

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

QARSHI MUHANDISLIK IQTISODIYOT INSTITUTI

SANOAT TEXNOLOGIYASI FAKULTETI

«KIMYOVIY TEXNOLOGIYA» KAFEDRASI

**Sanoat texnologiyasi fakultetining 5320400 «Kimyoviy texnologiya»
(yuqori molekulalı birikmalar) ta'lif yunalishi 3-kurs talabalari
uchun**

MATERIALSHUNOSLIGI

Fani bo'yicha

MA'Ruzalar matni

Qarshi - 2021 y

TUZUVCHILAR: t.f.n., dots. YU.Xidirova

TAQRIZCHILAR: dots. RO'ZIEVA Z.T.

dots. YOQUBOV E.

Ushbu ma'ruza matni «KT» kafedrasi (Bayon №_____ 2021 y.) va sanoat texnologiyasi fakulteti uslubiy komissiyasi yig'ilishlarida (Bayon №_____ 2021 y.) ko'rib chiqilgan hamda o'quv jarayonida foydalanishga tavsiya etilgan.

Kafedra mudiri: dots. O.Mixliev

**Fakultet uslubiy
komissiyasi raisi:** dots.M.Hakimova

ANNOTATSYA

Ma‘ruzalar matni «Materialshunoslik» fanining ishchi dasturi asosida tuzilgan.

Ma‘ruzalar matni talabalarda polimerlar monomerlari, lok-bo‘yoq materiallar, qag‘oz va hakozalar. ishlab chiqarishda qo‘llaniladigan kompozitsiyalarning tarkibiy qismlari xaqida bilimlar asosini hosil qiladi.

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

Ma‘ruza matni asosida kursni yakunlagan talaba manomerlarni sintez qilish, kompozitsiyalar tuzish, materiallarning xossalalarini aniqlash ko‘nikmalariga ega bo‘lishi kerak.

KIRISH

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

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

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

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

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

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

Mashinasozlikda 1t plastmassa o'rta hisobda 3t rangli metallarni almashtirish imkonini beradi, bu $0,5\text{m}^3$ dollar iqtisodiy samara beradi.

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

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

Masalan:

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

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

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

- g) Yuqori dielektrik ko'rsatkichlarga ega, issiqlikka bardoshli bo'lgan elektr va radiomateriallar. Ularga shakl berish nisbatan yengil. Bu ko'rsatkichlar ularni yuqori sifatli elektroizolyatsion material sifatida qo'llash imkonini beradi.
- d) Yengil va mustahkam organik shishalar (polistirol, polimetilmekrilat). Ular yuqori optik xossalarni namoyon qiladi, murakkab optik sistemalar, aviasozlikda samolyotlarni oynalashda qo'llaniladi.
- e) Maxsus maqsadli sintetik kauchuklar: yog', benzin, harorat, sovuq ta'sirga, edirilishga chidamli kauchuklar.

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

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

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

Reja:

- 1.1. Sun’iy materiallarning ishlab chiqarishdagi ahamiyati**
- 1.2. Tabiiy, sun’iy va sintetik polimerlar**
- 1.3. Tabiiy, sun’iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari**
- 1.4. Monomerlar ishlab chiqarish rivojlanishining asosiy yo’nalishlari**

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

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

1.1. Sun’iy materiallarning ishlab chiqarishdagi ahamiyati

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

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

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

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

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

1.2. Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlar

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4. Monomerlar ishlab chiqarish rivojlanishining asosiy yo'nalishlari

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

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

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

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

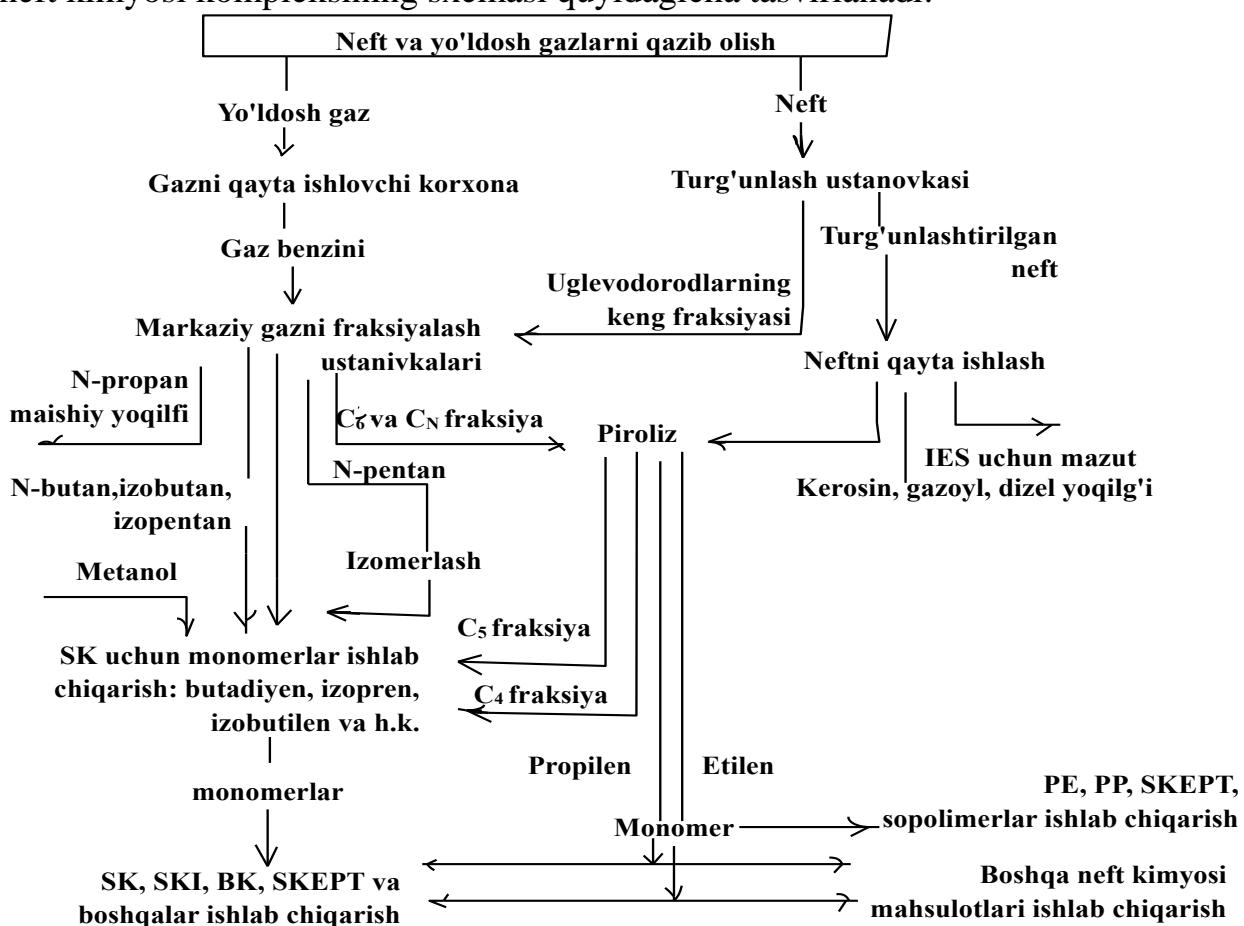
4. Monomerlarni ajratib olish va tozalash jarayonlarining barcha bosqichlarida yonaki asosiy bo’lmagan reaksiyalarini bartaraf qilish;

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

6. Olefinlarni zamonaviy dimerlash, dispropersionerlash va oksidlاب degidrogenlash jarayonlarini qo'llab, piroliz mahsulotlari asosida monomerlarning virik quvvati ishlab chiqarishini ($700 - 800 \text{ min } gt | v$) yaratish:

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

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



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

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

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

Nazorat savollari

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

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

Reja:

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

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

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

2.1. Ayrim istiqbolli monomerlar: kauchuklar uchun monomerlar

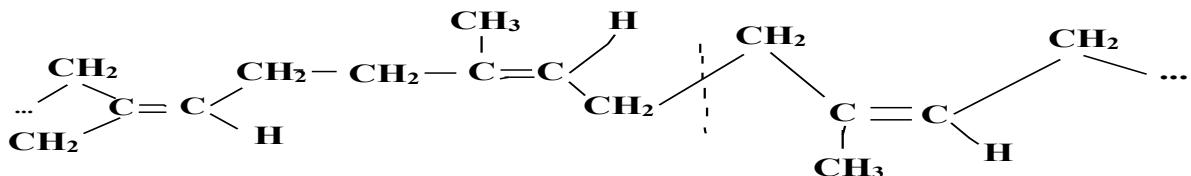
Monomer tushunchasi yunoncha monos-bir, yakka va meros-qism so'zlar birikmasidan olingan bo'lib, molekulalari o'zaro ta'sirlanib (polimerlanish yoki polikondensatlanish) yoki boshqa moddalarning molekulalari bilan reaksiyaga kirishib polimerlar hosil qiladigan quyi molekulali moddalar hisoblanadi. Polimerlanishda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

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

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

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

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

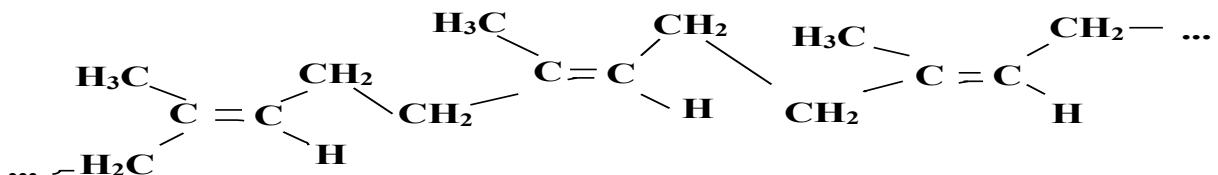


izopren zvenosi

Tabiiy kauchuk sis- 1,4-poliizopren

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

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



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

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

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

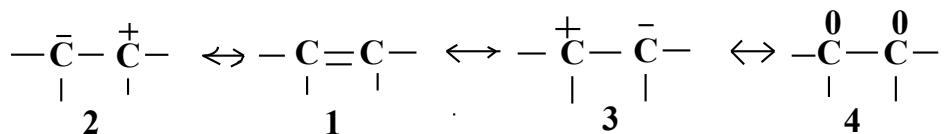
Suyuq kauchuklar-oligomerlar olish uchun asos bo’lib xizmat qiladigan funksional guruhli monomerlar sintez qilish sohasidagi ilmiy tadqiqotlar keng rivojlanmoqda. Bu oligomerlarda zanjir yakunida (uchlarida) funksional guruhlarni

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

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

2.2. Etilenni fizik va fiziologik xossalari

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



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

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

Olefinlar fizik xossasiga ko'ra, toyingan uglevodorodlardan kam farq qiladi. Ularning qaynash temperaturasi alkanlarga qaraganda ancha past, zichligi esa birmuncha yuqori. Quyi olefinlar (C_2H_4 dan C_4H_8 gacha) gaz, keyingilari $C_{18}H_{24}$ gacha suyuqlik, undan yuqorisi qattiq moddalardir. Barcha olefinlar rangsiz, suvda deyarli erimaydi, spirtda oz eriydi, uglevodorod va efirlarda yaxshi

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

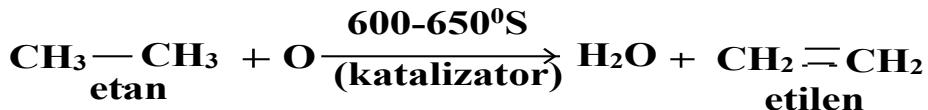
Molekulasi simmetrik bo'lган etilen uchun faqat bitta struktura xos. Etilenning polimerlanib yuqori molekulali birikma hosil qilishi va uni monomer sifatida qo'llash mumkinligi 2 – Jahon urushidan biroz oldin ma'lum bo'ldi. Bu vaqtga qadar polivinilxloriddan foydalanilgan bo'lib, materialga bo'lган ehtiyoj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

2.3. Etilenni hosil bo'lish usullari

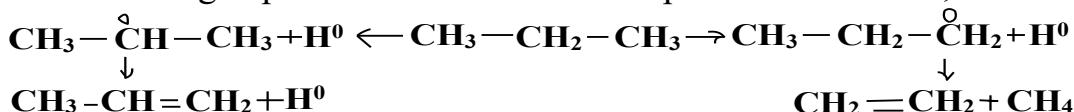
Etilen uglerod va vodoroddan atmosfera bosimida va juda yuqori haroratda (2000°C) hosil bo'ladi. Bundan tashqari etilen ko'p yoki oz miqdorda toyingan, toyinmagan uglevodorodlarni va boshqa organik birikmalarni yuqori haroratda parchalashda metan, etan, propilen bilan birga hosil bo'ladi. Etilenga boy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

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

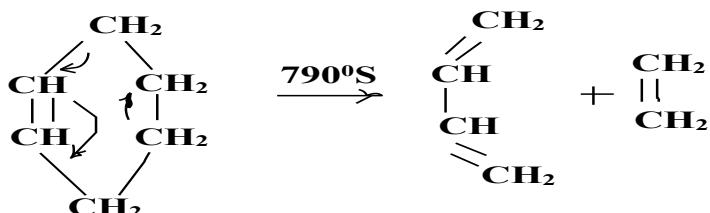
miqdordagi havo berib turiladiki, bir qism xom ashyoni yoqish natijasida ajralib chiqqan issiqlik kreking jarayonini borishiga xizmat qilsin.



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



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



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

2.4. Etilenni olish usullari

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

2.5. Etilenni fizik va fiziologik xossalari

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

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

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

Nazorat savollari

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

3 - Ma’ruza Stirol va vinilxlorid haqida tushuncha

Reja:

- 3.1. Stirolning polimerlanishi**
- 3.2. Stirolning sanoatda olinishi**
- 3.3. Sanoatda vinilxlorning olinishi**
- 3.4. Qo’shimcha xom ashyo**
- 3.5. Vinilidenxlorid**

Tayanch iboralar: peroksid, alkillash jarayoni, gidroliz, ingibitor

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

3.1. Stirolning polimerlanishi

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

Stirol rangsiz suyuqlik bo’lib, o’tkir hidli bo’ladi, qaynash harorati $+145^{\circ}S$, muzlash harorati $-31^{\circ}S$, yashirin bug’lanish issiqligi $365J/S$, qovushqoqligi $278Pa$, zichligi $906kg/m^3$, molekulyar massasi 104, havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. Stirol ko’p organik erituvchilar bilan istalgan nisbatda aralashadi: quyi spirtlar, aromatik xlorlangan uglevodorodlar, nitronafinlar, uglerodsulfid va hokazolar. Suvda u deyarli erimaydi (0,03%) va olingan suv ham stirolda erimaydi (007%).

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

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

3.2. Stirolning sanoatda olinishi

Stirolni sanoatda ishlab chiqarishning asosiy usuli etilbenzolni katalik degidrogenlashdir. O'z navbatida etibenzol benzolni etilen bilan alkillab olinadi. Alkillash jarayoni alyuminiy xlorid yoki fosfat kislota yordamida $90 - 95^{\circ}S$ haroratda boradi.



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

Aralashma komponentlarining qaynash harorati juda kam farq qiladi ($4^{\circ}S$). Shu sababli ularni ajratib olish uchun baland va samarali rektifikatsion kolonnalar talab qilinadi.

Olingan etilbenzolni degidrogenlash $500 - 630^{\circ}S$ haroratda olib boriladi.



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

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

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

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



Molekulyar massasi 118, zichligi 906kg/m^3 , qaynash harorati 163°S .

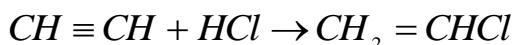
$\alpha - metilstird$ kislorod bilan birikib peroksidlar hosil qiladi. Shu sababli uzoq muddatli saqlashda yoki tashishda unga ingibitor qo'shiladi. Toza monomer termik yoki radikal polimerlanishga moyilligi kam. U aksariyat hollarda somonomer sifatida ishlatiladi.

3.3. Sanoatda vinilxlorning olinishi

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

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

Vinilxlorodni sanoatda atsetilenden, trixloretandan, etilenden va etandan olinadi. Shu kunda dunyoda eng ko'p tarqalgan usuli bu kalsiy karbiddan olingan atsetilenni vodorod xlorid bilan reaktsiyasiga asoslangan usuldir.

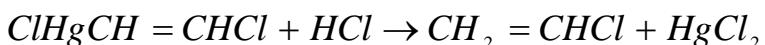
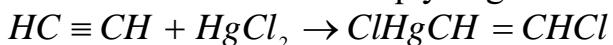


Gidroxloridlash jarayonini gaz va suyuq fazada amalga oshiriladi.

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

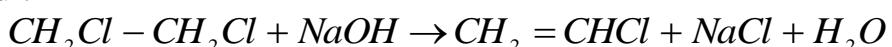
nisbatda beriladi. Katalizator sifatida aktivlangan ko'mirga yurgizilgan xlorli simob qo'llaniladi. Ekzotermik reaksiya bo'lgan gidroxlorlash jarayoning harorari qovurg'alar o'resbo'shliqda sirkulyatsiya qiladigan moy yordamida $160 - 220^{\circ}S$ da ushlab turiladi. Reaktordan chiqayotgan vinilxlorid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

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



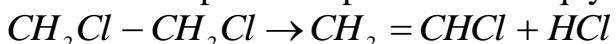
Reaksiyon gazlarni neytrallash va quritishdan keyin vinilxlor fraksiyalanib yoki absorbsiyalanibajratib olinadi.

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



Dixloretanni regidroxlorlash $60 - 70^{\circ}S$ haroratda, $0,3 MPa$ bosimda metal spirit ishtirokida qaytar sovutgich, aralashirgich bilan jihozlangan silindrsimon reaktorda olib boriladi. Jarayon uzuksiz bo'lib, 5 – 6 soat davom etadi. Vinilxlorni rektifikatsiyalash jarayonida uni olishda hosil bo'lgan qo'shimcha mahsulotlar (atsetilen, atsetaldegid, vinilidenxlor) ajratib olinadi. Bu mahsulotlar keyinchalik qo'llanishi mumkin.

Dixloretanni pirolitrik parchalanishi quyidagicha boradi



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

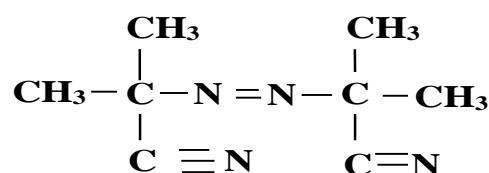
Katalitik pirolizda $400^{\circ}S$ haroratda dixloretan bug'larini kaolin yoki aktivlangan ko'mir ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida alyuminiy, temir, qo'rg'oshin, titan kabi metallarni oksidlari va xlorlari ishlatiladi.

3.4. Qo'shimcha xom ashyo

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

Azobiizomoy kislotasining dinitrilosi

Oq kiristal kukun bo'lib, struktura formulasi quydagichadir:



Bu modda yonuvchan bo'lib, $80^{\circ}C$ dan yuqori qizdirilganda gazlar hosil qilib parchalanadi. Suvda erimaydi, ammo atsetonda efirda spirtda eriydi. Suyuqlanish harorati $98^{\circ}C$.

Benzol pereoksid. $(C_6H_5COO)_2$ Quruq holda ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi, portlovchi modda, qizdirilganda, ishqalanganda, zerbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alanganadi. Benzoil peroksidining rangsiz kristallari $108^{\circ}C$ da parchalanishi bilan suyuqlanadi va keyingi qizdirish portlash bilan tugaydi. Benzoil peroksid suvda erimaydi, ammo atsetonda, dixloretanda, benzolda, toluolda, dietilefirda, muzli sirka kislotada, qaynoq spirtda eriydi. Benzoil peroksidni sintez qilish uchun xom ashyo benzoy kislotasidir.

Nazorat savollari

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

4-Ma’ruza Izobutilenni hosil bo’lish usullari

Reja:

- 4.1. Izobutilenni polimerlanishi**
- 4.2. Izobutilenni olish usullari**
- 4.3. Izobutilenning fizik va fiziologik xossalari**

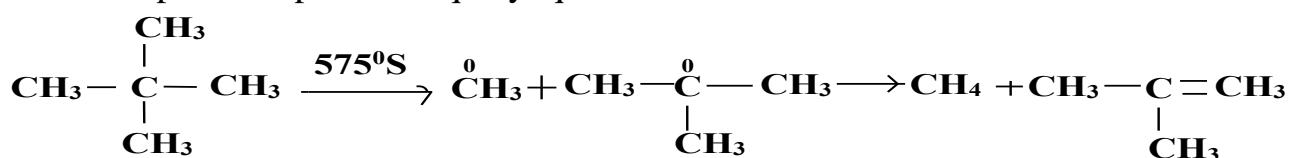
Tayanch iboralar: kreking, piroliz, degidratatsiya jarayoni,
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6

4.1. Izobutilenni polimerlanishi

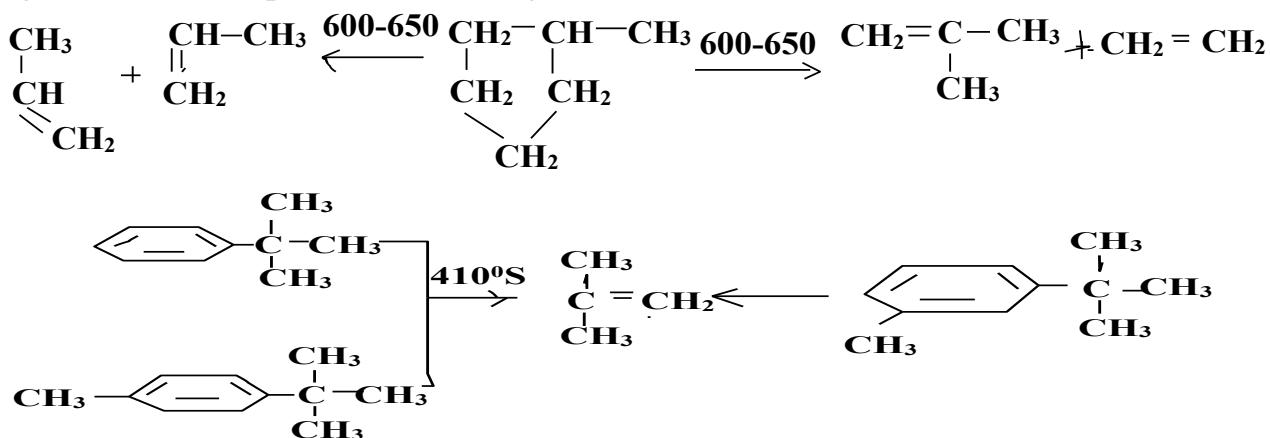
1825 yilda Faradey tomonidan birinchi marta izobutilen hayvon yog’larini yuqori haroratda parchalanishidan olingan. 1875 yilda Vyurs sivush yog’larini pirolizlab izobutilen oldi. 1868 yilda Butlerov uchlamchi butil spirtini degidratatsiyalab izobutilen oldi va uni zuv bilan ta’sirini hamda polimerlanishini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

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

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

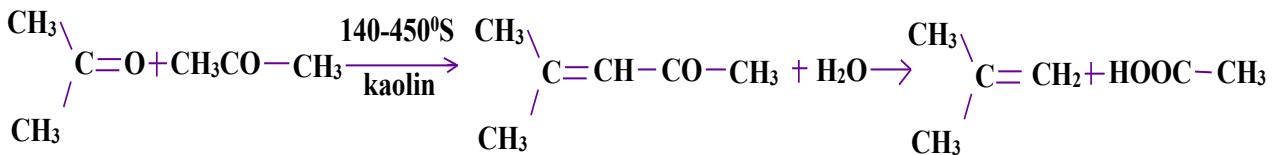


Izobutilen metilsiklopentanni pirolizida etilen va propilen bilan birga hosil bo’ladi. Ko’p miqdorli izobutilen uchlamchi butil guruhi saqlovchi aromatik uglevodorodlarni parchalanishi natijasida hosil bo’ladi:

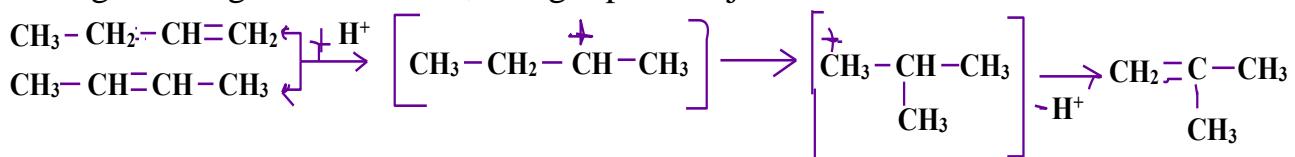


Asetonni $400-450^{\circ}\text{C}$ da kaolindan yoki $170-260^{\circ}\text{C}$ da alyumosilikat ustidan o’tkazib izobutilen olish mumkin. Bunda avval kislota katalizator ishtirokida

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



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



4.2. Izobutilenni olish usullari

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

4.3. Izobutilenning fizik va fiziologik xossalari

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

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

Nazorat savollari

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

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

Reja:

- 5.1. Butadien-1.,3 xossalari**
- 5.2. Atsetilenning umumiy xossasi**
- 5.3. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari.**

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

5.1. Butadien-1.,3 xossalari

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

Atsetilen → atsetaldegid → $1,3\text{-butilenglikol} \rightarrow 1,3\text{-butadiyen}$

Hozirgi vaqtida $1,3\text{-butadiyen}$ tabiiy gazdan va neftning yo'ldosh gazlaridan pirolitik usulda olinmoqda.

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

Butadiyen butan-butilenlarni oksidlاب degudrigenlash usuli bilan ham olinadi. Degidrogenlash sub bug'i ishtirokida olib boriladi. Bu katalizatorlarni ishslash vaqtini uzaytiradi, ayrim jarayonlarda katalizatorlar o'z-o'zidan regeneratsiyalanib turadi. Jarayon $570 - 600^{\circ}Sda$ suv bug'i va monomerning molyar

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

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

Butadiyen – 1,3 molekulyar massasi 54,1, suyuqlanish harorati $- -1108,9^{\circ}\text{C}$, qaynash harorati $- -4,4^{\circ}\text{S}$, zichligi $650(-6^{\circ}\text{C})\text{kg/m}^3$, sindirish ko'rsatkichi $1,422(-6^{\circ}\text{C})$.

5.2. Atsetilenning umumiy xossasi

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

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

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

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

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

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

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

5.3. Atsetilenning fizik-kimyoviy xossalari

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

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

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

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

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

Nazorat savollari

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

6 - Ma'ruza Vinilxlorid haqida tushuncha

Reja:

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

Tayanch iboralar: peroksid, alkillash jarayoni, gidroliz, ingibitor

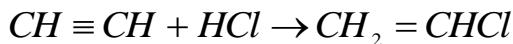
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

6.1. vinilxlorning olinishi

Vinilxlorod dixloretanda, aromatik va alifatik uglebodorodlarda, atseton va etil spirtida eriydi. Vinilxlorod odam organizimiga narkotik sifatida ta'sir qiladi. Shu sababli vinilxlorodni ishlab chiqarish xonalaridagi havo tarkibidagi miqdori $0,04mg/l$ dan oshmasligi kerak. Vinilxlorid portlovchi modda bo'lgani uchun tashishda, saqlashda alohida ehtiyyot choralirini kurishni talab qiladi. Odatda

vinilxlorodni po'lat idishlarda (sig'implarda) – 20⁰ S gacha haroratda idish sig'imini 85% gacha to'ldirilgan holda saqlashadi. Vinilxlorod olinadidan va qayta ishlanadigan apparatlar, jihozlar mis saqlashi kerak emas, sababi vinilxlorid tarkibidagi qo'shimcha bo'lган atsetilen mis bilan portlovchi mis atsetilenid hosil qiladi.

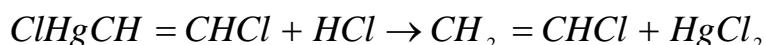
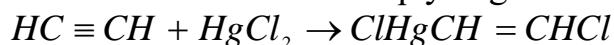
Vinilxlorodni sanoatda atsetilenden, trixloretandan, etilenden va etandan olinadi. Shu kunda dunyoda eng ko'p tarqalgan usuli bu kalsiy karbiddan olingan atsetilenni vodorod xlorid bilan reaktsiyasiga asoslangan usuldir.



Gidroxloridlash jarayonini gaz va suyuq fazada amalga oshiriladi.

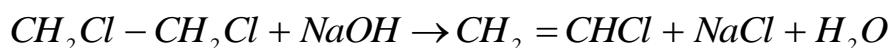
Uzliksiz jarayon gaz fazada quvursimon qurilmada olib boriladi. Bu qurilmaga quritilgan va tozalangan atsetilen hamda vodorod xlor 1:1 molyar nisbatda beriladi. Katalizator sifatida aktivlangan ko'mirga yurgizilgan xlorli simob qo'llaniladi. Ekzotermik reaksiya bo'lган gidroxlorlash jarayoning harorari qovurg'alar aro bo'shliqda sirkulyatsiya qiladigan moy yordamida 160 – 220⁰ S da ushlab turiladi. Reaktordan chiqayotgan vinilxlorid vodorod xloridning 10%li eritmasi va suv bilan yuvib tozalanadi. Keyin vinilxlorid kolonnada quritiladi va sovutilib suyuq holatga o'tkaziladi. Monomer undagi qo'shimchalardan va atsetilenden rektifikatsiyalash orqali ajratiladi. Bu usulning afzalligi: dastlabki xom ashyodan foydalanish darjasasi yuqoriq bo'lib, atsetilen boyicha – 97%, vodorod xlorid boyicha – 90%. Bundan tashqari jarayonni uzuksizlashtirib, o'ta toza vinilxlorid (99,9%) olish imkonini beradi.

Suyuq fazada gidroxlorlash jarayoni yopiq reaktorda 20 – 25⁰ Sda konsentrangan xlorid kislotaning suvli eritmasidan katalizator ishtirotida atsetilen o'tkazish yo'li bilan amalga oshiriladi. Katalizator sifatida mis (II)xlorid yoki sulema ($HgCl_2$) ishlatiladi. Katalizatorlarning eruvchanligini oshirish maqsadida alyuminiy xlor va ishqoriy yer metalining xloridlari qo'llaniladi. Sulema, atsetilen va vodorod xlorni ta'sirlashishi quyidagicha boradi:



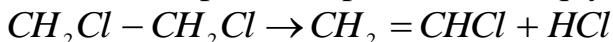
Reaksiyon gazlarni neytrallash va quritishdan keyin vinilxlor fraksiyalanib yoki absorbsiyalanibajratib olinadi.

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



Dixloretanni regidroxlorlash 60 – 70⁰ Sharoratda, 0,3 MPa bosimda metal spirit ishtirotida qaytar sovutgich, aralashtirgich bilan jihozlangan silindrsimon reaktorda olib boriladi. Jarayon uzuksiz bo'lib, 5 – 6 soat davom etadi. Vinilxlori rektifikatsiyalash jarayonida uni olishda hosil bo'lган qo'shimcha mahsulotlar (atsetilen, atsetaldegid, vinilidenxlor) ajratib olinadi. Bu mahsulotlar keyinchalik qo'llanishi mumkin.

Dixloretanni pirolitrik parchalanishi quyidagicha boradi



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

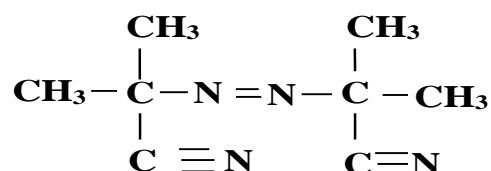
Katalitik pirolizda $400^{\circ}S$ haroratda dixloretan bug'larini kaolin yoki aktivlangan ko'mir ustidan o'tkaziladi. Katalizator sifatida alyuminiy, temir, qo'rg'oshin, titan kabi metallarni oksidlari va xlorlari ishlatiladi.

6.2. Qo'shimcha xom ashyo

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

Azobiizomoy kislotasining dinitrilosi

Oq kiristal kukun bo'lib, struktura formulasi quydagichadir:



Bu modda yonuvchan bo'lib, $80^{\circ}C$ dan yuqori qizdirilganda gazlar hosil qilib parchalanadi. Suvda erimaydi, ammo atsetonda efirda spirtda eriydi. Suyuqlanish harorati $98^{\circ}C$.

Benzol pereoksid. $(C_6H_5COO)_2$ Quruq holda ishqalanganda, zarbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alangalanadi, portlovchi modda, qizdirilganda, ishqalanganda, zerbada va kontsentrlangan sulfat kislota ta'sirida portlab alangalanadi. Benzoil peroksidining rangsiz kristallari $108^{\circ}C$ da parchalanishi bilan suyuqlanadi va keyingi qizdirish portlash bilan tugaydi. Benzoil peroksid suvda erimaydi, ammo atsetonda, dixloretanda, benzolda, toluolda, dietilefirda, muzli sirka kislotada, qaynoq spirtda eriydi. Benzoil peroksidni sintez qilish uchun xom ashyo benzoy kislotasidir.

6.3. Vinilxlorning fizik va fiziologik xossalari.

Vinilxlorod normal sharoitda gazsimon, rangsiz modda bo'lib, efir hidiga ega, gazni tiniq suyuqlikka o'tishi $-13,9^{\circ}S$ da sodir bo'ladi, vinilxlorod $-159,7^{\circ}S$ muzlaydi. Suyuqlikni yashirin bug'lanish issiqligi 360KdJ/m ,

qovushqoqligi ($-20^{\circ}S$) – $2,81 MPa \cdot s$, zichligi $970 kg / m^3$. $0,1 - 0,2 MPa$ bosimda va normal haroratda vinilxlorod suyuq holatda bo'ladi. Havo bilan portlovchi aralashma hosil qiladi. O'z-o'zidan alangalanish harorati $+ 545^{\circ}S$, molekulyar massasi 62,5 toza texnik monomer 99,9% vinilxlorid saqlaydi, qo'shimchalar atsetilen va uni yuqori gomologlaridir.

7-ma'ruza: Tetraftoretilen olinishi. Vinilatsetat.

Reja:

7.1. Vinilidenxlorid

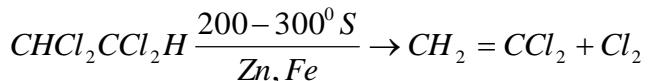
7.2. Tetraftoretilen, vinilatsetat

Tayanch iboralar: ingibitor, assimetriya, qutbli

Adabiyotlar: 1,2,3,4,5

7.1. Vinilidenxlorid

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



Reaksiya natijasida vinilidenxlorid bilan bir qatorda simmetrik dixloretilen ham hosil bo'ladi. Shuning uchun reaksiya tufayli hosil bo'lgan vinilidenxloridni begona aralashmalardan tozalab, azot atmosferasida saqlanadi. Vinilidenxlorid odatdagি sharoitda rangsiz suyuqlik bo'lib, $32^{\circ}S$ da qaynaydi va -123° da qattiq moddaga aylanadi.

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

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

Ko'pincha vinilidenxloridni boshqa monomerlar (masalan, vinilxlorid, diyenlar, akril kislota efirlari) bilan sopolimerlanib, sanoat uchun muhim ahamiyatga ega bo'lgan sopolimerlar olinadi. Bu sopolimerlarning mo'rtligi kam bo'lib, mustahkamligi hamda kislota va ishqorlar ta'siriga chidamliligi jihatidan polivinilidenxloridga o'xshaydi. Uning diyenlar bilan hosil qilgan sopolimerlari kauchuk xossalari ega, shu sababli uni to'rsimon holatga o'tkazish mumkin.

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

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

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

7.2. Tetraftoretilen, vinilatsetat

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

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

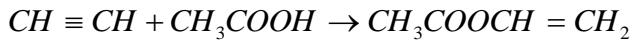


Tetraftoretilen suspensiya va massada yengil polimerланади. Eng keng qo’llaniladigan usul suspenzion polimerланishdir, sababi massada polimerlanganda reaksiya issiqligini muhitga tarqatish qiyin, erituvchida polimerланishda past molekula massali polimer hosil bo’ladi.

Tetraftoretilen oson radikal polimerланади. Polimerланish oksidланish-qaytarilash sistemalari sezilarli tezlashadi. Kislorod polimerланishni tezlashtiradi va polimer molekula massasini kamaytiradi.

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

Sanoatda vinilatsetat sirkal kislota bilan atsetilenni o’zaro ta’siri orqali olinadi:



Suyuq fazada va gaz fazasida sintezni olib borish usullari mavjud. Suyuq fazada reaksiya $60^\circ Cda$ simob tuzlari ishtirokida boradi. Gaz fazada esa reaksiyon aralashmani aktivlangan ko’mir yoki silikagelga yuritgan rux atsetati ustidan o’tkaziladi. Vinilatsetat suv bug’I bilan yoki vakuumda haydab tozalanadi. Vinilatsetat katalizator qoldiqlari ishtirokida polimerланади. Shu sababli uni yopiq idishlarda ingibitorsiz saqlab bo’lmaydi, chunki portlash roy berishi mumkin. Ingibitor sifatida oltingugurt, mis rezinat yoki difenilamin 0,01% miqdorda qo’llaniladi. Vinilatsetatning eng muhim xossalardan biri uni polimerланishi va boshqa vinil monomerlari bilan sopolimerланishidir. Natijada sanoatda keng qo’llaniladigan yuqori molekulali birikmalar hosil bo’ladi.

Vinilatsetat birinchi marta 1912 yilda sintez qilingan. 1917 yili uni polimerланish sharoitlari aniqlandi. 1920 yilda uni tajriba ishlab chiqarish yo’lga qoyoldi.

Nazorat savollari

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

8-MA’RUZA AKRIL KISLOTA VA UNING HOSILALARI

Reja:

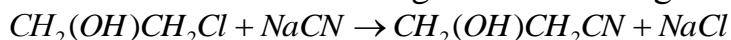
- 8.1. Akril kislotaning olinishi**
- 8.2. Akrilonitril xossalari**

Tayanch iboralar: Ingibitor, assimetriya, qutbli, qutbsiz, katalitik, piroliz, kreking

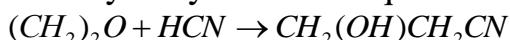
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7,8,9,10

8.1. Akril kislotaning olinishi

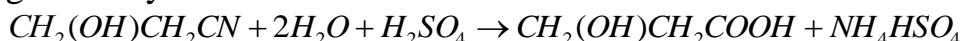
Akril kislotaning formulasi $CH_2 = CH - COOH$. Akril kisloota organik peroksidlar ishtirokida $100^{\circ}C$ dan past haroratlarda oson parchalanadi. Akril kislotaning zichligi 1060kg/m^3 , qaynash harorati $141^{\circ}C$. U etilenxorgidrindan olinadi. Jarayon bir necha bosqichdan iborat: avval etilenxorgidrin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



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



So’ngra etilensiangidrin gidrolizlanib akril kislotaga aylantiriladi hamda akril kisloota degidratatsiyalanadi:



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

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



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

Metilmekrilit katta amaliy ahamiyatga ega bo’lgan monomerlardan biri hisoblanadi. Metilmekrilit $100^{\circ}Sda$ qaynaydigan suyuqlik, zichligi 949kg/m^3 , o’ziga xos hidga ega.

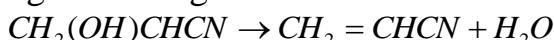
Akril va metakril efirlar molekulasining assimetriyasi yuqori bo'lgani uchun ular oson polimerlanadilar.

8.2. Akrilonitril xossalari

Akrilonitrilning formulasi $CH_2 = CH - C \equiv N$ bo'lib, akril kislotaning nitrili hisoblanadi. Suyuqlanish harorati $-83^{\circ}S$, qaynash harorati $-77,3^{\circ}S$, zichligi 806kg/m^3 , issiqlik sig'imi $2,1\text{kJ/kg}^{\cdot 0}$ S bo'lgan suyuqlik. Uni polimerlanish issiqligi $73,3\text{kJ/mol}$. Akrilonitril deyarli ko'p qutbli va qutbsiz suyuqliklar bilan istalgan nisbatda aralashadi.

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

Akrilonitril etilensiangidrinni degidratatlab olinadi:

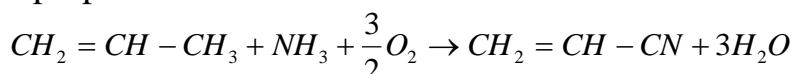


Atsetilenden arzon, yuqori samaradorlikka ega bo'lgan akrilonitril olinadi:



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

Akrilonitrilni propilen asosida ham olish mumkin:



Jarayon $260^{\circ}S$ dengam bo'lмаган haroratda kislorod va vismut molibden yoki vismut fosfomolibden ishtirokida olib boriladi.

Akrilonitril molekulyar massasi 53, suyuqlanish harorati $-83 \div 84^{\circ}S$, qaynash harorati $77,3^{\circ}S$, zichligi 806kg/m^3 , sindirish ko'rsatkichi 1,3911, issiqlik sig'imi $2,1\text{kJ/(kg}^{\cdot 0}\text{S)}$, polimerlanish issiqligi $72,3\text{kJ/mol}$.

Nazorat savollari

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

9 - MA'RUZA. SPIRTLAR

Reja:

- 9.1. *Spirtlar tuzilishi*
- 9.2. *Spirtlarning xossalari*
- 9.3. *Spirtlarning fizik va fiziologik xossalari*

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

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

9.1. Spirtlar tuzilishi

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

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

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

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

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

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

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

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

9.2. Spirtlarning xossalari

Spirtlar ayrim vakillarining xossalari quyidagicha:

9. 1- Jadval

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

• - suyuqlanish harorati

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

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

Etilenglikol poliefirlar, alkid qatronlar olishda qo'llaniladi.

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

Glitserin – xona haroratida tiniq, rangsiz, qovushqoq, shirin mazali suyuqlik. Glitserin ko'p miqdorda tabiiy moy va yog'lardan sovun ishlab chiqarishda hosil

bo'ladi, keyingi paytda sintetik glitserin olish rivojlanmoqda. U propilenden epixlorgidrin orqali olinadi. Bundan tashqari sintetik glirserin shakarlarni gidrogenoliz qilib ham olinadi. Glitserinni solishtirma issiqlik sig'imi $0,5795 \text{kal/c}(95^\circ\text{C})$, suvda erish issiqligi 131kal/mol , bug'lanish issiqligi $55^\circ\text{Cda} 21,06 \text{kkal/mol}$ va $195^\circ\text{Cda} 18,17 \text{kkal/mol}$.

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

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

9.3. Spirtlarning fizik va fiziologik xossalari

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

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

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

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

Takrorlash uchun savollar

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

10-MA'RUZA: KARBON KISLOTALAR

REJA:

- 10.1. Karbon kislotalarning tuzilishi**
- 10.2. Sintetik yog' kislotalar**
- 10.3. Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari**

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

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

10.1. Karbon kislotalarning tuzilishi

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

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

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

Tarmoqlanmagan zanjirli toyingan alifatik dikarbon kislotalar qattiq kristall moddalardir.

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

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

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

Bundan tashqari, aromatik yadroning strukturasi polimerlarga mustahkamlik beradi.

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

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

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

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

10.2. Sintetik yog' kislotalar

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

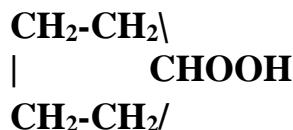
Tall yog' kislotalari-palmitin 6–8%(mass), olein 41–48%(mass), linol-36–39%(mass) va qatron- 2-3%(mass) kislotalar aralashmasidan iborat.

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

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

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

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



Quyi naften kislotalar –monohalqali, yuqorilari esa (C_{13} dan boshlab)-di va polihalqalardir. Naften kislotalar molekulyar massasi $1140100^{\circ}C$ bo'lgan qovushqoq suyuqlikdir. Ya'ni haydalgan kislotalar rangsiz va hidsizdir; saqlash davomida sarg'ayib yoqimsiz hidli bo'lib qoladilar. Naften kislotalar $214-300^{\circ}S$ harorat oralig'ida qaynaydi. Sindirish ko'rsatkichi $1,45-1,52$; zichligi molekulyar massasi ortishi bilan $1,45-0,96$ gacha kamayadi.

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

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

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

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

10.3. Karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari

Ayrim karbon kislotalarning fizik-kimyoviy xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan

Ayrim di- va polikarbon kislotalarning fizik xossalari

7.1-Jadval

Kislota	Molekulyar massa	Harorat, ${}^{\circ}S$		Zichlik, $20^{\circ}S$	Sindirish ko'rsatkichi, $20^{\circ}S$	Suvli eritmalaridagi $25^{\circ}S$ da dissotsiyalanish konstantalari	
		suyuqlanish	Qaynash			K_1	K_2
Oksalat	90,04	189(suvsiz)	150(hayd.)	1,653	1,440	$5,90 \cdot 10^{-2}$	$6,40 \cdot 10^{-5}$
Qahrabo	118,09	185	235(hayd)	1,564($15^{\circ}S$)	1,450	$6,82 \cdot 10^{-5}$	$2,47 \cdot 10^{-6}$
Adipin	146,14	151–153	265(100)	1,366	-	$3,71 \cdot 10^5 (18^{\circ}S)$	$3,87 \cdot 10^{-6}$

Sebasid	202,24	133	295(100)	-	1,4422 (133,3 ⁰ S)	-	-
Malein (sis)	116,07	130,5	135(<i>parch</i>)	1,590	-	1,42 · ·10 ⁻²	8,57 · ·10 ⁻⁵
Fumar(trans)	116,07	287	290 (200 ⁰ S <i>dahayd.</i>)	1,635	-	9,30 · ·10 ⁻⁴	9,62 · ·10 ⁻⁵
Itakon (metal qahrabο)	130,10	167–168	-	1,6	-	-	-
O-ftal	166,1	206–208	191(<i>parch</i>)	1,593	-	1,3 · ·10 ⁻³ 18 ⁰ S ·10 ⁻⁵ (18 ⁰ S)	3,9 · ·10 ⁻⁵
Tereftal (p-ftal)	166,1	<i>hayd.</i>	<i>hayd.</i> 230 ⁰ S	1,510	-	2,95 · ·10 ⁻⁴	3,4 ·10 ⁻⁵
Piromell it	254,2	276(<i>parch</i>)	-	-	-	-	-
Malein angidrid i	98	53	202	1,48(50 ⁰ S)	-	-	-
Ftal an- gidridi	148,1	132	295(<i>hayd</i>)	1,527(4 ⁰ S)	-	-	-
Piromell it angid- ridi	218,1	286	<i>hayd.</i>	-	-	-	-
Dimetil tereftalat	194,2	141–142	<i>hayd.</i>	-	-	-	-

Nazorat savollari

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

11- MA'RUZA: Aminlar

Reja:

11.1. Quyi alifatik aminlar

11.2. Aminlarning organik va noorganik kislotalar bilan ta'siri

11.3. Epoksid qatron

11.4. Mochevina (karbamid).

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

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

11.1. Quyi alifatik aminlar

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

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

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

Oddiy alifatik va aromatik aminlar – rangsiz moddalardi; aromatik aminlar yorug'lik va havo ta'siriga chidamsiz, ular saqlash jarayonida tez oksidlanadilar va qo'ngg'ir rangga kiradilar. Quyi alifatik ammiak hidini beradilar, o'rtachalari (S_4-S_7) – yoqimsiz baliq hidini beradilar. Yuqorilari esa deyarli hidsiz bo'ladir. Aminlar organik asoslardir. Ularni asosligi radikallar tabiatiga va soniga bog'liq. Alifatik radikallar aminlarni asosligini kuchaytirib beradilar, aromatik radikallar esa susaytiradilar.

Alifatik aminlar ammiakdan ko'ra kuchliroq asoslardir. Bundan farqli aromatik aminlar ammiakdan kuchsizroq asoslardir. Birlamchi alifatik aminlarni dissotsiatsiyalanish koeffitsienti $(4-6)\cdot10^{-4}$ atrofida, ikkilamchilarini – $(7-60)\cdot10^{-4}$, uchlamchilarini – $1,8\cdot10^{-5}$, aromatik aminlarni dissotsiatsiyalanish koeffitsienti $(2,4-4,6)\cdot10^{-4}$ atrofida.

11.2. Aminlarning organik va noorganik kislotalar bilan ta'siri

Aminlar organik va noorganik kislotalar bilan ta'sirlashadilar. Bunda vodorodlari almashgan ammoniy tuzlari hosil bo'ladi. aminlar lyuks kislotalari bilan kislota-asos komplekslari hosil qiladi, masalan $BF_3\cdot H_2NC_2H_5$. Bu turdagি

komplekslar, xususan epoksid qatronlarini latent (yashirin) qatirish katalizatorlari sifatida qo'llaniladi.

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

11.3. Epoksid qatron

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

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

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

Ayrim aminlarni xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Amin	Molek ulyar massa	Temperatura		Sindirish ko'rsatkichi 20°S da	Zichlik 20°S da	Suvdag eruvchanlik, g/100g
		suyuqlanish	qaynash			
Etilamin	45,08	-80,6	16,6	1,3663	0,759	To'la
N-butilamin	73,14	-50,5	77,8	1,401	0,7401	To'la
Dietilamin	73,14	-50	55,5	1,3873 (18°S)	0,7108 (18°S)	To'la
Trietilamin	101,2	-114,8	89,5	1,4003	0,7229 (25°S)	5,5 (30°S)
Etilendiamin	60,1	8,5	117,2	1,4540 ($26,1^{\circ}\text{S}$)	0,8994	-
Tetrametilendiamin	88,1	27-28	158,159	-	0,887 (25°S)	-
Tetraetenilpentamin	189,3	-	340	-	-	-
Monoetanoamin	61,08	10,5	182,2	1,4544	1,0179	To'la
Dietanolamin	105,1	28	269	1,474 (30°S)	1,0919 (30°S)	To'la
Trietanolamin	149,2	21,2	360	1,4822 (30°S)	1,1258	To'la
Dimetiletanolamin	89,1	-59	134,5	-	0,8879	To'la
Dietiletanolamin	117,2	-	162,1	-	0,8851	To'la
1,3-fenilendiamin	108,1	62,3	287	-	-	-
Melamin	126,1	350	-	-	0,573	-

Urotropin	140,2	128-130	-	-	-	-
Mochevina (karbamid)	60,05	132,7	Parch	-	1,335	-

11.4. Mochevina (karbamid).

Mochevina (karbamid). Mochevina ammiak va uglerod (3) oksidni bosim ostida ta'sir ettirib olinadi. Bundan tashqari mochevinani kaltsiy karbiddan ham olish mumkin. Xona temperaturasida mochevina rangsiz, Xidsiz, ta'msiz kristallardir. Kristallar tetragonal, ninasimon yoki prizma shaklida bo'ladi. mochevinaning suyuqlanish issiqligi 60 kkal/g, suvda erish issiqligi –58 kal/g, solishtirma issiqlik sig'imi 50°S da $0,397 \text{ kal}/(\text{g}\cdot{}^{\circ}\text{S})$. Mochevina juda kuchsiz asos. Uning suvdagi eritmaları neytraldir. Dissotsiatsiyalanish konstantasi $K=1,5\cdot{}10^{-14}$. Kislotalar bilan tuzlar Xosil qilishda mochevina o'zini bir asosli kabi tutadi. Qattiq mochevina oddiy temperaturada va atmosfera bosimida barqarorlardir. Suyuqlanish temperaturasida va atmosfera bosimida mochevina ammiakka, biuretanga, tsianid kislotasiga va boshqalarga parchalanadi. Suyuqlanish temperaturasida va vakuumda mochevina sublimatsiyaga uchraydi. Mochevinaning suvli eritmasi sekin-asta ammoniy karbamatga gidrolizlanadi. Mochevinani suvli eritmalarini uzoq vaqt qizdirilsa biuret hosil bo'ladi. mochevinani suv bilan qaynatishda u ammiakka va uglerod (4) oksidiga parchalanadi. Mochevina spirtlar bilan ta'sirlashib, karbimin kislotani murakkab efirini (uretan) hosil qiladi.

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

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

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

Melamin 350°S atrofida suyuqlanadi. Bunda u qisman parchalanadi va qisman sublimatsiyalanadi.

Ammiak muhitida yoki chuqur vakuumda u deyarli parchalanmasdan sublimatsiyalanadi.

Uni uzoq vaqt 300°S dan yuqorida qizdirish ammiakni ajralib chiqishiga olib keladi. Melamin suvda chegarali eriydi. Suvda melamin kuchsiz asos xossalari namoyon qiladi, kislotalar bilan tuzlar hosil qiladi. Melamin ko'pchilik organik erituvchilarda deyarli erimaydi, u qaynoq etilenglikolda, etanoaminda va trietanolaminda eriydi.

Suv ta'sirida qizdirilganda gidrolizlanadi.

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

Nazorat savollari

11.1. Organik birikmalarining vakili sifatida aminlarning umumiyl tavsifini bayon qiling.

11.2. Alifatik aminlarni umumiyl xossalari qanday?

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

12- MA‘RUZA: Aldegidlar.

Reja:

12.1. Aldegidlarning tuzilishi.

12.2. Formaldegid va formalin.

12.3. Trioksan, paraform, polioksimetilen to‘g‘risida ma’lumot.

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

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

12.1. Aldegidlarning tuzilishi.

Aldegidlar umumiylar formulasi ($-CH_2-$ uglevodorod radikali yoki vodorod) bo‘lgan organik birikmalardir.

Formaldegid yagona gazsimon aldegid, S_2 - S_{11} aldegidlar suyuqliklar, S_{12} dan boshlab aldegidlar qattiq moddalar. Formaldegid, atsetaldegid va propion aldegidlar suv bilan sust eriydi, S_6 dan yuqori aldegidlar esa amalda suvda erimaydilar. Aldegidlar spirlarda, oddiy efirlarda va ko‘pgina organik birikmalarda eriydi. Quyi aldegidlar keskin bug‘uvchi Xidga ega. S_8 - S_{14} aldegidlar yoqimli Xidga egalar va shu sababli parfyumeriyada ishlatiladilar. Alifatik (yog‘ qatronlaridagi) aldegidlar juda uchuvchan, aromatik aldegidlar esa kam uchuvchandir.

Aldegidlardagi karbonil guruhining qo‘shtan bog‘ining reaksiyon aktivligi yuqori. Karbonil guruhiga nisbatan α -holatga o‘rinbosarni o‘tirishi aldegidlarni reaksiyon aktivligini susaytiradi. Bu aktivlik α , β , γ qatorda kamayadi. Aldegidlar turli oksidlovchilar va havo kislороди ta’sirida yengil oksidlanadilar, yengil qaytariladilar va ko‘pgina birikish reaksiyalarida qatnashadilar. Aldegidlar oksidlanib kislotalarni qaytarilib birmaschi spirlarni hosil qiladi.

α -vodorod saqlamaydigan aldegidlarni (formaldegid, benzaldegid) ishqorlar bilan ishlov berilganda molekulalararo disproporsiyalanish (O ‘zi oksidlab, O ‘zi qaytariladi) ketib, ekvimol miqdorda spirit va karbon kislota tuzi Xosil bo‘ladi (Kannitsaro reaksiyasi). Bu reaksiya ikkita turli aldegidlar O‘rtasida Xam ketishi mumkin. Ayrim aldegidlarni ishqor ishtirokida kondensatsiyalanishi natidasida aldollar Xasil bo‘ladi (aldol kondensatsiyasi).

Aldol kondensatsiyasi va Kannotsaro reaksiyalari tufayli formaldegid va atsetaldeggidan pentaeritrit Xosil bO‘ladi.

Moy aldegidi va propion aldegidlarini formaldegid bilan kondensatsiyasi mos ravishda trimetilolpropan va trimetiloletan Xosil bO‘lishiga olib keladi.

Aldegidlar Xarakatchan (oson almashinuvchan) vodorodi bor birikmalar (spirtlar, fenollar, ammiak va uni Xosilalari, amidlar, nitroparafinlar, ayrim uglevodorodlar) bilan yengil reaksiyaga kirishadilar. Bunda oson Xarakatlanuvchan vodorod karbonil gruppaning kislorodiga birikadi, molekulaning qolgan qismi esa karbonil gruppaning uglerodiga birikadi. Bu reaksiyalarga aminaldegid, fenoloformaldegid va ayrim ugdevodorodoo-formaldegid qatronlarni olinishi asoslanadi. Spirtlar bilan aldegidlar atsetallar Xosil qiladi.

Sanoatda bu reaksiya polivinil spirtini atsetallarini sintez qilishda qO‘llaniladi.

Aldegidlar γ -nurlanish va ion initsiatorlari ta’sirida oson polimerlanadilar. Ular olefinlar, epoksid birikmalar, Xalqa atsetallar va efirlar bilan sopolimerlanadilar. Aldegidlarni polimerlanishi karbonil bog‘ni ochilishi Xisobiga ketadi.

Aldegidlarni polimerlari depolimerlanishga va destruksiyaga moyildir.

Aldegidlar polimerlar Xosil bO‘lishiga olib keluvchi kO‘pgina birikish reaksiyalariga qodirdir. Aldegidlarni fenollar, mochevina, melamin va boshqa monomerlar bilan ta’sirlashish mahsulotlari (fenol-aldegid, mochevino-aldegid, melamin-aldegid qatronlar va boshqalar) plastmassalar sanoatida keng qo‘llaniladi. Ayrim aldegidlarni masalan, formaldegidni sopolimeri yoki gomopolimeri qimmatli xossalarga ega bO‘lib, konstruksion material sifatida keng qO‘llaniladi.

Ayrim aldegidlarni xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

Aldegid	Molekulyar massa	Temperatura, $^{\circ}$ S		Zichlik, kg/m ³ 20 $^{\circ}$ S da	Sindirish kO‘rsatkichi 20 $^{\circ}$ S da
		suyuqlanish	qaynash		
Formaldegid	30,03	-118	-19,2	0,8153 (-20 $^{\circ}$ S da)	-
Atsetaldegid	44,05	-123,5	-20,16	0,7834	1,3311
Propion	58,08	-81	47,9	0,8066	1,3636
N-moy	72,1	-97,1	74,78	0,8016	1,3795
Akrolein	56,06	-87	52,7	0,8389	1,4013
Furfurol	96,08	-36,5	161,7	1,1598	1,5261

12.2. Formaldegid va formalin.

Formaldegid va formalin. Formaldegid keskin Xidli rangsiz gaz. Formaldegidni sanoatda ishlab chiqarishning asosiy usuli – metanolni katalizator

ishtirokida Xavo kislороди билан оксидлашадир. Xосил бО'лган формальдегид ва qoldiq метанол аралашмаси suvda yutdiriladi. Natijada 37% (mass) формальдегид ва 5-11% (mass) метанол saqlovchi formalin Xосил бО'лади. metanol formaldeгidni stabilizatoridir.

Formaldeгid suvda va spirtlarda yaxshi eriydi. Bu eritmalarda formaldeгid mono- va polimergidratlar Xолида va gemiformallar Xолида бО'лади. eritmada erkin formaldeгidni miqdori juda kam. Formaldeгidni suvda erish jarayoni kuchli ekzotermikdir (0,5 kkal/g).

Gaz Xolidagi formaldeгid qutbli erituvchilrda yengil eriydi, ammo atsetonda, benzolda, xloroformda, dietil efirida yomon eriydi. Suyuq formaldeгid dietil efir, etilatsetat xloroform va uglerod (4) xlorid, toluol bilan tO'la aralashadi, ammo kO'pchilik uglevodorodlar bilan aralashmaydi. Saqlash jarayonida formaldeгid O'z-O'zidan polimerlanadi, nam, spirlar, kislotalar yuqi polimerlanishni tezlashtiradi.

Formaldeгid markaziy nerv sistemasiga ta'sir qiladi, kO'z va nafas olish yO'llarini shilliq pardalarini kuchli yallig'lantiradi, konyuktivitlarni, dermatit, ekzema, oshqozon kasalliklarini keltirib chiqaradi. Allergen.

Formalin. Formalin yonuvchi suyuqlik; bug'lari Xavo va kislород bilan portlovchi aralashmalar Xосил qiladi. Formalin 102⁰S da qaynaydi. Bunda gidratlarni parchalanishi kuzatiladi va erkin formaldeгid va suv ajralib chiqadi. Formalin 10⁰S dan past temperaturaga sovutilganda undan qattiq polimergidratlar chO'kmaga tushadi.

Formalin isitilib turadigan Xajmlarda (katta idishlarda) 21⁰S dan kam bO'lmagan temperaturalarda (oliy nav uchun) va 7⁰S dan kam bO'lmagan temperaturada (birinchi sort uchun) saqlanadi. CHO'kma (parafin) tushib qolsa, formalin 50⁰S dan yuqori bO'lmagan temperaturada qizdiriladi.

Formalin amin-aldeгid, fenol-formaldeгid qatronlari va turli sintetik polimerlarni oksidlash uchun manba bO'lib xizmat qiladi.

Organik sintez uchun va polimerlar olish uchun formaldeгidni manbai sifatida urotropin va formaldeгidni quyи molekulyar qattiq polimerlari bO'лган trioksan, paraform va α -polioksimetilenlar Xam qO'llaniladi. Bu polimerlar 150-180⁰S gacha qizdirilganda 0,5-1,0% suv saqlovchi monomer Xolidagi formaldeгidga parchalanishadi. Kislota va ishqorlar bu parchalanishni tezlashtiradilar.

12.3.Trioksan,paraform,polioksimetilen to'g'risida ma'lumot.

Trioksan. O'ziga xos Xidli rangsiz kristall modda. Trioksan metanosizlashtirilgan (50-53)% formalinni 2% (mass) sulfat kislota ishtirokida qizdirib olinadi. Xосил бО'лган suv bilan azeotropidan trioksan erituvchilar bioan ekstraksiyalanib yoki 0⁰S kristallanib ajratib olinadi. Trioksan rektifikatsiyalanib, keyin qattiq ishqor ustida Xaydar tozalanadi. Trioksanning suyuqlanish temperaturasi 62⁰S, qaynash temperaturasi 115⁰S, zichligi 1170 kg/m³ (63⁰S da). Suv bilan 70% (mass) trioksan saqlovch 91⁰S da qaynovchi azeotrop Xосил qiladi.

Trioksan kO'pgina organik erituvchilarda yaxshi eriydi. U mineral kislotalar ta'sirida gidrolizlanadi.

Paraform (paraformaldegid). Paraform kuchli formaldegid Xidi kelib turuvchi oq rangli kukundir. Paraform chiziqsimon strukturali quyi molekulyar polioksimetilenoksiddir, bO'lib =8-100. Paraform 90-96% (mass) formaldegid saqlaydi, qolgani suvdir. Paraform 150-170⁰S da suyuqlanadi. Suvda eritilganida parchalanadi va gidrolizlanadi (qizdirilganda). Paraform formalinni vakuumda konsentratsiyalab olinadi, qopqog'i zich yopiladigan polietilen kanistralarga yoki polietilen yoki plastikat qopchiqli rezinalashtirilgan qoplarga qadoqlanadi. MaXsulot 25⁰S dan yuqori bO'limgan teiperaturada saqlanadi.

α -polioksimetilen. Formaldegidni polimerlanish maXsuloti bO'lib, polimerlanish darajasi 100 atrofida. α -polioksimetilen 99,5% (mass) formaldegid saqlaydi, suyuqlanish temperaturasi 170-180⁰S α -polioksimetilenni suvdagi eritmasi ishqor bilan qizdirilganda parchalanadi va gidrolizlanadi.

Aldegidlar, aldegidlar tuzilishi, umumiylar xossalari, formaldegid va formalin, trioksan, paraform, α -polioksitetilen.

Nazorat savollari

1. Aldegidlarga umumiylar tavsif bering.
2. Aldegidlar gomologik qatorida xossalari qanday O'zgaradi?
3. Aldegidlarni kimyoviy xossalari va tuzilishida qanday bog'liqlik mavjud?
4. Aldegidlarga xos reaksiyalarni bayon qiling.
5. Aldegidlar monomer sifatida qaysi soXalarda qO'llaniladi?
6. Formaldegid va formalin nima, ularni monomer sifatida qO'llash imkoniyatlari nimalardan iborat?
7. Trioksan, paraform, polioksimetilenlarni monomer sifatida tavsiflang.

13-MA'RUZA: IZOSIANATLAR

Reja:

13.1. Organik izosianatlar

13.2. Izosianat xossalari

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

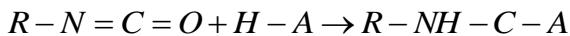
Adabiyotlar: 1,2,3,4,5,6,7

12.1. Organik izosianatlar

Organik izosianatlar bu bir yoki bir nechta izosianat guruhi organik radikal bilan birikkan birikmalardir. Ularni izosianat kislotanining efirlari deb qarash

mumkin. Izosianat guruuhlarining soniga qarab mono-, di- va poliizosianatlar bo'lishi mumkin. Alifatik va aromatik izosianatlar mavjud.

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

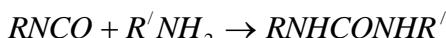


Izosianatlarni spirtlar bilan reaksiyaga kirishib, uretanlar hosil qiladi:



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

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



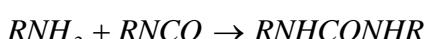
Yuqori haroratda izosianatlar mochevinalar bilan reaksiyaga kirishib biurel hosil qiladi:



Karbon kislotalar izosianatlar bilan reaksiyaga kirishib amidlarni hosil qiladi:



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



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

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

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

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

13.2. Izosianat xossalari

Izosianatlarni uchuvchanligi va zaharlilagini kamaytirish, reaksiyon aktivligini susaytirish maqsadida ularni guruhlarini yopadilar, ya'ni "yopiq" yoki "yashirin" izosianatlar tayyorlanadi. "Yopuvchi" agentlar sifatida fenollar, aminlar kabi

birikmalar qo'llaniladi. “Yopiq” izosianatlar erkin izosianatlarga nisbatan saqlashda turg'unligi barqaror, nam ta'siriga chidamliroq bo'ladi. Qizdirilganda yopiq izosianatlar erkin izosianatni ajratadi yoki aktiv vodorodi bor birikmalar bilan reaksiyaga kirishadi.

Ayrim izosianatlarni xossalari quyidagi jadvalda keltirilgan.

8.1- Jadval

Izosianat	Molekulyar massa	Harorat, ⁰ S		Sindirish ko'rsatkichi $20^0 Sda$	Zichlik $20^0 Sda$
		Qaynash	Yaxlash		
Monoizosianatlar:					
Fenilizosianat	119,13	165	-31,3	1,5362	1,0954
N-butilizosianat	99,15	114	-70	1,4064	0,8998
Diizosianatlar:					
1,4 – butandiizosianat	140,14	106(13)	-41	1,4522	-
Geksametilendiizosianat	168,18	127(10)	-67	1,4530	1,0460
N-fenilendiizosianat	160,12	110(12)	96	-	1,4407
2,4 – toluilendiizosianat	174,15	121(10)	21,8	1,5678	1,2178
Toluilendiizosianat 80/20	174,15	120(10)	11,5 – 13,5	1,5663($25^0 Sda$)	1,22
Toluilendiizosianat 65/35	174,15	120(10)	3,5 – 5,5	1,5666($25^0 Sda$)	1,22
4,4 – difenilmekandi izosianat	250	157(0,1)	40 – 41	1,5906($50^0 Sda$)	1,8550
Poliizosianat (50% difenilmekandiizosiana t saqlovchi izosianatlar aralashmasi)	380 – 400	-	-	-	1,225

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

Toluilendiizosianat ($102T$ – mahsuloti)-2,4 – *toluilendia min ni* fosgenlab olinadigan 2,4 – toluilendiizosianat toluilendiizosianat ($T65/35$) – ($65 \pm 2\%$) (mass) 2,4 – toluilendiizosianat va ($35 \pm 2\%$) (mass) 2,6 – toluilendiizosianat aralashmasi.

Toluilendiizosianat kuchli zaharli, surunkali va o'tkir zaharlanishni keltirib chiqaradi. Ish joyidagi havoda zaharlanishni keltirib chiqaradi. Mumkin bo'lган chegaraviy konsentratsiyasi $0,5 mg / m^3$.

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

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

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

Nazorat savollari

- 13.1. Izosianatlarni organik birikmalarining vakili sifatida tushuntiring?
- 13.2. Izosianatlarning qanday o'ziga xos xususiyatlarini bilasiz?
- 13.3. Izosianatlarni kimyoviy xossalari bayon qiling.
- 13.4. Izosianatlarni monomerlar sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.
- 13.5. Toluilendiizosianatga monomer sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.
- 13.6. Geksametilendiizosianat, poliizosianat monomer sifatida qo'llanilish sohalarini tushuntiring.

14-MA'RUDA: EPOKSID BIRIKMALAR

Reja:

- 14.1. Eepoksid birikmalar***
- 14.2. Epoksid birikmalarning turlari***

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

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

14.1. Epoksid birikmalar

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

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

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

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

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

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

Epoksid birikmalarining fizik-kimyoviy xossalari

8.2- Jadval

Epoksid birikma	Molekulyar massa	Harorat, 0S		Sindirish ko'rsatkishi 20^0Sda	Zichlik 20^0Sda
		Qaynash	Yaxlash		
Etilenoksid(oksilan)	44,0	-112,5	10,7	1,360($8,4^0S$)	0,8827($10,4^0S$)
Propilen oksid (metilosiran)	58,08	-112,1	34,6	1,3664	0,8311
1,2 – butilenoksid	72,1	-	61–62	1,3855(17^0S)	0,837(17^0S)
Epixlorgidrin	92,5	-	116,1	1,4380	1,1807
Epigidrin(glitsidil)spirti	74,08	-	66(2,5)	1,4302(25^0S)	1,1143(25^0S)
Fenilglitsidil efiri	150,2	-	245	1,5300	1,050
Allilglitsidil efiri	114,14	-	153,9	1,4347	1,9680
Stirol oksidi	120,15	-	194,2	1,5329 (25^0S)	1,0469 (25^0S)
Oksasiklobutan (oksetan)	58,08	-	47(750)	1,3893(25^0S)	-

14.2. Epoksid birikmalarning turlari

Etilen oksid-rangsiz gaz bo'lib, etilenxloridni digidroxlorlab yoki etilenni to'g'ridan-to'g'ri katalitik oksidlab olinadi. Etilenoksid suv, spirt, efir va oddiy erituvchilar bilan barcha nisbatlarda aralashadi. Quyi haroratda qaynaydigan uglevodorodlar bilan azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Etilenoksidning suyuqlanish issiqligi $1,236\text{kkal/mol}$, bug'lanish issiqligi $6,101\text{kkal/mol}$, yonish issiqligi $312,5\text{kkal/mol}$, issiqlik sig'imi $11,51\text{kal}/(\text{mol}\cdot{}^0S)$.

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

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

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

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

Epixlorgidrin karbon kislotalar bilan o'zaro ta'sir etganda murakkab $\alpha - \beta$ – monoefirlarning aralashmasi hosil bo'ladi. Kislota angidridlari bilan diefirlar hosil bo'ladi. Epoksid birikmalarni monokarbon kislotalar bilan ta'siri natijasida olingan epoksid qatronlarni toyining va toyinmagan kislotalar bilan modifikatsiyalash uchun, kislota angidridlari bilan reaksiyasi esa epoksid qatronlarni qotirish uchun qo'llaniladi.

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

Nazorat savollari

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

15-MA'RUZA. PLASTIFIKATORLAR VA YUMSHATGICHLAR.

REJA:

15.1. Plastifikator haqida umumiyl tushuncha

15.2. Plastifikatorlar va yumshatgichlar

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

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

15.1. Plastifikator haqida umumiyl tushuncha

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

1) ftalatlar- ortaftalat kislotaning efirlari; polimerning sovuqqa chidamliligin oshiradi va dielektrik xossasini yaxshilaydi....

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

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

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

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

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

15.2. Plastifikatorlar va yumshatgichlar

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

Plastifikatorlar yuqori molekular birikmalarni eritishi yoki eritmasligi mumkin. Plastifikator sifatida qo'llaniladigan birikmalarning aksariyati

erituvchilar guruhiga kiradi. Eritmaydigan plastifikatorlar polimer makromolekulalari solvatlanmaydilar va polimerda alohida qo'shimcha sifatida bo'ladilar. Ekspluatatsiya qilish va eskirish jarayonida polimerdan terlab chiqib ketadilar. Erimaydigan plastifikatorlarga xlorlangan difenil, koechor moyi, kastirol moyi, kam qutubli birikmalar va aralashmalar kiradi. Erimaydigan plastifikatorlarni erituvchi plastifikatorlar bilan birga ishlatilganda ularni samaradorligi ortadi. Bunda erituvchi plastifikatorlar polimer makromolekulalari bilan solvatlanadilar., erimaydigan plastifikator molekulalari esa solvat qobig'ini to'ldirib, sistemani umumiy samaradorligini oshiradilar. Ko'p hollarda erimaydigan plastifikatorlar kimyoviy barqaror birikmalar bo'lib, polimerlarni ekspluatatsion xossalari yaxshilaydilar.

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

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

Nazorat savollari

- 15.1. Plastifikatorlar nima va ular qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
- 15.2. Plastifikatorlarning ta'sirini qanday izohlash mumkin?
- 15.3. Plastifikatorlarning qanday turlari mavjud?
- 15.4. Plastifikatorlarni samaradorligi bilan erituvchanlik o'rtasida bog'liqlik bormi?
- 15.5. Polimer bilan plastifikatorlarni aralashuvchanligi to'g'risida tushuncha bering?
- 15.6. Plastifikatorlar xossalariini bayon qiling?
- 15.7. Plastifikatorlarga qanday talablar qoyiladi?
- 15.8. Plastifikatorlarni samaradorligini qanday ko'rsatkichlar bilan baholash mumkin?

16-MA'RUZA. CHOKLOVCHI AGENTLAR VA BOYOVCHI MODDALAR

REJA:

16.1. Buyovchi moddalarning qo'llanilishi

16.2. Choklovchi agentlar

Tayanch iboralar: pigment, initsiatorlar, qotiruvchilar, choklovchi agentlar

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

16.1. Buyovchi moddalarning qo'llanilishi

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

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

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

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

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

16.2. Choklovchi agentlar

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

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

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

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

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

Qotiruvchi miqdorini oligomerdan va qotiruvchidagi funksional guruhlar soni bilan aniqlanadi.

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

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

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

Nazorat savollari

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

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

REJA:

- 17.1. To'ldiruvchilarni qo'llanilish maqsadi***
- 17.2. To'ldiruvchi turlari***
- 17.3. To'ldiruvchilarning ahamiyati***

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

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

17.1. To'ldiruvchilarni qo'llanilish maqsadi

Plastmassa keng materiallar gruppasidan tashkil topgan bo'lib, asosiy qismi tabiiy yoki sintetik yuqori molekulyar birikmalardan iborat. Yuqori harorat va bosim ostida plastik (yunoncha plastikos- ishlovga moyillik) holatga o'tadi, tashqi kuch ta'sirida formalash mumkin hamda sovitish yoki qotirish natijasida berilgan shaklni barqaror holatda saqlaydi. Yuqori molekulyar birikmalar tarkibidagi barcha komponentlar bitta monolit (grekcha-mustahkam birikmoq) bo'lib, aralashmaga (kompozitsiya) plastiklik, formalash, elektroizolyatsion, antikorrozion xususiyatlarni beradi. Buning uchun sintetik polimerlardan tashqari sellyuloza efirlari, oqsil moddalar, asfalt kabilar qo'shiladi. Plastmassa tarkibiga ko'ra to'ldiruvchisis (polietilen, polipropilen, polistirol) ya'ni toza yoki qisman qo'shimchali polimerlar va to'ldiruvchili plastiklar, ya'ni aralashma tarkibida to'ldiruvchilar, plastifikatorlar, boyoqlar, stabilizatorlar, qotiruvchilar bo'lgan plastiklar (penoplast, to'qimalar, pressmaterial, stekloplastik) ga bo'linadi.

To'ldiruvchilar qattiq moddalar bo'lib, qo'shish natijasida plastmassaning ma'lum fizik xususiyatini ta'minlaydi va oshiradi, ya'ni mustahkamligini, issiqliqqa

chidamlilagini, qotish vaqtida qisqarishni kamaytirish. Shuningdek mahsulotni alangalamaslik, suvgan barqarorligini oshiradi, tashqi ko'rinishni yaxshilaydi, dielektrik xususiyatini ta'minlaydi.

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

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

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

17.2. To'ldiruvchi turlari

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

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

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

Noorganik kukunsimon to'ldiruvchilar ichida eng ko'p qo'llaniladigan mel, kaolin (xitoycha-oq yoki yorqin boyalgan tosh), talk (nemischa magniyning suvli

silikati bo'lgan mineral), slyuda, titan (IV)- oksidi, nikel kabilar. Mel polietilen va polivinilxloridlarni eng muhim to'ldirgichlari hisoblanadi. Mel zarrachalarining o'lchami $0,4\text{ mkm}$ (kimyoviy cho'ktirilgan mel), $5-20\text{ mkm}$ (maydalangan mel) bo'ladi. Talk va slyuda termoplast va reaktoplastlarga kiritiladi. Poliolefinlar, polivinilxlorid, poliuretan qum, kvars, diatomit (kremniy bo'lgan tog' jinslari), asbest, bentonit (inglizcha bentonite-oqartiruvchi tosh turlari) kukunlari bilan to'ldiriladi.

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

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

17.3. To'ldiruvchilarining ahamiyati

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

Nazorat savollari

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

18-MA’RUZA: ERITUVCHILAR

Reja:

18.1. Erituvchilar haqida tushuncha

18.2. Polimer eritmaları

18.3. Polimerlarning bo’kishi va erishi

Tayanch iboralar: aromatik, termodinamik, stabilizator, kompozitsion

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

18.1. Erituvchilar haqida tushuncha

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

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

Erituvchilarga bir qator talablar qoyiladi:

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

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

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

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

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

Muhim polimerlar uchun quyidagi erituvchilar qo'llaniladi:

Polietilen – qizdirilganda, yuqori temperaturada qaynovchi aromatic uglevodorodlar;

Polivinilxlorid – siklogeksanon, xlorlangan uglevodorodlar, tetragidrofuran, nitrobenzol;

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

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

10.1- Jadval

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

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

Erituvchanlik qobiliyati (aktivlik) deb, erituvchini ma'lum bir yuqori molekulyar birikma bilan istalgan nisbatdaa yoki chegarali nisbatlar oralig'ida bir fazali (molekulyar eritma) sistema hosil qilishiga tushuniladi. Erituvchanlik qobiliyati eritilayotgan yuqori molekulyar birikmalar tabiatiga bog'liq ko'rsatkich hisoblanadi. Erituvchining erituvchanlik qobiliyati uning kimyoviy tarkibiga, tuzilishiga, molekulyar massasiga bog'liq. Bir xil kimyoviy tarkibli, ammo turli

molyar hajmga ega erituvchilarni erituvchanlik qobiliyati sezilarli farq qiladi. Molyar hajmi kichikroq erituvchining erituvchanlik qobiliyati yuqoriroq bo'ladi. Masalan, normal tuzilishli toyingan uglevodorodlar gomologik qatorida izotuzilishli uglevodorodlarning erituvchanlik qobiliyati normal tuzilishli uglevodorodlarnikidan yaxshi.

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

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

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

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

18.2. Polimer eritmalar

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

Lekin polimer eritmalar kolloid eritmardan quyidagicha farq qiladi. Kolloid eritmardagi harakatchan zarrachalar mitsella shaklida, ya'ni Vander-Vaals kuchlari yordamida bog'langan molekulalar yig'indisi shaklida bo'ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o'lchamga ega bo'lgan molekulalar hisoblanadi. Demak, polimer eritmalar oddiy eritmargaga o'xshab bir jinsli va termodinamik barqaror bo'lib, stabilizatorsiz ham turg'un bo'la oladilar, ya'ni polimerlar ma'lum sharoitda chin eritmalar hosil qiladilar.

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

- 1) Komponentlar orasida moyillikning mavjudligi;
- 2) Erish jarayonining o'z-o'ziga borishi;
- 3) Vaqt o'tishi bilan eritma konuentrauidsining o'zgarmasligi;

- 4) Bir jinslik;
- 5) Termodynamik barqarorlik va boshqalar.

18.3. Polimerlarning bo'kishi va erishi

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

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

Bo'kish cheksiz va chekli bo'ladi.

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

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

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

molekulalararo kimyoviy bog'lar polimer molekulalarining eritmaga o'tishiga xalaqit beradi.

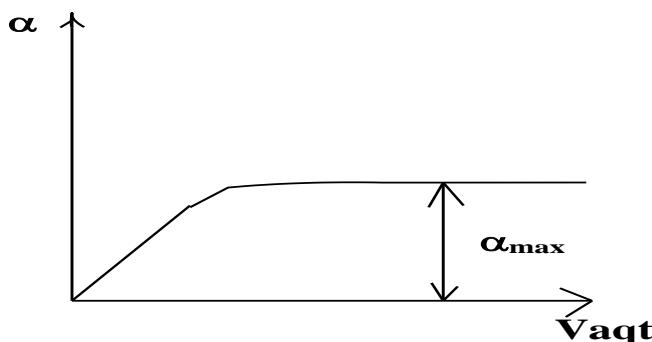
Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi d bilan aniqlanadi:

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

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

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

Bo'kish darajasi α vaqt bilan o'zgaradi.



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

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

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

k - bo'kish tezligi kinetikasi

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

Nazorat savollari

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

18.2. Erituvchilar qanday talablarga javob berishi lozim?

18.3. Erituvchi sifatida qanday materiallar qo'llaniladi?

18.4. Erituvchilar qanday texnik ko'rsatkichlariga ega?

18.5. Suyultiruvchilar nima maqsadda qo'llaniladi?

18.6. Suyultiruvchilar samaradorligi qanday aniqlanadi?

Mustaqil ish va topshiriqlarning nomi

1. Monomerlarni ishlab chiqarish rivojlanishining asosiy yo‘nalishlari. Ayrim istiqbolli monomerlar.
2. Oliy olefinlar, xossalari, olishni sanoat usullari. Koks gazini tarkibi. Siklopentadiyen, vinilketonlar olishni sanoat usullari, xossalari.
3. Etilen, propilen oksidi, tetragidrofuran, epixlogidron olinishi va xossalari. Epoksid birikmalar. Dialdegidlar, ketonlar, atseton.
4. Asosiy va tabiiy sintetik to‘ldiruvchilarining xossalari. Ishlab chiqarish chiqindilarini to‘ldiruvchi sifatida qo‘llash.
5. Erituvchilarni tanlash. Erituvchilarni zaharligi ,yong‘in chiqarish xavfi.
6. Antiperenlar turlari. Antiseptik xushbo‘y moddalar antistatiklar
7. Tarkibida qo‘sbg‘ tutgan yoki vinil monomerlari. Vinil monomerlarini kimyoviy xossalari. O‘rin almashinish reaksiyalari.
8. Pirolitik parchalanish reaksiyalari. Oksidlanish reaksiyalari.Tarkibida qo‘sbg‘ tutgan birikmalarnianaliz qilish.
9. Tarkibida ikkita qo‘sbg‘ tutgan monomerlar ularni xossalari. Tarkibida ikkita qo‘sbg‘ tutgan monomerlarni analiz qilish. Ularni sintez qilish. Ularni polimerlanish reaksiyalari.
10. To‘ldiruvlar turlari. Polimerlarni to‘ldiruvchi sifatida ishlatish. To‘ldiruvchilarni appretlash.
11. Vinil qatoridagi birikmalarni galogenli hosilalari.

MUNDARIJA

№	Nomlanishi	Bet
	Kirish	4-5
1.	<u>Yuqori molekulyar birikmalar olish uchun xom ashyo manbalari</u>	6-10
2.	<u>Polimerlanish usuli bilan olinadigan polimerlar uchun monomerlar</u>	11-17
3.	<u>Stirol va vinilxlorid haqida tushuncha</u>	18-22
4.	<u>Izobutilenni hosil bo'lish usullari</u>	23-26
5.	Бутадиен-1.3.Атцетилен	27-28
6.	Vinilxlorid haqida tushuncha	29-31
7.	Tetraftoretilen olinishi. Vinilatsetat.	32-33
8.	Akril kislota va uning hosilalari	34-35
9.	Spirtlar	36-38
10.	Karbon kislotalar	39-42
11.	Aminlar	43-45
12.	Aldegidlar.	46-49
13.	Izosianatlar	50-52
14.	epoksid birikmalar	53-55
15.	Plastifikatorlar va yumshatgichlar.	55-56
16.	oklovchi agentlar va boyovchi moddalar	57-58
17.	Plastmassa ishlab chiqarishda to'ldiruvchilarining qo'llanilishi	59-61
18.	Erituvchilar	62-66

