

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги

Қарши муҳандислик - иқтисодиёт институти

Технология факултети

Кимёвий технология кафедраси

Қоплама ҳосил қилувчи полимерлар кимёси фанидан

РЕФЕРАТ

КТ-376 гуруҳ талабаси

Жумаева А

АКРИЛОНИТРИЛ. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ.

Қарши-2015

АКРИЛОНИТРИЛ. ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ.

Р Е Ж А :

1. Акрилонитрилнинг олиниши ва хоссалари
2. Полакрилонитрил олиниши ва хоссалари
3. Полиакрилонитрил асосида иплар олиш
4. Полиэтилен олиш технологияси

Фойданилган адабиётлар

Акрилонитрил

Акрилонитрил (винил цианид) $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{N}$ – акрил кислотаси нитрили. Бодом исли рангсиз суюқлик. Сувда эрийди, қайнаш температураси 77°C . Кучли таъсир этувчи захарли моддалар синфига киради.

Хоссалари

Молекуляр массаси 53,06 г/моль

Қотиш температураси $-83,55^\circ\text{C}$

Алангаланиш температураси 2°C

Ҳаводаги жоиз концентрацияси 0,5 мг/м³

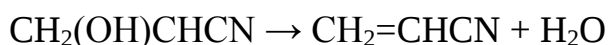
20осдаги зичлиги 0,8064 г/см³

Қовушқоқлиги 0.40 мПа*с

Акрилонитрил кўпгина органик эритувчилар билан исталган нисбатда аралашади, қисман сувда эрийди. Сув, бензол, метанол, CCl_4 билан азеотроп аралашмалар ҳосил қилади.

Олиниши

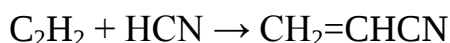
Акрилонитрил биринчи марта 1893 йилда этиленциангидринни фосфор оксиди ёрдамида дегидротация қилиш орқали олинган:



Саноатда биринчи марта этилен оксидини HCN билан таъсир эттириб олинган:



Саноат миқёсида кимёвий таъсирларга чидамли бўлган каучук олинган 1930 йилдан бошлаб ишлатилади. 40-йилларда синтез қилишнинг бошқа усули топилган:

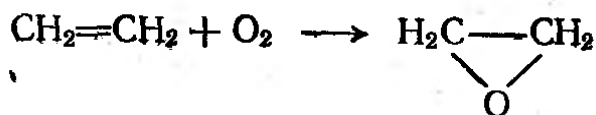


60-йиллардан бошлаб Sohio-жараёни (катализатор – висмут фосфомолибдати) қўлланила бошланди:

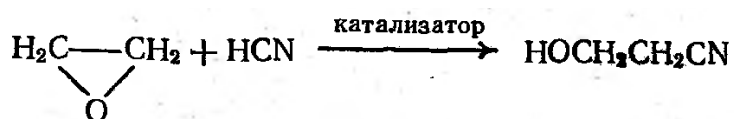


Полиакрилонитрил тола олиш учун асосий хом ашё сифатида акрилонитрил ишлатилади. Акрилонитрилни этилен, ацетилен ва синил кислотасидан, полипропилен ва аммиакдан олишнинг бир нечта саноат усуллари мавжуд. Этилендан акрилонитрил олиш қуйидаги схема бўйича амалга оширилади:

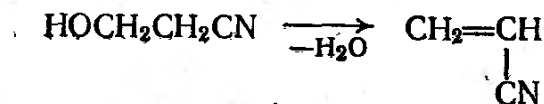
Этилен этиленоксидгача оксидланади:



Этилен синил кислотаси билан сувли мухитда, катализатор иштирокида таъсирлашиши натижасида этиленциангидрин ҳосил бўлади:



Этиленциангидринни дегидратациялаш вақтида акрилонитрил ҳосил бўлади:



Жараён узлуксиз давом этади ва иқтисодий жихатдан самарали ҳисобланади. Лекин бу усулда олинган акрилонитрилда кўпгина қўшимча маҳсулотлар бўлади, улардан тозалаш қўшимча сарф-харажатлар билан боғлиқ.

Акрилонитрилни пропилен ва аммиакдан олиш усули кенг тарқалган. Бу усул акрилонитрил ишлаб чиқариш усуллари сикиб чиқарган.

Саноатда акрилонитрил икки хил усулда олинади:

- Ацетилен ва синил кислотасидан;
- Пропилен ва аммиакдан.

Ацетиленли усул

Акрилонитрил олишнинг биринчи усули бўлиб, Германияда биринчи жаҳон урушидан сал олдин амалга оширилган. Бу усул ацетилен ва синил кислоталарини суюқ мухитда катализатор иштирокида таъсирлашишига асосланган:

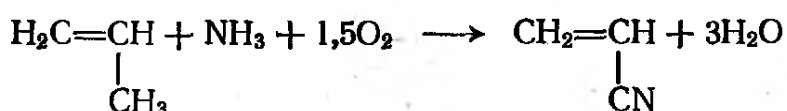


C_2H_2 ва HCN аралашмаси CuCl , HCl , KCl , NaCl тутган сувли эритма орқали pH 1-3, $70-90^\circ\text{C}$ да барботирланади. Лекин бу усулда олинган акрилонитрилда кўпгина қўшимча махсулотлар бўлади, улардан тозалаш қўшимча сарфлар билан боғлиқ. Махсулот ректификация ёрдамида тозаланади, HCN бўйича унуми 80-90%.

Акрилонитрил олишнинг бу усули 60-йилларнинг бошигача қўлланилган.

Пропиленни оксидланишли аммонолизи

Биринчи марта АҚШда 1960 –йилда амалга оширилган усул бўлиб, пропилен билан аммиакни каталитик оксидлашга асосланган. Пропилен арзон махсулот ҳисобланади, у нефтни қайта ишлаш газларидан кўп миқдорда олинади. Реакция қуйидаги схема бўйича боради:



Акрилонитрилни синтези $450-485^\circ\text{C}$ да, таркибида оралик металлларнинг: молибден, кобальт, никель, вольфрам оксидларини тутган турли катализаторлар иштирокида олиб борилади. Пропиленни оксидланишли аммонолиз реакциясида ишлатиладиган катализаторларга кўплаб патентлар олинган. Барча саноат катализаторларини иккита асосий гуруҳга киритиш мумкин: висмут молибдат асосидаги ва сурьма оксиди асосидаги катализаторлар. Максимал фаолликка $\text{Bi}:\text{Mo}$ атом нисбати 1 га яқин бўлган катализаторлар эга. Фосфорнинг киритилиши (поликислоталарнинг тузлари кўринишида) узоқ муддат ишлатиладиган висмут-молибденли катализаторларнинг фаоллигини барқарорлашувига олиб келади. Жараён стационар режимда 2-4 секунд, катализаторнинг псевдосиқилган қатламида 10-20 секунд давом этади.

Катализаторнинг стационар қатламида жараён трубасимон реакторда олиб борилади, трубалараро бўшлиқ юқори температурали иссиқлик ташувчи

– нитрит-нитрат аралашма билан тўлдирилган бўлади. Катализаторнинг стационар қатлами жуда мустахкам ва иссиққа чидамли бўлиши керак.

Акрилонитрилни синтез қилиш жараёнида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади. Шунинг учун ўта қизиқ кетишни олдини олиш мақсадида реактор трубкасининг диаметри 32 ммдан ошмаслиги лозим; труба симон реактордан фойдаланган вақтда аппарат катта унум билан ишлай олмайди.

Псевдокатламли катализатор ишлатиладиган реакторларда бу камчилик йўқотилади. Синтез вақтида ажралиб чиқадиган иссиқлик реакция зонасида жойлашган илонсимон трубалардаги сув буғи билан олиб чиқиб кетилади. Бу турдаги реакторларнинг асосий камчилиги катализаторнинг емирилиши ва майда заррачаларини газ оқими томонидан олиб чиқиб кетилишидир, бу қимматбаҳо молибденли ва висмутли тузларнинг йўқотилишига ва жараённинг иқтисодий кўрсаткичларини ёмонлашувига олиб келади.

Пропиленни оксидланишли аммонолизи вақтида акрилонитрилни ҳосил бўлиш реакциясидан ташқари қўшимча реакциялар ҳам содир бўлади. Бундай қўшимча маҳсулотларни (акролеин, ацетальдегид, ацетон) ҳосил бўлишини камайтириш учун аммиак мўл миқдорда берилади.

Акрилонитрил ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси қуйидаги босқичлардан иборат:

Акрилонитрил синтези, аммиакни нейтралланиши ва реакция маҳсулотлари аралашмасини ажратиб олиш; синил кислотасини ажратиб олиш ва акрилонитрилни тозалаш; товар акрилонитрилни ажратиб олиш.

Ҳозирги вақтда акрилонитрилнинг дунё миқёсида ишлаб чиқарилаётган ҳажмининг 95% пропиленни оксидланишли аммонолиз реакциясига асосланган.

Акрилонитрил хоссалари

Акрилонитрил рангсиз газ, 78,5°Сда қайнайди ва -83,5°Сда музлайди. Кучсиз ўзига хос хидга эга. Кўпгина органик эритувчилар билан аралашади. Сувда чекли эрийди. акрилонитрил буғлари осонлик билан аланагаланади ва

ҳаво билан қўшилиб портловчи аралашма ҳосил қилади. Акрилонитрил захарли модда, бўғиш хоссасига эга, териға тушганда куйдиради. Акрилонитрил ялиғлантириш хусусиятиға эга, тери орқали осон сўрилади. Захарли таъсири цианидларники каби (организмда цианидлар ҳосил қилиши билан боғлиқ). Ёнганда захарли газлар ҳосил қилади. Акрилонитрил таъсирида инсонда кўз ялиғланиши, терини қизариши ва ачишиши, бош оғриғи, кўнгил айнаши, ҳолсизлик, нафас қисиши, терлаш, юрак уришининг тезлашиши, тана хароратини пасайиши, пульс сусайиши, томир тортишиши, хушини йўқотиш каби ҳолатлар кузатилади. Оғир захарланиш асфиксия ва ўлимға олиб келиши мумкин. Акрилонитрилнинг ҳаводаги жоиз концентрацияси $0,5 \text{ мг/м}^3$.

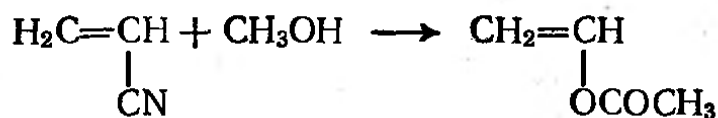
Техник акрилонитрилни одатда аммиак, гидрохинон ёки бошқа моддалар қўшиб стабиллаштирилади. Бу акрилонитрилни ўз-ўзидан полимерланишиға йўл қўймайди.

Қўлланилиши

Саноатда тоза полиакрилонитридан тола олинмайди, унинг эластиклиги жуда паст, ёмон бўялади, ейилишға чидамли эмас. Ундан ташқари, акрилонитрил кўпинча акрилонитрил бутадиен-стиролли каучуклар (АБС-пластик), акрилонитрил стирол (САН-пластик), бутадиен-нитрил каучук, цианэтилцеллюлоза, акриламид, метилакрилат, глутамин кислотаси ва адиподинитрил ишлаб чиқаришда ишлатилади. Акрилонитрил озиқ-овқат маҳсулотларини олишда қўлланилиши тақиқланган, у дон маҳсулотлари, мевалар, тамаки етиштиришда, тегирмондаги унга кириб олган кумурсқаларни йўқотиш учун захарли химикат сифатида ишлатилади. Акрилонитрил муҳим мономерлардан бири бўлганлиги сабабли, у катта ҳажмларда ишлаб чиқарилади.

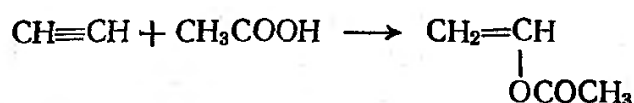
Сополимерлар иккиталик ва учталик бўлади. Сомономерларнинг хоссаларини кўпинча тайёр толаларнинг физик ва кимёвий хоссалари белгилаб беради. Сомономерларға метилакрилат, винилацетат, итакон кислотаси, винилпиридин, метиллисульфонат, акрил кислотаси киради.

Метилакрилат энг кўп ишлатиладиган мономерларга киради; саноат масштабида уни акрилонитрил ва метанолдан олиш мумкин:



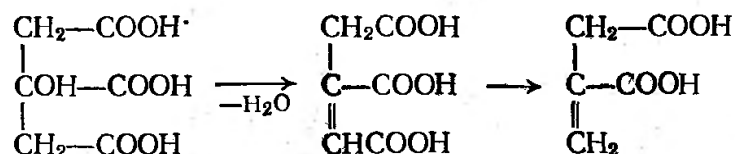
Метилакрилат –рангсиз, шаффоф, ўткир хидли суюқлик. Қайнаш температураси -80.2°C . Осонлик билан полимерланади.

Винилацетат. Саноатда винилацетат ацетиленга сирка кислота таъсир эттириб олинади:



Винилацетат рангсиз, қайнаш температураси 72.3°C бўлган суюқлик.

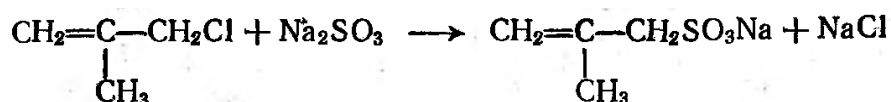
Итакон кислотаси. Бу кислотани одатда лимон кислотани 175°C дан юқори температурада қиздириш билан олинади.



Лимон кислотаси иконит кислотаси итакон кислотаси

Итакон кислотаси – оқ кристалл модда; суюқланиш температураси 163°C .

Металлилсульфонат. Металлилсульфонат турли усулларда олиниши мумкин, масалан, изобутилен ва унинг галоидли ҳосилаларидан:



Ҳосил бўлган металлилсульфонат кристаллари спирт ёрдамида қайта кристаллга туширилади ва шу кўринишда сополимерланиш учун қўлланилади. Металлилсульфонатнинг парчаланиш температураси 260°C .

Эритувчилар

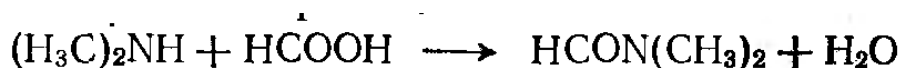
Полиакрилонитрилни ўндан ортиқ эритувчилари мавжуд. Лекин саноат миқёсида полиакрилонитрил толалар ва ипларни эритиш учун фақат еттитаси

ишлатилади: диметилформаид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, этиленкарбонат, нитрат кислотанинг сувли эритмалари, натрий роданид ва рух хлоридининг сувли эритмалари.

Полиакрилонитрилли толалар ва ипларни ишлаб чиқариш технологияси ва кўлланиладиган аппаратуралар полиакрилонитрилнинг эритувчисига қараб танланади. Бу эритувчиларнинг учувчанлик қобиляти, полимерни эритиш қобиляти, коррозия фаоллиги билан боғлиқ.

Қуйида баъзи бир эритувчиларни олиш ва уларнинг хоссалари ҳақида маълумот келтирилган.

Диметилформаид. Диметилформаидни саноат миқёсида олиш диметиламинни чуқоли кислотаси билан қуйидаги схема бўйича борадиган реакциясига асосланган:



Диметиламин чуқоли кислотаси диметилформаид

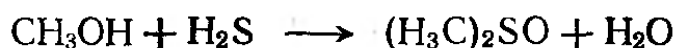
Диметилформаид – рангсиз, кучсиз ҳидли суюқлик. Қўпгина моддалар учун яхши эритувчи ҳисобланади. Исталган нисбатларда сув ва бошқа органик эритувчилар билан аралаша олади. Қайнаш температураси 153оС, суюқланиш температураси 61оС. Диметилформаид захарли модда ҳисобланади. Ҳаводаги жоиз концентрацияси 0,01 мг/л4 сувдаги -10мг/л.

Натрий роданид – 50-52%ли сувли эритмаси ПАН толалар олишда эритувчи сифатида ишлатилади. натрий роданид олишнинг энг кўп тарқалган усули кокс саноати чиқиндиси бўлган синил кислотасидан олишдир. Бунинг учун кокс газлари ишқор ва полисульфидлар тутган абсорбердан ўтказилади:



Ҳосил бўлган натрий роданид бир неча босқичда тозаланади. Натрий роданид эритмасини тозалаш, рангсизлантириш мақсадида фаоллаштирилган кўмрдан ўтказилади, филтрланади ва буғлантирилади. Буғлатилган эритмадан натрий роданид кристаллари центрифуга ёрдамида ажратиб олинади. Тайёр маҳсулот ҳавода суюқланиб кетадиган кристаллар бўлиб, таркибида 68-70% NaCNS бўлади.

Диметилсульфоксид. Эритиш қобилятига кўра диметилсульфоксид диметилформаиддан кейин туради ва сўнгги вақтларда кўп миқдорда ишлатилмоқда. Диметилсульфоксид олишнинг бир неча хил усули мавжуд: диметилсульфидни оксидлаш, ишқорий лигнинни диметоксиллаш. Лекин полиакрилонитрил иплар ва толалар олиш учун энг мақбули метанол ва водород сульфиддан синтез қилинган диметилсулфоксид ҳисобланади:



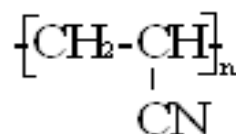
Диметилсульфоксид – рангсиз суюқлик, 18,45оСда қотади, қайнаш температураси 189оС. Диметилсульфоксид гигроскопик ва сув билан аралашади. Нормал шароитларда у 18% сув ютади.

http://sp-department.ru/polymer_wiki/Акрилонитрил/

Полиакрилонитрил

Акрил кислота нитрилининг полимери биринчи марта Моро томонидан 1893 йилда этиленциангидрин ва акрил кислотанинг амидидан олинган. Кейинчалик 1931 йилда карозерс полиакрилонитрилдан латекс олиш усулини ишлаб чиқди. 1940 йилда акрилонитрилни бутадиен билан сополимерлаш усули таклиф қилинди.

Полиакрилонитрил – қийин кристалланидиган чизикли, карбозанжирли оқ рангдаги полимер. Структура формуласи:

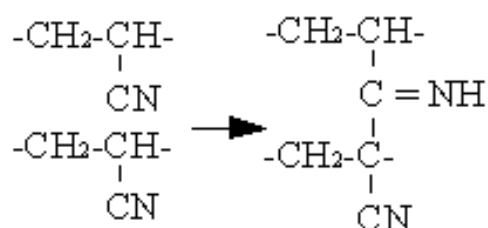


ЯМР-усулида шу нарса аниқландики, полиакрилонитрилнинг микроструктураси акрилонитрилнинг полимерланиш шароитларига боғлиқ бўлади. Радикал инициаторлар иштирокида 40-80°Сда, анион катализаторлар ёки нурланиш таъсирида 78°Сда бир вақтнинг ўзида ҳам синдиотактик, ҳам изотактик структурали полиакрилонитрил ҳосил бўлади.

Акрилонитрилнинг полимерланиш шароитига қараб турли молекуляр массали полимерлар олиниши мумкин (20000 – 350000).

Кимёвий хоссалари

Полиакрилонитрил қиздирилган вақтда ўз рангини ўзгартиради, бу жараён хар доим эрувчанликнинг йўқолиши билан боради. Рангнинг ўзгариши кўшни макромолекулалар ўртасидаги азометинли боғларнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ, бунга азот атомлари билан ҳаракатчан водород атоми ўртасидаги тортишиш кучи сабабдир:

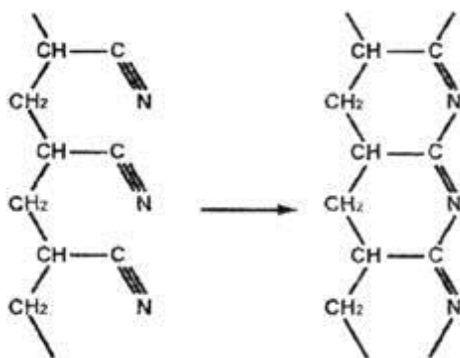


Полиакрилонитрил ва унинг сополимерларини стабилизацияси N-алкилоксиацетамидлар қўшиш билан (N,N- диметил-, N- этил-, N- метил-, N,N – диэтилоксиацетамидлар) амалга оширилиши мумкин. Стабилизация вақтида бу бирикмалардан бири 1-20% миқдорда қўшилади.

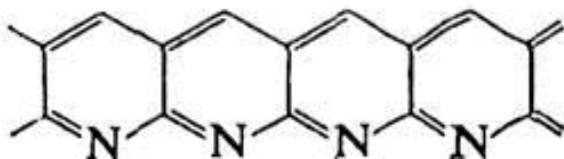
150оСдан юқори температурада термик таъсир полиакрилонитрилнинг макромолекуласининг кимёвий тузилишида қайтмас ўзгаришлар содир бўлади, бу CN- гуруҳнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида циклик структураларнинг ҳосил қилиши билан боғлиқ. Полиакрилонитрилнинг бу хоссаси углеродли толаларни олишда ишлатилади.

ПАН толалар асосида углеродли толаларни ишлаб чиқариш икки босқичда амалга оширилади – термостабиллаштириш ва карбонлаштириш. Термостабиллаштириш босқичида ПАН толалар 180-300оСгача кислородли мухитда қиздирилади. Бунда полимернинг структурасида қўшимча ориентация содир бўлади. Бир вақтнинг ўзида занжирлар ўртасида ҳосил бўладиган молекулалараро боғлар, юқори температурада пиролиз бўлиш олдини олади. Стабиллаштириш жараёнининг мураккаб химизми асосан нитрил гуруҳларнинг циклланишини ва занжир молекулаларини кўндаланг боғларини ҳосил бўлишини ўз ичига олади, булар дегидрирланиш ва

оксидланиш реакциялари билан бирга кечади. Бу жараён вақтида чизиксимон полимер нарвонсимон структурани қабул қилади:



Полиакрилонитрилни сариқ-қизғиш рангга, ундан қора рангга киришини таъминлайдиган туташ хромофор боғларнинг ҳосил бўлишига нуклеофиль реагентлар промотор бўлади; бунда энг самаралиси карбон кислоталар, феноллар, имидлар ва амидлар, алифатик аминлар, спиртлар, альдегидлар ва кетонлар ҳисобланади. Инерт атмосферада бундай ўзгаришлар 220°Сгача секин кечади ва асосий полимер занжирни бузмайди.



Полиакрилонитрилнинг термик ўзгаришлари маҳсулотлари полиакрилонитрилнинг эритувчиларида эримайди ва юқори термобарқарорликка эга: термик қайта ишланган полиакрилонитридан олинган қора рангдаги тола ёки кукун қизариб кетгунча қизийди, лекин ёнмайди.

Полиакрилонитрил сульфат кислота (75-95%) иштирокида совуқда совунланади; натижада оқ рангли парчасимон маҳсулот ҳосил қилади, унинг таркибида амид ва имид звенолар бўлади:

Реакция учун гидросиламин сульфат эритмаси ва натрий гидроксид эритмаси ишлатилади. Реакциядан кейин полимерда ҳам гидроксам кислота гуруҳлари, ҳам реакцияга киришмаган нитрил гуруҳлар бўлади. Полимер таркибида гидроксам кислота гуруҳларини бўлиши полиакрилонитрил толани яхшироқ бўялишига ёрдам беради.

Фойданилган адабиётлар

1. Сороген М.Ф, З.А.Кочнова “Химия технология плёнка образующих вышистых”. Москва 1981 г.
2. М.Ф. Сороген “Практикум химия технология плёнка образующих вышистых”. ”. Москва 1971 г.
3. И.Н. Сопрэго “Лакокрасичный материал”. Москва 1967 г.