полимерланиш даражаси $n=3-9$ бўлиб $(R_2Si=O)_n$, 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 чизикли 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 $(R_2SiO_{1.5})_n$.

Би- ва учфункционалли моддалар аралашмаси гидролизга учраганида ва ҳосил бўлган бирикмаларни поликонденсатланиши натижасида тармоқланган цикл-чизиқли (нарвонли) ва циклли бирикмалар ҳосил бўлади.

Кремнийорганик мономерларни гидролизланиши муҳитни рН ига, эритувчининг табиати ва кутбилигига, 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.

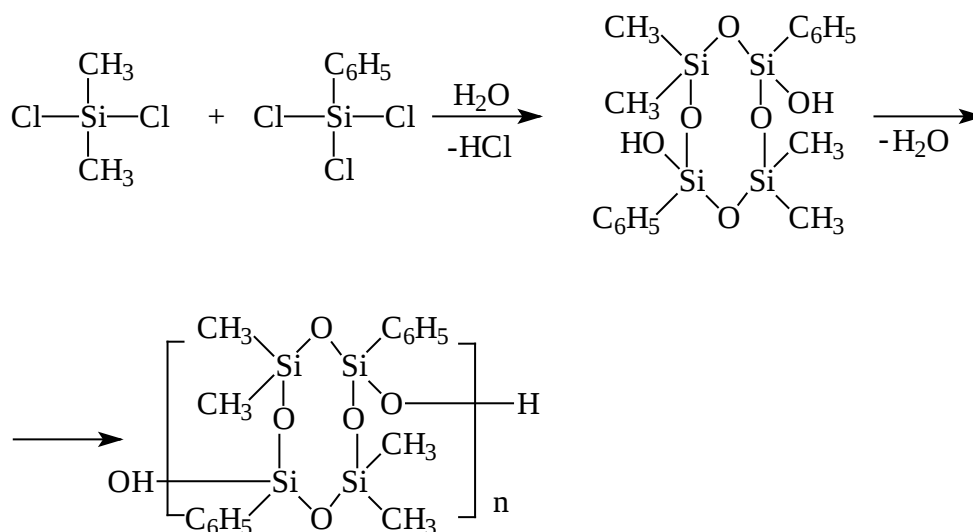
Фаол эритувчилар (спиртлар), бир қисм гидроксил гуруҳларини беркитиши натижасида, мувозанат чизиқли бирикмалар ҳосил бўлиши тарафига сурилади.

Радикалларни катталашиши билан ва уларни тармоқланганлиги ортиши билан гидролиз ҳамда полимер ҳосил бўлиш реакциялари секинлашади. Цикллар ҳосил қилишга органик радикалларни катталашиши (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 циклли моддаларни полимерланиши

Органосилоксанларни полимерлаш, катализаторлар – кучли кислота ёки ишқорлар иштирокида олиб борилади. Жараён ионли механизм бўйича амалга ошади. Циклли органосилоксанларни каталитик полимерлаб, ўртача молекула массаси 500000 дан 1000000 гача, алоҳида ҳолларда 3000000 гача бўлган полимерлар олинади.

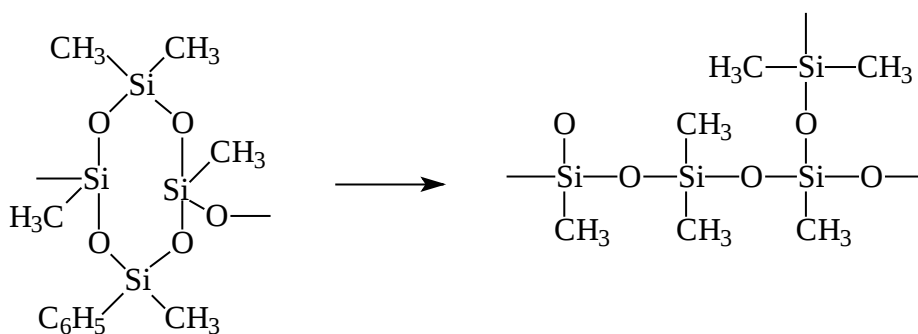
Кремнийорганик олигомерларни поликонденсатланиши

Бу усул билан термореактив полиорганосилоксанлар олинади.

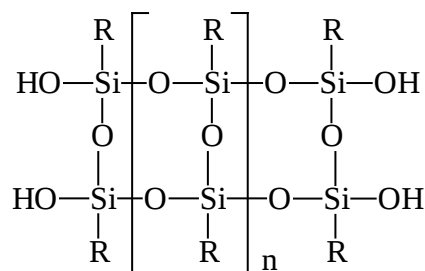
Полимерни асосий занжирига диметилсилокси-, диэтилсилокси- ёки метилфенилсилокси бифункционал ҳалқаларини киритиб, цикл-чизикли эластик полимерлар ҳосил қилинади.

Цикл-чизикли ва тармоқланган тузилишли полимерлар, органик радикалларни кремний атомига нисбати (R:Si) 1,0-1,6 бўлганида олинади.

Кремнийорганик олигомерлар поликонденсатланганида цикллари полимерланиш реакцияси ҳам кетади. Цикллари очирилиши катализаторлар таъсирида ёки катализаторларсиз ҳароратни ошириш натижасида амалга ошади:



Тармоқланган ва нарвонли (цикл-чизикли) тузилишга эга полиорганосилоксанлар, би- ва учфункционалли кремнийорганик бирикмаларни гидролитик поликонденсатланиши натижасида ҳосил бўлади. Учфункционалли кремнийорганик мономерлар асосида қуйидаги тузилишдаги полимерлар ҳосил бўлади.

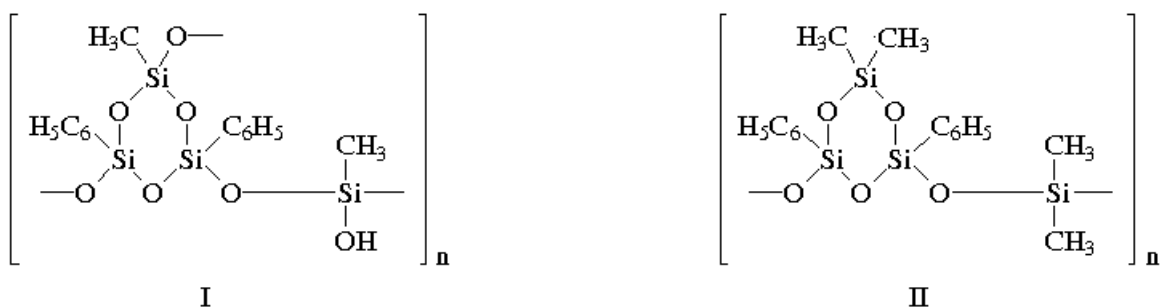


Саноатда бундай полиорганосилоксанлар органохлорсиланларни гидролизлаб ёки бирга гидролизлаб ва ҳосил бўлган моддаларни поликонденсатлаб олинади.

Полиорганосилоксанларни ишлаб чиқариш

Полиметил (I) – ва полидиметилфенилсилоксанлар (II).

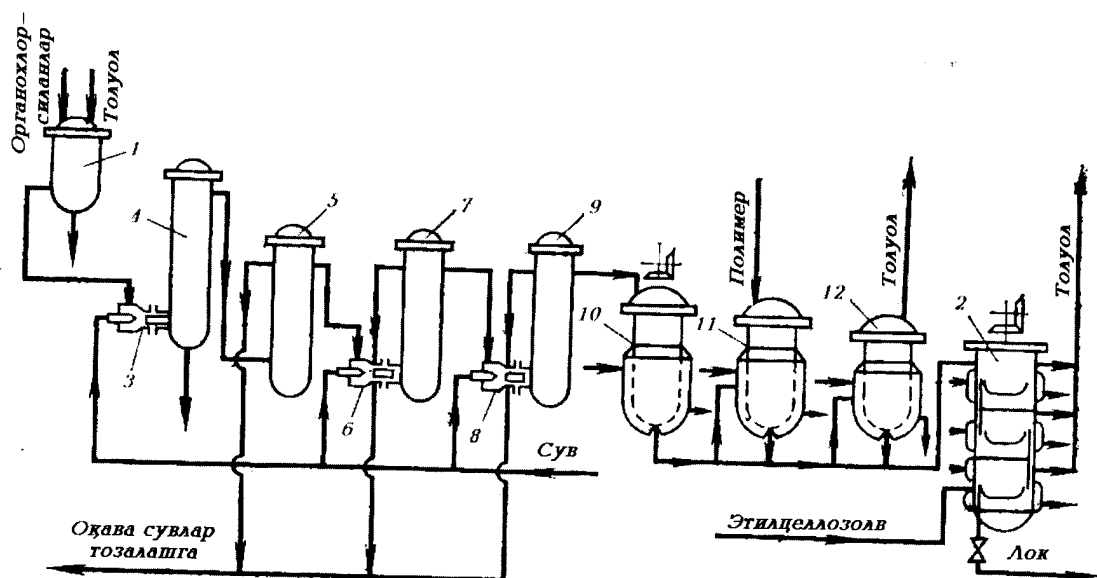
органохлорсиланларни биргаликда гидролизлаб, ҳосил бўлган моддаларни поликонденсатлаб олинади:



Саноатда бифункционал мономерлар – диметилхлорсилан ёки метилфенилдиҳлорсилан, ҳамда учфункционалли мономерлар – метилучхлорсилан, фенилучхлорсиланлар ишлатилади.

Полиметилфенил- ва полидиметилфенилсилоксан локлари узлукли ва узлуксиз усулларда олиниши мумкин. Ушбу полимерларни узлуксиз усулда олиш технологияси, биргаликда гидролизлаш ва ҳосил бўлган бирикмаларни поликонденсатлаш босқичларилан иборат (расм 28)

Органохлорсиланлар аралашмасининг толуолдаги эритмаси 1-чи ўлчагич –узатгичдан, оқимли аралаштиргич (3) га солинади. Аралаштиргичга аниқ миқдорда сув ҳам берилади. Компонентларни миқдори ротамерлар ёрдамида назорат қилинади. Аралаштиргич камерасида биргаликдаги гидролиз амалга оширилади. Биргаликдаги гидролизни тугаллаш мақсадида масса 4-чи колоннага узатилади. Масса колоннадан 5-чи флорентия идишига қуйилади ва бу ерда биргаликда гидролизланишдан ҳосил бўлган маҳсулотлар билан водород хлорид кислотаси қаватларга ажралади. Кислота нейтралланиб оқова сувлар системасига қуйилади, гидролиз маҳсулотлари эса икки босқичда, конструкциялари оқимли аралаштиргичга ўхшаш 6чи ва 8чи-ювгичларда сув билан pH=5-6 гача ювилади. Сўнгра гидролиз маҳсулотлари сувдан 7чи ва 9чи-флорентия идишларида ажратилгач 10-идишга солинади.



Расм-28 Полиметилфенилсилоксан ва полидиметилфенилсилоксан локларини узлуксиз усулда ишлаб чиқариш жараёнининг схемаси: 1—ўлчагич; 2—поликонденсатланиш аппарати; 3—оқимли аралаштиргич; 4—колонна; 5,7,9—флорентия идиши; 6,8—ювиш идиши; 10—оралиқ идиши; 11—аралаштиргич; 12—хайдаш кубы.

Ювилган гидролиз маҳсулотлари 10чи-идишдан 12чи-кубга узатилади ва бу ерда эритувчини бир қисми ҳайдалади. Модифицирланган полиорганосилоксан локларини олишда, гидролиз маҳсулотлари аввалига 11чи-аппаратда полиэфир ёки эпоксид плигомерлари билан аралаштириб, сўнг 12чи-кубга йўналтирилади. Кубдан гидролиз маҳсулотлари уч бўлимли 2чи-аппаратга тушади. Биринчи бўлимда эритувчи ҳайдалади ва қисман поликонденсатланиш бошланади, иккинчи бўлимда $125-180^{\circ}\text{C}$ да (локнинг хилига қараб) поликонденсатланиш давом этади ва учинчи бўлимда берилган концентрацияли лок олиш учун полимер эритувчида эритилади (этилцеллозолв).

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 $10-15^{\circ}\text{C}$ 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 ундан 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.

Шишатеколитлар.

Кремнийорганик шиша тексолитлар термореактив полиорганосилоксанлар ва шиша матолари асосида олинади.

Шишатеколитни олиш технологияси шиша матосини тайёрлаш (ёғловчи моддалардан тозалаш), уни кремнийорганик полимер эритмаси билан шимдириш, қуриштиш, пакет йиғиш, пресслаш ва тайёр маҳсулотни пресдан кейин ҳарорат таъсирида ушлаш жараёнларидан иборат.

Шиша матоси вертикал ёки горизонтал шимдириш-қуриштиш жиҳозларида 50-60% ли кремнийорганик локи билан шимдирилади. Таркибида 40% гача полимер сақлаган қурилган 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 шишатеколлит пресслаш ҳароратида чиқариб олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Кремний органик бирикмалар, гидролиз, 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 олинadиган 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.

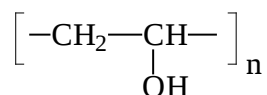
МАЪРУЗА – 20

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

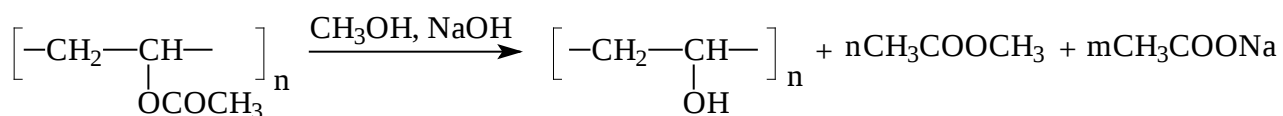


бошқа полимерларга ўхшаб ўз мономерини полимерлаб олинмасдан, балки полимеранологик ўзгаришлар орқали, яъни унинг мураккаб эфирларини совунлаб олинади.

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.

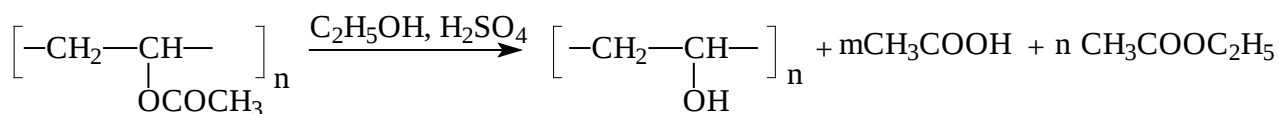
Поливинилацетатни сувсиз спирт муҳитида, ишқор иштирокида совунлаш энг кенг тарқалган усуллардан ҳисобланади (поливинилацетатни каталитик алкоголизи).

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.



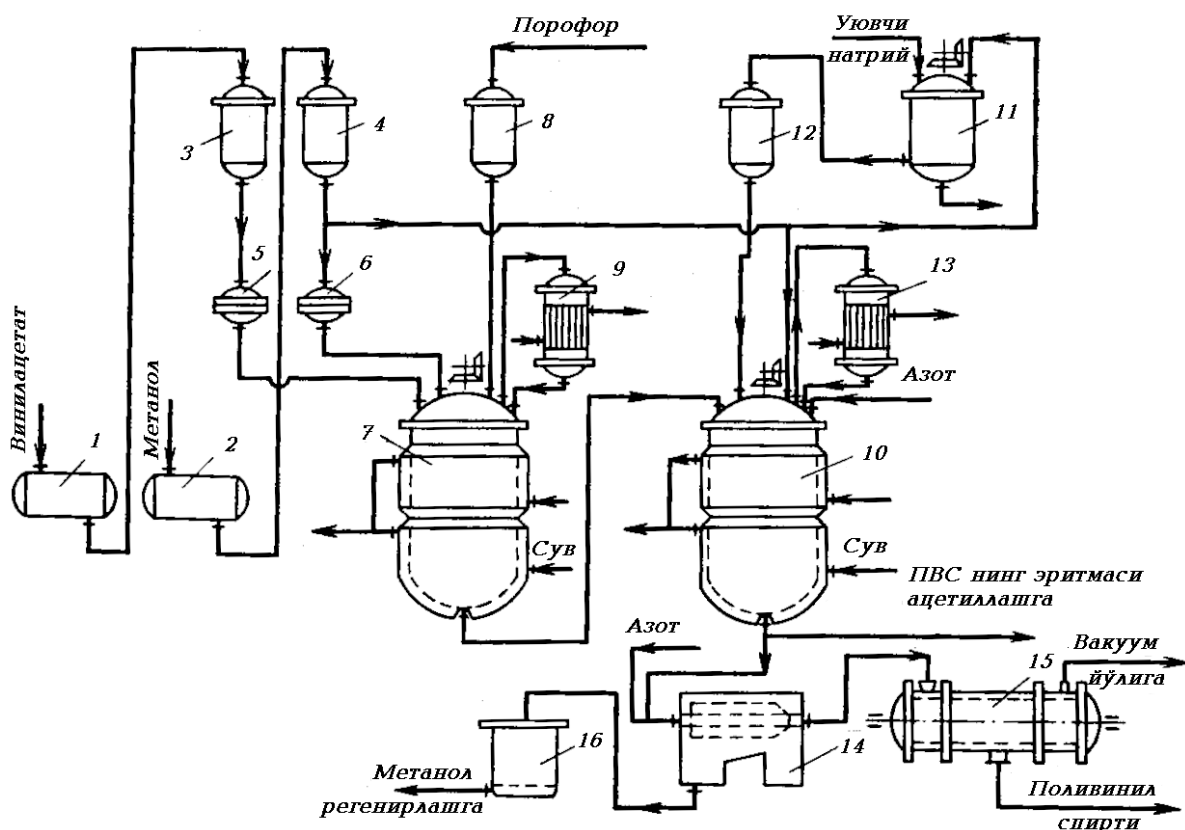
Одатда поливинилацетатни органик эритувчидаги эритмаси (локи) ишқор ёки кислотанинг спиртдаги эритмаси билан совунланади. Совунланиш даражаси реакция шароитларини ўзгартириш ёрдамида ростланади.

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-эшкакли вакуум курутгич; 16-ажратилган метанолни ушлагич.

Поливинил спиртини бирлаштирилган технологик жараёни қуйидаги босқичлардан иборат: поливинилацетатни (ПВА) олиш ва поливинил спиртини (ПВС) олиш (ишқорни метанолдаги эритмасини тайёрлаш, поливинилацетатни совунлаш, ПВСни сиқиб олиш, қуритиш ва элакдан ўтказиш).

Узлукли усулда поливинил спиртини олиш технологияси 29 чи расмда келтирилган.

Винилацетат ва метанол 1чи- ва 2чи-саклагичлардан, 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.

Қуйида 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 $20-30\text{ м}^3$, 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

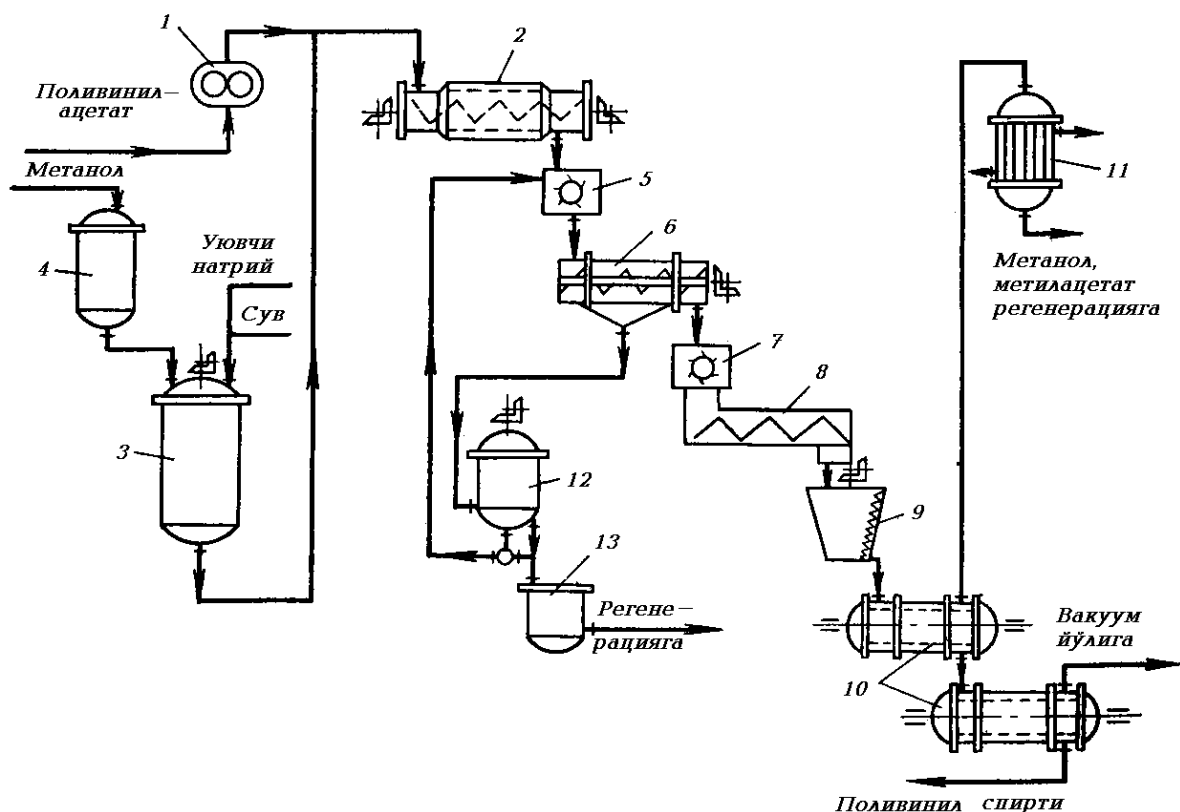
Совунлаш вақти $40-50^{\circ}\text{C}$ да 3-5 соат. Поливинилацетатни совунлаш ацетат гуруҳларини миқдори 2-3% қолгунча олиб борилади. Ҳосил бўлган поливинил спирти метанолдан 14чи- центрифугада ажратилгач, 15чи-вакуум-қуритгичда $40-52^{\circ}\text{C}$ да 4% енгил учувчилар қолгунча қуритилади.

ПВС тўғридан-тўғри поливинилацеталлар олиш учун ишлатиладиган бўлса, ПВСнинг метанолдаги суспензияси 70°C гача 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 бўлгунча). ПВСи сувда $65-70^{\circ}\text{C}$ ҳароратда эритилади. Ҳосил бўлган ПВСнинг сувдаги 10%ли эритмаси поливинилацеталлар олиш учун жўнатилади.

Поливинил спиртини узлуксиз усулда олиш технологияси 30 чи расмда келтирилган.

25% поливинилацетат ва 75% метанол саклаган 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 сакловчи 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-пичокли майдалагич; 6-бурғили сиёиш аппарати; 8-бурғили транспортер; 9-планетар аралаштиргичли бункер; 10-икки вакуум-қуритгичли қуритиш 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 суюклик сиқиб шнек арикчалари орқали 12чи-филтрга узатилади.

Сиқилган ПВС пичокли 7чи-майдалагичга узлуксиз узатиб турилади. Майдалагичдан 50-60% учувчи сакловчи ПВСи 8чи-шнекли транспортер ёрдамида 9-бункерга, у ердан эса 10чи-қуритиш агрегатига (2 та узлуксиз ишловчи вакуум қуритгичлари) узатилади. Иккинчи қуритгичдан чиқаётган ПВСи 3-6% енгил учувчилар саклайди. Ҳосил бўлган ПВС брикетлашга ёки винол толаси олиш учун узатилади.

Метанолни ва метилацетатни буғлари биринчи қуритиш агрегатидан 11чи-тўғри совитгичда конденсирланиб регенирлашга жўнатилади. Шнекли сиқувчи (6) дан 12чи-филтрга келиб тушган суюқликдаги аз микдордаги ПВСини ажратиб олиб қуюқ ҳолдаги аралашмаси яна 6чи-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) қаттиқ ҳолатда, уни совунлаш шароитига, ҳамда таркибидаги қолдиқ ацетат груҳи микдорига қараб, оқ рангли кукун 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 микдорига 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.

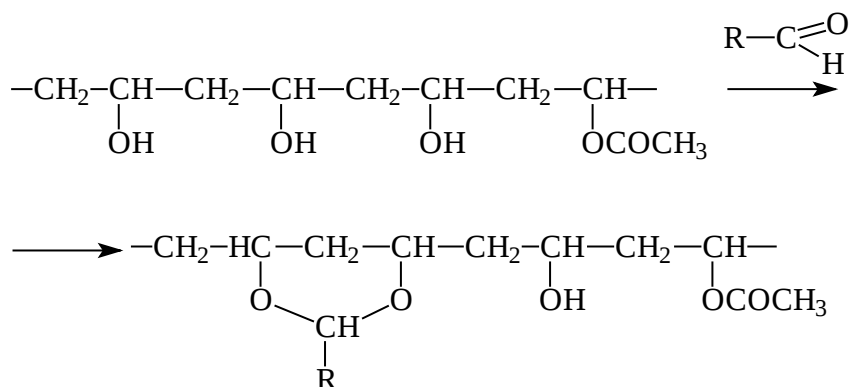
Поливинил спирти одатда пластификацияланган ҳолда ишлатилади. Ундан тери ва каучукка ўхшаш буюмлар, бензин таъсирига чидамли шланглар, пардалар, толалар, елимлар ишлаб чиқарилади.

Турли полимерларни суспензия усулида олишда ПВС и барқарорловчи сифатида ишлатилади.

Поивинил спиртининг кўплаб микдори 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.



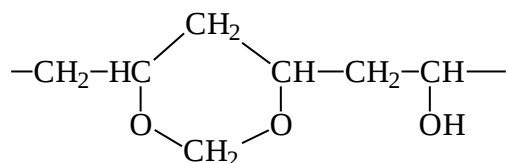
Ацеталлаш реакцияси реакция муҳитини аралаштириб туриб, минерал кислоталар ёки алюминий, қўرғошинни хлоридлари иштирокида ўтказилади.

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% бўлгунича сув қўшилади. Поливинилформал майда кукун кўринишида чўкмага тушади. Полимер ажратиб олинади ва 3% қолдиқ учувчи қолгунича қуритилади.

Икки босқичли усулда реакторга ПВС нинг сувдаги 4-10% ли эритмаси солинади, сўнгра катализатор – 0,05-0,25% хлорид кислотаси ёки 35-70% (ПВС ига нисбатан ҳисобланганда) нефт сулфокислоталари (Петров контакти) киритилади. Реакция муҳити хлорид кислотаси иштирокида аралаштириб туриб 65-70⁰С гача, нефт сулфокислоталари иштирокида 90-95⁰С гача қиздирилади.

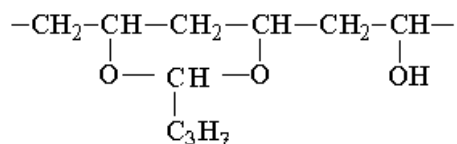
Поливинилформал оқ кукун кўринишида бўлиб, унинг зичлиги 1240 кг/м^3 га тенг. Унинг Мартенс бўйича иссиқбардошлиги $90-95^\circ\text{C}$ га Вик бўйича эса $115-120^\circ\text{C}$ га тенг. Поливинилформални ацеталланиш даражаси одатда $68-72\%$ ни ташкил этади.

У нисбатан кам эритувчиларда: чумоли, сирка кислоталарида, диоксанда, пиридинда, фенолларда, фурфуролда ва хлорланган углеводородларда эрийди.

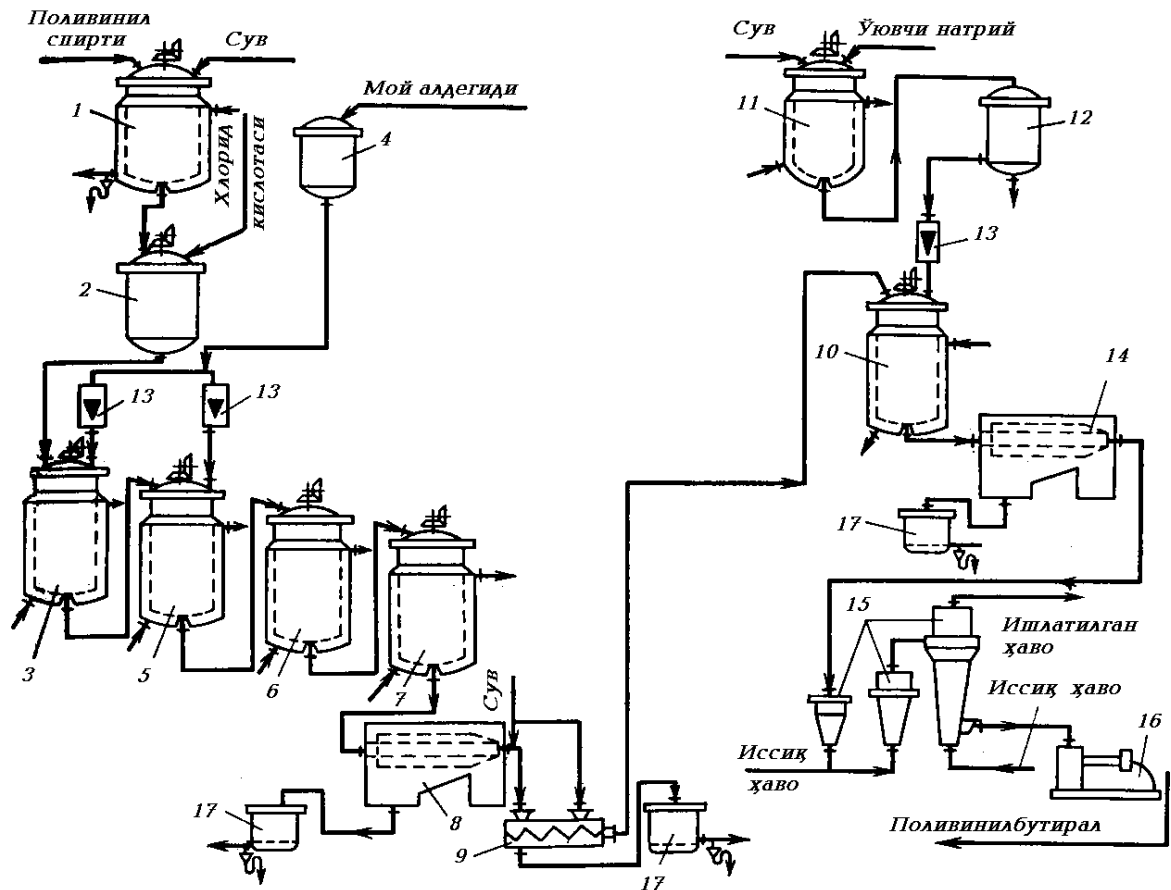
Поливинилформал электр изоляциясида ишлатиладиган лок, елим, эмал ва кўпик пластиклар олишда ишлатилади.

ПОЛІВИНІЛБУТИРАЛ

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 11-13⁰С бўлиб, секин-аста учинчи ацеталлаш аппаратида 30-35⁰С гача кўтарилади.

Поливинилбутирални сувдаги суспензияси оралиқ 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 45-50⁰С. Барқарорланган поливинилбутирал 14чи-центрифугага, у ердан аэрофонтанли 15чи-куритгичга 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 қўшиш, уни адгезия хоссаларини яхшилашга олиб келади (БФ елими).

Поливинилбутирални пардалари юқори тиниқликка ва нур таъсирига чидамлилиқка эга. ПВБ кўп қаватли, бўлакчаларга бўлинмайдиган “триплекс” типидagi 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 – 21

ИОН АЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ

Ионалмашгич материалларни учта асосий гуруҳга бўлиш мумкин: эримайдиган ионитлар, ионит мембраналари, эрувчи полиэлектролитлар.

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 полиэлектролитларни синтез қилиш ва ишлатиш эса тез ривожланаётган соҳалардан бири ҳисобланади.

Алмашинаётган ионлар зарядига қараб ионитлар, катионитларга, анионитларга ва амфотер ионитларга (полиамфолитларга) бўлинади.

Катионитлар-электролит эритмаларидан мусбат зарядланган ионларни (катионлар) ютиш ва бу ионларни эквимол миқдордаги бошқа мусбат зарядланган ионларга алмашиш хусусияти бор полимерлардир.

Анионитлар-эритмалардан манфий зарядланган ионлар (анионлар) ютиш ва бу ионларни бошқа манфий зарядли ионларга алмашиш 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 (сулфоқислотали, 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.

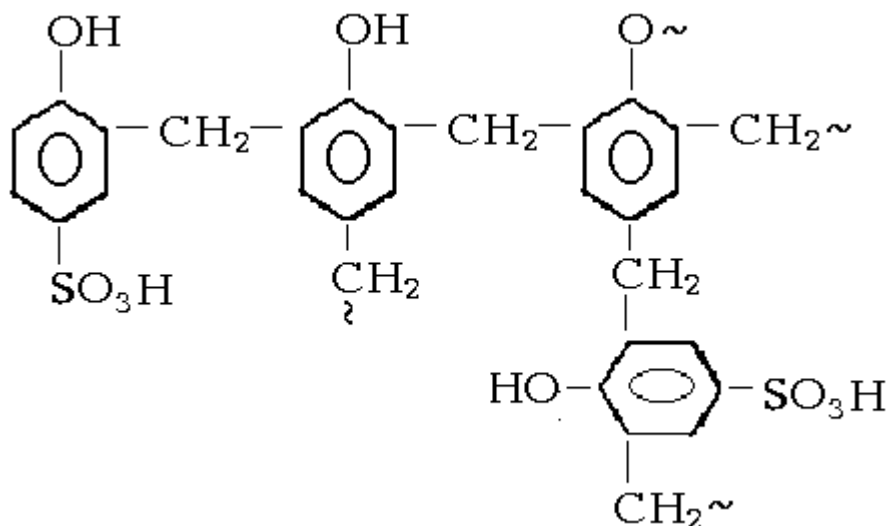
Кучли кислотали катионитлар ўз таркибида сульфат ва фосфор кислоталари гуруҳларини сақлайдилар. Кучсиз кислотали катионитлар эса асосан как-рбоксил, оксифенил ва бошқа гуруҳлар сақлайдилар.

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 чизикли, 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.

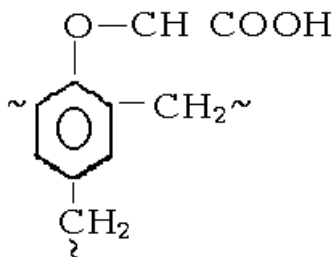
Катионит юқори мустаҳкамликка эга. Концентрланган ишқор ва кучли оксидловчилар таъсирига 50°C дан юқори хароратда чидамсиз.

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 сулфогуруҳли бифункционал катионитлар, ўрин алмашган фенолларни алдегидлар билан конденсатлаб олиниши мумкин.

Полимерланиш реакциялари ёрдамида олинadиган катионитлар.

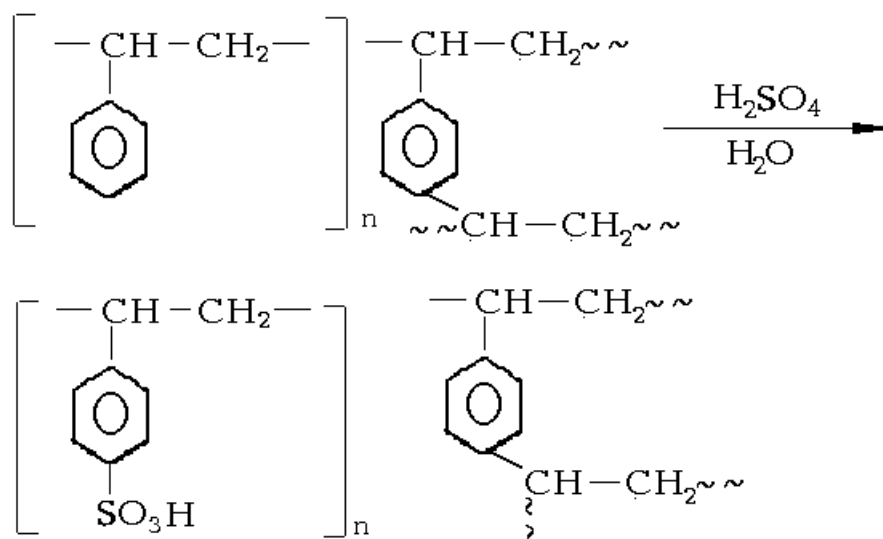
Бу усулда катионитлар, таркибида кислотали гуруҳ сақловчи мономерларни полимерлаб, ёки ионоген гуруҳлари сақламаган мономерлардан олинган сополимерлар таркибига кислотали гуруҳлар киритиб олиниши мумкин.

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 сулfoxлорлаб ва сўнгра совинлаб киритилиши мумкин.

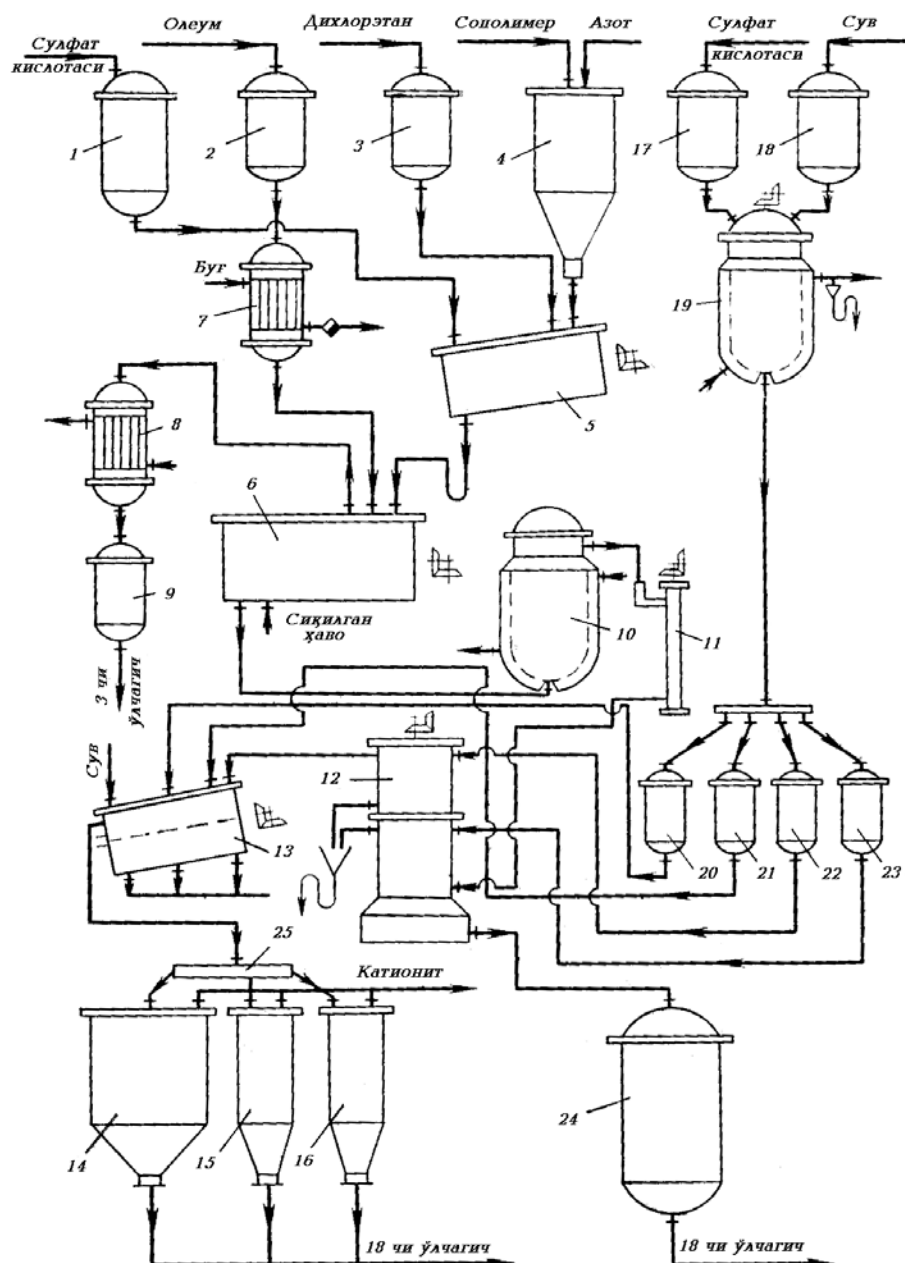
Стиролни дивинилбензол билан сополимерини катализаторсиз сульфат кислотаси билан сулфирлаб КУ-2 маркали катионитни узлуксиз усулда олиш жараёни Расм 32 да келтирилган.

Стиролни 8 масс.к. 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.к. 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 суюқлантириш 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-турли концентрацияли сульфат кислотасини йиғиш идиши; 24-ишлатилган 80% ли сульфат кислотасини йиғиш идиши; 25-элак.

Катионит гидротланишни биринчи босқичидан иккинчи босқичига (13 идиш) ўтказилади ва бу ерда суюлтирилган сульфат кислотаси (25 дан 5% гачан), ва сўнгра юмшатиш 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 стирол-ни дивинилбензол билан олинган макроғовакли сополимерларини сулфирлаб олинади.

Ҳозирги вақтда макроғовакли катионитларни олишда, сополимерлаш ғоваклар ҳосил қилувчи қўшимчалар иштирокида олиб борилмоқда.

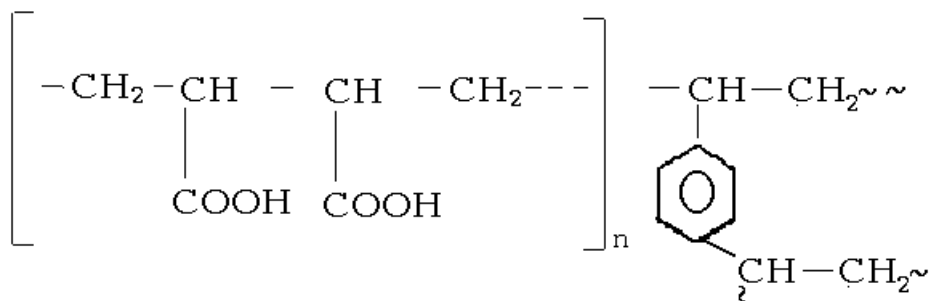
Кучсиз кислотали катионитлар.

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 чидамликка 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 металларга нисбатан селективлигини тaminлайди.

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, сулфонили, фосфонийли) сақлайдилар.

Кучли асосли анионитлар ҳаракатчан анионларини кислотали, нейтрал ва ишқорий муҳитда, кучсиз асосли анионитлар эса фақат кислотали муҳитда алмашадилар.

Поликонденсация реакциялари ёрдамида олинадиган анионитлар.

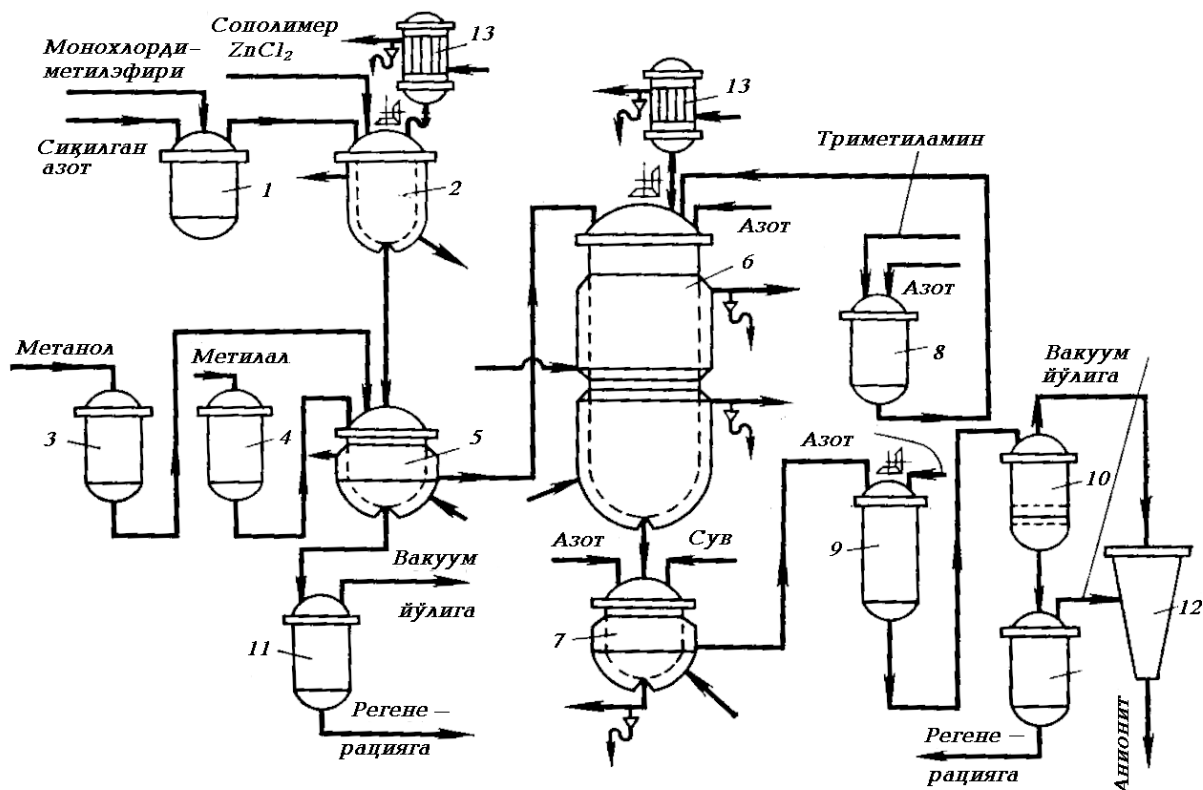
Бу хилдаги анионалмашгич полимерлари ўз таркибида турли даражадаги асосликка эга бўлган амин гуруҳлари сақловчи моддаларни поликонденсатлаб олинади.

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 аррил (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.

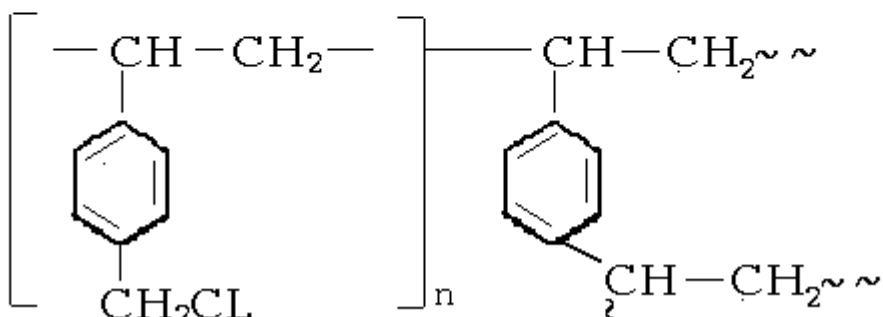
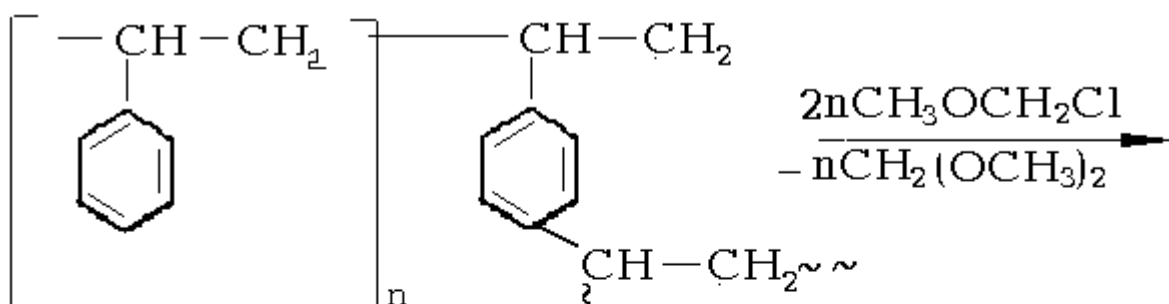
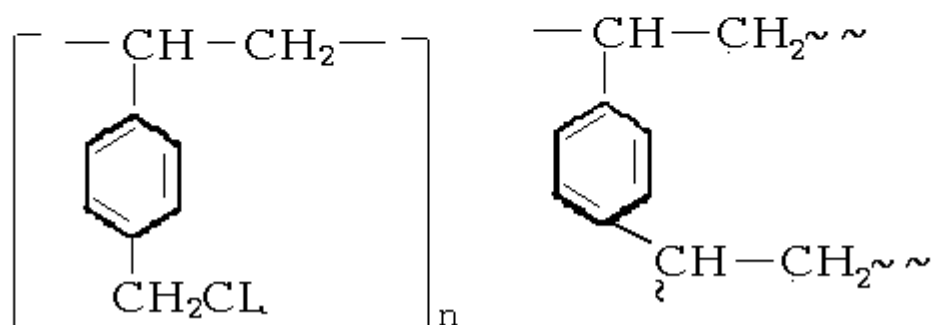
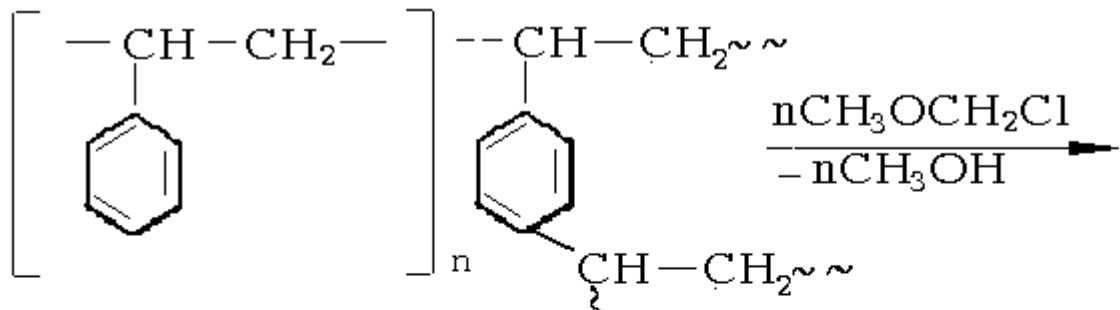
Кучли асосли азотсақловчи АВ-17 анионитини стирол билан дивинилбензол сополимери асосида ишлаб чиқариш технологик жараёни (Расм.33) хом аёш ёни тайёрлаш, сополимерни хлорметиллаш; сополимерни ювиш ва сиқиш, хлорметилланган сополимерни аминлаш; анионитни филтрлаб ювиш, ювинди сувларини нейтраллаш, тайёр маҳсулотни кадоқлаш каби жараёнлардан иборат.



Расм-33 Полимерлаб олинадиган 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.



Река-
ка-
ция
нати-
тижа-
жа-
сида

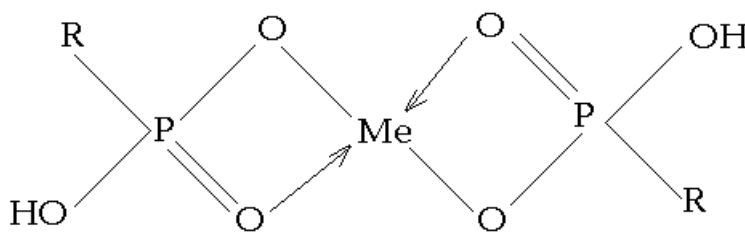
қўшимча модда сифатида метанол ва метилал ажралиб чиқади.

Жараён тугагач реакция муҳити 20-30⁰С гачан совитилиб 5чи друк-филтрагга 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:

Комплекс ҳосил қилувчи ионитлар ҳам универсал ионитларни олиш усулларида олинади.

Бир ҳил функционал гуруҳли ионитлар жараёни 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 номоён этади. Бундай катионитларда, металлларни катионлари билан таъсирланиш натижасида (NO_2^{2+} , Fe^{3+}), ионалмашуви 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 номоён 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 алмашуви 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-гуруҳли сулфигидрил редокс-полимерлари олинади.

Ионитларни ҳоссалари ва ишлатилиши.

Ионоген гуруҳларининг концентрацияси ва ютиш (алмашиш) сиғими ионитларни энг асосий кўрсаткичлари ҳисобланади. Алмашиш сиғими, куруқ ҳолдаги ионитни масса бирлигидаги ёки бўккан ҳолдаги ионитни ҳажм бирлигидаги, ионалмашиш қобилиятига эга функционал гуруҳларнинг миқдори билан белгиланади. Бу катталиклар мос ҳолда мэкв/г ёки мэкв/см³ да белгиланади.

Тўлиқ ва мувозанатли алмашиш сиғимлари бўлади. Ионитни полимер таркибидаги функционал гуруҳлар 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 суни тозалашда чўктирувчи, сувларни саноатга тайёрловчи моддалар сифатида кўплаб ишлатилмоқда.

Сувда эрувчи полиэлектролитлар антистатикли ва қоплама ҳосил қилиш ҳоссаларига эга.

Ионоген гуруҳлари хилига қараб эрувчи полиэлектролитлар ҳам, анион хилидаги (катионитлар) катион хилидаги (анионитлар) ва полиамфолитларга бўлинади.

Анион ҳилидаги полиэлектrolитларга, 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 киради.

Катионит хилидаги полиэлектrolитларга полиэтиленимин, полидиметиламиноэтилметакрилат, полиаминостирол, поливинилпиридинлар ва уларнинг тузлари, тўртламчи аммоний тузли полимерлар ва бошқалар киради.

Ионоген груҳли мономерларни полимерлаб олинadиган полиэлектrolитлардан полиакрил ва полиметакрил кислоталарининг тузлари ҳамда малеин ангидриднинг винилацетат, метилвинил ва бошқа оддий винил эфирлари билан сополимерлари кўплаб ишлатилади.

Сувда эрувчи полиэлектrolитлар олишнинг энг кўп тарқалган усулларидан бири-полимерлар таркибига турли ионоген груҳларни киргазиш имкониятини берадиган, кимёвий модифицирлашдир. Масалан полистиролни сулфирлаб анион ҳилидаги сувда эрувчи полиэлектrolит-полистиролсулфо кислота олинади.

ТАЯНЧ СЎЗЛАР

Ионалмашгичлар, катионитлар, анионитлар, полиэлектrolитлар, 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.

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

Рўйхатга олинди

№ _____

“ ____ ” _____ 2007 й

Тасдиқланди

Ўзбекистон республикаси
Олий ва ўрта махсус таълим
вазири

“ ____ ” _____ 2007 й

**синтетик ва табиий юқори молекулали
бирикмалар кимёвий технологияси**

фани бўйича

ДАСТУР

Билим соҳаси: 500000 – Мухандислик, ишлов бериш ва қурилиш тармоқлари

Бакалавриат

йўналиши: 5522400 - Кимёвий технология (Юқори молекулали бирикмалар,
пластмасса ва эластомерлар ишлаб чиқариш бўйича)

Тошкент - 2007 й.

Тузувчилар: Тошкент Кимё – технология институтининг "Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси" кафедра профессори к.ф.д. Магруппов Ф.А.

Такризчи: Тўқимачилик ва енгил саноат институтининг профессори, Ўз.Ф.А. академиги Асқаров М.А.

Дастур Тошкент Кимё – технология институти. "Юқори молекулали бирикмалар ва пластмассалар технологияси" кафедраси мажлисида муҳокама қилинган ва тавсия қилинган. Баённома № 20, 2007 йил 13 март.

Дастур Тошкент кимё – технология институти Илмий Кенгашида муҳокама қилинган ва тавсия қилинган. Баённома № 2007 йил

Кириш

"Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" фанида турли полимерларни ишлаб чиқаришни технологик усуллари кўриб чиқилади. Ҳар бир полимерни ишлаб чиқаришни турли усуллари билан таништирилади. Ишлаб чиқарилаётган полимерлар хоссасини ишлаб чиқариш усулига боғлиқлиги ва турли полимерлар хоссаларини бир – бирига нисбатан фарқи билан таништирилади. Мономерни хоссалари ва реакцион фаол гуруҳи ҳилига қараб полимер ишлаб чиқаришни технологик усуллари танлаш ўрганилади.

Фани ўзлаштирган талаба: Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар, ва улар асосида олинган пластик массалар билан танишади. Уларни ишлаб чиқаришда борадиган жараёнларни ва бу жараёнларни интенсивлаштириш йўллари ўрганади. Турли хил полимерларни ишлаб чиқариш жараёнларини технологик мазмунини айтиб бера олади. Тармоқнинг келгуси ривожланишини айтиб бера олади. Мономер миқдорининг инициатор ва эмулгаторлар миқдорининг полимернинг ҳосил бўлиш миқдори ва тезлигига таъсирини ўрганади. Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар ишлаб чиқаришнинг перпектив ва энг арзон технологиясини танлай олади ва асослайди. Жихозларни асосий хилларини ишлаб чиқариш унумдорлигини, турли хил полимерларни ишлаб чиқариш учун керак бўлган хом –ашё ва материалларни ҳисоблашни билади. Ишлаб чиқарилаётган маҳсулот сифатини назорат қила олади. Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштириш йўналишида тадқиқот ўтказиш, олинган натижаларни қайта ишлаш ва таҳлил қилиш кўникмаларига эга бўлади.

"Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" фанини ўзлаштириш учун талаба "Ноорганик кимё", "Органик кимё", "Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологиясида қўлланиладиган хом ашё ва материаллар", "Юқори молекулали бирикмалар кимёси ва физикаси" фанларини яхши ўзлаштирган бўлиши керак.

Полимерларнинг умумий тавсифи

Полимерларнинг қуйи молекулали бирикмалардан фарқи ва афзалликлари. Комплекс техник зарур хусусиятларга эга бўлган материаллар олишда синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмаларнинг ўрни.

Полимерланиш реакциялари ёрдамида олинадиган полимерлар технологияси

Полиэтилен ишлаб чиқариш: этиленни юқори, паст ва ўрта босимда ишлаб чиқариш, СКЛЭРТЭК технологияси бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш, турли хил полиэтиленларни хусусиятлари ва ишлатилиши. Этиленни пропилен билан сополимерлари. Атроф – мухит муҳофазаси.

Полипропилен (ПП) ва полистирол ишлаб чиқариш технологияси. ППни эритмада паст босимда ишлаб чиқариш. Хусусиятлари ва ишлатилиши. ПСни блокда, суспензияда ва эмулсияда ишлаб чиқариш. Стиролни сополимерлари. Хусусиятлари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Галоген сақловчи полимерлар. Поливинилхлоридни блок, суспензия ва эмулсияда ишлаб чиқариш усуллари. Пластикат, винипласт, уларни хусусиятлари ва ишлатилиши. Винилхлоридни сополимерлари. Политетрафторэтиленни ишлаб чиқариш, хусусиятлари ва ишлатилиши. Поливинилфторид ва поливинилиденфторид. Атроф – мухит муҳофазаси.

Полиакрил кислота ва хосилаларини ишлаб чиқариш. Полиакрил кислотаси. Полиакрилатлар, полиметилметакрилатни блокда ишлаб чиқариш. Полиакрилонитрилни сувли эритмаларда ишлаб чиқариш технологияси. Полиакриламидни ишлаб чиқариш. Полиакрилат ва полиметакрилатларни хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Оддий ва мураккаб винил эфирлари полимерлари. Поливинилацетатни ишлаб чиқариш технологияси, хоссалари, ишлатилиши. Оддий винил эфирлари полимерларини ишлаб чиқариш, хоссалари, ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Оддий полиэфирлар. Формалдегидни полимерланиши. Паст ва юқори молекулали полиформалдегид. Полиформалдегидни триоксандан ишлаб чиқариш технологияси. Полиэтилен ва полипропиленоксидларни ишлаб чиқариш. Оддий эфирларни хоссалари ва ишлатилиши.

Полиуретанлар. Полиуретанларни ишлаб чиқаришнинг ўзига хослиги. Чизикли полиуретанлар, хоссалари, ишлатилиши. Кўпик полиуретанлар, эластик ва қаттиқ полиуретанларни ишлаб чиқариш технологияси. Кўпик полиуретанларни хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Поликонденсатлаш реакциялари ёрдамида олинадиган полимерлар технологияси

Фенол-алдегид полимерлари технологияси. Новолак ва резол олигомерларини ишлаб чиқариш. Модификацияланган ёғда эрувчи олигомерлар. Резорцинформалдегид олигомерлари. Олигомерларни қотиши. Фенол – алдегид олигомерлари асосидаги пластмассалар – фенопластлар.

Пресс – кукунлар, волокнит, шишаволокнит, гетинакс, текстолит, шиша-текстолит ва бошқа пластмассаларни ишлаб чиқариш, уларни хоссалари, ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Амино – алдегид полимерлари. Мочевина – формалдегид олигомерлари ва уларни синтез қилишнинг ўзига хос усуллари. Карбамид – формалдегид олигомерларини ишлаб чиқариш. Меламин – формалдегид олигомерлари ва модифицирланган меламин – формалдегид олигомерлари. Аминопластларни ишлаб чиқариш, хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Мураккаб полиэфирлар. Полиэтилентерефталатни ишлаб чиқариш жараёни, хоссалари, ишлатилиши. Полиакрилатлар, хоссалари, ишлатилиши. Термореактив мураккаб полиэфирлар – алкид олигомерларини синтез қилиш. Термореактив мураккаб полиэфирларни хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Эпоксид полимерлари. Эпоксид олигомерларини ҳосил бўлиш реакциялари. Эпоксид олигомерларини совуқда ва ҳарорат таъсирида қотиши. Эпоксид полимерларини хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Полиамидлар. Полиамидларни ҳам ашёси. Поликапроамидни синтез қилиш технологияси. Полиамид 6,6, полиамид 12, фенилонни ишлаб чиқариш, хоссалари ва ишлатилиши.

Полигетероциклли полимерлар. Полиимидларни синтез қилиш. Полиимидларни хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Фуран полимерлари. Фурфурол асосидаги олигомер ва полимерлар. Фурфурил спирти асосидаги олигомерлар ва полимерлар. Уларни хоссалари ва ишлатилиши. Атроф – мухит муҳофазаси.

Элемент органик полимерлари. Кремнийорганик полимерларни синтез қилишнинг ўзига хос усуллари. Кремнийорганик полимерларни хоссалари, ишлатилиши.

Модифицирланган полимерлар ва улар асосидаги пластик массалар.

Полимер спиртлари ва уларнинг ҳосилалари. Поливинил спиртини ишлаб чиқариш технологияси. Поливинил спиртини хоссалари ва ишлатилиши. Поливинил спиртидан поливинилацетатлар олиш ва уларни ишлатилиши.

Целлюлоза эфирлари ва улар асосидаги пластик массалар. Целлюлозанинг мураккаб эфирлари – целлюлоза ацетатларини ишлаб чиқариш технологияси. Целлюлозанинг аралаш мураккаб эфирларини – нитрат целлюлозани ишлаб чиқариш технологияси. Ацетат целлюлоза ва нитрат целлюлозанинг хоссалари ва ишлатилиши.

Целлюлозанинг оддий эфирлари – метилцеллюлоза, этилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлозаларни ишлаб чиқариш, хоссалари.

Целлюлоза эфирлари асосида целлюлоид ва этрол ишлаб чиқариш технологияси. Атроф – мухит муҳофазаси.

Тажриба машғулотлари

Полимерланиш реакциялари ёрдамида олинадиган полимералр. Полистиролни блокда ёки эмулсия усулида олиш. Стиролни акрилонитрил билан сополимерларини суспензия усулида олиш. Поликонденсатланиш реакциялари ёрдамида олинадиган полимералр. Фенол ва формалдегидни поликонденсатлаб резол ва новолак олигомерларини олиш. Целлюлоза ва мочевино – формалдегид олигомерларининг сувдаги эритмаси асосида аминопласт олиш. Модифицирланган полимералр ва улар асосидаги пласик массалар. Паст молекулали полиэтиленни хлорлаб, хлорланган полиэтилен олиш. Целлюлоза эфирлари ва улар асосидаги пластик массалар. Учацетат целлюлозани гомоген усулида олиш.

Амалий машғулотлар

Турли полимерлар ёки пластик массалар ишлаб чиқариш хом ашё ва материалларни сарф балансларини ҳисоблашни ўрганиш.

Керакли миқдордаги полимер ёки пластик массани ишлаб чиқариш учун тўғри технологик жараёни, ишлаб чиқариш жихозлари, дастгоҳларини танлаш ва уларни миқдорини ҳисоблаб топишни ўрганиш.

Курс лойихалари

Курс лойихасини бажаришдан олин, талаба лойиха мавзуси бўйича ишлаб чиқариш корхонасида амалиёт ўтиб, ушбу ишлаб чиқариш билан чуқур танишиб олиши лозим. Шундан сўнг курс лойихаси топшириғига биноан интернетдан лойиха мавзусига тегишли янгиликлар тўғрисида маълумотларни йиғиб олади ва лойиха ишини бажаради. Лойихада танланган технологияни асослаб олинганидан сўнг унинг назарий қисми, технологик жараён, хом ашё ва тайёр маҳсулотга қўйиладиган талаблар ва уларни назорат қилиш услублари ёритилади. Берилган ишлаб чиқариш ҳажмига қараб материал баланси ҳисобланади, асосий ва қўшимча жихозлар танланиб, уларни сони ҳисоблаб топилади. Курс лойихасида технологик жараён чизмаси ва асосий жихознинг техник чизмалари келтирилиши талаб қилинади.

Мустақил иш

Талабага маъруза конспектини, тегишли дарсликларни такрор ўқиб бориш, назарий материалларни асосий ва қўшимча адабиётлар, виртуал дарслик ва компьютер дастурларидан, интернетдан олиб, ўрганиб бориш тавсия этилади. Талабанинг маъруза материаллари бўйича мустақил шуғулланиши, лаборатория ва амалий маъғулотларга олдиндан тайёрланиши ва ҳисоботни

расмийлаштириши, курс лойихасини бажаришда рахбар билан доимий мас-дахатда ишлаши режаланади.

Иқтидорли талабаларни мустақил ишлашида, кафедрада илмий – тадқиқот ишлари билан шуғулланиши ва илмий – тадқиқот мавзуси бўйича замонавий адабиётлар билан доимо шуғулланиб бориши тавсия этилади.

Дарслик ва ўқув қўлланмалар рўйхати

Асосий

1. Технология пластических масс. Под редакцией В.В. Коршака, М., "Химия", 1985. 560с.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии (Прогноз направления исследований). Под ред. М.К. Роко, Р.С. Уильямса и П.Аливисатоса. М. Мир, 2002г., 291стр.
3. Николаев А.Ф. Технология пластических масс. Л., Химия 1977.
4. Брацыхин Е.Н. и др. Технология пластических масс.Л.Химия 1982. 325 с.
5. Литвин О. Б. Основы технологии синтеза каучуков.М. Химия. 1974. 648 с.
6. Бытинский В.Я., Кузнецова Е.П. Производства эфиров целлюлозы. Л, "Химия", 1974. 206 с.
7. Маъруфов Ф.А. "Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" фанидан маъруза матни. Тошкент Киме технология институти. Тошкент. 2005й. 162 в.

Қўшимча

1. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Технология полимеров. М., "Выш.шк.", 1980. 303 с.
2. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. 1 и 2 М., "Высш.шк", 1977.
3. Маъруфов Ф.А., Рўзикулов Қ. "Синтетик ва табиий юқори молекулали бирикмалар кимёвий технологияси" фанидан лаборатория ишларини бажариш учун услубий қўлланма. Тошкент Киме – технология инстиути. Тошкент. 2001 й. 40 в.

МУНДАРИЖА:

АННОТАЦИЯ	3
МАЪРУЗА – 1. КИРИШ	4
МАЪРУЗА – 2. ИОНЛИ ЁКИ КАТАЛИТИК ПОЛИМЕРЛАНИШ.....	22
МАЪРУЗА – 3. ТЎЙИНМАГАН АЛИФАТИК УГЛЕВОДОРОДЛАР ВА УЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР.....	38
МАЪРУЗА- 4. ТУРЛИ ТЕХНОЛОГИК УСУЛЛАРДА ОЛИНГАН ПОЛИЭТИЛЕННИНГ ХОССАЛАРИ.....	49
МАЪРУЗА – 5. ПОЛИСТИРОЛ ВА УНИНГ СОПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.....	57
МАЪРУЗА – 6. ГАЛОГЕН САҚЛОВЧИ ТЎЙИНМАГАН УГЛЕВОДОРОДЛАРНИНГ ПОЛИМЕРЛАРИНИ ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.....	67
МАЪРУЗА – 7. АКРИЛ ВА МЕТАКРИЛ КИСЛОТАЛАРНИНГ ҲОСИЛАЛАРИ АСОСИДАГИ ПОЛИМЕРЛАР (ПОЛИАКРИЛАТ ВА ПОЛИМЕТАКРИЛАТЛАР)	78
МАЪРУЗА – 8. ОДДИЙ ПОЛИЭФИРЛАР.....	88
МАЪРУЗА – 9. ФЕНОЛФОРМАЛДЕГИД ПОЛИМЕРЛАРИ.....	100
МАЪРУЗА – 10. НООРГАНИК ТЎЛДИРГИЧЛАР.....	108
МАЪРУЗА – 11. ВАРАҚ КЎРИНИШИДАГИ ТЎЛДИРГИЧЛАР АСОСИДАГИ ПРЕСС-МАТЕРИАЛЛАР.....	119
МАЪРУЗА – 12. АМИНОАЛДЕГИД ОЛИГОМЕРЛАРИ ВА ПОЛИМЕРЛАРИ.....	132
МАЪРУЗА – 13. МУРАККАБ ПОЛИЭФИРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.....	141
МАЪРУЗА – 14. ТЕРМОРЕАКТИВ МУРАККАБ	

ПОЛИЭФИРЛАР.....	151
МАЪРУЗА – 15. ЭПОКСИД ПОЛИМЕРЛАРИ.....	158
МАЪРУЗА-16. ПОЛИАМИД ПОЛИМЕРЛАРИ.....	167
МАЪРУЗА – 17. ПОЛИИМИДЛАР.....	177
МАЪРУЗА – 18. ФУРАН БИРИКМАЛАРИ АСОСИДА ОЛИГОМЕР ВА ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ЧИҚАРИШ.....	186.
МАЪРУЗА – 19. ТАРКИБИДА ОРГАНИК ВА НООРГАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР САҚЛАГАН ПОЛИМЕРЛАР.....	196
МАЪРУЗА – 20. ПОЛИВИНИЛ СПИРТИ ВА УНИНГ АСОСИДА ОЛИНАДИГАН ПОЛИВИНИЛАЦЕТАЛЛАР.....	204
МАЪРУЗА – 21. ИОН АЛМАШГИЧ ПОЛИМЕРЛАР ИШЛАБ ИҚАРИШ.....	213
ИЛОВА. "СИНТЕТИК ВА ТАЪБИЙ ЮҚОРИ МОЛЕКУЛАЛИ БИРИКМАЛАРНИ КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯСИ" ФАНИНИНГ ДАСТУРИ.....	227