

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС  
ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ  
БУХОРО МУХАНДИСЛИК ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ**

# Кўлёзма хуқуқида

## УДК 665.66

## **Қаюмов Фаррух Барака ўғли**

# **«Махаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратиш»**

Мутахассислик: 5А-321401 «Кимёвий ва нефтгазкимёвий технологиялар»

# ДИССЕРТАЦИЯ

## Магистр академик даражасини олиш учун

## **Илмий раҳбар: доц . Б.А. Мавланов**

Бухоро-2018 й.

# **М У Н Д А Р И Ж А**

<b>Кириш.....</b>	<b>4</b>
<b>I Боб. Адабиётлар таҳлили.....</b>	<b>14</b>
1.1.Антиоксидантлар ва бақарорлаштирувчилар.....	14
1.1.1.Антиоксидланиш таъсир маханизми.....	14
1.1.2. Занжирли реакцияларни узувчи антиоксидантлар.....	15
1.1.3. Оксидланишни олдини олувчи антиоксидантлар.....	16
1.1.4. Синергизм ва антагонизм.....	17
1.2. Занжирни узувчи антиоксидантлар.....	18
1.2.1. СВ-Д таъсир маханизми.....	18
1.2.2. СВ-А турдаги антиоксидантлар таъсир механизми.....	23
1.2.3. Пероксидолитик антиоксидантлар.....	23
1.3.Полиэтиленни барқарорлаштириш, унинг термик ва термооксидланиш деструкциясини ўрганиш.....	26
1.3.1.Полиэтилен термик деструкцияси.....	26
1.4. Деструкцияланиш. Полимерларни бақарорлаштириш усуллари....	31
<b>II Боб.Тажриба қисми.....</b>	<b>51</b>
2.1. Дастребки реагентлар ва уларни тозалаш.....	51
<b>III Боб.Олинган натижалар таҳлили.....</b>	<b>63</b>
3.1.Қуйи молекулали полиэтиленни ишлаб чиқариш чиқиндисидан ажратиб олиш технологиясини яратиш .....	63
3.2. Қуйи молекуляр полиэтиленни галогенлаш методикаси.....	78
3.3.Галоид алкилга водород сульфид таъсир этириб алкилмеркаптанларни олиш.....	79
3.4. Маҳаллий хомашёдан олинган полиэтиленнинг фотодеструкцияга барқарорлигини ўрганиш.....	80
Холосалар.....	82
Фойдаланилган адабиётлар.....	83

## **АННОТАЦИЯ**

Ушбу ишда маҳаллий иккиламчи хом ашёлар асосида полимер антиоксидантлар синтези ўрганилган ва уларни полиэтиленни барқарорлаштиришда тадбиқ қилинган.

Маълумки, полиолефинлар етарлича юқори механик мустаҳкамлиги ва диэлектрик барқарорлиги, агрессив муҳитлар кислоталар, ишқорлар ва тузлар эритмаси таъсирига барқарорлик намоён қилади. Уларнинг камчилиги ёмон адгезияланиши, уларда қутубланган гурухлар йўқлиги, нисбатан юқори бўлмаган қаттиқлиги, шу сабабли бу хусусиятлар уларни гоҳида конструкцион материаллар сифатида қўллашни чеклаб қўяди. Барқарорлаштирилмаган полиолефинлар қайта ишлаш ва хизмат қилиш ва сақланиш жараёнида эскириши натижасида кўпгина бебаҳо хоссаларини йўқотади.

Полиолефинлар термик деструкцияси 200-400 °С ҳароратлар оралигига кислород иштирокисиз боради. Дастлаб сезиларли даражада учувчан маҳсулотлар ҳосил бўлмасдан полиолефинлар молекуляр массаси камайиши кузатилади.

## **АННОТАЦИЯ**

В этой работе изучена синтез полимерных антиоксидантов на основе вторичных сырьях и применение их стабилизации полиэтилена. Известно, что полиолефины механической прочности, диэлектричность, агрессивных средств кислых, щелочных и растворов солей проявляет осносителной стабильность. Недостатки их низкой адгезии, несодержащий полярных групп, относительно малой твёрдости, их ограничивает как конструкционных материалов. За счет стабилизация полиолефинов увеличивается период эксплуатации, и увеличивается ценных свойств во время старения.

## **ANNOTATION**

In this work, the synthesis of polymeric antioxidants based on local secondary raw materials and their use for the stabilization of polyethylene was studied.

As it is known, polyolefins have a sufficiently high mechanical strength and dielectric stability, an aggressive medium, the stability of acids, alkalis and salts. Their disadvantage is the lack of combined groups, their relatively low impact strength, and therefore these properties sometimes limit the use of structural materials. Unstable polyolefins lose many valuable properties as a result of processing, maintenance and wear.

The thermoform of polyolefins is between 200-400 ° C without oxygen. At first, the molecular weight of polyolefins decreases without significant volatile products.

## **Кириш.**

Республикамизда мустақиллик йилларида амалга оширилган кенг кўламли ислоҳотлар миллий давлатчилик ва суверенитетни мустаҳкамлаш, хавфсизлик ва ҳуқук-тартиботни, давлатимиз чегаралари дахлсизлигини, жамиятда қонун устуворлигини, инсон ҳуқук ва эркинликларини, миллатларо тотувлик ва диний бағрикенглик муҳитини таъминлаш учун муҳим пойдевор бўлди, ҳалқимизнинг муносиб ҳаёт кечириши, фуқароларимизнинг бунёдкорлик салоҳиятини рўёбга чиқариш учун зарур шарт-шароитлар яратди.

Иқтисодиётда маъмурий-буйруқбозликка асосланган бошқарув тизимидан мутлақо воз кечилиб, бозор ислоҳотлари босқичма-босқич амалга оширилгани ва пул-кредит сиёсати пухта ўйлаб олиб борилгани макроиқтисодий барқарорликни, иқтисодиётнинг юқори суръатлар билан ўсишини, инфляцияни прогноз кўрсаткичлари даражасида сақлаб қолишни таъминлади ҳамда кичик бизнес ва хусусий тадбиркорлик, фермерлик ҳаракатини ривожлантириш учун кенг имкониятлар ва қулай шароитлар яратилишига хизмат қилди.

Айни вактда мамлакатимиз босиб ўтган тараққиёт йўлининг чуқур таҳлили, бугунги кунда жаҳон бозори конъюнктураси кескин ўзгариб, глобаллашув шароитида рақобат тобора кучайиб бораётгани давлатимизни янада барқарор ва жадал суръатлар билан ривожлантириш учун мутлақо янгича ёндашув ҳамда тамойилларни ишлаб чиқиш ва рўёбга чиқаришни тақозо этмоқда.

Олиб борилаётган ислоҳотлар самарасини янада ошириш, давлат ва жамиятнинг ҳар томонлама ва жадал ривожланиши учун шарт-шароитлар яратиш, мамлакатимизни модернизация қилиш ҳамда ҳаётнинг барча соҳаларини либераллаштириш бўйича устувор йўналишларни амалга ошириш мақсадида:

1. Аҳоли ва тадбиркорларни ўйлантираётган долзарб масалаларни ҳар томонлама ўрганиш, амалдаги қонунчилик, ҳуқуқни қўллаш амалиёти ва

илғор хорижий тажрибани таҳлил қилиш, шунингдек кенг жамоатчилик муҳокамаси натижасида ишлаб чиқилган ҳамда қўйидагиларни назарда тутадиган 2017 — 2021 йилларда Ўзбекистон Республикасини ривожлантиришнинг бешта устувор йўналиши бўйича Ҳаракатлар стратегияси тасдиқланган.

## **Иқтисодиётни ривожлантириш ва либераллаштиришнинг устувор йўналишлари**

Макроиқтисодий барқарорликни янада мустаҳкамлаш ва юқори иқтисодий ўсиш суръатларини сақлаб қолиш:

-макроиқтисодий мутаносибликни сақлаш, қабул қилинган ўрта муддатли дастурлар асосида таркибий ва институционал ўзгаришларни чуқурлаштириш ҳисобига ялпи ички маҳсулотнинг барқарор юқори ўсиш суръатларини таъминлаш;

-харажатларнинг ижтимоий йўналтирилганини сақлаб қолган ҳолда Давлат бюджетининг барча даражаларида мутаносибликни таъминлаш, маҳаллий бюджетларнинг даромад қисмини мустаҳкамлашга қаратилган бюджетлараро муносабатларни такомиллаштириш;

солиқ юкини камайтириш ва солиққа тортиш тизимини соддалаштириш сиёсатини давом эттириш, солиқ маъмуриятчилигини такомиллаштириш ва тегишли рағбатлантирувчи чораларни кенгайтириш;

илғор халқаро тажрибада қўлланиладиган инструментлардан фойдаланган ҳолда пул-кредит сиёсатини янада такомиллаштириш, шунингдек валютани тартибга солишда замонавий бозор механизмларини босқичма-босқич жорий этиш, миллий валютанинг барқарорлигини таъминлаш;

халқаро иқтисодий ҳамкорликни янада ривожлантириш, жумладан, етакчи халқаро ва хорижий молиявий институтлар билан алоқаларни кенгайтириш, пухта ўйланган ташки қарзлар сиёсатини амалга оширишни давом эттириш, жалб қилинган хорижий инвестиция ва кредитлардан самарали фойдаланиш.

Таркибий ўзгартеришларни чуқурлаштириш, миллий иқтисодиётнинг етакчи тармоқларини модернизация ва диверсификация қилиш ҳисобига унинг рақобатбардошлигини ошириш:

миллий иқтисодиётнинг мутаносиблиги ва барқарорлигини таъминлаш, унинг таркибида саноат, хизмат кўрсатиш соҳаси, кичик бизнес ва хусусий тадбиркорлик улушкини кўпайтириш;

ишлиб чиқаришни модернизация қилиш, техник ва технологик жиҳатдан янгилаш, ишлиб чиқариш, транспорт-коммуникация ва ижтимоий инфратузилма лойиҳаларини амалга оширишга қаратилган фаол инвестиция сиёсатини олиб бориш;

юқори технологияли қайта ишлаш тармоқларини, энг аввало, маҳаллий хомашё ресурсларини чуқур қайта иглаш асосида юқори қўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлиб чиқаришни жадал ривожлантиришга қаратилган сифат жиҳатидан янги босқичга ўтказиш орқали саноатни янада модернизация ва диверсификация қилиш;

иқтисодиёт тармоқлари учун самарали рақобатбардош муҳитни шакллантириш ҳамда маҳсулот ва хизматлар бозорида монополияни босқичма-босқич камайтириш;

принципial жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорларда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш;

ишлиб чиқаришни маҳаллийлаштиришни рағбатлантириш сиёсатини давом эттириш ҳамда, энг аввало, истеъмол товарлар ва бутловчи буюмлар импортининг ўрнини босиши, тармоқлараро саноат кооперациясини кенгайтириш;

иқтисодиётда энергия ва ресурслар сарфини камайтириш, ишлиб чиқаришга энергия тежайдиган технологияларни кенг жорий этиш, қайта тикланадиган энергия манбаларидан фойдаланишини кенгайтириш, иқтисодиёт тармоқларида меҳнат унумдорлигини ошириш;

фаолият кўрсатаётган эркин иқтисодий зоналар, технопарклар ва кичик саноат зоналари самарадорлигини ошириш, янгиларини ташкил этиш;

хизмат кўрсатиш соҳасини жадал ривожлантириш, ялпи ички маҳсулотни шакллантиришда хизматларнинг ўрни ва улушкини ошириш, кўрсатилаётган хизматлар таркибини, энг аввало, уларнинг замонавий юқори технологик турлари ҳисобига тубдан ўзгартириш;

туризм индустриясини жадал ривожлантириш, иқтисодиётда унинг роли ва улушкини ошириш, туристик хизматларни диверсификация қилиш ва сифатини яхшилаш, туризм инфратузилмасини кенгайтириш;

экспорт фаолиятини либераллаштириш ва соддалаштириш, экспорт таркибини ва географиясини диверсификация қилиш, иқтисодиёт тармоқлари ва ҳудудларнинг экспорт салоҳиятини кенгайтириш ва сафарбар этиш;

йўл-транспорт инфратузилмасини янада ривожлантириш, иқтисодиёт, ижтимоий соҳа, бошқарув тизимиға ахборот-коммуникация технологияларини жорий этиш.

инвестиция муҳитини такомиллаштириш, мамлакат иқтисодиёти тармоқлари ва ҳудудларига хорижий, энг аввало, тўғридан-тўғри хорижий инвестицияларни фаол жалб қилиш.

Кулай инвестицион муҳит халқаро ҳамкорларга кенг имкониятларни тақдим этмоқда. Мослашувчан солиқ сиёсати, лойиҳаларнинг салоҳиятли йўналишларини танлаш имкони, истиқболли минтақаларни ўрганиш ва тадқиқ этишда кўрсатилаётган ёрдам самарали ҳамкорлик қилиш ва энергетика соҳасидаги кооперацияни ривожлантириш учун замин яратмоқда.

Хорижий шериклар билан фаол ҳамкорлик юритиш йилларида мамлакатимизга тўғридан-тўғри хорижий инвестициялар оқими анча кенгайди. Тармоқ обьектларининг техник жиҳозланганлик даражаси ҳам сезиларли ортди. Уларнинг аксариятида жиддий модернизация ва кенг кўламли реконструкция жараёнлари амалга оширилди. Конларда босимни янада кучайтирувчи замонавий компрессор станциялари, еости газ омборлари барпо этилди. «Ўзбекнефтгаз» МХКнинг ишончли ҳамкорлари

қаторида Хитой, Малайзия, Корея Республикаси, Россия ва бошқа мамлакатларнинг энг йирик компаниялари мавжуд [1-4].

Кўп йиллик фаол ҳамкорлар сифатида қуидагиларни келтириш мумкин:

Газпром (Россия), ЛУКОЙЛ (Россия), CNPC International (Хитой), Petronas Carigali (Малайзия), Korea National Oil Corporation (Жанубий Корея), Korea Gas Corporation (Жанубий Корея), Hyundai Engineering (Жанубий Корея), Petro Vietnam (Вьетнам), Sasol (ЖАР), Delta Oil Company (Саудия Арабистони), Technip (Италия), HONEYWELL (АҚШ)ва х.к.

Мустақиллик йилларида Ўзбекистон энг устувор йўналишлар сифатида иқтисодиётни диверсификация қилиш ва модернизациялаш, импорт ўрнини босувчи товарлар ва юқори технологик, рақобатбардош маҳсулотлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш ва кенгайтиришга асосий эътибор қаратмоқда. Нефтгаз тармоғида нафақат хом ашёни қазиб чиқариш ва экспорт қилиш ҳажмларини ошириш, балки қайта ишланган маҳсулот улушини сезиларли кўпайтиришга эришилди. Углеводород хом ашёсини чуқур қайта ишлашга мўлжалланган мажмуаларни қуришга йўналган стратегия натижасида Ўзбекистонда илғор технологияларга асосланган нефт ва газкимё индустрияси шаклланди ва изчил ривож топмоқда.

Нефт мустақиллигига эришишга қаратилган давлат сиёсати туфайли мамлакатимиз нафақат табиий газ қазиб чиқариш бўйича дунёда саккизинчи ўринга чиқишига, балки газни қайта ишлаш масалаларида энг муҳим шериклардан бирига айланишга муваффақ бўлди. Бу эса инвестицион ҳамкорлик ва, демакки, мамлакат иқтисодиётининг жаҳон бозоридаги истиқболлари тубдан янги поғонага қўтарилганидан далолатdir.

Хозирги вақтда энергиянинг асосий манбаларидан бири нефт ва газ ҳисобланади. Улардан асосан турли суюқ ёқилғилар – бензин, керосен, дизел ва қозонҳона (мазут) ёқилғиси олиш учун фойдаланилади. Шунингдек, нефтдан маҳсус ва сурков мойлари ҳам ишлаб чиқарилади. Қайта ишлаш жараёнлари орқали олинган маҳсулотлар пластмассалар, синтетик каучук ва смола, сунъий тола ва ювиш воситалари, дори–дармонлар ва шу каби бир

қатор Ҳалқ ҳўжалиги учун зарур маҳсулотлар ишлаб чиқаришда ҳомашё сифатида фойдаланилади. Ёқилғи энергетика саноатининг ривожланиши ва маҳсулотларига бўлган талаб аҳолининг кўпайишига ва истеъмол қилинаётган енергия миқдорига боғлиқдир. Ҳозирда ер аҳолиси 7.2 млрд.дан ошди ва бу кўрсаткич 2030-йига келиб 8.25млрд га этиши кутиляпти. Шу билан бирга жаҳоннинг барча давлатларида ёқилғи энергетика маҳсулотларига бўлган талаб (шимолий Амерка, шимолий ва шарқий Осиёни ҳисобга олмаганд) ошишда давом етади. Бунинг натижасида 2030-йилга келиб ёқилғи энергетика маҳсулотларига бўлган талаб 1.5 маротаба ошиши кутиляпти.

Устюрт газ-кимё мажмуасида маҳсулот ишлаб чиқариш жараёни синов тариқасида 2015- йили бошланган эди. 2015 йилда 54,9 минг тоннадан зиёд суюлтирилган углеводород гази, 34 минг тоннадан ортиқ газ конденсати ишлаб чиқарилди. Магистрал газ қувурларига 1,8 миллиард куб метрдан ортиқ этан ва газ, «Ўзбекэнерго» аксиядорлик жамияти енергия тизимига 87,5 минг мегаваттдан зиёд электр энергияси етказиб берилди. Айни пайтда пиролиз дистилляти Бухоро нефтни қайта ишлаш заводига бензин тайёрлаш учун юборилмоқда. Полиэтилен ва полипропилен қатор хорижий давлатларга экспорт қилинмоқда. Шу кунга қадар қарийб 150 миллион долларлик 186 минг тоннадан ортиқ полиэтилен ва полипропилен Марказий ва Шарқий Осиё, МДХ ва Европа мамлакатларига жўнатилди. Маълумотларга кўра, 2020 йилга бориб полиэтилен ишлаб чиқариш ҳажми 4,1 баробар ошади.

Ўзбекистон Республикаси Президенти Шавкат Мирзиёев 2017 йил 29 март куни мамлакатимизга амалий ташриф билан келган Россиянинг «Газпром» компанияси бошқаруви раиси Алексей Миллерни қабул қилди. Ўзбекистон ва Россия ўртасида нефт-газ соҳасида узоқ муддатли ва ўзаро манфаатли Ҳамкорлик юксак даражада ривожланаётганини мамнуният билан қайд этди. Бугунги кунда дунёдаги етакчи энергетика компанияларидан бири бўлган «Газпром» Ўзбекистонда геология-қидирув ишларини олиб бориш ва истиқболли углеводород конларини ўзлаштириш бўйича йирик лойиҳаларни

амалга оширишда, шунингдек, табиий газни экспортга етказиб беришда фаол иштирок этмоқда.

Россиянинг ушбу компанияси билан ҳамкорликда Устюртда ўтказилган кенг қўламли геология-қидирув тадқиқотлари натижасида "Жел" газ конденсати кони очилди. "Шахпахти" кони биргаликда ўзлаштирилмоқда. Ҳозиргача у ердан 3,5 миллиард куб метр газ қазиб олинган.

Бундан ташқари "Газпром" Ҳисор Ҳудудида конларни ўрганиш ва ўзлаштириш, қўшимча нефт газларини утилизация қилиш, шунингдек, мамлакатимизнинг тармоқдаги етакчи лойиҳа институти бўлган "ЎзЛИТИнефтгаз" фаолиятини ривожлантиришга доир лойиҳаларни амалга оширишда ҳам иштирок этмоқда. Учрашувда Ўзбекистонда нефт-газ соҳасини ривожлантириш, жумладан, 2017-2021 йилларда углеводород қазиб олишни кўпайтириш дастури доирасида ўзаро манфаатли ҳамкорликни янада кенгайтиришга қаратилган истиқболли лойиҳалар кўриб чиқилди. Мутахассислар тайёрлаш ва уларнинг малакасини ошириш борасида ўзаро ҳамкорлик масалаларига алоҳида эътибор қаратилди.

"Газпром" компанияси бошқаруви раиси Алексей Миллер Президентимиз Шавкат Мирзиёевга самимий қабул ва ҳамкорликдаги лойиҳаларни ҳар томонлама қўллаб-қувватлаётгани учун миннатдорлик билдириди, Ўзбекистон Республикаси билан кенг қўламли ҳамкорликни ривожлантиришга тайёр эканини таъкидлади [5-7].

**Мавзунинг долзарблиги:** Маҳаллий хомашё асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратиш муҳим долзарб аҳамиятга эга.

Юқоридагиларни инобатга олиб, маҳаллий иккиласмчи хом ашёлар асосида полимер антиоксидантларни синтез қилиш ва уларни полиэтиленни барқарорлаштиришда тадқиқ қилиш технологик схемасини яратиш бугунги куннинг долзарб муаммоларидан биридир.

**Тадқиқотнинг илмий янгилиги:** Маҳаллий хомашёлар қуи молекуляр полиэтилен асосида полимер антиоксидантлар олиш ва уларнинг

полиэтиленни термик ва фотобарқарорлигини оширишда қўлланилишини ўрганилди.

**Тадқиқотнинг мақсади:** Махаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантларни олиш ва унинг полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратишдан иборатдир.

**Тадқиқотлар предмети:**

- Қуи молекуляр полиэтилен “Шўртандзакимё” мажмуаси чиқиндисидан ажратиш ва тозалаш.
- Қуи молекуляр полиэтиленни галогенлаш ва синтез қилинган маҳсулотнинг хоссаларини ўрганиш.
- Қуи молекуляр полиэтиленни хлорли ҳосиласи асосида меркапто гурухли антиоксидант олиш ва уни полиэтиленнинг термик ва фотобарқарорлигига таъсирини ўрганиш.

**Тадқиқотнинг асосий масалалари:**

-”Махаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратиш” мавзуси бўйича адабиётлар ва интернет маълумотлари тўпланади ва қиёсий таҳлил қилинади.

- Шўртандзакимё мажмуаси чиқиндисидан қуи молекуляр полиэтилен ажратиб олинади, тозаланади ва унинг таркиби ва тузилиши ўрганилади;

- қуи молекуляр полиэтилен галогенланади, синтез қилинган маҳсулот хоссалари ўрганилади ва уларни адабиётлардаги маълумотлар билан таққосланади;

- галогенланган қуи молекуляр полиэтилен меркптанлаш реакциясига учратилиб антиоксидант олинади, унинг физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганилади;

- синтез қилинган антиоксидантни оз микдорда полиэтиленга қўшиб термик фа фотобарқарорлигига таъсири аниқланади.

- қуи молекуляр полиэтилен асосида антиоксидант олиниш технологияси яратилади;

- полиэтиленни барқарорлаштириш технологик схемаси таклиф этилади.

- полиэтиленга барқарорлаштирувчи сифатида антиоксидант қўшилганда эришилган иқтисодий самарадорлик ҳисобланади.

### **Қўйилган масалаларни ечиш усуллари.**

”Маҳаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратиш” мавзуси бўйича адабиётлар ва интернет маълумотлари қиёсий усулида таҳлил қилинади.

- Шўртангазкимё мажмуаси чиқиндисидан қўйи молекуляр полиэтилен содали усулда тозаланади ва унинг тозалик даражаси аниқланади;

- қўйи молекуляр полиэтиленни галогенлаш усули ёрдамида хлорли ҳосила синтез қилинади ва унинг хоссалари ўрганилади;

- галогенланган қўйи молекуляр полиэтилен водород сульфид таъсирида меркаптанлаш усулида реакция амалага оширилади, унинг физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганилади;

- полиэтилен термик фа фотобарқарорлигига синтез қилинган антиоксидантни самарали миқдорда таъсири аниқланади.

- полиэтиленни фотобарқарорлаштириш технологик схемаси соддалаштирилган усулда келтирилади.

- антиоксидант қўшиб барқарорлаштирилган полиэтилен иқтисодий самарадорлиги турли усулларда ҳисобланади.

### **Асосий ҳимояга қўйилган масалалар.**

”Маҳаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологиясини яратиш” мавзуси бўйича адабиётлар ва интернет маълумотлари тўплаш ва қиёсий таҳлил қилиш.

- Шўртангазкимё мажмуаси чиқиндисидан қўйи молекуляр полиэтилен ажратиб олиш, тозалаш ва унинг таркиби ва тузилишини ўрганиш;

- қўйи молекуляр полиэтилен галогенлаш, синтез қилинган маҳсулот хоссаларини ўрганиш;

- галогенланган қуи молекуляр полиэтилен меркаптанлаш, олинган антиоксидантнинг физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганиш;
- синтез қилинган антиоксидантни оз микдорда полиэтиленга қўшиб термик ва фотобарқарорлигига таъсири аниқланаш;
- полиэтиленни барқарорлаштириш технологик схемасини таклиф этиш;
- полиэтиленга барқарорлаштирувчи сифатида антиоксидант қўшилганда эришилган иқтисодий самарадорлик ҳисоблаш.

- **Ишнинг амалий аҳамияти.**

- Маҳаллий хом ашё “Шўртангазкимё” мажмуаси чиқиндиси қуи молекуляр полиэтилен асосида антиоксидант синтез қилинади. Полиэтиленни меркаптоқуи молекуляр полиэтилен иштироқида термик ва фотобарқарорлаштириш жараёни технологияси яратилди.

### **Чоп этилган ишлар.**

Диссертация мавзусига оид тўртта илмий ишлар чоп этилган булардан: 4 та тезис материаллари.

1. Мавланов Б.А., Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б. Гетероҳалқали метакрилатлар ва этилен асосида сополимерлар олиш тхнолоиясини яратиш. XXI асрда фан ва таълим мавзусидаги илмий мақолалар тўплами. Тошкент, Бухоро.-2017. Май. –б.67-71.

2. Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б., Мавланов Б.А. Этилен ва гетероҳалқали метакрилатлар асосида сополимерлар олиш технологиясини яратиш. Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в научных исследованиях и системе подготовки кадров. Материалы международной научно-практической конференции. Бухара. 24-25 ноябрь 2017. -Б. 443-445.

3. Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б., Мавланов Б.А. Этилен ва гетероҳалқали метакрилатлар сополимерланиш кинетикаси ўрганиш. Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в научных исследованиях и системе подготовки кадров. Материалы

международной научно-практической коференции. Бухара. 24-25 ноябрь 2017. -Б. 445-446.

**Ишнинг ҳажми.** Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, шу жумладан матн 89 саҳифадан, 18 та чизмадан ва 4 та жадвалдан ташкил топган.

## I Боб. Адабиётлар таҳлили

### 1.1.Антиоксидантлар ва бақарорлаштирувчилар

#### 1.1.1.Антиоксидланиш таъсир маханизми

Антиоксидантлар - автооксидланиш жараёни ингибиторлари ҳисобланади. Антиоксидатлар турли синф бирикмалари учун – термо-барқарорлаштирувчилар, свето (УБ)- барқарорлаштирувчилар, суюқланмаларни барқарорлаштирувчилар, эскиришга қарши агентлар ва антиазонаторлар ишлатилади. Буларнинг ҳаммаси эркин радикалли реакцияларга қаршилик кўрсатади, кислород атомини макромолекулага киритади [8,9].

Автооксидланиш жараёни занжирли механизмда бориши 1-схемада келтирган.

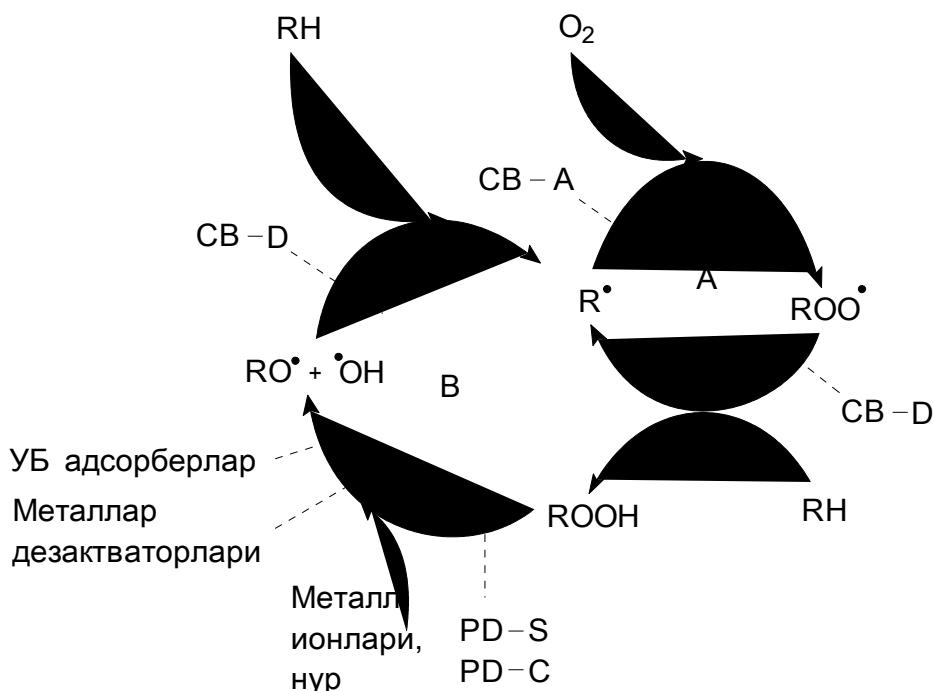


Схема 1. Автооксидланиш таъсир механизми

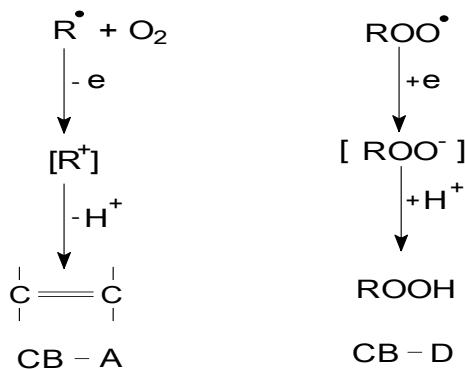
Турли антиоксидантлар учун: CB-D занжирни узувчи донор характерли модда, CB-A занжирни узувчи акцептор характерли модда, PD-C пероксидларни каталитик парчаловчи модда, PD-S пероксидларни стехиометрик парчаловчи модда [10-12].

1-схема ўз ичига иккита ўзаро таъсирашувчи ҳалқали жараёнларни олади. Улардан бири алкил ва алкилпероксид эркин радикаллари қатнашадиган занжирли реакциядир, иккинчиси гидропероксидларни гомолизи билан боғлиқ, натижада янги эркин радикаллар ҳосил бўлади. Стационар ҳолатда А ҳалқада гидропероксидларни ҳосил бўлиш тезлиги В ҳалқадаги уларнинг парчаланиш тезлигига teng, оксидланиш тезлиги эса доимийдир.

Ингибиторлар гидропероксидлар ҳосил бўлишини секинлаштиради ёки ингибиторлаш йўли билан бу босқич боришини тўхтатиб туриш учун кўшилади. Шундай қилиб, 1-схемада антиоксидантлар қўлланилиш имкониятлари тасвирланган.

### 1.1.2. Занжирли реакцияларни узувчи антиоксидантлар

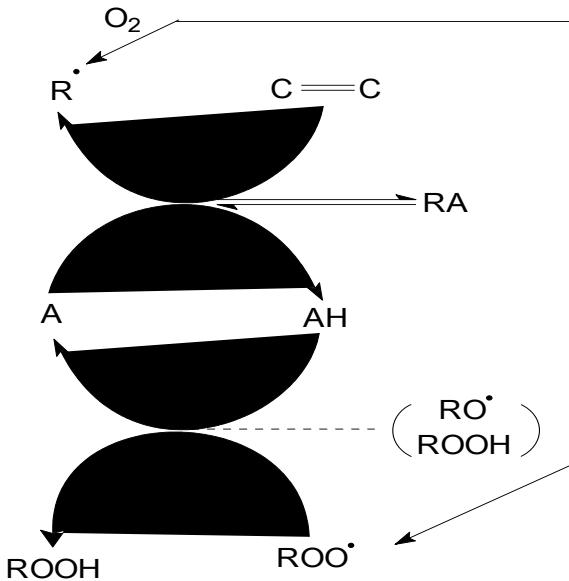
Биринчи реакцияни узишни икки имконияти мавжуд (2-схема). Алкил радикали оксидлайдиган агент иштирокида карбоний ионига айланади, сўнгра реакцияни инерт маҳсулотлари, масалан, протон ажралиши натижасида ҳосил бўладиган олефинлар. Алкилпероксид радикал гидропероксидгача қайтарилиши мумкин. Антиоксидантлар таъсири икки механизмга асосланган, бу тегишлича электронлар акцепторлари (оксидловчи агентлар) ва электронга донорлар (қайтарувчи агентлар) хоссали бўлади.



2-схема. Занжир узилиши кинетик механизми

Агар оксидловчи тизим алкил ва алкилпероксид радикаллар қиёсий миқдорда иштирок этса, бунда бир вақтнинг ўзида СВ-А ва СВ-D

механизмлар асосида амалга ошади. Агар антиоксидантни оксидланган ва қайтарилигандар шакллари тескари оксидланиш-қайтарилиш мувозанатда бўлса, бунда бир молекула антиоксидант бирта кинетик занжирни эмас бир нечтасини узади. Бундай шароитда каталитик ингибирлаш амалга ошади, у 3-схема ёрдамида ифодаланади.



3-схема. Занжирни каталитик узилишида антиоксидланиш таъсир механизми

3- ва 1-схемани таққослашдан кўринадики, 3-схемада антиоксидант каталитик ҳалқада 1-схема бўйича оксидланиш а А каталитик ҳалқада рақобатлаша олади. Олдин кўрсатилган эдики, кўпчилик антиоксидантлар жараён босқичида б реакция асосий ҳисобланади. Шундай қилиб, 3-схемада СВ-А жараён фақат кислород концентрацияси кичик бўлганда самаралидир. Акс ҳолда занжир узилиши фақат СВ-Д механизм бўйича амалга ошади ва бу эркин радикаллар ҳосил бўлишига олиб келади.

### **1.1.3. Оксидланишни олдини оловчи антиоксидантлар**

В ҳалқада иштирок этувчи антиоксидантлар “олдини оловчи” ҳисобланади, бунда профилактик таъсир қилувчи ҳолат шундан иборатки, эркин радикаллар ҳосил бўлиши олди олинади, сўнгра А ҳалқага киради. Эркин радикал ҳосил қилмасдан гидроксидлар парчаланиши назарий ва амалий нуқтаи назаридан ҳамма олдини оловчи механизмлар ичida муҳим аҳамиятга эга. Пероксидолит антиоксидантлар икки синфга бўлинади: PD-S

(масалан: гидропероксидларни спиртларгача қайтарадиган фосфаларнинг мураккаб эфирлари) ва PD-C (бу синфга кўп сондаги олtingугуртли бирикмалар киради). PD-C синфидағи атиокисдантлар саноат препратлари сифатида муҳим аҳамияга эга. Қачонки, полимер уни олингандан сўнг ва эксплуатация жараёнида гидропроксид гурухлари умуман бўлмаса у идеал ҳисобланади. Шу билан бирвақтда ингибиорловчи агентлар қўлланилиши иницирланган пероксидлар осидланиш тезлигини камайтиради, уларни парчаланишини сакинлаширади. Кўпчилик ўтиш металлари ионлари самарали гидроперокидлар гомолитик парчаланиш катализаторлари ҳисобланади. Улар оксидланишни сезиларли тезлаштиради, уларни фаоллиги оксидланган ва қайтарилган шакл нисбий барқарорлигини аниқлайди. Комплекс агентлар, юқори координцион сонига эга бўлган ўтиш металлари ионлари эркин орбиталлари координациялаш қобулиятига эга, гидропероксидларни металлионлари билан координацияланишига қаршилик кўрсатади. Шундай қилиб, улар металларнинг самарали дезактиваторлари, катализ металлари автооксдланиш жараёни ингибиорлари ҳисобланади.

Оксидланиш жараёнида аналогик тарзда УБ- нурланишда инициирланган, нур таъсирида ҳаяжонланган заррачани самарали ингибиорлаш, полимер нур ютилиши УБ-нурланишда адсорберларни киритиш йўли билан амалга оширилади. Оксидланишни олдини олувчи антиоксидантлар таъсири полимер таркибидаги хромофор гуруҳни фотоҳаяжонланишини сўндиришга асосланган. Аниқландик, кўпчилик саноат барқарорлаштирувчилари амалиётда қўлланилиши бир вақтда кўрсатилган механизмлар асосида амалга оширилади [13].

#### **1.1.4. Синергизм ва антагонизм**

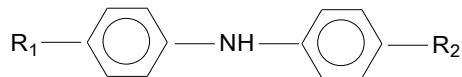
Кўпчилик полимер барқарорлаштирувчилар антиоксидантлар аралашмасидан иборат бўлиб, улар таъсири турли механизмларга асосланган ва улар одатда бири бирини тўлдиради. Юқорида кўрсатилганлардан аниқ

бўлдики, агар антиоксидантлар гидропероксидларни парчалайди, ҳалқадаги эркин радикаллар концентрациясини бир қадар камайтиради. Бу антиоксидант самарали вақти узилувчи занжирда, автооксидланиш жараёнида гидропероксидлар миқдорини камайтиришга олиб келади, парчаланаётган пероксид агентларни сарфланишидан сақлайди. Шундай қилиб, ингибиторларнинг таъсир қилишида антиоксидантлар аралашмаси таъсири нисбатан самаралиги кўринади, бунда алоҳида компонентлар ингибирлаш самарадорлиги йифиндисига асосланганлигини кутиш мумкин. Бундай ҳодиса синергизм деб номланади, унда индивидуал антиоксидантлар самарадорлиги, улар концентрацияси сезиларли даражада юқори олинган бўлса ҳам, аралаш ҳолда олинганда самарадорлик натижаси бир неча маротаба юқори бўлади. Бу ҳодиса назарий ва амалий аҳамиятга эга. Гоҳида иккита антиоксидант ўзаро таъсирлашгандан тескари самарадорлик кўзатилади, бу ҳодиса ингибиторлар антагонизми деб аталади [14].

## **1.2. Занжирни узувчи антиоксидантлар**

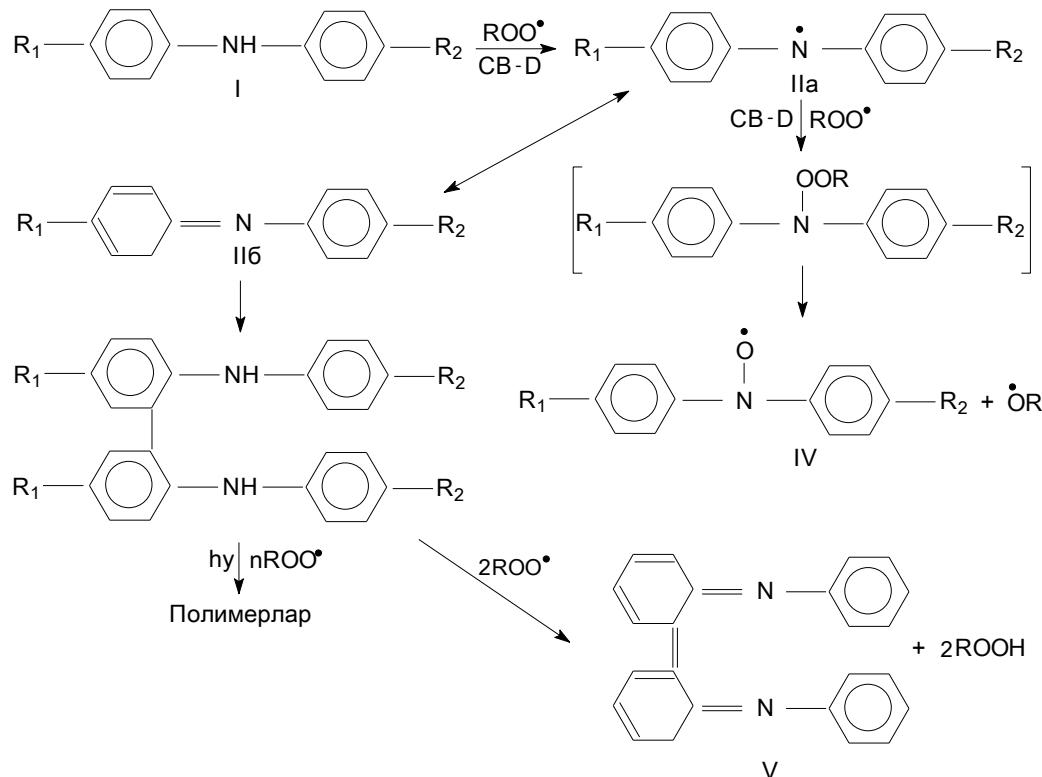
### **1.2.1. СВ-Д таъсир маҳанизми**

Биринчи очилган бу турга кирадиган антиоксидантлар полимерларнинг барқарорлаштиришни ўрганишни бошлаб берди. Каучуклар бўйича изланишлардан шу аниқландики, баъзи чокловчи агентлар сезиларли даражада охирги маҳсулотни эскиришга барқарорлигини оширади. Бундай агентларга ариламиналар, айниқса дифениламин – саноатда қўлланилган биринчи антиоксидандир.



Ҳозирги резина саноатида ишлатиладиган дифениламин жуда кучли учувчанликни намаён қиласи, нисбатан юқори молекуляр массаси алкилланган ҳосилларидан октилланган дифениламин (1а), каучуклар учун юқори температурада қўлланиладиган саноат антиоксидантни ҳисобланади. 4-Аминодифениламиналар [(масалан, N-изопропил-N<sup>1</sup>-фенил-p-фенилендиамин (1б) ва дифенил- p-фенилендиамин (1в)] автомобиллар шинасини

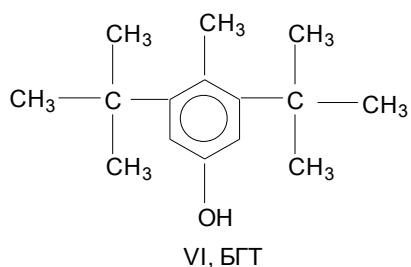
тайёрлаш учун ишлатиладиган барқарорлаштирувчилар хисобланади. Қуйида дифениламин асосидаги антиоксидантларнинг таъсир механизми ва қўлланилиш соҳалари келдирилди. Оксидланиш жараёнида борадиган кимёвий реакциялар 4-схемада ифодаланди.



4-схема. Дифениламинларнинг оксидланиш жараёнидаги ўзгаришлари

Биринчи ҳосил бўлган аминил радикал (Па) юқори реакцион қобулият намоён этиб, икки йўналишда маҳсулотларни ҳосил қиласди, улар анти оксидланиш фаолликка эга бўлади. Биринчи гурӯх маҳсулотларга олигомерлар киради, улар димерланиш ва сўнгра аминил радикал (Пб) углерод шакли қатнашиши натижасида полимерланиш натижасидир. Димер маҳсулот III – бошланғич ариламин каби самарали антиоксидантдир, шунингдек, унинг ютуғи нисбатан молекуляр массасининг юқорилиги ҳамда бинобарин кам учувчанлигидир. Иккинчи гурӯх маҳсулотларига нитроксил радикали (IV) киради. Қуйида бу модда СВ-А сифага кирувчи жуда муҳим антиоксидант эканлигини эҳтироф этамиз [16,17].

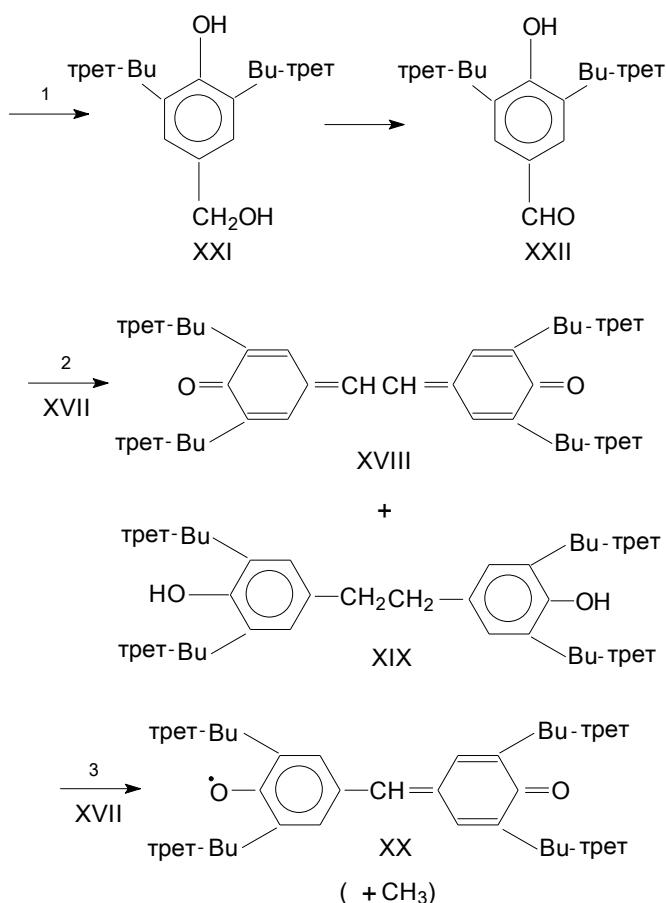
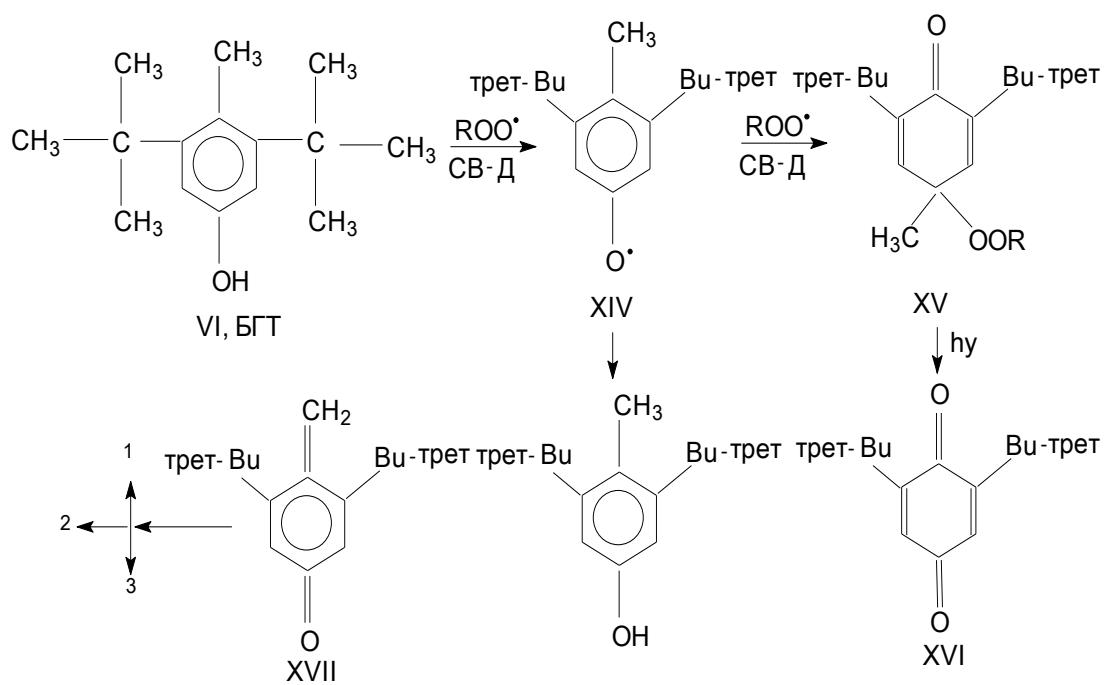
Ариламинларни қамчиликларидан бири улар күшилганды полимерларнинг ранги ўзгаради, бу оксидланишда қўш боғ сақлаган хиноид маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Бўялишга олиб келмайдиган алмашинган феноллар асосидаги антиоксидантлар, оқ ёки пастел рангидаги резина буюмлар саноатни талабига кўра ишлаб чиқилган. Технологиянинг турли соҳаларида антиоксидант сифатида ишлатиладиган энг оддий ва жуда муҳим бу синф вакили (озик-овқат саноатида ҳам ишлатиладиган) фазовий тўсикли фенол -2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол (VI) одатда бутилланган гидрокситолуол (БГТ) деб номланади.



Бу антиоксидант нисбатан юқори учувчанлик намоён этади, шунинг учун у кўшилган полимерларни юқори темпетарурада қўллаб бўлмайди. Шунга боғлиқ ҳолда нисбатан юқори молекуляр массага эга кўп сонли фазовий қийинчиликли феноллар ишлаб чиқилди.

Бутилланган гидрокситолуол автооксидланиш жараёнида содир бўладиган кимёвий реакциялар 5-схемада келтирилди. Бу схема ҳамма фазовий қийинчиликли феноллар оксидланиши учун хосдир.

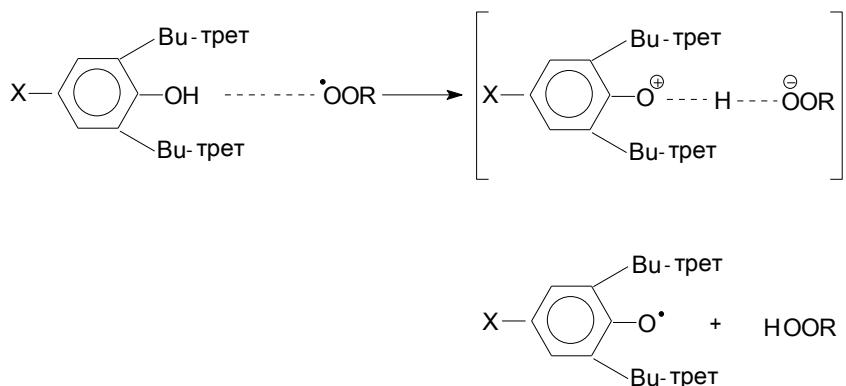
Бундай феноллар учун ингибирлашнинг стехиометрик коэффициенти  $f$  (кўп функционалли антиоксидант бир молекуласи узилиш занжир сони) 2 га teng. Иккиламчи алкилпероксид радикаллари таъсирида ҳосил бўладиган пероксидиенон (XV), у термик ёки фотолитик жараён шароитида барқарор эмас, у орқали бошқатдан жараённи инициираш қобулиятига эга эркин радикалларни ҳосил қилинади. Хиноид бирикма XVII ва XX, арилоксид радикалдан (XIV) дастлаб ҳосил бўладиган қўшимча маҳсулот ҳисобланади.



5-схема. Бутилгидрокситолуолни оксидланиш жараёнида ўзгаришлари

Фенол антиоксидантлар фаоллиги уларнинг структурасига кучли боғлиқ. Умумий ҳолда ўтиш ҳолатида электронлар делокалланиши кузатилиши мумкин ва шунингдек заряд тақсимланиши 6-схемада келтирилди [18,19].

Шундай қилиб, 2,4 ва 6 ҳолатдаги ўринbosарлар мавжудлиги жуфтлашмаган электронлар делокалланиш қобулиятига (масалан, фенил ёки метил), натижада улар фаолликни ортишига олиб келади. Электронодонор гурухлар оралиқ ҳолат энергиясини камайтиради, тегишлича антиоксидантлар фаоллигини оширади, шу билан бир вақтда элкетроноакцептор гурухлар фаолликни камайтиради.



6-схема. Фенол антиоксидантлар оксидланишида оралиқ ўтиш ҳолати.

Агар X- электронодонор гурухлари ( $\text{R}_2\text{N}$ ,  $\text{RNH}$ ,  $\text{RO}$ ,  $\text{R}$  ва бошқалар) бўлса антиоксидланиш фаоллиги ортади.

Агар X- элкетроноакцептор гурухлари ( $\text{Cl}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NO}_2$  ва бошқалар) бўлса антиоксидланиш фаоллигини камайтиради.

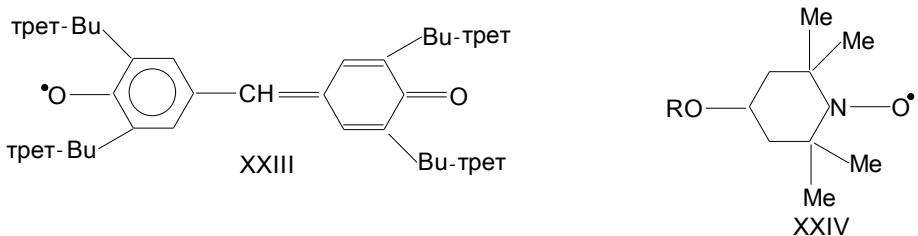
Юқори антиоксидланиш фаоллиги мавжуд бўлиши учун камида битта орта-ҳолатидаги учламчи алкил гурухи бўлиши зарур. Кўпчилик нисбатан самарали антиоксидантларда иккала орта ҳолатида ҳам учламчи алкил гурухи бўлади.



Бундай антиоксидланиш фаоллиги ортиши феноксил радикали ҳосил бўлишида барқарорлик ортиши билан боғлиқ фазовий фактор натижасидир ва тегишлича бунда занжир ўсиш реакцияси тезлиги камаяди [20].

## 1.2.2. СВ-А турдаги антиоксидантлар таъсир механизми

Антиоксидантлар, оксидланиш ёки алкил радикалларни ушлаш учун, бу қоида кислород иштирокидаги полимерланишни ингибирлаш таъсирига асосланган. Буларга бензохинон ва ароматик нитробирикмалар киради, шунингдек улар, гальвиноксил (XXIII) ва нитроксиллардан (масалан, IV ва XXIV) «барқарор» эркин радикаллар ҳисобланади.

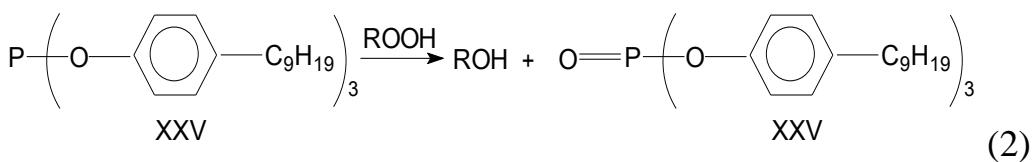


Юқорида кўрсатилган, “барқарор” арилокси ва нитроксил радикаллар 3-схемада тасвирланган ҳалқали жараёнда катализтик антиоксидант бўлиб хизмат қиласи [21].

## 1.2.3. Пероксидолитик антиоксидантлар

Гидропероксидлар парчаланишини турли бирикмалар катализлайди, шунингдек, кўпчилик ҳолларда бу реакция эркин радикаллар ҳосил қилиниши билан боради. Шундай қилиб, бу катализаторлар оксидланиш промоторлари ҳисобланган ўтиш металлари ҳисоблаган тузларидир.

Кўп йиллар давомида юқори молекуляр массага эга фосфит мураккаб эфирлари сақланиш вақтида синтетик каучуклар учун “тель-стабилизаторлар” сифатида ишлатилди. Тринонилфенилфосфит (XXV) типик бабаҳо антиоксидант ҳисобланади, у тегишли спиртлардан (PD-S механизм) ҳосил бўлган гидропероксидларни стехиометрик қайтаради.



Катализтик механизимда (PD-C) гидропероксидларни парчалайдиган олtingугурт сақлаган бирикмалар сезиларли даражада кенг қўлланилади. Нордон моддалар (масалан, олtingугурт сақлаган кислоталар) – модел субстратлар учун жуда самарали антиоксидантлар ҳисобланади, қоида

бўйича уларни коррозион хоссага эга бўлганлиги ва органик мухитда эримаганлиги сабабли полимерларга қўллаб бўлмайди. Шу билан бир вақтда қатор олtingугурт сақлаган бирикмалар гидропероксидлар оксидланиш жараёнида нордон маҳсулотларни ҳосил қиласди, шундай қилиб пероксидолитик таъсир кўрсатувчи модда манбаи ҳисобланади [23].

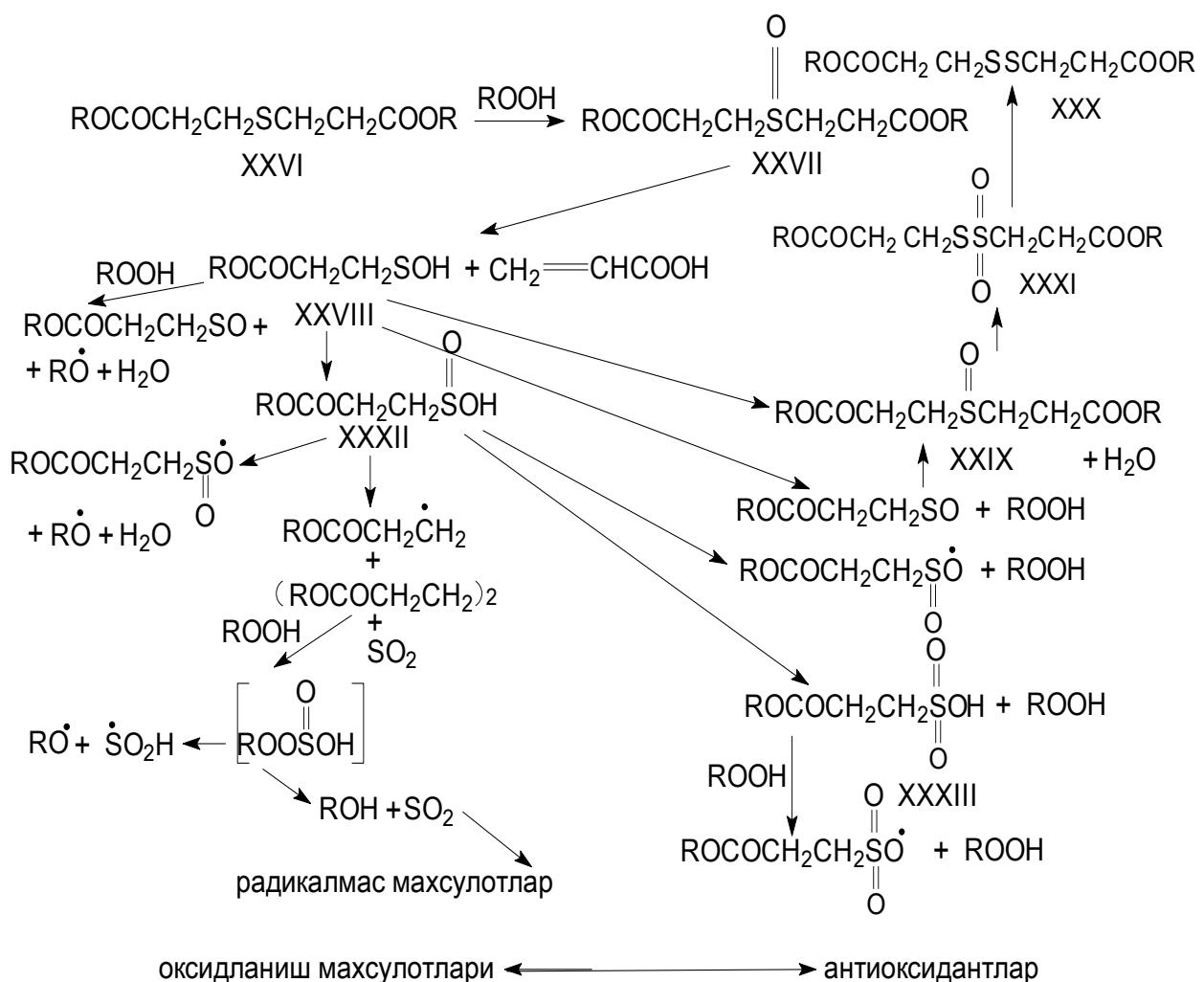
Антиоксидантларни кўпчилик композициялари асосига кирувчи диалкилтиодипропионатлар (XXVI) мухим аҳамиятга эга бўлиб, улар термопластик полимерлар термобарқарорлиги учун мўлжалланган.



Бу эфирларнинг оксидланишда борадиган мураккаб ўзига хос кимёвий жараёнлар 7 – схемада тасвиранган.

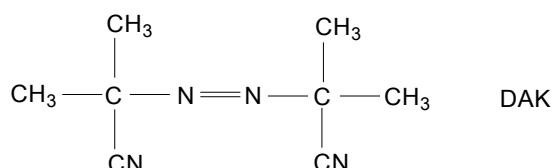
XXVI модданинг сульфооксид XXVII гача оксидланиши стехиометрик реакция ҳисобланади. XXVII 60 °C температурадан юқорида қайта диссоциланиб сульфен кислотани XVIII ҳосил қиласди, у беқарор бўлиб ўзидан сувни ажратиб тиосульфинат мураккаб эфирини XXIX ҳосил қиласди. Бу бирикма ҳам беқарор бўлиб, у диспропорцияланиб барқарор дисульфид XXX ва тиосульфонатни XXXI ҳосил қиласди.

Шунингдек, сульфен кислотаси гидропероксида ортиқча микдори иштирокида оксидланиб сульфин кислотани XXXII сўнгра реакциянинг охирги маҳсулоти бўлган сульфон кислотани XXXIII ҳосил қиласди. Бу ҳамма олtingугурт сақлаган кислоталар (XXVIII, XXXII ва XXXIII) икки механизмда антиоксидант каби таъсир этади.



7-схема. Тиодипропионат мураккаб эфирлари оксидланишида пероксидолитик антиоксидантлар ҳосил бўлиши.

Улар ДАК радикали билан инициирланадиган оксидланиш жараёнини самарали ингибирлайди. Кислород иштироқида алкил радикаллари алкилпероксид радикалига айланади.



Бу бирикмалар ариламинлар ёки фазовий қийинчиликли фенолларга нисбатан СВ-Д турдаги антиоксидант сифатида кам самаралидир. Сульфин ва сульфон кислоталар бундан ташқари, гидропероксидларнинг парчаланиш жараёни учун жуда кучли катализаторлар ҳисобланади, ва тегишлича, 1-

схемадаги (РД-С механизмда) В ҳалқани узиш ҳисобига оксидланишни самарали ингибирлайди. Автооксидланиш реакциясида гидропероксидларни инициирлашда метил-  $\beta$ -сульфинпропионатни (МСП, XXXII, R=CH<sub>3</sub>) антиоксидланиш фаоллиги келтирилган [24].

### **1.3.Полиэтиленни барқарорлаштириш, унинг термик ва термооксидланиш деструкциясини ўрганиш**

Маълумки, полиолефинлар етарлича юқори механик мустаҳкамлиги ва диэлектрик барқарорлиги, агрессив муҳитлар кислоталар, ишқорлар ва тузлар эритмаси таъсирига барқарорлик намоён қиласди. Уларнинг камчилиги ёмон адгезияланиши, уларда кутубланган гурухлар йўқлиги, нисбатан юқори бўлмаган каттиқлиги, шу сабабли бу хусусиятлар уларни гоҳида конструкцион материаллар сифатида қўллашни чеклаб қўяди. Барқарорлаштирилмаган полиолефинлар қайта ишлаш ва хизмат қилиш ва сақланиш жараёнида эскириши натижасида кўпгина бебаҳо хоссаларини йўқотади [25,26].

#### **1.3.1.Полиэтилен термик деструкцияси**

Полиолефинлар термик деструкцияси 200-400 °C ҳароратлар оралигига кислород иштирокисиз боради. Дастрраб сезиларли даражада учувчан маҳсулотлар ҳосил бўлмасдан полиолефинлар молекуляр массаси камайиши кузатилади.

Барча углеводородли полимерлар ичида чизиқсимон полиэтилен энг барқарори ҳисобланади. Нейман ва унинг шогиртлари [27] шуни қайт қиласдиларки, полиэтиленни термик парчаланиши вакуумда ва инерт газ муҳитида олиб борилганда ҳарорат 290 °C да намуналарда сезиларли ўзгариш кузатилмайди, бу ҳароратдан юқорида молекуляр масса камаяди, термик деструкция бошланиши кескин камаяди. Бирвақтнинг ўзида ҳарорат 290 °C дан ортганда инерт газ муҳитида суюқланма қовушқоқлиги ортади.

Полиэтиленни термик деструкциясида учувчан маҳсулотлар ҳосил бўлиши 370 °C да сезиларли даражада кузатилади. Ҳарорат 290°C дан 370 °C

гача оралиқда қатиқ намуналарни пиролиз даражаси ва түйинмаганлик турى ўрганилган, пиролиз даражаси ва деструкция тезлиги ҳарорат ортиши билан ортади. Юқори босимда олинган полиэтилен саноат намуналарини термик деструкцияси фаолланиш энергияси қийматлари бу температуралар оралиғида (155 дан 293 кДж/моль) баъзи қийматларга қарама қаршидир [28]. Муаллифлар полиэтиленнинг термик деструкциясини 370 °C дан юқори ҳароратда масса камайиши ва пиролиз маҳсулотлари анализи бўйича ўргандилар [29]. Учувчан пиролиз маҳсулотлари -190 °C да музлатилди, сўнгра иккита асосий фракцияга ажратилди:  $V_{\text{пир}}$ - ҳарорат таъсирида учувчан фракция ва  $V_{25}$ - хона ҳароратида учувчан фракция. Шу аникландик, бу ҳароратларда термик деструкциянинг асосий маҳсулоти ўртacha молекуляр массаси 700 бўлган мумсимон  $V_{\text{пир}}$ -фракция ҳисобланади. Бу модда (-CH<sub>2</sub>)<sub>50</sub> таркибга мос келади.  $V_{25}$ - фракция мономер ва газлар, ҳамда -190 °C да конденсатланмаган юки қўринишидаги умумий маҳсулотлар миқдорининг 4% ни ташкил этади. Ҳарорат 400 °C да 30 ортиқ полиэтилен пиролиз маҳсулоти идентификацияланган: алканлар, алкенлар, диенлар, ҳалқасимон ва бошқа углеводородлар. Уолл маълумотига кўра, полиэтиленни 475-500 °C ҳароратдаги термик парчаланиши оз миқдорда мономер ҳосил бўлиши ва молекуляр массаси ~700 бўлган қаттиқ мумсимон ҳайдаш маҳсулоти ҳосил бўлади. Чизиксимон ва тармоқланган полиэтилен учун учувчан маҳсулотлар умумий миқдорига нисбатан қаттиқ қолдик миқдори 97% ташкил этади. Пиролиз маҳсулотларини умумий түйинмаганлик даражаси иккинчига нисбатан биричисинии тахминан икки маротаба юқоридир.

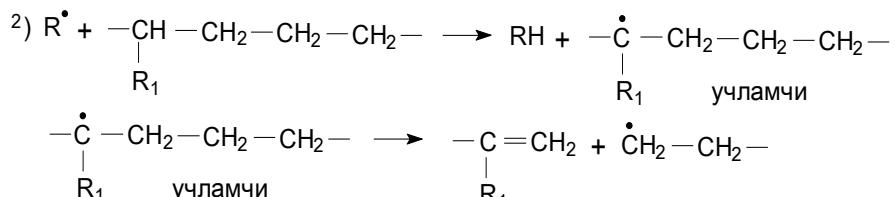
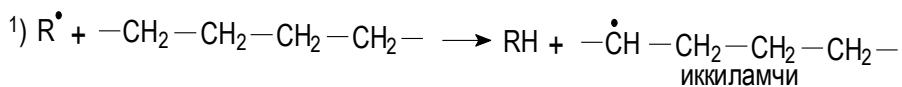
Изланувчилар томонидан полиэтилен намуналарни термик парчаланиш кинетик қонуниятларини вақт бўйича деструкция тезлигини камайиши ўрганиш малекляр масса ва тармоқланиш даражаси, 345-450 °C, 410-475 °C ҳароратлар оралиғида ўрганилди. Полиэтилен пиролизида масса камайиши интеграл эгри чизигдан қўринадики, пиролиз ҳароратига термодеструкцияланиш тезлигини боғлиқлиги жараённинг дастлабки босқичида юқори парчаланиш тезлиги кузатилди, уни қиймати деструкцияни

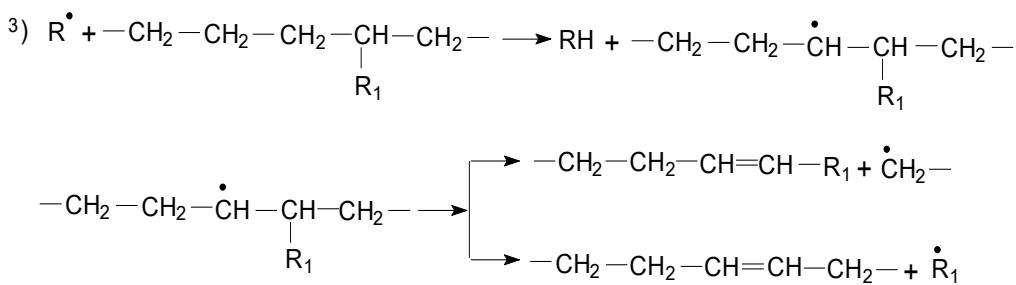
турли (даражаси) чуқирлиги билан боғлиқ. Кейинчалик парчаланиш тезлиги анча текис камаяди.

Күпчилик илмий ишлар натижасига кўра молекуляр тавсифи фарқ қилишига қарамасдан полиэтилен термик парчаланиш тезлик қиймати у ёки бу пиролиз ҳароратда бир хил. Масалан, ҳарорат 360 °C бўлганда қуи молекуляр, тармоқланган ва чизиқсимон юқори молекуляр полиэтилен учун тезлик тегишлича 0,051; 0,043 ва 0,042 %/мин га teng. Бироқ чизиқсимон полиэтилен термик деструкцияланиш фаолланиш энергияси энг юқори – 300 кДж/моль, баъзи адабиётларда бу 263 ва 267 кДж/мольга teng деб қайт этилган.

Юқори босимда олинган полиэтилен (ПЭЮБ) деструкция тезлигини вақт бирлигидаги камайиши ундаги турли барқарорликка эга бўлган кислород сақлаган гурухлардаги кучсиз боғлар борлиги билан боғлиқ. Деструкцияланган полиэтилен ИК-спектрига асосан, уни парчаланишида уч хил турдаги қўш боғлар ҳосил бўлади: охирида винил (-CH=CH<sub>2</sub>), транс-винил (-CH=CH-), винилиден (=C=CH<sub>2</sub>).

Занжирли эркин радикалли жараёнда ПЭЮБ термодеструкциясида кислород сақлаган гурухлар парчаланиши натижасида ҳосил бўлган занжир охиридаги бирламчи радикалга макромолекуланинг исталган бўғинидан водород атоми қўчиши амалга ошиши мумкин. Водород атоми қўчиш реакцияси ўз навбатида ўртача турли тузилишили полимер радикалларида (иккиламчи, учламчи) амалга ошади, сўнгра кинетик занжир яна давом этади:



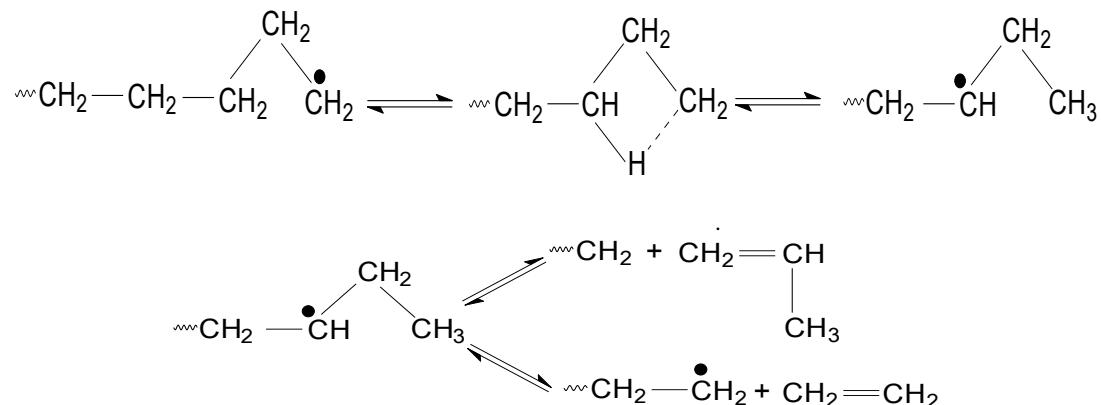


Тадқиқотда фақат юқори босимда олинган полиэтилен ўрганилган. Каргин ва Магрупов чизиқсимон ва тармоқланган турли даражадаги полиэтиленларнинг термик деструкцияланиш жараёни алоҳида элементар реакциялари механизмини чуқур ўргандилар, бунда улар структурани миқдорий ўзгаришини ҳисобга олди. Турли полиэтиленларнинг 360-400 °C ҳарорат оралиғида пиролиз маҳсулотлари ИК-спектри ўрганиб, улар аниқладики, қўш боғлар ҳосил бўлиш механизми полиэтилен деструкцияланиш жараённинг физик маъносини акс эттирмайди. Уларнинг фикрича, пиролизланган полимерда полиен тизимни ҳосил бўлиши деструкция қўйи молекуляр маҳсулотлари ўзаро таъсиrlашуви иккиламчи реакцияси натижасидир. Полиэтиленни пиролизидан кўринадики, қаттиқ қолдиқда тўйинмаганлик даражаси ортиши тармоқланган полимерга нисбатан юқоридир. Транс – винилен қўш боғ сақлаганга нисбатан тармоқланганлик даражаси деярли келтирилмаган.

Винилиден қўш боғнинг ҳосил бўлиши нисбий сони полиэтилен тармоқланиш даражасига тўғри боғлиқликдадир. Пиролиз вақтининг шунингдек, унинг ҳарорати ортиши *транс*-винилен турдаги қўш боғни нисбий сони ортишига, винил гуруҳи камайишига олиб келади. *транс*-винилен турдаги қўш боғни нисбий сони ортиши шу билан тушинтирилади, полимер деструкцияси даражаси ортиши натижасида муҳитнинг қовушқоқлиги камаяди ва занжир охирида қўш боғлар тўпланиши ҳамда эркин радикалларни қўш боғга бирикиши қўш боғни эҳтимоллиги ортиши, натижада занжир охиридаги қўш боғлар сони камаяди. Бу жараёнда молекуладаги ўртача қўш боғларни қатнашуви кам, эҳтимол, *транс*-винилен турдаги қўш боғлар тизимда тўпланади. Деструкцияланиш жараёни

секинлашувига сабаблардан бири полимер пиролизи охиги босқичида полимерланиш жараёни ривожланиш эҳтимоллиги ортиши мумкин.

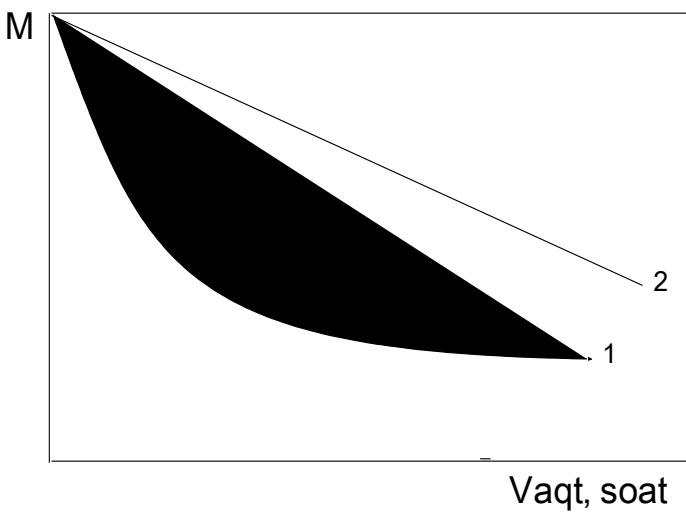
Каргин ва Магрупов ишларида деструкцияланиш тўғрисида тушинича ва Моисеев, Нейман ва Сускин ишларида деструкцияланиш реакцияси ривожланиши билан бир вақтда полиолефинлар термик парчаланишида структураланиш кузатилиши такидланган. Қатор ишлар ҳарорат таъсирида полиэтилен термик деструкцияланишида учувчан маҳсулотларни ҳосил бўлиш механизми муҳокамасига бағишлиланган. Моисеев ва Нейман қайд қилишича, учувчан маҳсулотлар макрорадикалларни изомерланиши натижасида ҳосил бўлади ва сўнгра улар парчаланиши билан бир вақтда қўш боғлар ҳосил бўлади. Муаллифлар фикрича макрорадикалларнинг 1,2- ёки 1,3- изомерланиш имконияти водород атомлари миграциясига (кўчишига) ва уни радикал марказдан ўнг ёки чап томондан парчаланишига боғлиқ. Бундай изомерланиш маълум даражада ўтиш ҳолати симметриклигига ёрдам беради:



## **1.4. Деструкцияланиш. Полимерларни барқарорлаштириш усуллари**

Полимер макромолекулаларида полимерланиш даражасининг камайиши билан борадиган реакцияларни деструкция реакциялари дейилади. Полимерлардан фойдаланиш, уларни сақлаш ва қайта ишлишда, шунингдек кимёвий ўзгаришларга учратиш вақтида деструктив жараёнлари содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг кўпгина физик-кимёвий ва механикавий хоссалари ўзгаради (яъни ёмонлашади). Бунга асосий сабаб деструкция вақтида полимер макромолекуласида борадиган парчаланиш реакцияларидир. Демак, деструктив жараёнлар кўп ҳолларда мақсадга мувофиқ, келмайдиган зарарли оқибатларга олиб келади. Бундан деструкция жараёнларининг ҳаммаси зарарли деб хулоса чиқариш хато бўлар эди. Кўп ҳолларда табиий ва синтетик полимерлардан деструкция ёрдамида қимматбаҳо паст молекуляр моддалар ҳосил қилиш мумкин. Масалан, крахмал ва селлюлозани гидролизлаб глюкоза олинади ёки табиий оқсил коллагенни гидролизланганда медицинада ва озиқ-овқат саноатида ишлатиладиган ҳар хил аминокислоталарнинг аралашмаларини ҳосил қилиши мумкин. Ёки бирор бир полимернинг структурасини ўрганиш учун кўп ҳолларда уни деструкцияга учратиш ва таҳлил қилиш фойдадан ҳоли эмас. Синтетик полимер полиметилметакрилат деструкцияга учратилганда мономер метилметакрилат олинади. Демак деструкция жараёнлари шароитга қараб фойдали ёки зарарли бўлиши мумкин [6].

Деструкция жараёнлари икки қонуниятга: тасодифий ёки деполимерланиш қонуниятларига бўйсунган ҳолда боради. Деполимерланиш—полимерланишнинг тескари жараёни бўлиб, макромолекула таркибидан мономер молекуласини кетма-кет ажралиб чиқиши билан борадиган реакциялардир. Бу иккинчи ҳолатда полимернинг молекуляр массаси тасодифий қонуниятга бўйсунувчи ҳолатдагига нисбатан секин ўзгаради (1.3.1-расм).



1.3.1-расм. Полимер молекуляр массасини пасайиш кинетикаси.

1- деструкция тасадифий қонуният бўйича боргандада

2- деполимерланиш жараёнида

Полимерларнинг деструкция жараёни тасодифий қонуният бўйича ўзгарса,  $\tau$  вақт оралигига ҳосил бўлаётган макромолекуланинг ўртача статистик узунлиги шу макромолекуланинг ўртача полимерланиш даражаси  $\bar{P}_\tau$  ва шу полимернинг дастлабки полимерланиш даражаси  $\bar{P}_0$  ҳамда боғъларнинг ўртача сони  $\bar{S}$  билан куйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\bar{P}_\tau = \bar{P}_0/(S + 1)$$

Бу холда деструкция реакциясининг тезлиги қўйидаги формула бўйича аниqlанади:

$$V = \ln\left(1 - \frac{1}{P_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{P_\tau}\right) = k\tau \quad (19.1)$$

Бу эрда  $k$  — парчаланиш тезлиги константаси.

$\tau$  — парчаланиш вақти.

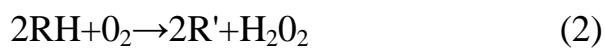
Деструкция жараёнлари қандай ташқи таъсир остида боришлигига қараб бир нечта турга ажратилади.

Деструкция механик кучлар таъсирида борса, бунга механо-деструкция, нур таъсирида — фотодеструкция, иссиқлук таъсирида — термодеструкция, радиасия таъсирида — радиацион деструкция, оксидловчилар иштирокида борса — оксидланиш деструкцияси; бактерия ва замбуруғлар таъсирида борса — биологик деструкция дейилади.

Гетерозанжирли полимерларнинг кимёвий деструкцияси яхши ўрганилган. Бундай полимерларнинг кимёвий деструкцияси занжирдаги углерод-гетероатом орасидаги боғдан бошланади. Агар деструкция түлиқ борса, дастлабки мономер ҳам ҳосил бўлиши мумкин. Бундай реакциялар, худди органик кимёдагидек гидролиз, алкоголиз, асидолиз, аммонолиз деб аталади.

**Оксидланиш деструкцияси.** Барча корбозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар оксидланиш деструкциясига учрайди. Оксидланиш деструкциясининг механизми кимёвий деструкция механизмидан тубдан фарқ қилиб, занжир реакциялар қонуниятiga бўйсунади. Оксидланиш деструкциясида полимер асосий занжирининг узилиши ва оксидланиши билан бир қаторда ундаги функционал гурухлар ҳам оксидланади. Оксидловчилар сифатида кислород, озон ва шунга ўхшаш бошқа оксидловчи моддалар иштирок этади. Полимерларда оксидланиш реакциясини бошқариш жуда қийин, чунки бундай реакциялар эркин радикалли занжирсимон механизм бўйича боради. Полимерларнинг оксидланиш жараёни қуйидаги элементар босқичларни ўз ичига олади:

1) эркин макрорадикалларнинг ҳосил бўлиши, масалан:

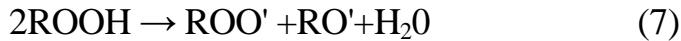


2) Занжирнинг узатилиши, пероксид радикалларнинг ва гидропероксидларнинг ҳосил бўлиши:

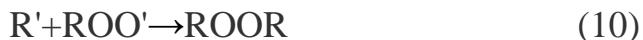
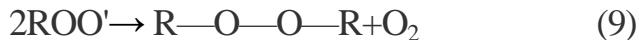




3) Гидропероксидларнинг парчаланиши, занжирнинг тармоқланиши:



4) занжирнинг ўзилиши.



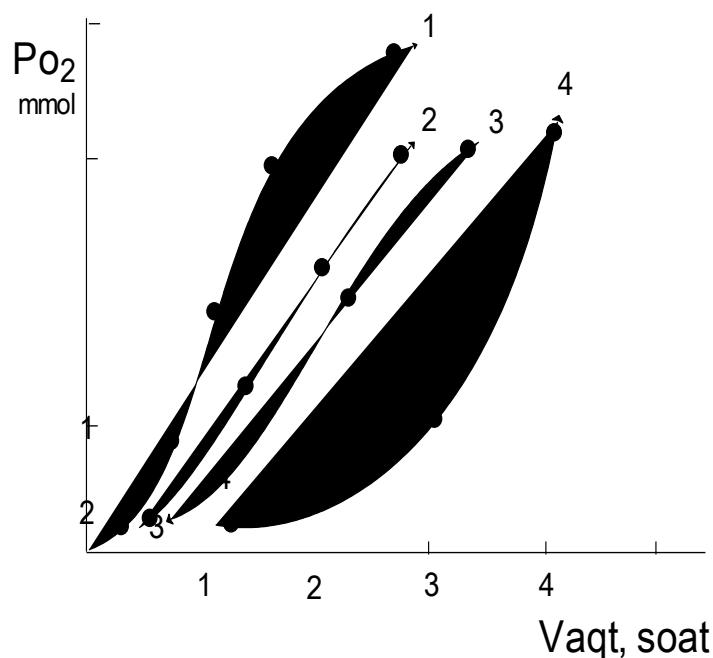
бу ерда R полимернинг макромолекуласи. Карбозанжирли полимерларда оксидланиш реакцияси  $\alpha$ -метилен гуруҳидаги бўш C—X боғлар ҳисобига боради.

Полимер молекулаларининг оксидланиш реакцияларини тезлатиш учун эркин радикалларни ҳосил қилиш осон бўлган моддалар — инициаторлар ва ўзгарувчан валентликка эга бўлган металлар: темир, мис, марганес, никел бирикмаси қўшилади. Бу металл катионлари оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида иштирок этиб, эркин радикаллар ҳосил бўлишини тезлаштиради.

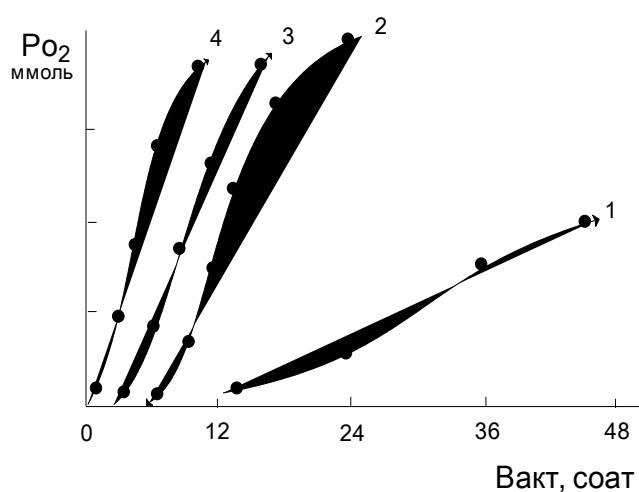
Каучукнинг оксидланиш деструкцияси тезлигига бензоил пероксид ва темир стеаратнинг таъсиртни 19.2 ва 19.3-расмлардан кўриш мумкин. 19.2-расмда келтирилган эгри чизиқлардан кўринадики, пероксид миқдорининг ортиши билан каучук деструкциясининг тезлиги ортиб боради. Темир стеарат миқдорининг ортиб бориши билан ҳам оксидланиш деструкциясининг тезлиги ортиб боради (1.3.2-расм).

Агар деструкцияга учратилаётган полимер намунасига ингибиторлар қўшилса, унинг парчаланиш тезлиги камаяди. Аммо ингибиторлар полимер парчаланишидан ҳосил бўлаётган эркин радикалар билан бирикиб тамом

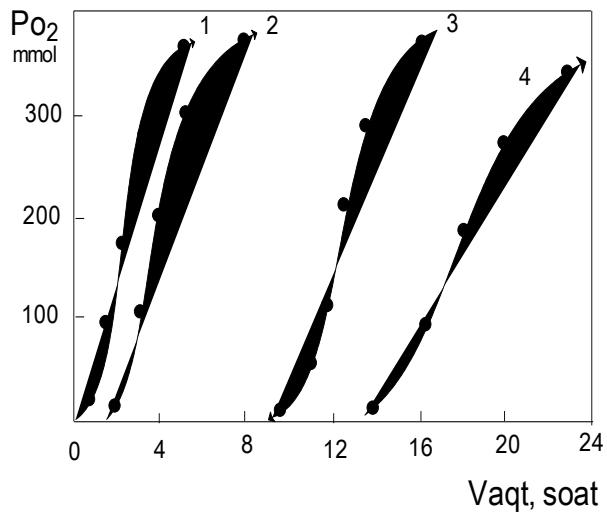
бўлса, деструкция жараёни яна тезлашади ва ўзининг дастлабки тезлигига эга бўлиб олади.  $19.4^{\circ}$ -расмда  $120^{\circ}$  да каучукнинг оксидланиш тезлигига ингибитор таъсири кўрсатилган [32].



1.3.2-расм.  $100^{\circ}$  да каучукнинг оксидланиш деструкциясига инициаторнинг таъсири. 1.Инициаторсиз деструкцияланиш; 2.0,44% 3. 0,55% 4. 1,0% бензоил пероксид иштирокида деструкцияланиш

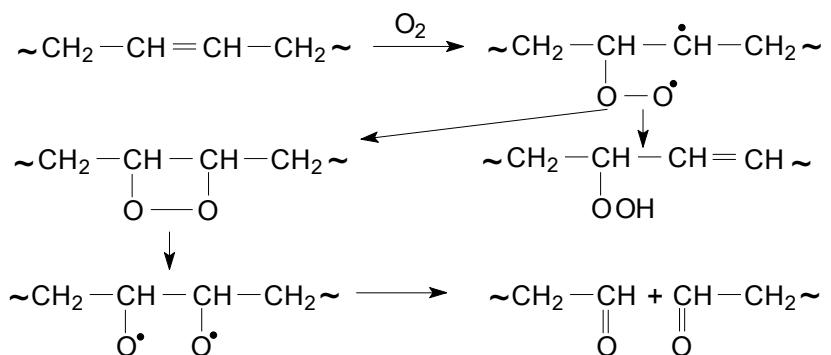


1.3.3-расм.  $130^{\circ}$  да каучукнинг оксидланиш тезлигига темир стеарат миқдорининг таъсири: 1.Темир стеаратсиз оксидланиш; 2.0,5%; 3.1.0% ва 1,15% темир стеарат иштирокида оксидланиш

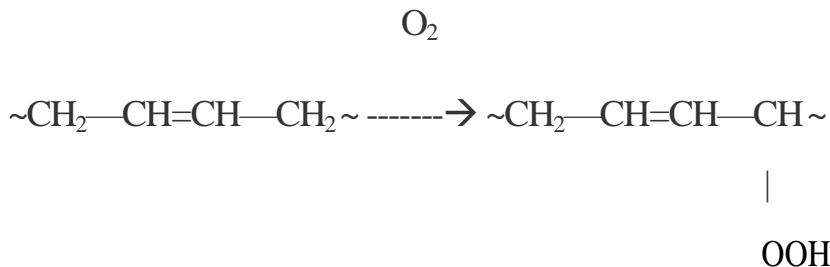


1.3.4-расм.  $120^{\circ}\text{C}$  каучукнинг оксидланыш тезлигига ингибитор микдорини таъсири

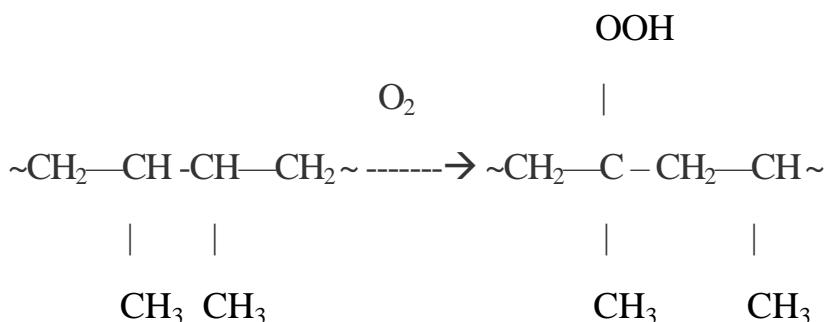
Оксидланиш деструкциясининг тезлиги полимер тезлиги тузилишига боғлиқ бўлади. Одатда тўйинган полимерлар тўйинмаган боғга эга бўлган полимерларга қараганда оксидланиш деструкциясига анча чидамли бўлади. Тўйинмаган полимерлардаги қўшбоғ ёки учебоғ кислород ва озонни жуда осон бириктириб, пероксид ва озонидларни ҳосил қиласади. Пероксидлар эса парчаланиб, оксидланиш деструкцияси учун инициатор бўлади. Бу жараённи қуидагича схема бўйича ифодалаш мумкин:



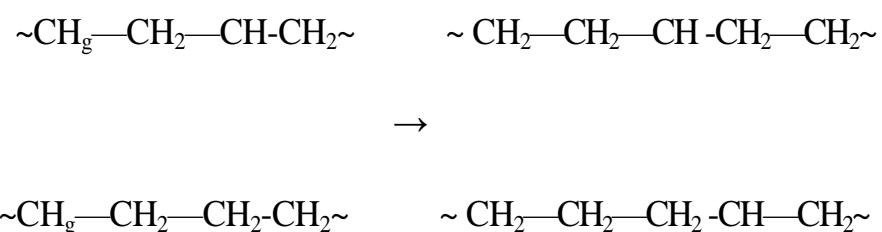
Шунингдек, кислород қўшбоғга нисбатан α- ҳолатда жойлашган метилен гурухга ҳам осон бирикиши мумкин. Бунда ҳам гидро-пероксид гурух ҳосил бўлади:



структурасида учламчи углерод атоми бўлган полипропиленни оксидланишида ҳам дастлабки маҳсулот сифатида гидропероксидлар ҳосил бўлади.



Оксидланиш деструкцияси вақтида макрорадикалларнинг рекомбинасияланиши туфайли занжир ўзилиши мумкин. Бу ҳолатда макромолекулалараро чокланиш бўлиб, тўрсимон тузилишдаги эримайдиган полимерлар ҳосил бўлади. Бунга мисол сифатида полиетиленнинг оксидланишини кўрсатишмиз мумкин:

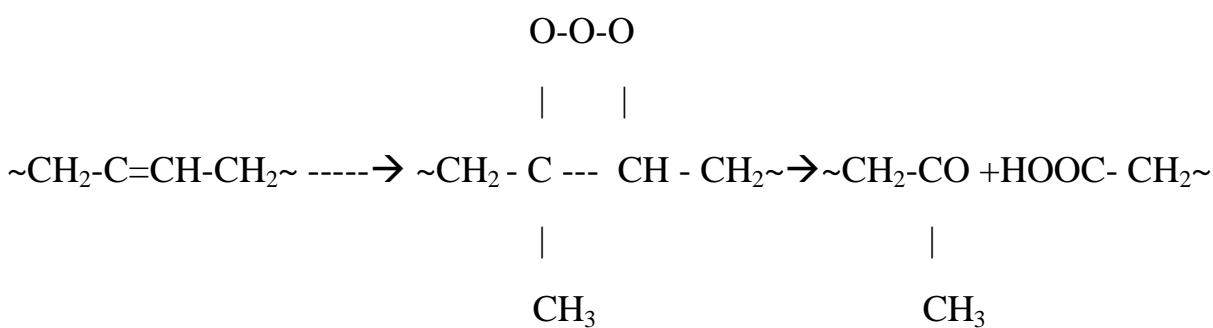


Шуни қайд қилиб ўтиш керакки, оксидланиш деструкцияси вақтида полимернинг таркиби ўзгариб боради. Чунки, оксидланиш жараёнида полимер структурасида карбонил, карбоксил ва гидроксил гурухлар ҳосил бўлади. Табиий полимерлардан селлюлозанинг оксидланиши жуда мураккаб жараён бўлиб, охиригача тўлиқ; ўрганилган эмас. Лекин шунга қарамасдан селлюлозада оксидланишнинг кўпгина босқичлари турли оксидловчи

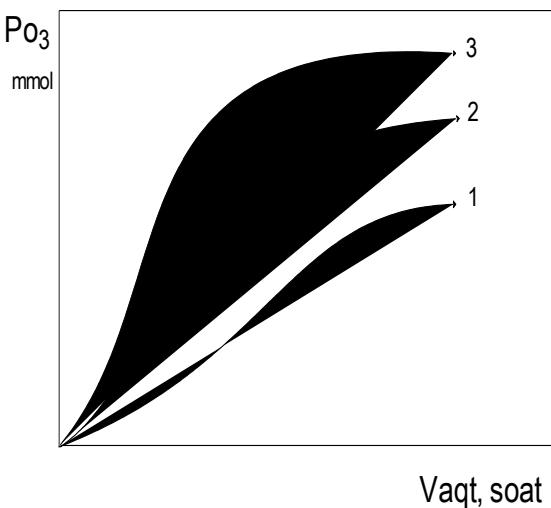
реагентлар таъсирида тўла ўрганилган. Селлюлозани қайта ишлаб оддий эфирлар олиш жараёни унинг оксидланиш деструкциясига асослангандир.

**Турли оксидловчиларнинг** таъсир этиши натижасида селлюлозадан ҳосил бўлган маҳсулот оксиселлюзда деб аталади. Бунда селлюлозанинг оксидланиш жараёни жуда мураккаб бўлиб, бир неча босқичда боради. Биринчи босқичда селлюлозадаги спирт гурухининг маълум бир қисми оксидланади, сўнгра макромолекуланинг асосий занжирида оксидланиш боради. Оксидловчилар билан яна таъсирлашуви натижасида қуи молекуляр моно ва дикарбон кислоталар ҳосил бўлади. Селлюлозанинг тўла оксидланишидан карбонат ангидрид ( $\text{CO}_2$ ) ва сув ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ҳосил бўлади.

**Озонлаш ва озонолиз** реакциялари ҳам оксидланиш деструкциялари жумласига киради. Озонлаш реакциясида озон молекуласи тўйинмаган бирикмалар билан таъсирлашади. Озонолиз реакциясида эса озонланиш жараёнида ҳосил бўлган маҳсулотлар парчаланиб, паст молекулали спиртлар, кислоталар ва карбонил гурухи бўлган бошқа моддаларни ҳосил қиласди. Озон таъсиридаги деструкция тасодифии қонуниятга бўйсунади. Бунда озон молекуласи бирор бир қўшбоғга бирикади ва ўз навбатида ҳосил бўлган озонидлар парчаланади



Озонидларнинг парчаланишидан ҳосил бўлган моддалар нима эканлиги маълум бўлганидан кейин шу тўйинмаган полимернинг структурасини ўрганишимиз мумкин. Бундан ташқари полиолефинларни озонлаш реакциялари ёрдамида чекка ҳалқасида кислород функционал гурухлар бўлган олигомерлар синтез қилиш мумкин.



1.3.5- расм. Озонни синтетик каучукларга ютилиш кинетикаси

Полимерлардан ҳосил қилинган юпқа пардаларга озоннинг ютилиш кинетикасидагидек С-симон кўринишида бўлади (1.3.5-расм). Полимер таркибидаги тўйинмаган боғларнинг озонланиши ниҳоясига этгандан сўнг озон билан функционал гурухлар ва оксидланишдан ҳосил бўлган маҳсулотлар реакцияга киришади. Қаттиқ ёки суюқ ҳолдаги полимерларда озонлаш реакцияларини доимийликлари бир-биридан деярли фарқ қилмайди. Лекин шишаланиш ҳароратида полимерларнинг озон билан реакцияга кириш хусусияти ўзгаради.

**Физик деструкция жараёнлари.** Полимерлар фақат оксидловчилар, кислоталар, ишқорлар таъсирида эмас, балки турли физиковий омиллар таъсирида ҳам парчаланиши мумкин. Асосан ёруғлик радиасия, механик иссиқллик ва ултратовуш каби физиковий омиллар полимерларни парчаланишига сабаб бўлади. Кўп ҳолларда полимерларнинг олиниши, қайта ишланиши ва улардан фойдаланиш жараёнларида деструкция боради. Умуман айтганда физиковий деструкция — кўнгилсиз ҳодиса, чунки бунинг оқибатида полимерларнинг дастлабки физика-механиковий хоссалари ёмонлашиб, полимер буюмларнинг тезда ишдан чиқиши ва эскиришига олиб келади [30,31].

Физикавий деструкция механизмини ҳар томонлама мукаммал ўрганиш деструктив жараёнларнинг олдини олиш, синтез шароитларини тўғри танлаш, полимерларни қайта ишлаш жараёнини илмий асосда ташкил этиш ва улардан тўғри фойдаланиш йўлларини топишга имкон яратади. Полимерларда борадиган физикавий деструкция жараёнини уч босқичда борувчи занжирли жараён деб қараш мумкин. Биринчи босқичда фаол марказлар ҳосил бўлади, иккинчи босқичда занжир ўсади ва учинчи босқичда узилади. Натижада деструкцияланувчи полимерларда молекуляр масса камайибгина қолмай, балки янги боғлар ва янги функционал гурухлар ҳосил бўлади. Бу эса полимер моддасининг рангини ўзгаришига ҳам олиб келади

**Термик деструкция.** Полимерлардаги парчаланиш реакциялари фақат иссиқлик таъсирида борса, у ҳодисани термик деструкция дейилади. Полимерлардаги термик деструкция жуда кенг тарқалган ҳодиса бўлиб, занжирли механизмга мувофиқ содир бўлади. Деструкция натижасида полимерларнинг молекуляр массаси камаяди. Термодеструкция билан бир вақтда дегидратасия, сикланиш ва шунга ўхшаш жараёнларнинг содир бўлиши полимер таркибида яъни функционал гурухлар пайдо бўлишига сабаб бўлади. Барча занжирли реакциялар каби термик деструкция жараёни осон радикал ҳосил қилувчи моддалар иштирокида тезлашади. Эркин радикал аксепторлари иштирокида эса секинлашади. Пероксид, ўзгарувчан валентликка эга бўлган металл ионлари, азо ва диазобирикмалар деструкция жараёнини тезлаштиради. Масалан, каучукнинг суюк эритмаси инициатор иштирокида  $100^{\circ}$  гача қиздирилса унинг молекуляр массаси жуда тез пасаяди. Концентрангланган эритмаларда эса деструктив жараёнлар билан бир қаторда чокланиш ҳам кузатилади.

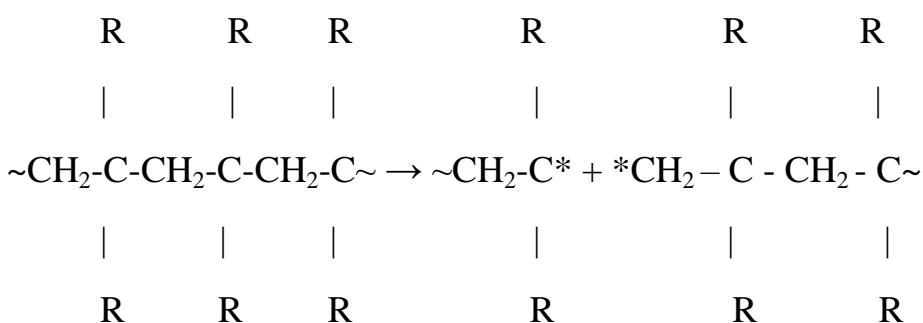
Баъзан термик деструкция жараёни мономер молекулалари ҳосил бўлиши билан бориши мумкин. Бунда ажralиб чиқаётган мономернинг миқдори полимер тузилишига боғлиқ бўлади.

Деструкция жараёни мономер ҳосил бўлиши билан борса бунга деполимерланиш дейилади. Деполимерланиш натижасида тоза мономер ҳосил бўлса, бу полимер чиқиндиларидан мономерлар олиш имконини беради. Каучук селлюлоза, полистирол ва бошқа полимерларнинг тузилишини текширишда термодеструктив жараёнлардан кенг фойдаланилган. Демак полимерларнинг термик деструкциясини ўрганиш уларнинг тузилишини билишга имкон яратади.

Куйидаги жадвалда баъзи полимерларнинг термик деструкциясидан олинган натижалар келтирилган.

Жадвалдан кўринадики, полимернинг ҳосил бўлиш иссиқлиги кам бўлса, у осон деполимерланиб, асосан, мономер ҳосил қиласди. Бундай ҳолни таркибида тўртламчи углерод атоми бўлган полимерларда кўп учратиш мумкин.

Термик деполимерланиш вақтида макромолекуланинг дастлабки икки қисмга парчаланиши ва унинг натижасида эркин радикалларнинг ҳосил бўлиши нисбатан секин боради.



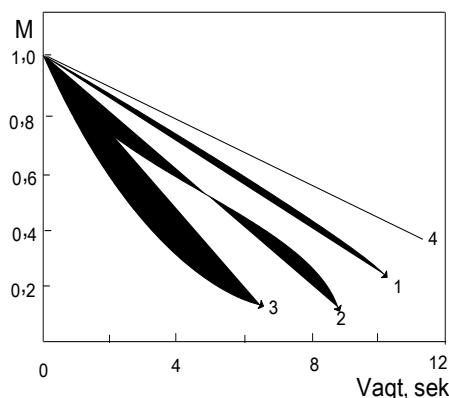
Полимерларни қайта ишлаш ва улардан фойдаланиш жараёнларида кўпинча термик деструкция кислород атмосферасида боради. Бир вақтда ҳам иссиқлик ҳам кислород таъсирида борадиган деструкцияни термооксидланиш деструкция дейилади.

**Термик деструкцияланишида мономер ҳосил бўлиши миқдорини  
полимерларнинг тузилиши ва полимерланиш иссиқлигига боғлиқлиги**

полимер	Формуласи	Полимерланиш иссиқлиги (КД) ж/мол ҳисобида	Мономерларнинг ҳосил бўлиш % миқдори
Полиметил-метакрилат	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}\sim \\   \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$	41.8 – 54.3	90 – 100
Полиметил-акрилат	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\   \\ \text{COCH}_3 \end{array}$	83.6	1
Поли- $\alpha$ -метилстирол	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\sim \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	39.7	90
Полистирол	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	71.1	40
Полиизопрен	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\sim \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	65.9	20 – 50
Поливинил хлорид	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \\   \\ \text{Cl} \end{array}$	70 – 80	—
Полиэтилен	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	92 – 104	-

Полиакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-$	74.3	-
Полиметакрилонитрил	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})-$	70	85
Полиизобутилен	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	42	50

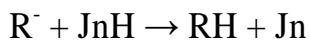
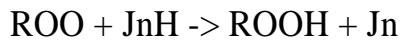
Термооксидланиш деструкцияларининг тезлиги термик деструкциядан анча юқори бўлади. Масалан, полипропилен кислородсиз жойда қиздирилганда парчаланиши 550—570°К да бошланса, кислород иштироқида эса 390—400°К да 30 минут давомида ишлатишга яроқсиз бўлиб қолади. Термооксидланиш деструкциясида ҳам кислородни бирикиши занжирли механизм бўйича боради. Ҳароратнинг кўтарилиши парчаланиш жараёнини тезлаштиради. Полимер материалларининг термооксидланиш ва термик деструкцияга барқарорлигини ўрганиш уларни стандарт шароитда қиздиригандаги оғирлигини йўқотилишини ўрганишга асосланган (термогравиметрик таҳлил—ТГТ). Мисол сифатида 19.6-расмда полистиролнинг азот ва ҳаво кислороди атмосферасидаги термогравиметрик эгри чизиги кўрсатилган.



1.3.6-расм. Полистиролнинг азот ва ҳаво атмосферасида қиздирилганда тезлигига ҳароратнинг таъсири (А-парчаланмаган масса миқдори) 1- 470 K; 2- 520 K; 3- 570 K; 4-азот атмосферасида 570 K да парчаланиш чизиги

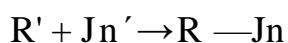
Расм 1.3.6-дан кўрамизки, кислород деструкция жараёнини тезлаштиради. Полистиролни азот атмосферасидаги ҳарорат таъсирига барқарорлиги кислород атмосферасидагидан анча юқоридир.

Оксидланиш деструкциясини пасайтирувчи стабилизаторлар антиоксидантлар деб аталади. Антиоксидантлар сифатида феноллар, ароматик аминлар, сулфидлар ва меркаптанлар ишлатилиши мумкин. Улар икки хил кўринишда термооксидланиш деструкциясининг олдини олади. Биринчидан, оксидланган занжирни ўзиши мумкин ёки бошқача айтганда эркин радикаллар билан ўзаро таъсирлашиб уларни ҳосил бўлиш босқичида йўқотади (булар жумласига амин ва фенол типидаги антиоксидантлар киради). Иккинчидан, системада ҳосил бўлган пероксид ва гидропероксид гурухларининг радикалли механизм бўйича парчаланишининг олдини олади (буларга сулфидлар, тиофосфатлар киради). Биринчи гурух антиоксидантларида бўш боғланган ҳаракатчан водород атомлари бўлади. Шунинг учун гидропероксид радикаллари полимерларга қараганда улар билан осон реакцияга киришади. Ингибитор иштирокида оксидланиш жараёнини қўйидагича ифодалаш мумкин:

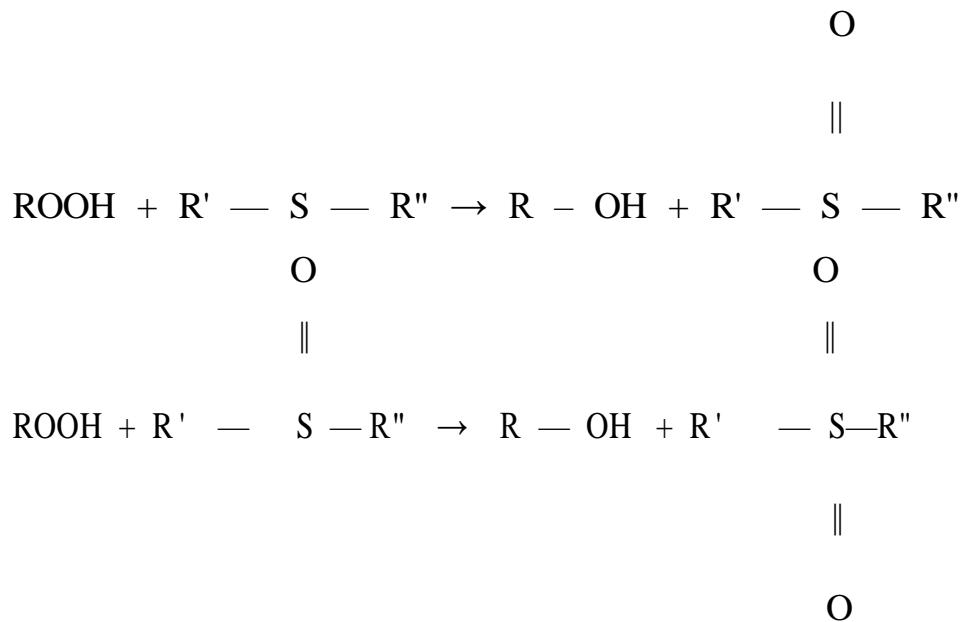


(Бу эрда Жн — ингибитор).

Ингибитордан ҳосил бўлган пассив радикаллар ўз навбатида системадаги бошқа радикаллар билан рекомбинасияланиши ва бунинг натижасида инерт маҳсулот ҳосил бўлади ва занжир ўсмасдан узилиши мумкин:



иккинчи гурух антиоксидантлари пероксид ва гидропероксид гурухларини парчалаб барқарор молекулаларни ҳосил қиласи:



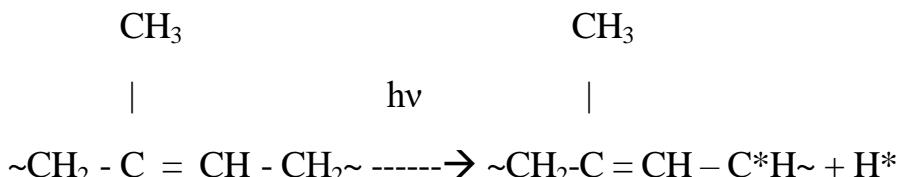
Агар ҳар икки хил типдаги антиоксидантлар аралашмаси бир вақтда полимерларга қўшилса, стабиллаш эффиқти жуда юқори бўлади. Бундай аралашмага с и н е р г и к а р а л а ш м а дейилади. Ҳар қандай антиоксидантларда маълум концентрасиягача барқарорлаштириш эффиқти мавжуд бўлади. Ундан юқори концентрасияда эффеқт камайиб, термооксидланиш тезлашиши мумкин. Антиоксидантларнинг бундай миқдорига унинг критик концентрасияси дейилади.

Кейинги йилларда юқори молекуляр антиоксидантларга қизиқиш кучаймоқда. Бундай антиоксидантлар полимерларга қайта ишлаш жараёнида қўшилади. Улар полимер таркибидан ювилиб, миграсияланиб чиқмаслиги ҳамда атроф-муҳитни ифлос қилмаслиги билан паст молекуляр антиоксидантлардан афзал туради. Шунингдек мономер кўринишидаги антиоксидантлар бевосита асосий мономер билан қўшма полимерланиб, макромолекулани таркибида антиоксидант фрагменти бўлган полимерлар синтез қилинмоқда. Бу полимерлардан фойдаланиш жараёнида улар ўзини-ўзи стабиллайди, саноатда бундай полимерларга стабилизаторларни қўшиш

босқичи бўлмаслиги билан энергия хом ашё ва ишчи кучини тежаш мумкин бўлади.

**Фотодеструкция.** Полимер материаларидан халқ хўжалигининг турли тармоқларида фойдаланиш жараёнида уларга доимо ҳар хил тўлқин узунлигидаги нурлар таъсир эттирилади. Нурнинг тўлқин узунлиги қанча кичик бўлса, полимер материаларига ёруғлик квантларини ютилиши шунча кўп бўлади, бу эса ўз навбатида макромолекуладаги кимёвий боғларнинг узилиши ва эркин радикалларнинг ҳосил бўлишига олиб келади. Таъсир этувчи нурларнинг тўлқин узунлиги 400 нм дан кичик бўлса, полимерларда фотодеструкция тезлашади. Макромолекулаларда кисқа тўлқинли нурни ютадиган гуруҳлар мавжуд бўлса, уларда фотодеструкция содир бўлади. Фотодеструкция занжирли жараён бўлиб радикалли механизм бўйича боради. Нисбатан паст ҳароратда ҳам бу жараён нурни тўлқин узунлигига ва интенсивлигига қараб тез ёки секин бориши мумкин.

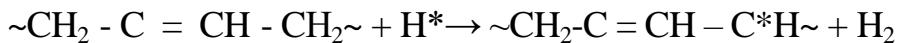
Полимерлар эритмаларига ултрабинафша нурлар таъсир эттирганда 2 хил ҳолат кузатилади. Биринчидан, фотодеструкция натижасида эритманинг қовушқоғлиги камайса, иккинчидан, ҳосил бўлган макрорадикаллар орасида чокланиш рўй бериб, эритма-гелсимон кўринишга ўтиши мумкин. Демак полимерлар нур таъсир этганда фақат деструкция реакцияси бормасдан структураланиш (макромолекулаларро реакциялар) бориши ҳам мумкин. Юқори ҳароратда полимерларга ултрабинафша нур таъсир этса, деструкция тезлиги кескин ортади, бу ҳодиса ф о т о л и з деб аталади. Полиизопренга ултрабинафша нур таъсир этса, водород ажралиши билан эркин радикал ҳосил бўлади:





|

|



Водороднинг ажралиши  $\text{C}_2$  – метилен гурухи хисобига содир бўлади (чунки бу холатдаги  $-\text{C}-\text{X}$  боғининг энергияси ён углерод атомида қошибоғ борлиги сабабли камайган бўлади) Ҳосил бўлган эркин радикал аллилтипида бўлиб, изомерланиши мумкин. Бунда полиизопрен макромолекуласи деструкцияга учрайди:



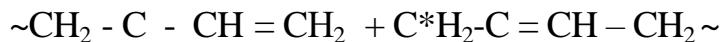
|

|



||

|



Ҳосил бўлган янги радикал ўз навбатида бошқа макрорадикал билан таъсирлашиб, чокланиши мумкин:



|

|

 $\rightarrow$ 

|

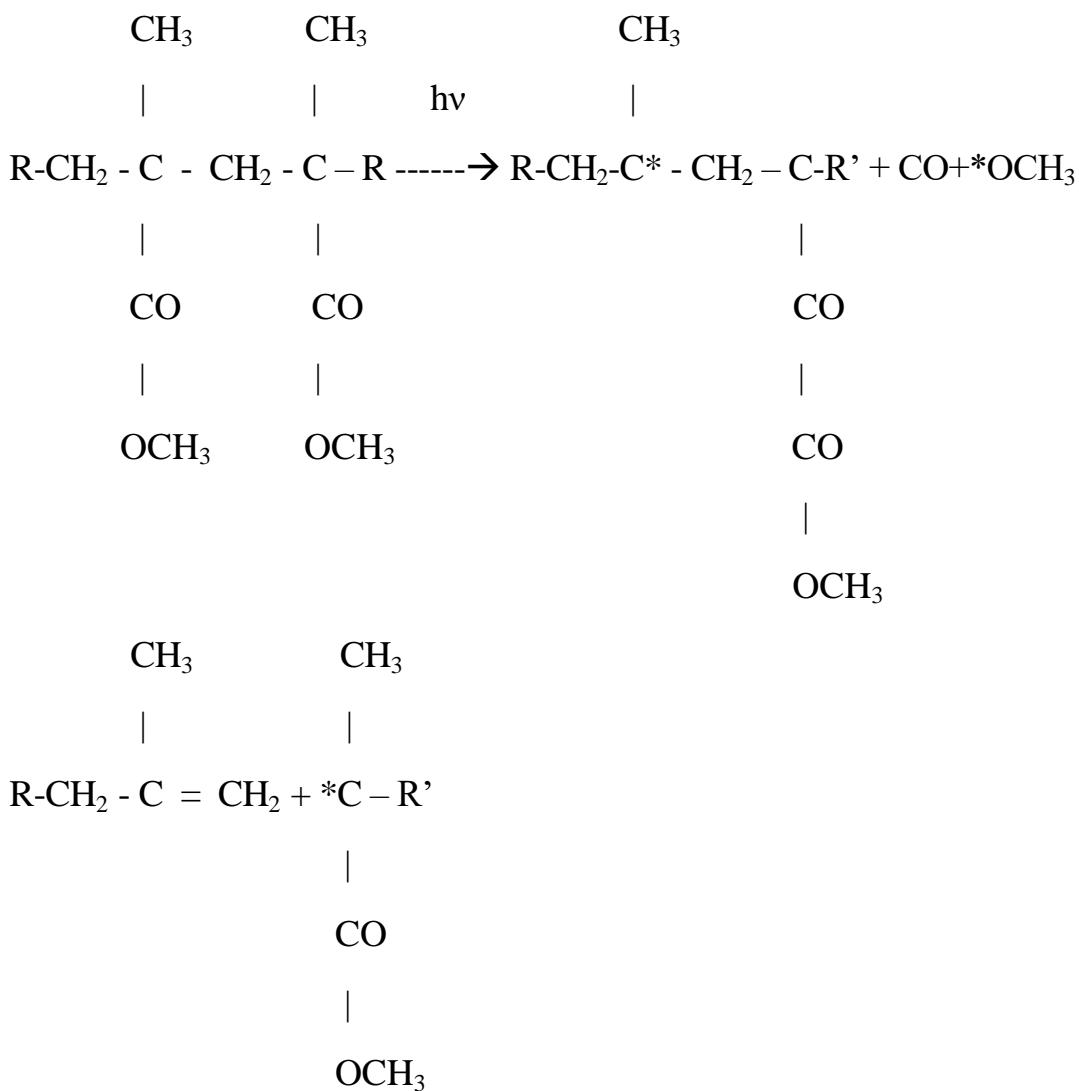
|

|



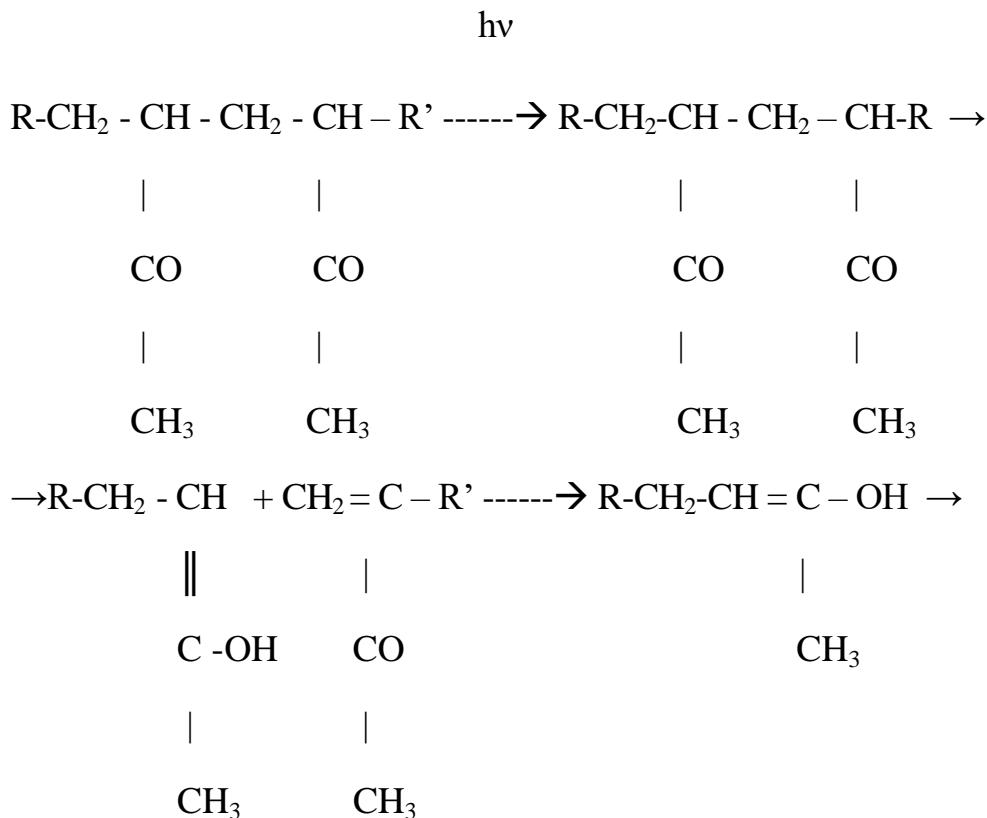
Бир вақтни ўзида деструкция ва чокланиш реакцияларининг бопиши туфайли фақатгина ўртача молекуляр масса ўзгармасдан, молекуляр массанинг тақсимланиш чегараси ҳам кенгаяди.

Полимерлар фотодеструкциясининг механизми, шу полимери ёнида жойлашган нурни ютувчи хромофор гурухларни тузилишига ҳам боғлиқ бўлади. Масалан, полиметилметакрилатнинг фотодеструкцияси қуйидаги схема бўйича боради:

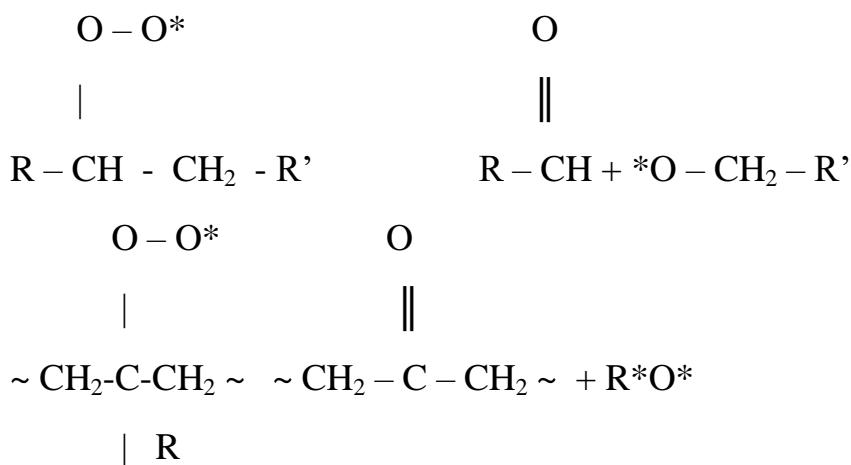


Полимерлар структурасидаги хромофор гурухларни озгина ўзгариши ҳам фотодеструкция механизмини ўзгаришига олиб келади. Масалан, тузилиши жиҳатидан полиметилакрилатга яқин бўлган полиметилвинилкетонда деструкция фақат радикалли механизм бўйича бормасдан, ички изомерланиш туфайли водород атомини узатилиши ҳам

кузатилади: Полимерлар структурасидаги хромофор гурухларни озгина ўзгариши ҳам фотодеструкция механизмини ўзгаришига олиб келади. Масалан, тузилиши жиҳатидан полиметилакрилатга яқин бўлган полиметилвинилкетонда деструкция фақат радикалли механизм бўйича бормасдан, ички изомерланиш туфайли водород атомини узатилиши ҳам кузатилади:

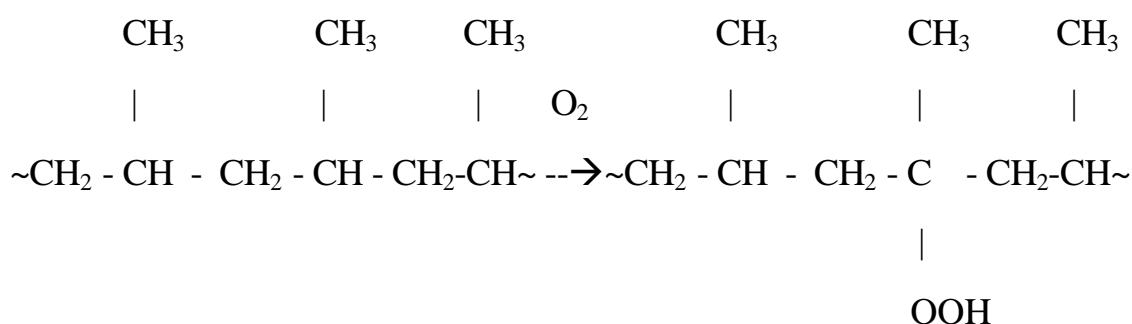


Парчаланиши қўйидагича боради:

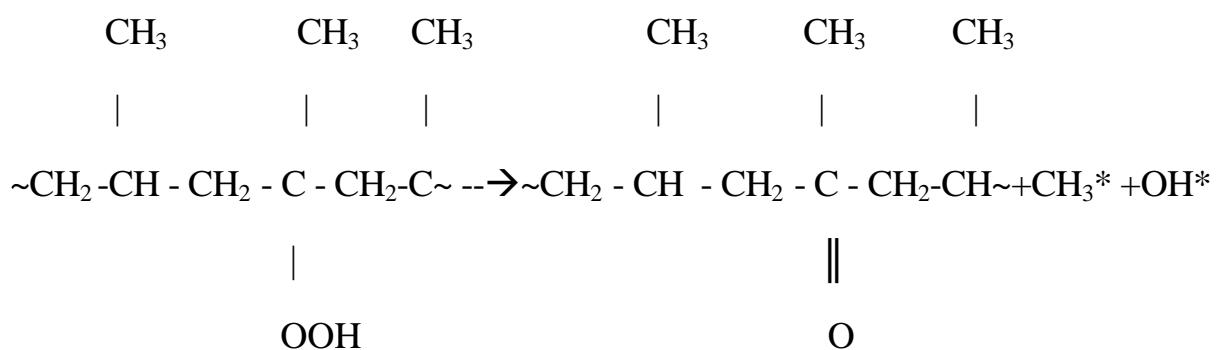


Агар хромофор гурухлар бир-бирига яқин жойлашган бўлса, полимер кам миқдорда нурни йўтади, улар орасидаги масофа узок бўлса, полимерга кўпроқ нур ютилади. Кўп ҳолларда фотокимёвий деструкция гидролизланиш, оксидланиш, озонланиши ва шунга ўхшаш қатор омиллар билан биргалиқда содир бўлади. Натижада фотодеструкция жараёни тезлашади. Фотооксидланиш деструкциясида пероксид макрорадикаллари ҳосил бўлади.

Фотооксидланиш деструкциясидаги бундай реакциялар натижасида спиртлар, алдегид ва кетонлар, шунингдек пероксид бирикмалар ҳосил бўлади. Фотооксидланиш деструкциясининг механизми полиолефинларда тўлиқ ўрганилган. Масалан, полипропиленнинг деструкцияси гидропероксид гурухларининг ҳосил бўлиши билан бошланади.



Ҳосил бўлган гидропероксид гурух тезда парчаланиб кетон гурухини ҳосил қиласди:



Гетерозанжирли полимерлар селлюлоза, полиефирлар, полиамидлар ёруғлик нури таъсирида карбозанжирли полимерларга нисбатан тез деструкцияга учрайди. Чунки бундай полимерларда хромофор гурухлар асосий занжирда жойлашган бўлиб, деструкция бевосита ўша жойдан бошланади.

## **II Боб. Тажриба қисми**

### **2.1. Дастлабки реагентлар ва уларни тозалаш**

**Акрил кислотаси** рангсиз суюқлик, ўткир ҳидли,  $t_{\text{суюқ}} = 12\text{-}13,5$ ;  $t_{\text{қайн}} = 140,9\text{-}141,6$  °C,  $\rho = 1,0511^{20}$ , сувда, спиртда, хлороформда яхши эрийди.

**Метакрил кислотаси** рангсиз суюқлик, зичлиги  $\rho = 1,0153$  г/см<sup>3</sup>, суюқланиш ҳарорати  $T_c = 16$  °C, қайнаш ҳарорати 163 °C, сувда эрийди, этанол ва эфирда чексиз эрийди.

**Метилакрилат** –  $M = 89,6$ ; ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик,  $t_{\text{суюқ}} = -75$ ;  $t_{\text{қайн}} = 80,5$  °C,  $\rho = 0,9535^{20}$ , эфирда, этанолда, бензолда ва бошқа органик эритувчиларда яхши эрийди.

**Метилметакрилат** - ўткир ҳидли, рангсиз суюқлик, 80,2 °C да қайнайды.  $t_{\text{суюқ}} = -48,12$ ;  $t_{\text{қайн}} = 101$  °C,  $\rho = 0,9430^{20}$ , сувда азеотроп аралашма ҳосил қиласи, метанол, диэтилэфирда чексиз эрийди. Этиленгликол ва глицеринда эримайды.

**Метанол (метил спирти)** CH<sub>3</sub>OH;  $M = 32,04$ ; суюқлик,  $t_{\text{суюқ}} = -93,9$ ;  $t_{\text{қайн}} = 64,96$  °C,  $\rho = 0,7914^{20}$

**Этанол (этил спирти)** CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH;  $M = 46,07$ ; рангсиз суюқлик,  $\rho = 0,78513^{25}$ ,  $n = 1,3611^{20}$ ,  $t_{\text{суюқ}} = -114,15$ ;  $t_{\text{қайн}} = 78,39$  °C; Сувда, эфирда, хлороформда, бензол ва бошқа органик эритувчиларда эрийди.

**2-пропанол (изопропил спирти)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHOH ацетонда, диэтил эфири, этанол, бензол, сувда яхши эрийди.

**3-метил-1-бутанол (изоамил спирти)** (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH рангсиз суюқлик,  $\rho = 0,8120^5$ ,  $n = 1,4053^{20}$ ,  $t_{\text{суюқ}} = -117,2$ ;  $t_{\text{қайн}} = 132,0$  °C; Ацетонда, диэтил эфирида, этанолда яхши эрийди.

**Сульфат кислота H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**  $M = 98,07$ ; рангсиз қовушқоқ суюқлик,  $\rho = 1,8305^{20}$ ,  $n = 1,4290^{20}$ ,  $t_{\text{суюқ}} = 10,31$ ;  $t_{\text{қайн}} = 279,6$  °C, сувда эрийди.

**Хлорид кислота HCl**  $M = 36,46$ ;  $\rho = 1,6390^{25}$ ,  $t_{\text{қайн}} = 108,6$  °C, этанолда, диэтил эфир, бензолда эрийди.

**N,N-диметилформамид (ДМФ; чумоли кислотаси диметиламиди)**  
**HC<sub>ON(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub></sub>**; M=73,09; рангиз суюқлик; d = 0,9445<sup>25</sup><sub>4</sub>; n = 1,4269<sup>25</sup>; t<sub>кайн</sub> =153,0 °C; сув, этанол, эфир, ацетонда эрийди.

**Этилен** оддий шароитда газ, -103,8 °C да қайнайды ва -169,4 °C да кристалланади.

**Ацетон (диметилкетон; 2-пропанон) C<sub>H<sub>3</sub></sub>COC<sub>H<sub>3</sub></sub>; M=58,08; рангиз суюқлик; d=0,7899<sup>25</sup><sub>4</sub>. 0,7908<sup>20</sup><sub>4</sub>; π =1,3588<sup>25</sup>; t<sub>кайн</sub> =56,24 °C. Сув, этанол, эфир, бензол, хлороформда эрийди.**

**Диметилсульфоксид (ДМСО) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO; M=78,13; мойсимон ёки қовушқоқ суюқлик; d=1,1014<sup>25</sup><sub>4</sub>; n=1,4770<sup>25</sup>; t<sub>кайн</sub> =189°C; Сув, этанол, эфир, ацетон, бензолда эрийди.**

**Натрий метакрилат** – тоза ҳайдалган метакрил кислотасига совутилган натрий гидроксидни этанолдаги концентранган эритмаси нейтрал реакциягача қўшилади. Кислотани озгина ортиқча олиб (10,0%) ацетон ёки эфир ёрдамида туз чўқтирилади ва фильтранади. Чўкма метанолда қайта эритилиб эфир билан чўқтирилади, ацетон билан ювиб вакуум қуритгичда қуритилади ва ҳаво атмосферасида сақланади. Натрий метакрилат 493 K дан юқори ҳароратда парчаланади. Тўйинмаганлик бром бўйича 99,2-99,4 % га teng.

**2-меркаптобензтиазол** – марка «Ч» тозалаш учун икки марта ишқорнинг сувли эритмасидан кислота таъсирида қайта чўқтирилиб тозаланди. Ўзига хос ҳидга эга бўлган сарғиш кукунсимон модда T<sub>суюқ</sub> = 412 K.

**2-оксибензтиазол** – бентиазолсульфат калийни кислотали мухитда гидролизи натижасида олинди. T<sub>суюқ</sub> = 408 K.

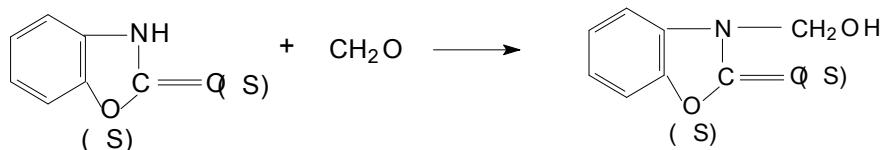
**2-меркаптобензоксазол** – марка «ч». Икки марта ишқорнинг сувдаги эритмасидан кислота таъсирида қайта чўқтирилиб тозаланди. T<sub>суюқ</sub> = 454 K.

**2-Бензоксазолинон** – марка «ч» кукунсимон кул рангли модда уни сувдаги эритмасини активланган кўмир иштироқида қайнатиб тозаладик, ўта тоза ҳолдаги бензоксазолинон оқ кристалл модда. T<sub>суюқ</sub> = 414-415 K.

## 2.2. Тажрибаларни бажариш услубиёти

### 2.2.1. Гетерохалқали бирикмаларнинг гидроксиметилхосилаларни синтез қилиш услубиёти

Умумий реакция схемаси:



**N-гидроксиметилбензтиазолтион** - 16,7 г бензтиазолтион қайноқ спиртда эритилди ва унинг устига 20 мл 38,0 % ли формалин солинди. Сарик рангли кристаллар ҳосил булди, уни фильтрлаб қуритилди. Чиқим 19,0 (96,5 %).  $T_{\text{суюқ}} = 399\text{-}400 \text{ К}$ .

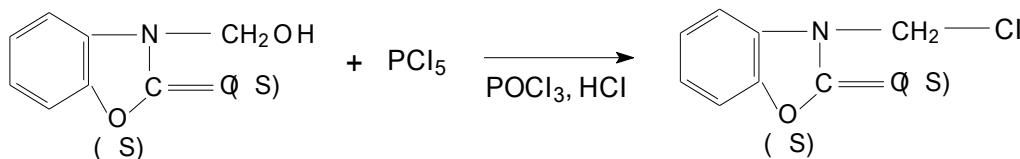
**N-гидроксиметилбензтиазолон-** 15,1 г кукунсимон бензтиазолонни 1 л ли конуссимон колбага солиб 800 мл дистилланган сувда кайнатилди, сўнгра 20 мл 40,0 % ли формалин солинди, бентиазолон тўлиқ эригандан сўнг қайноқ эритма фильтерланди ва хона ҳароратида совутилди. Игнасимон оқ кристаллар фильтрланди, бир неча марта совуқ сувда ювилди, ҳавода қуритилди. Чиқим 13,5 г (96,4 %).  $T_{\text{суюқ}} = 398\text{-}401 \text{ К}$ .

**N-гидроксиметилбензоксазолтион** - 15,1 г кукун қилиб майдаланган бензоксазолтион 800 мл қайноқ дистилланган сувда эритилди, сўнгра 20 мл 40,0 % ли формалин билан аралаштирилди, қайноқ эритма фильтрланди ва хона ҳароратида бир кеча қолдирилди. Игнасимон кристаллар Бюхнер воронкасида Бюнзен колбаси ва сув насоси ёрдамида фильтрланди, бир нача марта сув билан ювилгандан сўнг ҳавода қуритилди. Чиқим 17,8 г (98,28 %).  $T_{\text{суюқ}} = 399\text{-}400 \text{ К}$ .

**N-гидроксиметилбензоксазолон-** 13,5 г кукунсимон бензоксазолон 250 мл сувда 85 С да қайнатилди ва 14 мл 33,0 % ли формалин солинди, бензоксазолон тўлиқ эригандан сўнг тезда фильтрланди ва 20 соат давомида хона ҳароратда қолдирилди. Ҳосил бўлган кристаллар Бюхнер воронкасида фильтрланди ва бир неча марта совуқ сувда ювилди хона ҳароратида қуритилди. Чиқим 82,0 %.  $T_{\text{суюқ}} = 396\text{-}397 \text{ К}$ .

## 2.2.2. Гетерохалқали бирикмаларнинг галогенметилҳосилаларини синтез қилиш методикаси

Умумий реакция схемаси:



**N-хлорметилбензтиазолон-** 905 г қукун қилинган N-гидроксиметилбензтиазолон колбага солиб унга 60 мл 45,0 % ли хлорид кислотаси қўшилди. Реакцион аралашма 10 минут давомида аралаштирилди. Ҳосил бўлган оқ кристаллар фильтрланди ва нейтрал муҳитгача совуқ дистилланган сув билан ювилди. Чиқим 9,4 г (94,6 %). Хлороформда кайта кристаллангандан сўнг  $T_{суюқ} = 370\text{-}372$  К teng бўлди.

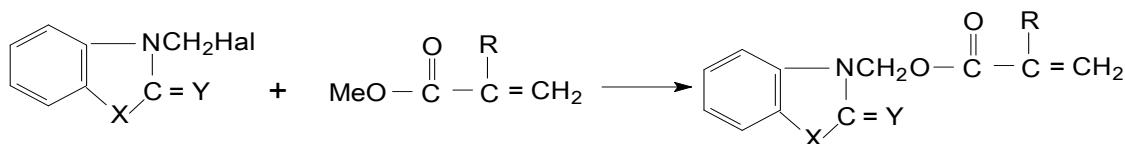
**N-хлорметилбензоксазолтион-** Уч бўғизли 500 мл ли колбага 36,2 г N-гидроксиметилбензоксазолтион солиб 150 мл хлороформда 313 К ҳароратда эритилди ва 6 мл тионилхлорид қўшилди. Реакцион аралашма 40 минут давомида қолдирилди. Сўнgra қуруқ муз ва ацетон аралашмаси ёрдамида совутиб аралашмада ҳосил бўлган кристаллар фильтрланди ва вакуум эксикаторда KOH остида қуритилди. Чиқим 24,6 г (62,5 %).  $T_{суюқ} = 415\text{-}417$  К.

**N-хлорметилбензоксазолон** – 4,95 г майдаланган N-гидроксиметилбензоксазолон ва 45 % ли хлорид кислота аралаштирилди ва 10 минут давомида қиздирилди. Ҳосил бўлган маъсулот фильтрланди, нейтрал муҳитгача совуқ сувда ювилди. Чиқим 5,0 г (91,0 %).  $T_{суюқ} = 475$  К.

**N-бромметилбензтиазолтион-** Ҳажми 500 мл ли уч оғизли колбага аралаштиргич, тескари совутгич, томчилатгич варонка ўрнатилди. Колбага 19,7 г N-гидроксиметилбензтиазолтион солиб 200 мл хлороформда эритилди. Реакцион аралашмани қиздириб аралаштириб турган ҳолда 54,9 g PBr<sub>3</sub> солинди. Реакция 1,5 соат давом этгандан сўнг, концентранган эритма ҳосил бўлгунча хлороформ ҳайдалди. Ҳосил бўлган кристаллар Бюхнер варонкасида фильтрланди ва совуқ этанол билан ювилди. Вакуум эксикаторда KOH остида қуритилди. Чиқим 18,7 г (72,0 %).

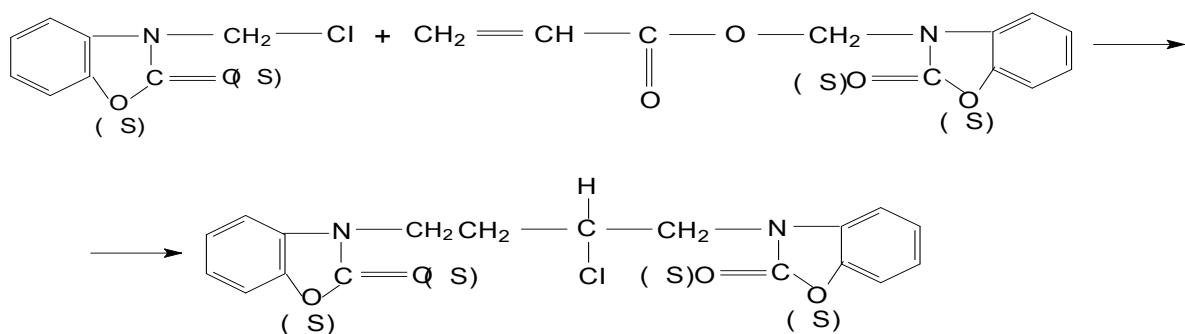
### 2.2.3. (Мет)акрил кислотаси гетерохалқали эфирларини синтез қилиш

Асосий реакция тенгламаси схемаси:



Бу ерда  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ,  $\text{Y} = \text{O}, \text{S}$ .  $\text{R} = \text{H}$ .

Күшимиңчай реакция тенгламаси:



**Метакрил кислотаси бензтиазолтионметилен эфири** – Уч бўғизли колбага механик аралаштиргич, тескари совутгич ўрнатилди ва унга 26,0 г N-брому метилен бензтиазолтион солиб 250 мл ацетонда эритилди, аралаштириб турган ҳолда 10,8 г майдаланган натрий метакрилатдан оз- оздан қўшилди. Реакция хона ҳароратида 60 минут давомида олиб борилди. Натрий бромид ажратилгандан сўнг ацетон вакуумда ҳайдалди. Кучсиз сариқ – ок рангли кристаллар ҳосил бўлди. Олинган маҳсулот ацетон : сув (5:1) аралашмасида уч марта қайта кристалланди. Чиқим 22,8 г (83,6 %).  $T_{\text{суюқ}} = 353-354 \text{ K}$ .

**Метакрил кислотаси бензтиазолонметилен эфири** – N-хлорметилен бензтиазолонга метакрил кислотаси натрийли тузи таъсир қилдирилди. Реакция 323K да 80 минут давомида олиб борилди. Ҳосил бўлган маҳсулот ацетон : сув (5:3) аралашмасида қайта кристаллангандан сўнг  $T_{\text{суюқ}} = 355 \text{ K}$  га тенг бўлди.

**Метакрил кислотаси бензоксазолтионметилен эфири** – 24,4 г N-хлорметилен бензоксазолтион 200 мл қуруқ бензолда эритилди ва аралаштириб

турган ҳолда оз-оздан 21,6 г метакрил кислотаси натрийли тузидан қүшилди, бир соат реакцияни давом эттиргандан сүнг реакцион аралашма ҳарорати хона ҳароратигача камайтирилди, натрий хлорид чўкмаси фильтрланди, бензол вакуумда ҳайдалди, ҳосил бўлган чўкма калий гидроксид ёрдамида вакуум эксикаторда қуритилди. Чиқим 22,7 г (91,2 %). Мономерни ацетонда 3 марта қайта кристаллангандан сүнг  $T_{\text{суюқ}} = 364\text{-}365 \text{ К}$  га teng бўлди.

**Метакрил кислотаси бензоксазолонметилен эфири** – уч бўғизли колбага механик аралаштиргич, тескари совутгич ўрнатилди ва 45,6 г N-хлорметилбензоксазолон солиб 350 мл куруқ ацетонда эритилди, аралаштириб турилган ҳолда 43,2 г натрий метакрилат бўлиб – бўлиб солинди. Сўнгра реакцион аралашма 323 К ҳароратда 1,5 соат давомида аралаштирилди. Эритувчи ацетон ҳайдалгандан сүнг, чўкма фильтрланди ва ҳавода қуритилди. Чиқим 87,5 %.  $T_{\text{суюқ}} = 359\text{-}360 \text{ К}$  [198].

## **2.2. Дизел ёқилғисининг қуий ҳароратдаги хоссаларини аниқлаш усуллари**

Дизел ёқилғисини турғунлаштирувчи моддаларнинг самарадорлигини баҳолаш учун учта усул қўлланилади: қуюлиш ҳароратини аниқлаш, лойқаланиш ҳарорати ва фильтрлаш ҳарорати қуий чегарасини аниқлашдан иборат.

1. Қуюкланиш ҳароратини аниқлаш усули.

Дизел ёқилғисини қуюлиш ҳароратини ( $T_3$ ) аниқлаш ГОСТ 20287-91 асосида амалга оширилади.

Бу методикага асосан дизел ёқилғисини ҳар 30 мм дан даражаланган узунлиги 160 мл ва диаметри 20 мм бўлган қопқоқли стандарт пробирқага солинади. Пробирқага (ТН-8) термометр бириктирилади, термометр тугунчаси солинган суюқликдан 10 мм юқорида ўрнатилади. Пробиркадаги намуна термостатда қиздирилади, сувнинг ҳарорати  $60 \pm 1 {}^{\circ}\text{C}$  бўлиши лозим. Сўнгра пробирка ҳарорат  $30 {}^{\circ}\text{C}$  гача

келгунча ҳавода сақланади. Сүнгра пробирка совутгичга ўрнатилиб  $+15^{\circ}\text{C}$  совутилади.

Совутилгандан сўнг ўрганилаётган маҳсулот фреонли криостатда совутилади. Маҳсулот совутилгандан сўнг қуюлиш ҳароратини аниқлаш учун пробирка криостатдан олинади ва  $45^{\circ}\text{C}$  га қийшайтирилади ва суюқлик минск ҳолати кузатилади. Агар минск араланиб кетса пробирка яна термостатга жойлаштирилади ва қиздирилади, сўнгра қайтадан  $4^{\circ}\text{C}$  да ҳароратда ( $T_3$ ) аниқланади. Қуюлиш ҳароратига қаралади, минск доимий ўзгармаслиги кузатилади. Минск  $1^{\circ}\text{C}$  ҳарорат ортганда ўзгаради. Бир неча параллел ўлчамлар натижасида  $0,1 - 0,2^{\circ}\text{C}$  оралиқда эканлиги аниқланади. Қўндирма қўшилган дизел ёқилғиси қуюлиш ҳарорати аналогик ҳолда ўлчанади. Олдиндан дизел ёқилғисида 10 %ли депрессор қўндирма эритмаси тайёрланади.

Маълум концентрацияли депрессор қўндирма эритмаси намунаси дизел ёқилғисига аралаштирилади ва ёпиқ иситиш асбобида  $40-60^{\circ}\text{C}$  гача қиздирилади, қўндирма тўлиқ эригандан сўнг, намуна хона ҳароратигача совутилади ва стандарт намуна олиб қуюлиш ҳарорати аниқланади.

### **2.2.1. Лойқаланиш ҳароратини аниқлаш услубиёти**

Лойқаланиш ҳарорати қўйидаги тартибда ГОСТ 5066-91 бўйича аниқланади. Дизел ёқилғиси узунлиги 160 мм ва диаметри 20 - 30 мм оралиқда ўлчов белгиси қўйилган қалпоқли стандарт пробиркага солинади. Пробиркага ТН-8 маркали термометр пробирка ўки бўйлаб бириктирилади. Термометр тугунчаси суюқлик солинган пробирканинг пастки қисмидан 15 мм юқорига жойлаштирилади. Пробиркага симдан тайёрланган аралаштиргич жойлаштирилди. Ўрганилаётган намуна солинганган пробирка  $60^{\circ}\text{C}$  ли сувли термостатда қиздирилади. Сўнгра ҳарорат  $30^{\circ}\text{C}$  бўлгунча пробирка фреон билан совутадиган совутгичга жойлаштирилади. Совутиш вақтида 1 минутда 60 дан 250 гача ҳаракат тезликда аралаштиргич ёрдамида аралаштириллади, ҳар 15 секдан аралаштириб турилади. Ҳарорат  $5^{\circ}\text{C}$  бўлгандан лойқаланиш ҳароратини кузатиш учун пробирка

совутгичдан олинади, тоза дока билан артилади, этил спирт билан ҳўлланади ва электр лампа ёруғлигидаги ёқилғи ҳолати кузатилади ва тиник эталон билан солиштирилади. Агар пробиркадаги ёқилғи тиник шаффоф бўлса, яна қайта совутгичга қўйилади, ҳарорат ҳар градусга совугандада кузатиш қайт қилиб борилади.

Кўндирма солинган дизел ёқилғисини лойқаланиш ҳарорати олдиндан тайёрланган 10% ли депрессор қўндирма қўшилган дизел ёқилғисида аналогик ҳолда ўрганилади. Маълум концетрацияли депрессор қўндирма эритмаси қўшилган дизел ёқилғиси намунаси  $80^{\circ}\text{C}$  гача иситгичда қиздирилади, турғинлаштирувчи дизел ёқилғисида тўлиқ эригандан сўнг  $30^{\circ}\text{C}$  гача ҳавода совутилади ва қалпоқли стандарт пробиркага солиб совутгичга қўйиб лойқаланиш ҳарорати аниқланади.

### **2.2.2. Фильтрланиш қуи ҳароратини (совук фильтрда) аниқлаш усули**

Дизел ёқилғиси фильтрланиш чегаравий ҳароратини аниқлашда Белгород тажриба – синов ҳароратини аниқлаш заводи томонидан ишлаб чиқарилган ярим автоматик ПАФ қурилмаси ишлатилади. Қурилма таркибиға фильтр, ўлчов идиши, қобук, уч тамонлама каран, U - симон монометр, вакуумли насос, буферли эритма ва бошқалар киради.

Қурилманинг асосий элементи фильтр ҳисобланади, у диаметри 15 мм ли зангламайдиган пўлат металл симдан тайёрланган диаметри 15 мм ли тўрдан иборат. Фильтерга ҳажми  $20 \text{ см}^3$  бўлган даражаланган белги бириклирлган. ГОСТ 22254-92 бўйича фильтрлаш қуи ҳарорати ( $T_f$ ) қуийдагича аниқланади: ўлчов идишига  $45 \text{ см}^3$  миқдорда ўрганилаётган ёқилғидан солинади ва тиқин билан беркитилади, унга фильтр ва термометр ўрнатилади. Ўлчов идиши қобукка жойлаштирилади, сўнгра уни 85 мм чуқурликда совутиш ҳаммомига туширилади. Совутиш ҳаммоли ҳарорати -  $34,0 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$  да ушлаб турилади. Ўлчаш вақтида вакуум насос ёрдамида 200 мл сув устуни босими ҳосил қилинади. Ўлчов идишидаги ҳарорат ўзгариши кузатилади, фильтр вакуумга уланади, ёқилғи намунаси металл тўр ва

пипетка орқали сўрилади, бир вақтни ўзида секундомер ишга туширилади, вакуум узилади, ўлчов идишига ёқилғи оқишига имкон берилади. Агар пипеткани  $20 \text{ см}^3$  белгисигача ёқилғи тўлиш вақти 60 сек дан ошса ўлчаш тўхтатилади ва бошқа тоза ёқилғи намунаси билан иш давом эттирилади. Биринчи ўлчашни ( $T_\phi$ ) ёқилғи лойқаланиш ҳароратидан  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  юқори ҳароратдан бошланади.  $T_\phi$  аниқлаш намунанинг ҳарорати  $1,0 \text{ }^\circ\text{C}$  га ўзгарганида олинади, агар пипетка белгисигача 60 сек давомида ёқилғи тўлмаса ўлчаш тўхтатилади. Совитувчи аралашмали (этанол ва қуруқ муз) термостатта 10 мл қўндирмали дизел ёқилғиси солинган пробирка жойлаштирилади. Пробиркани  $90^\circ$  га бурилганда эритма оқиши тўхтагандан сўнг қуюлиш нуқтаси белгиланади. Охирги фильтрланиш тўхташ ҳарорати қайд этилади, уни фильтрлаш чегаравий ҳарорати деб қабул қилинган.

### **2.2.3. Депрессор қўндирмали дизиль ёқилғилари тайёрлаш услуби**

Депрессор қўндирмадан 10 г электрон тарозида ўлчаб эритувчига (ДМФА) солинади ва аралаштирилган ҳолда эритилади. Ундан 100 г дизел ёқилғисига керакли концетрацияда ҳисоблаб қўшилади, сўнgra қуюлиш ҳарорати аниқланади. Синтез қилинган депрессор қўндирмаларнинг турғунлаштириш фаоллиги ГОСТ 20287-91 бўйича баҳоланади.

### **2.2.4. Нефт маҳсулотларини кристалланиш, лойқаланиш (хираланиш) ва қотиш ҳароратлари**

**Кристалланиш.** Углеводородларнинг кристалланиш ҳарорати, қоида бўйича, уларнинг молекуляр массаси ортиши билан ортиб боради. Молекулалари симметрик тузилган углеводородларда кўп ҳолларда юқори кристалланиш ҳарорати кузатилади. Кучли тамоқланган алканлар, ҳамда бир неча алкил ўринбосарларни сақлаган (моноциклик циклоалканлар, аренлар ва нафталин гомологлари) кристалланмайди, аморф ҳолатга ўтади.

Парафинлар ва церезинлар одатдаги кристалланиши нисбатдан юқори ҳароратда амалга ошади, бу ҳолда нефт маҳсулотлари ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу шу билан тушунтириладики, тегишли ҳароратда парафин (церезин) ҳосил бўлаётган кристалл тузилишлари ҳали мустаҳкам эмас.

Шунингдек, бу шароитда парафин кристаллари ёқилғи фильтрини беркитиши мумкин ва ёқилғи бакидан двигателга келадиган трубка (най) ларда тикин ҳосил қиласи. Шунинг учун, ёқилғилардан фойдаланиш учун нафақат парафинларнинг қотиш ҳароратини, балки уларни бошланғич кристалланиш ҳароратини билиш мүхимдир. Парафинларни кристалланиши нефт маҳсулотларини лойқаланишга олиб келади. Нефт маҳсулотларида майда кристаллар «булути» ҳосил бўлиши лойқаланишнинг бошланиши ҳисобланади.

**Лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати.** Лойқаланиш (хираланиш) ҳарорати деб, шундай ҳароратга айтиладики, бундай ҳароратда ёқилғи хиралана бошлайди. Шу кўрсатгичига қараб, карбюраторли ва реактив ёқилғиларнинг гигроскопиклиги тўғрисида фикр юритилади. Ёқилғи таркибида ароматик углеводородлар миқдори ошиши билан унинг гигроскоплиги ошади. Махсус ҳолларда, авиацион ёқилғиларда қисман ароматик углеводородлар қўшиллади. Умуман, сувнинг углеводородларда эриши жуда кам миқдорда бўлиб, яъни бу кўрсаткич 0,01 % дан кўп эмас. Лекин ароматик углевородларда бу кўрсаткич 2–3 марта юқоридир. Ҳароратнинг пасайиши билан углевородли ёқилгиларда сувнинг эриши камаяди, шунинг учун қисман ёқилғи томонидан хаво таркибидан ушлаб қолинган сув майда томчи сифатида ажралиб, ёқилғини хиралаштира бошлайди. Агар ёқилғи ўз таркибида эриган сувни қанчалик кўп сакласа у шунчалик кўп гигроскопик бўлиб ҳисобланади ва юқори ҳароратларда у сувни ажратади бошлаб хиралашади.

**Қотиш ҳарорати.** Нефт маҳсулотларининг қотиш ҳарорати физик константа бўлолмайди. Лекин, техник таснифга эга бўлган катталик ҳисобланади. Унинг бу тавсифи орқали паст ҳароратларда ташиб, айниқса қишки шароитда бу мухим ахамиятга эга. Аниқ сандарт усулда қотиш ҳароратини инобаттага ола туриб, паст ҳароратларда нефт маҳсулотларини сўриб олиш тўғрисида, мулоҳаза юритиш ноаниқ бўлиб қолади. Сўриб олиш вақтида ҳарорат қиймати ҳамма вақт  $10-15^{\circ}\text{C}$  да, қотиш ҳароратига

қараганда юқори бўлади. Паст ҳароратларда нефт ва нефт маҳсулотларининг қотиши, қовушқоқликнинг паст ҳароратда ошиб боришига олиб келади. Бундан ташқари, нефт ва нефт маҳсулотларининг қотиши, унинг таркибида ортиқча эриган парафин ва церизин углеводородларини бўлиши билан ҳам тавсифланади. Қотиш ҳароратини била туриб, маҳсулотдаги парафин миқдори тўғрисида мулоҳаза юритиш мумкин. Парафин миқдори қанчалик кўп бўлса, қотиш ҳарорати шунчалик юқори бўлади. Масалан, Кўк думалоқ конидаги парафинли нефт  $-11^{\circ}\text{C}$  да 1 % га қотади, ундаги мазут  $-30^{\circ}\text{C}$  да қотади. Нефт парафинли заррачаларини қуршаб олиб, смолали асфальтенлар қотиш ҳароратига сезиларли таъсир кўрсатади, яъни у парафинларни кристалл панжара ҳосил қилишини қийинлаштиради. Шунинг учун иккита турли хилдаги нефтда бир хил миқдорда парафин бўлса ҳам, уларнинг қотиш ҳарорати ҳар хил бўлиши мумкин. Қайси нефтда смолали модда кам бўлса шу нефтнинг қотиш ҳарорати юқори бўлади. Деярли ҳамма нефт мойлари, дизел ва котель ёқилғилари қотиш ҳароратида хиралашади. Йил мавсумига қараб, нефт маҳсулотлари паст ёки юқори ҳароратда қотиш ҳароратига эга бўлади. Баъзи бир маҳсус мойлар, 60 % дан 70 % гача қотмаслиги керак. Бу кўпгина машиналар ва жиҳозларни ишлаши учун меъёрий восита ҳисобланади.

### **III Боб. Олинган натижалар таҳлили**

#### **3.1. Қуи молекулали полиэтиленни ишлаб чиқариш чиқиндисидан ажратиб олиш технологиясини яратиш ва унинг дизел ёқилғиси учун турғулаштирувчи қўндирма хоссаларини ўрганиш**

Республикамиз мустақиликка эришгандан кейин нефт ва газ саноати соҳаси ҳам жадал суръатларда тараққий этиб, ишлаб чиқарилаётган нефт ва газ маҳсулотлари нафақат миқдор жиҳатдан кўпайтириш, балки улар асосида юқори сифатли маҳсулотлар тайёрлашни тақазо қиласди.

Бугунги кунда долзарб муаммолардан бири маҳаллий хом ашёлар асосида нефт газ маҳсулотларини қайта ишлаш учун кимёвий реагентлар олишдир, бу муҳим даражада бу соҳадаги харажатларни ҳамда чет элдан олиб келинадиган қимматбаҳо реагентлар миқдорини камайтиради.

Республикамизда «Шўртангазкимё» мажмуаси (ШГКМ) ишга туширилиши ва полиэтилен ишлаб чиқаришни йўлга қўйилиши полимерлар турларини кўпайтириш имкониятини берди. «Шўртангазкимё» мажмуасида Циглер-Натта катализаторларидан фойдаланиб этиленни циклогексанон эритмасида полимерлаш жараёнида полиэтилен олинади, жараён давомида қўшимча маҳсулот сифатида қуи молекулали полиэтилен (КМПЭ) чиқиндиси ҳосил бўлади. Унинг ҳажми йилига ўртacha 1,5-2,0 минг тоннани ташкил этиб, ушбу чиқинди таркибида 5-10 % гача қуи молекулали полиэтилен мавжудлиги аниқланди. Ҳозирги пайтда ушбу чиқинди яроқсизлантирилиб турли мақсадларда ишлатилмоқда.

«Шўртангазкимё» мажмуасида (ШГКМ) полиэтилен Циглер-Натта катализатори иштирокида анион - координацион механизмда синтез қилинади, бунда амалдаги технология полимерниң оралиқда зичлигини бошқариш имконини беради, юқори, ўртacha ва қуи зичликдаги полиэтилен асосий полимер занжирига бутен -1 бўғинини киритиш билан олинади. Шунинг учун мажмуада ишлаб чиқарилаётган маҳсулот этилен билан бутен-1 ни сополимери ҳисобланади. Қуи босимда олинадиган этилен сополимери

макромолекуласи таркибидә ён занжирда қисқа тармоқланиш күзатилади, унинг узунлиги сополимерланаётган мономер (бутен-1) микдори билан аниқланади. Шунинг учун мажмууда ишлаб чиқариладиган қуйи зичликдаги полиэтилен қуйи зичликдаги чизиқсимон полиэтилен деб аталади. ШГКМ полиэтилен макромолекуласи чизиқсимон тавсифи у асосидаги пленкани анизотроплик хоссасини етарлича таъминлайди. Қуйи зичлигидаги чизиқсимон полиэтилен баъзи кўрсаткичлари (узилишга мустаҳкамлиги, ёрилишга ва иссиқликка барқарорлиги) билан радикал полимерланиш усулида олинган қуйи зичликга эга полиэтиленга ҳамда (бошқа кўрсаткичлари пленкани шаффоғлиги, узулишда нисбий чўзилувчанлиги) қуйи босимда олинган полиэтиленга нисбатан қулайликларга эга.

Тажриба натижаларига асосан «Шўртназкимё» мажмууси чиқиндисининг таркиби ва физик-кимёвий тавсифи 3.1-жадвалда келтирилган.

### 3.1-жадвал

#### **«Шўртназкимё» мажмууси чиқиндисининг физик-кимёвий тавсифи**

Т. р	Таркиби	%	T <sub>кай</sub>
1	Циклогексан	40	82-83 (80 °C)
2	Этилциклогексан	25	72
3	Циклодекан	10	182
4	Оралиқ фракция	15	-
5	Юқори ҳароратда қайнайдиган фракция	5	-
6	Қуйи молекулали полиэтилен	5	-
7	Микроэлементлар	(10 <sup>-4</sup> %):	-
8	Хлоридлар	100	-
9	Ванадий	50	-
10	Титан	50	-
11	Алюминий	30	-

(қуйи молекулали полиэтилен юқори қовушқоқ ёқилги, қатронсимон суюқлик, қовушқоқлиги 40 сП сантитуаз)

Қүйи молекулали полиэтиленнинг ўртача молекуляр массаси 1000 – 5000 г/моль (800-3000 г/моль) оралиғида бўлади, ҚМПЭдаги этил гурухи миқдори 3 мартагача ортади, ҳар 100 та углерод атомига 4-8 та бирликни ташкил қиласиди.

Турғунлаштирувчи қўндирима ҚМПЭ молекуляр массаси қамайиши (0,05 % масс. миқдорда дизел ёқилғисига қўшилади), турғунлаштирувчи хоссасини ортишига олиб келади.

Ушбу саноат чиқиндиси таркибида ҚМПЭ ва кўп компонентли эритувчилар аралашмаси мавжуд бўлиб, уларни қайта ишлаш ва саноат аҳамиятига эга бўлган самарали маҳсулотлар ишлаб чиқариш катта илмий ва амалий аҳамиятга эга.

Полиолефинлар эритмасидан органик эритувчилар ёрдамида компонентларни ажратиб олиш усули ишлаб чиқилди. Ушбу ишлаб чиқилган усул полиолефинларни ажратиб олишга мўлжалланган бўлиб, ушбу усулга асосан, полиолефин органик эритувчилардаги эритмаси уй ҳароратигача совитилади.

Ҳосил бўлган парафинсимон масса янчилади ва сув билан аралаштирилади ва дастлабки органик эритувчи иштирокида олинган аралашма суюқланиш ҳароратидан пастроқ ҳароратларда иситилади. Ушбу қоришмани 15-40 мм симоб устуни қолдиқ босимда то эритувчини тўлиқ четлашгунча қадар сакланади ва сув қолдиқларидан фильтрланиб, полимер ажратиб олинади. Сўнгра ажратиб олинган полимер қуритилади. Вакуумлаш босқичида эритувчи ва сув буғларини конденсацияланиши амалга оширилади ва кейинчалик улар ажратилади.

Ишлаб чиқилган ушбу усул ажратиб олинган полимер нархини арzonлаштиради, технологик жараённи оддийлаштирилади ва жараённи тезлаштиради.

Яна қулай усуллардан бири техник моҳияти ва белгилари буйича яқин бўлган органик эритувчиларда ПЭ эритмасидан компонентларни ажратиб

олиш усулидир. Ушбу усул паст ва ўртача босим остида полимерни ишлаб чиқаришда қўлланилади ва чўқтирувчидан фойдаланишни назарда тутади.

Аммо ушбу таклиф этилган усул ҳам кўп босқичлиги, йирик ўлчамли курилмалардан фойдаланишни тақазо этиши туфайли анча мураккаб усулдир. Ушбу усул унча самарали эмас, зеро кўп микдорда чўқтирувчи сифатида – спиртдан фойдаланишга тўғрикелади. Бундан ташқари, жараён давомийлиги 2,5 соатдан кам эмас. Куритиш ва фильтрлаш жараёнида эритувчи буғларининг атмосфера ҳавосига ажралиб чиқиши туфайли ёнғин ва экологик нуқтаи- назардан ушбу усул хавфсиз эмас. Бундан ташқари, таклиф этилган усул олинган суспензияни фильтрлашни назарда тутади. Ҳолбуки ҚМПЭ ни фильтрлаш унча самарали усул эмас, зеро ушбу жараёнда фильтр ғоваклари маҳсулот билан тўлиб қолади ва самарадорлиги пасаяди.

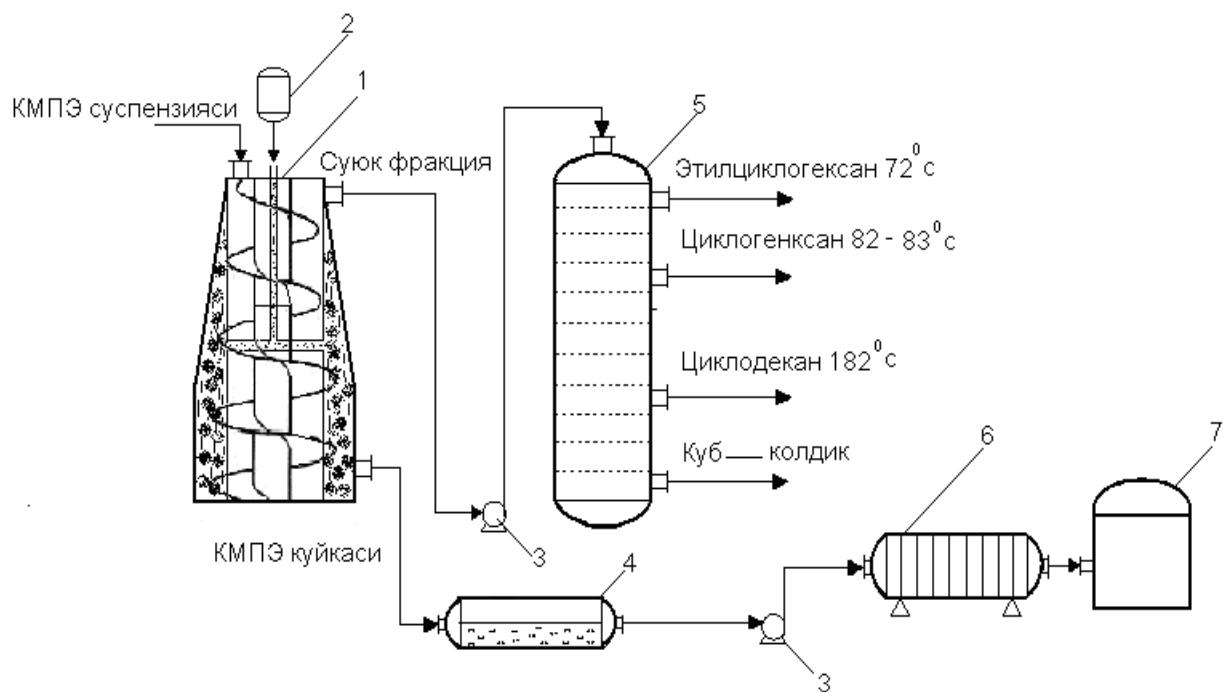
Шундай қилиб, илмий адабиётларда полеофиллар эритмасидан, хусусан ҚМПЭ ни органик эритувчиларда ниҳоятда оддий ва тез ажратиб олиш усуллари ҳақида маълумотлар маълум эмас. Юқоридагиларни инобатга олиб, энергия тежовчи ва жиҳоз воситаларини минимумга етказиб, органик эритувчиларда ПЭ эритмаларидан компонентларни ажратиб олишнинг оддий усулини ишлаб чиқиш муаммосини ечиш мақсадга мувофиқдир.

Суспензияларни турли технологик ажратишусуллари ишлаб чиқилган. Улар орасида тиндириш, фильтрлаш ва центрифугалаш усуллари алоҳида илмий ва амалий аҳамиятга эга. Фазаларни ажратиб олиш усулини танлаб олиш мақсадида суспензиядаги ҚМПЭ заррачалари ўлчамини аниқланди. Бунинг учун оптик микроскопия усули қўлланилди.

Суспензиядаги заррачаларнинг ўлчами 5,7 мкм дан (уларнинг умумий микдори 80% дан юқори) 200 мкм гача ташкил этади. Уларнинг ўртача ўлчами эса 36,88 мкм ни ташкил этади. Бу ушбу ўлчамдаги заррачаларни суспензиялардан ажратиб олиш учун барча маълум усуллардан фойдаланиш имконини беради. Тиндириш усулидан фойдаланиш унча самарали эмас, чунки қаттиқ ва суюқ фазаларнинг зичлиги орасидан фарқ унча катта эмас. Суспензияни фильтрлаш усули ҳам унча самарали эмас, чунки фильтр

говаклари мумсимон ҚМПЭ билан тўлиб қолади. Шунинг учун фазаларни ажратиш учун центрифугалаш усулини қўлладик. Центрифугани танлаб олишда бир нарсани алоҳида таъкидлаш керак: ҳозиргача ишлатиб келинадиган турли центрифугалар фильтрлаш принципига асосланган (бундай центрифугаларга фильтрловчи центрифугалар деб аталади) ёки чўктириш принципига асосланган (бундай центрифугаларга фильтрловчи сепараторлар деб аталади) бўлиши мумкин. Суспенсизияни ажратишда фильтрловчи центрифугалардан фойдаланиш унча самарали эмас, зоро бунда фақат фильтрилаш амалга оширилади. Шунинг учун суспенсияларни ажратишда фақат чўктирувчи центрифугалар–сепараторлардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир. МЛWT 23 русумли центрифугадан фойдаланилди.

Ишлаб чиқариш чиқиндисидан ҚМПЭ ни ажратишнинг принципиал технологик схемаси қуйидагича: (3.1-расм).



**Расм.3.1. Қуи молекулали полиэтиленни центрофугалаш усулида ажратиб олиш технологик схемаси:**

1-центрофуга, 2- мотор, 3-насос, 4- фильтр, 5- ректификациялаш коллонаси, 6- қуригич, 7- йиғгич

Полимерлаш жараёнида ҳосил бўладиган органик эритувчидаги ҚМПЭ ни катализатордан ва реакцияга киришмаган этилендан тозалаш

мақсадида эритмани 30-50 °С гача совутилади. Ҳосил бўлган парафинсимон масса янчилади ва сув билан аралаштирилади. Совутилган эритма суюқлик-чўқтирувчи билан аралаштирилади. Чўқтирувчи эритувчи билан чексиз аралашади, аммо полимер билан ўзаро таъсиrlашмайди. Натижада иккала суюқлик аралашуви натижасида ҚМПЭ нинг суспензиясида кристаллари ҳосил бўлади. Таркибида заррачаларининг 80 %гача қисми ўлчами 5-7 мкм дан таркиб топган, йирик заррачаларининг ўлчами 200 мкм гача етuvчи, ўртача ўлчами 36,88 мкм бўлган қуий молекуляр полиэтиленнинг органик эритувчидаги суспензияси центрифуга-1нинг юқори қисмидан берилади.

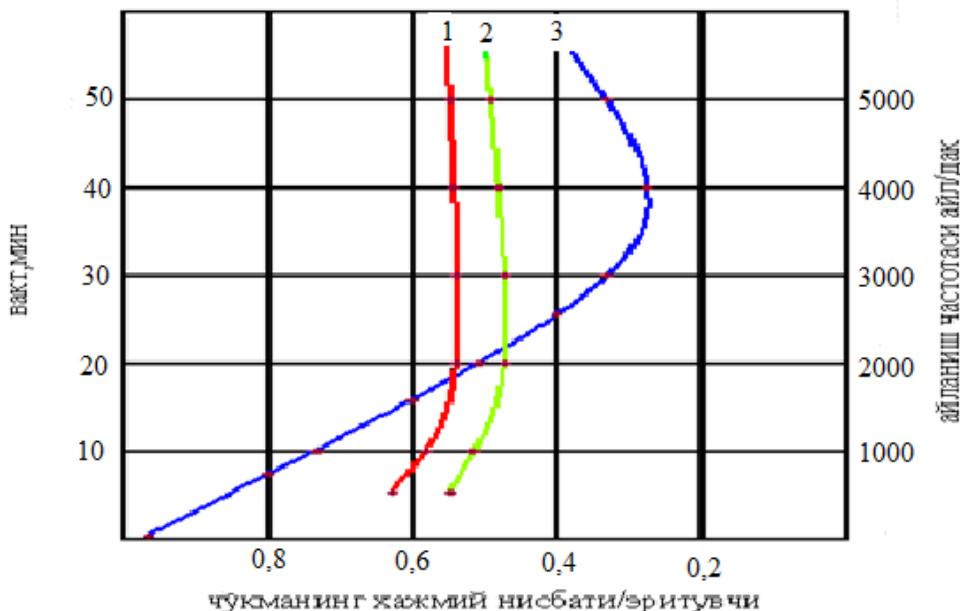
Ценрифуга-1 механик аралаштиргич билан жиҳозланган бўлиб, аралаштиргич-барабанни электродвигател 2 ҳаракатга келтиради. Ушбу центрифуганинг ўз ўқи атрофида айланадиган барабанинг айланиш частотаси 3000айл/мин.ни ташкил этади. Барабан эса тешик металл варагдан тайёрланган бўлиб, унинг ички девори газламадан тайёрланган фильтр материал билан қопланган. Барабандан суспензия фильтр материал орқали марказдан қочма кучлар таъсирида сиқилади.

Аралаштиргичнинг электродвигател 2 ёрдамидаги айланма ҳаракати натижасида марказдан қочма куч ҳосил бўлиб, бунда суспензия таркибидаги ҚМПЭ кристаллари ценрифуга 2 нинг деворлари сари интилиб, марказдан эса асосан эритувчилардан таркиб топган нисбатан енгил суюқ фракция-фугат юқориги чиқиш қувури орқали ажратиб олинади.

Асосан ҚМПЭ кристалларидан ташкил топган қуюқлашган масса суюқланиш ҳароратидан пастроқ ҳароратда иситилиб, фильтр-4 да 15-40 мм.сим.уст. ортиқча босимда эритувчи тўлиқ четлашгунига қадар  $1\div1,5$  соат давомида фильтрланади. Фильтр-4 да ажralган эритувчи ва сув буғларидан иборат суюқлик аралашмаси фугат билан биргалиқда ректификацион колонна-5 да ҳайдалиб этилциклогексан, циклогексан, циклодекан ва куб қолдиқларидан иборат тор фракцияларга бўлинади. Фильтрат насос-3 ёрдамида қуриткич-6 га юборилиб,  $60\text{-}70^{\circ}\text{C}$  ҳароратда  $1,5\div2,0$  соат давомида қуритилади. Эритувчи буғлари ва ундаги намлик конденсацияланиш

натижасида қатламларга ажралиб, сув ва эритувчи ажратилади. Сув ва эритувчи буғларидан ажратилган, қуритилган оч сариқ рангли мумсимон күринишдаги ҚМПЭ йиғгич -7 да йигилади.

Кулай технологик режимни ўрнатиш мақсадида суспензияни ажратиш самарадорлигининг центрифугалаш вақтини ўзгармас сақлаган ҳолда чўқтириш центрифуга роторининг айланиш частотасига боғлиқлигини ўрганиб чиқилди. Ажратиш самарадорлиги сифатида эритувчи ва ҚМПЭ сақлаган фазанинг ҳажмий нисбати қабул қилинди. Расмдан кўриниб турибдики, центрифугалаш давомийлигини ўзгармас сақлаган ҳолда, роторнинг айланиш частотаси ортган сари суспензияни ажратиш самарадорлиги ошиб боради. Роторнинг айланиш частотасининг мақбул чегараси 2000-3000 *айл/мин.*ни ташкил этади. Ушбу айланиш частоталарида суспензиянинг ажратиш самарадорлигининг центрифугалаш давомийлигига боғлиқлиги тадқиқ этилди. Олинган натижалар 5.1.2-расмда келтирилди.



**Расм-3.2. Суспензияни ажратиш самарадорлиги ва чўқма суюқлик ҳажмий нисбатининг центрифугалаш вақтига боғлиқлиги:**

1-роторнинг айланиш частотаси 2000 *айл/мин.*, 2-роторнинг айланиш частотаси 3000 *айл/мин.*, 3-центрифугалаш вақти 20мин.

Центрифугани танлаш унинг катта ёки кичик ҳажми узлуксиз ёки даврий ишлашга мўлжалланганлигига боғлиқдир. Чиқиндилар йилига 1,5- 2,0 минг тонна йиғилиб қолишини инобатга олсак, унда центрифуганинг самарадорлиги ушбу ҳажмларга мос келиши керак.

Юқорида таъкидлаб ўтганимиздек, саноат центрифугаларнинг турлари кўп. Улар фильтрловчи ва чўқтирувчи гурухларга бўлинади.

Заррачаларининг ўлчами 5 дан 200 мкм ни ташкил этган суспензияларни ажратиш мақсадида энг қулайи чўқтирувчи центрифугалардир. Ушбу центрифуганинг асосий қисмини катта тезлик билан ўз ўқи атрофида айланадиган барабан ташкил этади. Барабан эса тешик металл варагадан тайёрланган бўлиб, унинг ички девори газламадан тайёрланган фильтр материал билан қопланган. Барабандан суспензия фильтр материал орқали марказдан қочма кучлар таъсирида сиқилади.

Бу центрифуганинг афзаллиги шундаки, уларнинг ҳажми ва қаттиқ фазани ажралиш тезлиги катта бўлиб, йирик ҳажмдаги чиқиндиларни қайта ишлаш самарадорлигини таъминлайди. Центрифуга роторнинг мақбул айланиш частотаси 3000 айл/мин.ни ташкил этади. Ёнғин ва портлашга қарши чора-тадбирларни амалга ошириш катта амалий аҳамиятга эга, чунки центрифугалаш жараёнида эритувчи буғлари ажралиб чиқади.

ҚМПЭ тозалаш учун қуйидаги усуллардан фойдаланилди:

- тиндириш;
- органик эритувчи ёрдамида экстракциялаш;
- ваккум остида қуритиш.

ҚМПЭ таркибидан учувchan моддаларни четлаштириш учун ёйиб шамоллатиш усулидан фойдаландик. Бунинг учун ҚМПЭ ни центрифугалашдан кейин текис сиртда юпқа қатламга ётқизилиб, бир ой давомида уй ҳароратида сақланди. Натижада ёқимсиз ҳид кескин камайди. Намуна ёйиб шамоллатгандан сўнг оч сарик рангли мумсимон кўринишга эга бўлди.

Экстракциялаш жараёнини амалга ошириш учун органик эритувчилардан гексан, ацетон ва этанолдан фойдаланилди. ҚМПЭ намуналарини центрифугалашдан сўнг, сокслет асбобида 3 соат давомида экстракция амалга оширилди. Экстракциядан сўнг намуналар  $40^{\circ}\text{C}$  да ўзгармас массага қадар қуритилди. Олинган натижалар 3.2-жадвалда келтирилган.

### **3.2-жадвал**

#### **ҚМПЭ намуналарини органик эритувчиларда экстракциялаш натижалари**

Эритувчи	Экстракциядан олдин намунанинг массаси, г	Экстракциядан кейин намунанинг массаси, г	Масса камайиши %
гексан	32,6	21,4	34,4(11,2)
ацетон	34,1	22,8	33,1(11,3)
этанол	28,5	19,6	31,2(8,9)

Жадвалдаги натижалардан маълумки, ҚМПЭ таркибидағи 30% дан зиёдроқ моддаларни экстракциялаш йўли билан четлаштириш мумкин, бундан ташқари масса камайиши қарийб бир хил қийматга эга бўлиб, эритувчи табиатига боғлиқ эмас. Экстракциядан сўнг ҚМПЭ дан полиолифенларга хос ҳид келиб туради.

1.(\*) Чизиқли полимер (полиэтилен)нинг саноат чиқиндисини 2000-3000 *айл/мин.*да центрифугада 20-30 мин. центрифугаланади. ҚМПЭ чўкиндиларини ажратиб олиб, учувчан моддаларни четлаштириш мақсадида текис жойда ётқизилади. Ёйиш давомийлиги уй ҳароратида 20 кун. ҚМПЭ нинг чиқими 1,5%, углеводородлар аралашмасининг чиқими 95% ни ташкил этади.

2.(\*\*) Чиқинди қайта ишланади, суюқ фракция-углеводородлар аралашмаси  $125-160^{\circ}\text{C}$  да ҳайдалади. ҚМПЭ қолдиқлари ажратиб олинади ва ёйиб қўйилмайди, уни сокслет асбобига жойлаштирилади ва гександа 2 соат экстракцияланади, сўнгра ҚМПЭ уй ҳароратига доимий массага

келгунча қуритилади. ҚМПЭ нинг чиқими 2,1-2,5 %. Чиқиндини турли ҳароратда ҳайдаш натижалари 3.3-жадвалда келтирилди.

### 3.3-жадвал

#### Чиқиндини турли ҳароратда ҳайдаш натижалари

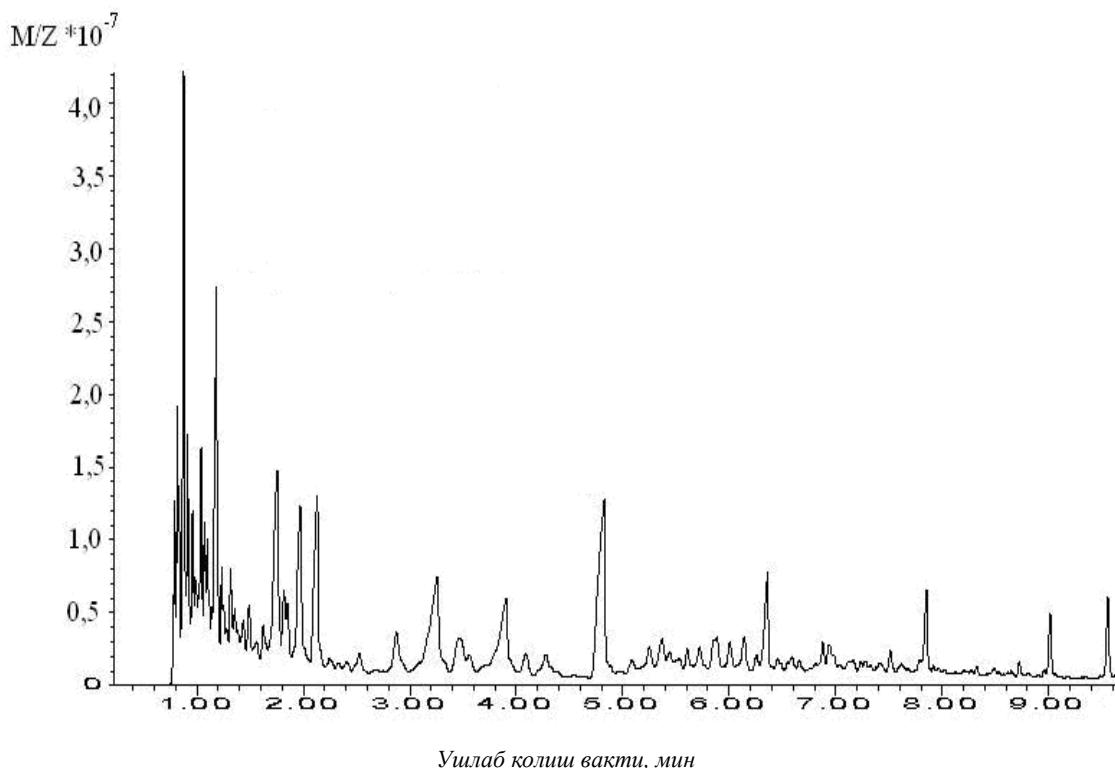
Т.р.	Суюқфракция ни ҳайдаш ҳарорати, °C	ҚМПЭ нинг чиқими, %	Углеводородлар аралашмасининг чиқими, %	Куб қолдиқнинг чиқими, %
1*	125-135 135-280	1,5	5,70	92,8
2	125-145 145-280	1,5	14,2	84,3
3	125-150 150-280	1,5	27,0	71,0
4	125-160 160-280	1,5	32,7	65,3
5	125-165 165-280	1,5	41,7	56,8
6**	125-160	2,1	-	-
7	125-160	2,2	-	-
8	125-160	2,3	-	-
9	125-160	2,5	-	-

Центрифугалашдан сўнг қолган суюқ фазани ажратиш бўйича илмий-тадқиқот ишлари олиб борилди. Бунинг учун оддий ҳайдаш усули кўлланилди. Суюқ фаза 125-280 °C ҳароратларда ҳайдалди. Натижада чиқиндининг суюқ қисми 2 та фракцияларга бўлинди:

1) Қайнаш ҳарорати 125-240 °C зичлиги 0,78 г/см<sup>3</sup> га teng бўлган, ташки кўриниши тиник шаффоф суюқлик паст ҳароратда қайнайдиган фракция.

2) Қайнаш ҳарорати 240-280 °C, зичлиги 0,83 г/см<sup>3</sup> га тенг бўлган, ташқи кўриниши қора-жигар рангли куб қолдиқлари.

Чиқиндилар таркибида ҚМПЭ дан ташқари турли эритувчилар аралашмасидан таркиб топган суюқ фаза (қисм) ҳам бор. Уларнинг қўлланиш йўлларини аниқлаш мақсадида уларни идентификациялаш мақсадга мувофиқдир. Шунинг учун хромато-масс-спектроскопия усулидан қўлланилди. Олинган натижалар 3.3-расмда ва эритма таркиби 3.3-жадвалда келтирилди.



**Расм-3.3. ШГКМ суспензион чиқиндиси қуйи молекулали полиэтилен хроматомасс спектри**

Ушбу натижалардан маълумки, эритувчи турли органик бирикмалардан таркиб топган бўлиб, улар орасида бутилгексаннинг миқдори (6,62% ) энг катта қийматга эга. Компонентларнинг бундай катта миқдори уларни тоза ҳолда ажратиб олишни иқтисодий мақсадга мос келмаслигини таъминлайди.

ҚМПЭ чиқиндиларининг суюқ фракциясини ёнилғи сифатида қўллаш имкониятлари тадқиқ этилди. Дастребки тажрибаларда суюқ фракция ёниш хусусиятига эга эканлиги ва ёнганда ловуллаб алангаланиши аниқланади.

Суюқ фракцияни тозалаш амалга оширилди. Бунинг учун биринчи босқичда центрифугалаш усулида (20 мин. ва 3000 айл/мин.) қаттиқ фракция ажратиб олинди. Тозаланган суюқ фракция таркибида ҚМПЭ қолдиқлари мавжуд. Тўлиқ тозалаш учун у фильтрланади. Шу таркибида тозаланган фракция АИЛ ШГХК га тажриба ўтказиш учун етказиб берилди. Олинган натижалар 3.4-жадвалда келтирилган.

### **3.4-жадвал**

#### **Ёқилғи суюқ фракцияси хоссалари**

Кўрсатгичлар	Намуна-1	ДТ ЭКО Л 005-10 хоссаси
Зичлиги, г/см <sup>3</sup>	0,795	0.818
Бошланғич қайнаш ҳарорати, °C	138	250
Охирги қайнаш ҳарорати, °C	280	360

Олинган натижалар шуни кўрсатадики, чиқиндининг суюқ фракцияни кўрсатилган кўрсатгичлар бўйича ДТ ЭКОЛ 005-10 русумли дизел ёқилғиси кўрсатгичларидан қолишмайди.

Тозалашдан асосий мақсад – намуналар таркибидан эритувчиларни четлаштиришдан иборат.

Кўйдаги 3.5-жадвалда қайнаш ҳарорати 125-240°Cни ташкил этган углеводород аралашмаларининг хоссалари келтирилган.

Ажратиб олинган ва тозаланган ҚМПЭ термогравиметрик тафсифномалари тақиқ этилди. 3.1-расмда ётқизиб қўйиш йўли билан ва органик эритувчи билан экстракциялаб тозаланган ҚМПЭ нинг ТГ ва ТГП эгри чизиқлари келтирилган.

ТГП эгри чизиқларида 3 та яққол минумларни 218 ва 236°Cда, 450°Cда ва 510°Cда қўриш мумкин. Бошланғич парчаланиш ҳарорати ҚМПЭ нинг тозалаш усулига боғлиқ. Масалан, намуналарни бир ой сақланганда кейин

масса камайиши жараёни  $55^{\circ}\text{C}$ да, органик эритувчи билан экстракцияланган намуналар учун эса, масса камайиши жараёни  $73^{\circ}\text{C}$  да бошланди.

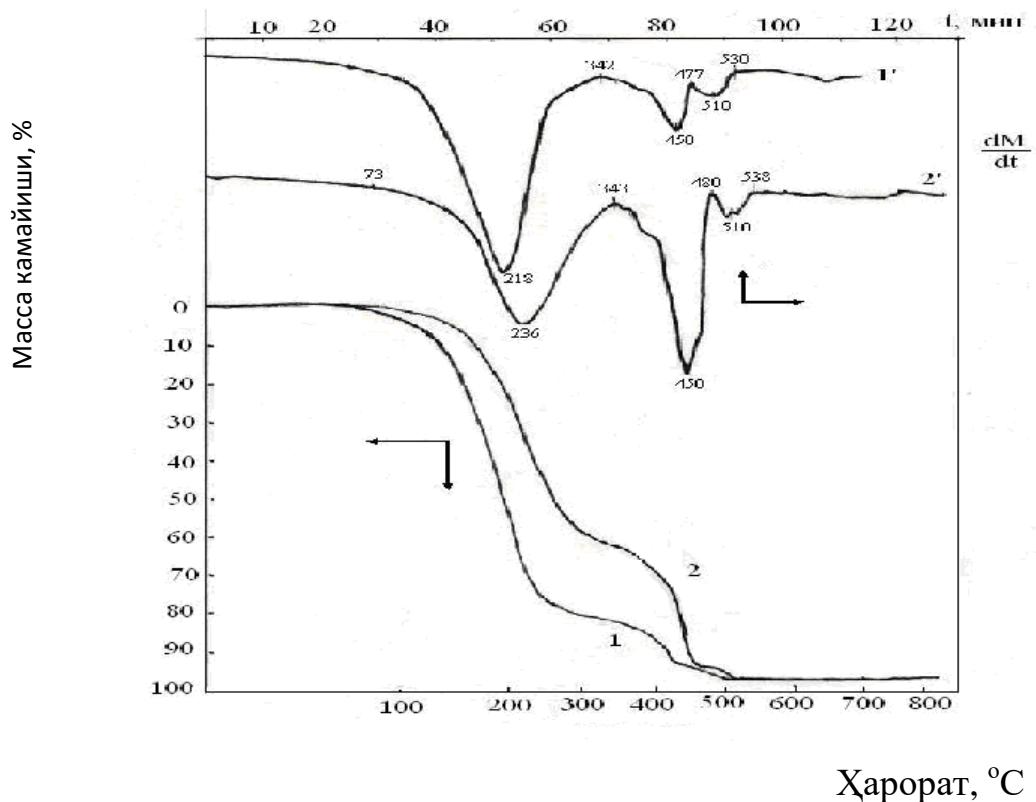
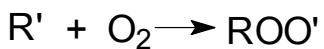
### 3.5-жадвал

#### **Қайнаш ҳарорати $125\text{-}240^{\circ}\text{C}$ ни ташкил этган углеводород аралашмаларининг хоссалари**

№	Кўрсатгичлар	Сони
1	Сувни миқдори, %	0,0
2	Хлорли тузлар миқдори, мг/дм <sup>3</sup>	9,4
3	Кислоталиги, мг КОН/100 мл	22,2
4	Механик аралашмалар миқдори, %	0,018
5	Мис пластиинкасида коррозияси	Класс 1 а
6	Меркаптанли олтингугурт миқдори, %	0,0003
7	Умумий олтингугурт миқдори, %	0,032
8	ASTMD 3241учун термооксидланиш барқарорлиги	1,0

Жараённинг максимал ривожланиши – ТГП эгри чизиқдаги биринчи минумум ҳам фарқланади:бу мос равища сақлаган ва экстракциялангандан сўнг намуналар учун  $218$  ва  $236^{\circ}\text{C}$  ни ташкил этади. Бу экстракция жараёнида куйи молекулали эритувчини тўлиқ ажралиши билан изоҳланиши мумкин.

Маълумки, С-Н боғлари ҳаводан кислород таъсирида оксидланади ва бу боғлар юқори реакцияга кириш қобилятига эга бўлиб, оксидланиш тезлиги кичик тезлик билан кечади. Реал полимерларда инициатор қолдиқлари, ўзгарувчан валентли металл бирикмалари, тез оксидланувчи моддалар каби қўшилмалар оксидланиш инициаторлари бўлиши мумкин. Ушбу қўшилмалар радикалларни ҳосил қиласида ва полимернинг термооксидланиш деструкциясини инициирлади:



**Расм-3.4. КМПЭ нинг термогравиметрия (1,2) ва термогравиметрия ҳосиласи бўйича (1,2) эгри чизиклари: 1-намуна бир ой сақлангандан сўнг; 2-органик эритувчи билан экстракциялангандан сўнг**

Ажратиб олинган намуналарнинг ренгеносструктур таҳлили тадқиқ этилди. Юқори молекулали ПЭ га нисбатан, КМПЭ нинг тозалаш усулларидан қатъи назар, кичик кристаллик даражасига эга эканлиги аниқланди, КМПЭ бир ой сақлаб олинган мазсимон намуналарнинг кристаллик даражаси 16%, органик эритувчи билан экстракциялаб тозаланган намуналарнинг кристаллик даражаси 22% ни ташкил этиши аниқланди.

Қуйи молекуляр полиэтиленнинг бандоздаги 0,1 - 0,5% концентрацияли эритмалари тайёрланиб улардан 1 мл олиб 100 мл дизел

ёқилғисига қўшилди. Тайёрланган намуналарнинг музлаш ҳарорати калориметрда ўрганилди.

Намуналарнинг физик-кимёвий қўрсаткичлари 3.6 - жадвалда келтирилди.

### **3.6-жадвал**

#### **Қуий молекуляр полиэтилен турли концентрациясида дизел ёқилғиларининг тавсифи**

Кўрсатгичлар	Дизел ёқилғиси Dts 989: 20 01	ҚМПЭ 0,1%	ҚМПЭ 0,3%	ҚМПЭ 0,4%	ҚМПЭ 0,5%
Цетан сони	45	48	53	50	52
Кинематик қовушқоқлиги 20 °C: кВ.мм/с (cCT) да	3,0-6,0	4,6	4,3	4,2	4,0
Музлашҳарорати °C дан юқори бўлмаган	-10	-14	-21	-17	-19
Хираланиш ҳарорати, °Сўртча климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-7	-11	-9	-10
Ёқилғида олтингугуртни масса улуши, % юқори эмас	0,20	0,13	0,14	0,16	0,18
100 см <sup>3</sup> ёқилғида мавжуд смолани концентрацияси, мг	40	34	29	28	27
Йодсони 100 гёқилғида	6,0	4,2	4,0	3,8	3,6
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,016	0,014	0,012	0,010
Фильтрланиш коэффиценти	3,0	2,1	1,7	1,5	1,4
Зичлиги 20 °C: кг/м <sup>3</sup> , да	860	857	855	859	861

Ишлаб чиқилган ажратиш усули ҚМПЭ нинг 2 та шаклларга – мазсимон ва мумсимон маҳсулотлари шаклида олиш имконини беради.

Шундай қилиб, олиб борилган илмий – тадқиқот ишлари ШГКМ да ийғиладиган чиқиндилар таркибидан ҚМПЭ ни ажратиб олиш мүмкінligини күрсатди. Ажратиб олинган ҚМПЭ суперконцентратлар ишлаб чиқаришда, пластмассаларини қайта ишлашда, антифрикцион құшилмалар сифатида ва бошқа мақсадларда пластификацияланувчи құшилмалар сифатида құлланилиши мүмкін.

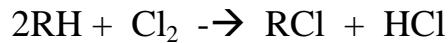
Шунингдек, ишлаб чиқариш чиқиндисидан ажратиб олинган қуи молекулали полиэтилен дизел ёқилғилари учун турғунлаштирувчи құндиrmалар сифатида құлланилиб қуи ҳароратдаги хоссаларини, ҳамда құндиrmа құшилған дизел ёқилғисини физик - кимёвий ва технологик хоссаларини стандарты талабларига мувофиқлигини аникланди.

### **3.2. Қуи молекуляр полиэтиленни галогенлаш методикаси**

Юқори босимда олинган полиэтиленни хлорлаш углерод (IV)-хлорид мұхитида 70-80 °C температурада, қуи босимда олинган полиэтиленни хлорлаш эса хлорбензолда 120 °C температурада олиб борилади. Реакцион курилма түрт оғизли колба, тескари совутгич, термометр учун гальза, хлорни узатиш учун барботер, хлор миқдорини назорат қилиш учун реометр, чиқадиган газларни ютиш учун ишқорлы калонкадан иборат.

Эритувчи мұхитида хлорлаш учун полиэтиленни 120 °C температурада углерод (IV)-хлоридда эритилади, сүнгра инициирлагандан кейин хлор юборилади. Хлорлаш жараёни 70 °C температурада водород хлорид ажралиб чиқгунча давом эттирилади. Жараён тугагандан сүнг реакцион аралашма совутилади, водород хлорид қолдиги дегазация қилинади. Ортиқча хлор азот оқимида сиқиб чиқарилади ва эритма коагуляцион сиғимга сүрилади. Сүнгра хлорланган полиэтилен pH 9 да қайноқ сувда коагуляция қилинади, эритувчи буғлатилади. Полимер майдаланади ва қуритилади. Полимердаги хлорни миқдори 24 % ни ташкил этади.

Күйи молекуляр полиэтиленни хлорлаш (иккиламчи ҳом ашё бебаҳо галогенли маҳсулотга айланади):

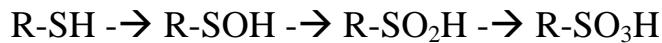


### **3.3. Галоид алкилга водород сульфид таъсир этириб алкилмеркаптанларни олиш**

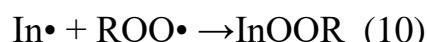
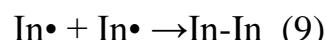
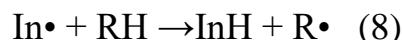
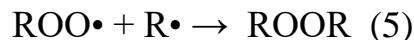
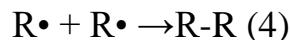
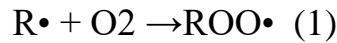
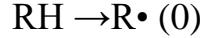
(водород сульфидни яроқсизлантирилади):



Алкилмеркаптанларнинг термооксидланиши (полиэтиленнинг термик ва фотооксидланишга барқарорлиги ортади):



Күйи молекуляр полиэтиленни молекуляр кислород таъсирида оксидланиш жараёнини ингибирлаш механизми қуйидаги схемада келтирилди:



Алкилсульфонатларнинг синтетик ювиш воситаси сифатида қўлланилади.

### **3.4. Маҳаллий хомашёдан олинган полиэтиленнинг фотодеструкцияга барқарорлигини ўрганиш**

Ҳозирги вактда дунё саноатида плпстмасса ишлаб чикариш 140 млн. т/й ташкил этади, алоҳида полимерлар термопластларнинг солиштирма салмоғи: 25% полиэтилен, 20% поливинилхлорид, 15% полистирол қолгани қарib ярми бошқа полимерларга түғри келади.

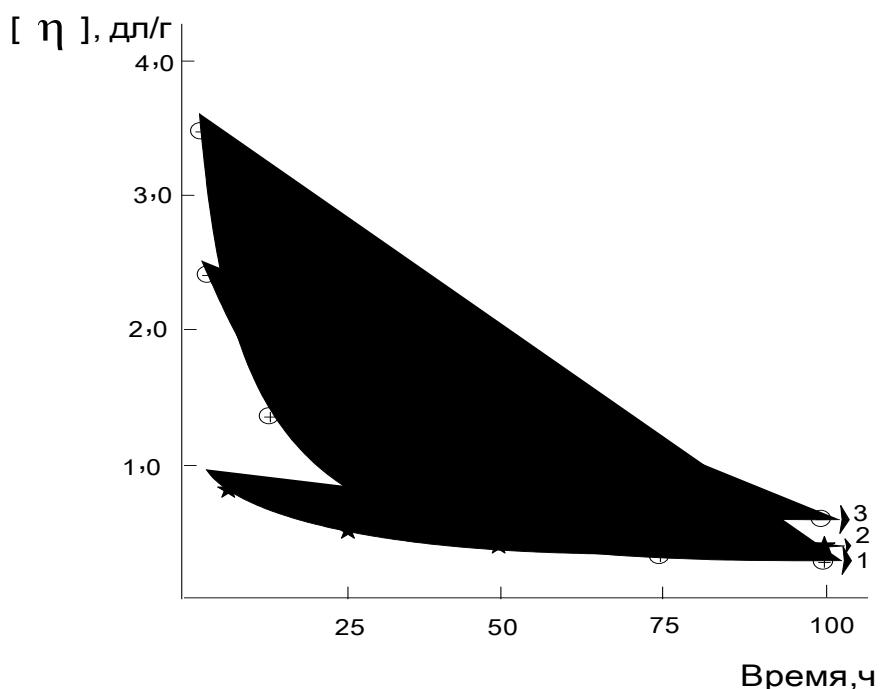
Маълумки, ёруғлик, намлик, юқори температура ва бошқа омиллар таъсирида полимерларда турли физик-кимёвий жараёнлар яни ўзгаришлар боради, бу уларнинг бебаҳо хоссаларни ёмонлашувига олиб келади. Полимерларни хизмат қилиш вактида, юқорида кўрсатилган омилларнинг биргаликда ҳамда механик кучланиш таъсирида янада мураккаб жараёнлар боради [33].

Полиэтиленнинг (ПЭ) фотобарқарорлигини ошириш учун унга оз миқдорда турли барқарорлаштирувчилар қўшилади. Улар нафақат полиэтиленнинг қайта ишлаш температураси ва қўлланилиш соҳасини кенгайтирмасдан, унинг хизмат қилиш муддатини 3-10 маротабагача ортишига олиб келади. Барқарорлаштирувчи қўшимчаларни киритиш йўли билан полиолефинларнинг хизмат қилиш муддатини ошириш нисбатан иқтисодий қулай, чунки маълум полимернинг янги ишлаб чиқаришни ташкил қилишга нисбатан қўшимча барқарорлаштирувчини ишлаб чиқариш ва уларни оз миқдорда қўшиши харажатлари анча камдир.

Полиэтилен ҳаво кислороди бўлмаган вакумм шароитида УБ-нур таъсирига барқарор, бунда фотодеструкция бориб макромолекулалар чокланади ва водород ажралиб чиқиши натижасида кўш боғлар ҳосил бўлиши билан бир вактда метан ҳамда этилен ҳосил бўлади.

Қўйи босимда олинган полиэтиленни барқарорлаштирилган намуналари қўйидагича тайёрланди, полиэтилен ва 0,001 - 0,1 %.масс. антиоксидант (меркаптоқўйи молекуляр полиэтилен -МҚМПЭ) п-ксилолда эритилди ва этанолда чўқтирилди [34].

Полиэтилен плёнкаси намуналарини ҳаво иштирокида симоб-кварцли лампа ёрдамида УБ-нур билан нурлантирилганда, унинг таркибида карбонил C=O, гидроксил OH ва қўш боғлар C=C тўпланади. Ҳарорат 50 °C кислород сақлаган гурухлар тўпланиш идукцион даври 50-60 соатни, 90 °C да эса – 10 соатни ташкил этади. Нурланиш вақтини  $\tau > \tau_{\text{инд}}$  уларни тўпланишига боғлиқлиги чизиқли қонуниятга бўйсунади. Фотооксидланиш деструкциясида қўйи босимда олинган полиэтилен юқори босимда олинган полиэтиленга нисбатан тез ўзгаради (1-расм).

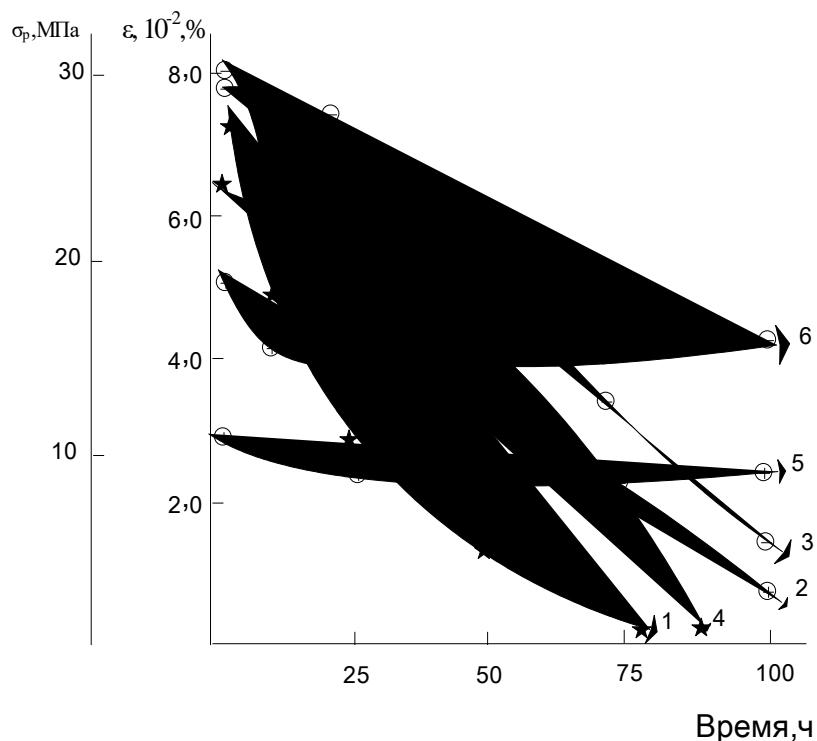


1-расм. Полиолефинлар характеристик қовушқоқлиги  $[\eta]$  ўзаришини нурланиш вақтига боғлиқлиги (ПРК-4 лампасида).

1-ҚБПЭ, 2-ЮБПЭ. 3- 0,1% МКМПЭ барқарорлаштирилган ПЭ.

Юқори босимда олинган полиэтилен қўйи босимда олинган полиэтилен ва ҳамма қўйи молекуляр олефинлардан фарқ қилиб УБ-нур таъсирида сезиларли даразада чоқланади, бунга сабаб уни макромолекуласи тармоқланганлиги ортганлигидир. Хона ҳароратида полиэтилен плёнкаси намуналари ПРК-4 лампасида нурлантирилганда полиэтилен паст босимда олинганга нисбатан полиэтилен юқори босимда олинган намунада

фотокимёвий реакция натижасида структураланиш яъни чокланиш деярли икки мартоба камаяди (2-расм).



2-расм. Узилишда нисбий чўзилишни ўзгариши  $\epsilon$  (1-ПЭНД, 2-ПЭВД, 3- 0,1% МКМПЭ қўшилган ПЭ) ва узилишдаги мустаҳкамликни  $\sigma_p$  (4- ПЭНД,5-ПЭВД,6- 0,1% МКМПЭ қўшилган ПЭ) УБ –нурда нурланиш вақтига боғлиқлиги.

Шундай қилиб, қуий босимда олинган полиэтилен намунасида функционал гурухларни умумий миқдорига нисбатан қўш боғлар миқдори 59-60%, карбоксил гурухи миқдори 25-26%, карбонил гурухи миқдори эса 3,0%, лактонлар ва эфир гурухлари миқдори 6,0% гача ташкил этади [35-42].

## **Хулосалар:**

1. “Шўртангазкимё” мажмуаси чиқиндисидан қуйи молекуляр полиэтилен ажратиб тозаланди, унинг таркиби ва хоссалари ўрганилди, ҳамда қуйи молекуляр полиэтиленнинг ишлатилиш соҳалари аниқланди.

2. Қуйи молекуляр полиэтиленнинг хлорланишини ўрганиш шуни кўрсатдики, полимер таркибидагалоген концентрацияси ортиши билан полиэтиленнинг антипрен хоссаси ортиб борди, шунингдек галогенланиш жараёнинга турли омиллар ҳарорат, реагентлар концентрацияси, эритувчи табиати таъсирини ўрганиш жараённинг миқдорий қонуниятларини аниқлашга имкон берди.

3. Қуйи молекуляр полиэтиленнинг хлорли ҳосиласи асосида меркапто гурухли антиоксидант синтез қилинди, унинг қулай синтез шароити ўрганилди.

4. Қуйи молекуляр полиэтилен асосида синтез қилинган антиоксидан иштироқида полиэтиленни термик ва фотодеструкцияга барқарорлиги ўрганилди, тажриба натижаларидан шу маълум бўлдики аналогик антиоксидантларга нисбатан янги меркаптоҳосила барварорликни 2-4 маротоба оширади.

5. Маҳаллий хомашёлар асосида полимер антиоксидантлар олиш ва полиэтиленни барқарорлаштириш технологик схемаси таклиф этилди. Янги антиоксидант полиэтиленни барқарорлаштиришда ҳам экологик ҳам иқтисодий самара бериши аниқланди.

### **Фойдаланилган адабиётлар:**

1. Ўзбекистон Республикаси Президенти Шавкат Мирзиёев кимё саноати корхоналарининг молиявий – иқтисодий ҳолати ва ва соҳани ривожлантириш масалаларига бағишланган йифилиш. 2017 йил 29 сентябрь, № 263 (6957).

2. Мирзиёев Ш.М. Эркин ва фаровон, демократик Ўзбекистон давлатини биргаликда барпо этамиз. Ўзбекистон Республикаси Президентининг лавозимига киришиш тантанали маросимига бағишланган Олий Мажлис палаталарининг қўшма мажлисидаги нутқи. –Т.: “Ўзбекистон” НМИУ, 2016. – 56 б.

3. Мирзиёев Ш.М. Конун устуворлиги ва инсон манфаатларини таъминлаш – юрт тараққиёти ва халқ фаровонлигининг гарови. Ўзбекистон Республикаси Конституцияси қабул қилинганинг 24 йиллигига бағишланган тантанали маросимдаги маъруза 2016 йил 7 декабрь. – Т.: “Ўзбекистон” НМИУ, 2016. – 48 б.

4. Мирзиёев Ш.М. Буюк келажагимизни мард ва олижаноб халқимиз билан бирга қурамиз. - Т.: “Ўзбекистон” НМИУ, 2017. – 488 б.

5. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Харакатлар стратегияси тўғрисида. -Т.: 2017 йил 7 февраль, ПФ-4947-сонли Фармони.

6. Асқаров М., Ёриев О., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси.- Т.: Ўқитувчи, 1993. -352 б.

7. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н ., Саидахмедов Ш.М., Мавлонов Б.А. «Нефт ва газ кимёси». Ўқув қўлланма. Тошкент. “Муҳаррир”. 2016. 496 б

8. Грасси Н, Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. Москва, Мир, 1988.-с.136-187.

9. Scott G., Mechanisms of Antioxidant Action, Developments in Polymer Stabilisation-4, G. Scott (ed), Chap. 1, App.Sci. Pub., London, 1981.

10. Pospisil J., Chain-Breaking Antioxidants in Polymer Stabilization, Developments in Polymer Stabilisation-1, G. Scott (ed.), Chap. 1, App. Sci. Pub., London, 1979.

11. Henman T. J., Melt Stabilization of Polypropylene, Developments in Polymer Stabilisation-1, G. Scott (ed.), Chap. 2, App. Sci. Pub., London, 1979.
12. Cooray B. B., Scott G., The Role of Tin Stabilizers in the Processing and Service Performance of PVC, Developments in Polymer Stabilisation-2, G. Scott (ed.), Chap. 2, App. Sci. Pub., London, 1980.
13. Al-Malaika S., Scott G., Thermal Stabilization of Polyolefins, Degradation and Stabilization of Polyolefin's, N.S. Allen (ed.), Chap. 6, App. Sci. Pub., London, 1983.
14. Al-Malaika S., Scott G., Photo-stabilization of Polyolefin's, Degradation and Stabilization of Polyolefin's, N.S. Allen (ed.), Chap. 7, App. Sci. Pub., London, 1983.
15. Scott G., Peroxidolytic Antioxidants, Sculpture Antioxidants and Autosynergistic Stabilizers Based on Alkyl and Aryl Sulphides, Developments in Polymer Stabilisation-6, G. Scott (ed.), Chap. 2, App. Sci. Pub., London, 1983.
16. Al-Malaika S., Chakraborty K. B., Scott G., Peroxidolytic Antioxidants, Metal Complexes Containing Sculpture Lagans, Developments in Polymer Stabilisation-6, G. Scott (ed.), Chap. 3, App. Sci. Pub., London, 1983.
17. Scott G., Stable Radicals as Antioxidants in Polymers, Developments in Polymer Stabilisation-7, G. Scott(ed.), Chap. 2, App. Sci. Pub., London, 1984.
18. Pospisil J., Aromatic Amine Antidegradants, Developments in Polymer Stabilisation-7, G. Scott (ed.), Chap.1, App. Pub., London 1984.
19. Guyot A., Michel A., Stabilization of Polyvinyl Chloride with Metal Soaps and Organic Compounds, Developments in Polymer Stabilisation-2, G. Scott (ed.), Chap. 3, App. Sci. Pub., London, 1980
20. Billingham N.C., Calvert P.D., The Physical Chemistry of Oxidation and Stabilization of Polyolefin's, Developments in Polymer Stabilisation-3, G. Scott (ed.), Chap. 5, App. Sci. Pub., London, 1980.
21. Gilead D., Scott G. Time-Controlled Stabilization of Polymers, Developments in Polymer Stabilisation-5, G. Scott (ed.), Chap. 4, App. Sci. Pub., London, 1982.

22. Shlyapintokh V. Yu., Ivanov V.B., Antioxidant Action of Satirically Hindered Amines and Related Compounds, Developments in Polymer Stabilisation-5, G. Scott (ed.), Chap. 3, App. Sci. Pub. London, 1982.
23. Tudos F., Balint G., Kelen T., The Effect of Various photo-stabilizers on the Photo-oxidation of Polypropylene, Developments in Polymer Stabilisation-6, G. Scott (ed.), Chap. 4. App. Sci.Pub., London, 1983.
24. Carlsson D.J., Garton A., Wiles D.M., The photo-stabilization of Polyolefins, Developments in Polymer Stabilisation-1, G. Scott (ed.), Chap. 7, App. Sci. Pub., London, 1979.
25. А.И. Смирнова, И.И. Осовская. Функциональные материалы в производстве пластмасс: Антиоксиданты. Учебное пособие. /СПбГТУРП - СПб, 2015. -31 с.
26. Цвайфель Х., Маер Р.Д., Шиллер М. Добавки к полимерам: справочник-СПб.: Профессия, 2010. – 1144 с.
27. Стабилизаторы: разновидности, свойства, применение. <http://junker-mk.com/articles/p-684.html>.
28. Виды антиоксидантов полимерных материалов.  
[http://softacademy.lnpu.edu.ua/Programs/fizika\\_polimerov/Theme](http://softacademy.lnpu.edu.ua/Programs/fizika_polimerov/Theme).
- 29.Антиоксиданты (термостабилизаторы) <http://plastichelper.ru/syre/stabilizatory/104-antioksidanty-termostabilizatory> .
30. Мавланов Б.А., Фозилов С.Ф., Орипов А.А., Норова М.С. Поглощение кислорода при высокотемпературном окислении стабилизованных сополимеров метилметакрилата и стирола. Научный журнал Молодой учёный. -2015, Часть 1, №8.-С.55-59.
31. Рэнби В, Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисления, фотостабилизация полимеров. М.: Мир. 1978,-675 с.
32. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термопластов.-Л.: Химия, 1988.-240 с.
33. Мавланов Б.А., Худойназарова Г.А., Яриев О.М., Хайдаров А.А. Изучение термо- и фотоокислительной стабильности сополимеров на основе

стирола. Депонировании в ГКРНТ ВИНИТИ.-Москва.-2000. №2511. -В 00.от 29.09.00.-5с.

34. Худойназарова Г.А, Мавланов Б.А., Яриев О.М., Хайдаров А.А. Изучение фотостабильности сополимеров гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот. Реоганал.научно-техническ. конф. Методы переработки современной технологии Фаргона.-2003. 23-24 мая.

35. Мавланов Б.А. Изучение фотостабильности сополимеров гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот. 11-я международная конф. «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений. Казань.24-25 мая 2005. –с.156.

36. Мавланов Б.А.,Худойназарова Г.А., Яриев О.О. Фотостабильность сополимеров на основе гетероциклических эфиров (мет)акриловых кислот. Современные проблемы науки о полимерах. II Санкт-Петербургская конф. молодых ученых. -Санкт-Петербург. -2006.-10-12 с.

37. Донцов А.А. Хлорированные полимеры, 1979, 232 с.

38.<https://propolyethylene.ru/vidu/hlorirovanniy.html>

39. <http://cnit.ssau.ru/organics/chem6/index.htm>

40. Мавланов Б.А., Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б. Гетероҳалқали метакрилатлар ва этилен асосида сополимерлар олиш тхнолоиясини яратиш. XXI асрда фан ва таълим мавзусидаги илмий мақолалар тўплами. Тошкент, Бухоро.-2017. Май. –б.67-71.

41. Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б., Мавланов Б.А. Этилен ва гетероҳалқали метакрилатлар асосида сополимерлар олиш технологиясини яратиш. Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в научных исследованиях и системе подготовки кадров. Материалы международной научно-практической конференции. Бухара. 24-25 ноябрь 2017. -Б. 443-445.

42. Фозилов Ф.С., Тожиев Н.Н., Қаюмов Ф.Б., Мавланов Б.А. Этилен ва гетероҳалқали метакрилатлар сополимерланиш кинетикаси ўрганиш. Проблемы и перспективы развития инновационного сотрудничества в

научных исследований и системе подготовки кадров. Материалы международной научно-практической конференции. Бухара. 24-25 ноября 2017. -Б. 445-446.