SMOLA HOSIL QILUVCHI POLIMERLAR SINTEZI VA ULARNING XOSSALARI

Qurbonnazarov Axror Jumag‘ul o‘g‘li
Qarshi davlat universiteti Magistr
Yakubov Erkin Shomuratovich
Qarshi davlat universiteti k.f.n., professor
E-mail: erkinyakubov084@gmail.com

Annotatsiya: Ushbu maqolada neft tarkibidagi bitumdan hamda sintez usullarida olingan smolalarni har xil erituvchilar va cho‘ktiruvchilar ta’sirida ajratib olish, eng yaxshi erituvchilarini tanlash, fraksiyalarga ajratish, jarayonlari o‘rganilgan. Ajratib olingan smolalarni tez uchuvchan erituvchilar ta’sirida laklar olish hamda pigmentlar qo‘shib emal bo‘yoqlar tayyorlash jarayonlari bayon etilgan. Sintez qilingan hamda bitumdan ajratib olingan smolasimon moddalarni fraksiyalash natijasida molekulyar og’irligi 1000-1200 u.b. dagi fraksiyalar ajratib olingan va ularning molekulyar massalari viskozimetrik usulda o‘rganilib, Mark-Kun-Xaunk tenglamasi asosida hisoblab topilgan. Bundan tashqari neft tarkibidagi bitumdan hamda sintez usullarida olingan smolalarni fizik-kimyoviy xossalari hamda IQ-spektrlari taqqoslab o‘rganilgan.

Kalit so‘zlar: Smola, monomer, polimer, sopolimer, viskozimetr, etirifikatsiya, modifikatsiyalash, polikondensatsiya, destruksiya, poliefir, polietilenadipat, etilenglikol, dimetilformamid, reaksion kolba, adipin kislotasi.

Аннотация: В данной статье изучены процессы извлечения смол из нефтяных битумов и полученных методами синтеза под воздействием различных растворителей и осадителей, выбор оптимальных растворителей и разделение их на фракции. Описаны процессы получения лаков из выделенных смол под воздействием летучих растворителей и приготовления эмалевых красок путем добавления пигментов. В результате фракционирования синтезированных и извлеченных из битумов смолистых веществ выделены фракции с молекулярной массой 1000-1200 у.е.н., молекулярные массы которых изучены вискозиметрическими методами и рассчитаны на основе уравнения Марка-Кюна-Хаунка. Кроме того, проведено сравнение физико-химических свойств и ИК-спектров смол, полученных из нефтяных битумов и синтетическими методами.

Ключевые слова: Смола, мономер, полимер, сополимер, вискозиметр, этерификация, модификация, поликонденсация, деструкция, полиэтиленадипинат, полиэфир, этиленгликоль, диметилформамид, реакционная колба, адипиновая кислота.

Abstract: This article studies the processes of extracting resins from petroleum bitumens and those obtained by synthesis methods under the influence of various

solvents and precipitants, the selection of optimal solvents and their separation into fractions.The processes of obtaining varnishes from isolated resins under the influence of volatile solvents and the preparation of enamel paints by adding pigments are described. As a result of fractionation of resinous substances synthesized and extracted from bitumen, fractions with a molecular weight of 1000-1200 conventional units were isolated, the molecular weights of which were studied by viscosimetric methods and calculated on the basis of the Mark-Kuhn-Haunk equation. In addition, a comparison was made of the physicochemical properties and IR spectra of resins obtained from petroleum bitumen and by synthetic methods.

Keywords: Resin, monomer, polymer, copolymer, viscometer, esterification, modification, polycondensation, destruction, polyester, polyethylene adipate, ethylene glycol, dimethylformamide, reaction flask, adipic acid.

Kirish

Hozirgi kunda smolalar xalq xo‘jaligining turli (mebelsozlik, samolyotsozlik, avtomobilsozlik, qurulish, radiotexnika) sohalarida keng ishlatilmoqda. Smolalardan bo‘yoqlar, yelimlar, laklar, emallar olish mumkin. Smolalar xalq xo‘jaligida ham gidroizolyatsion material sifatida, ham elektroizolyatsion material sifatida qo‘llaniladi.

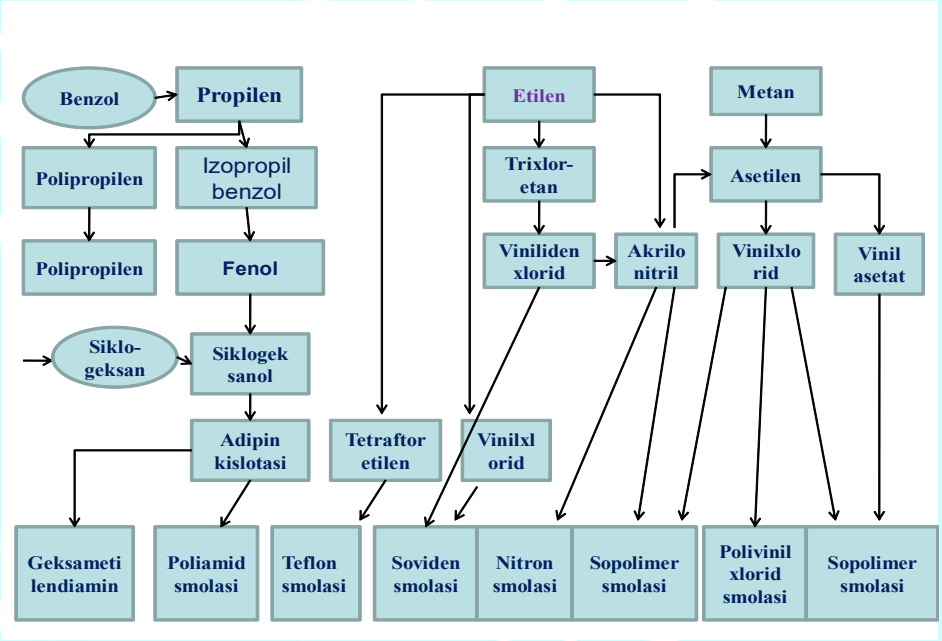
Shuning uchun smolalarni neft mazuti tarkibidan ajratib olish texnologiyalarini o‘rganish, yangidan-yangi xossa va xususiyatlarga ega bo‘lgan smolalar sintezlash, ularni tarkib hamda tuzilishlarini, turli xil fizik-kimyoviy xossalarini zamonaviy usullar yordamida o‘rganish katta ahamiyatga egadir [1], [3].

ADABIYOTLAR TAHLILI VA METODLAR

Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari asosida olinadi. Odatda polimerlanish reaksiyasiga ko‘pincha qo‘sh bog’, uch bog’ tutgan monomerlar kvant nurlar, temperatura, bosim, inisiatorlar ta’sir ettirilganda katta tezlik bilan boradi. Natijada yuqori molekulyar massaga ega bo‘lgan polimer yoki sopolimerlar hosil bo‘ladi [2], [4], [5].

Agar monomerlar aralashmasiga inisiatordan kam miqdorda qo‘shilsa, uzun makromolekulalar hosil bo‘ladi. Aksincha ko‘p miqdorda qo‘shilganda, reaksiya tez ketadi, lekin hosil bo‘lgan makromolekulalar qisqa bo‘ladi. Neftdan ajratib olingan monomerlar asosida quyidagi smolalarni sintez qilib ajratib olish mumkin:.

ISSN 3030-3907



Polikondensattsiya reaksiyalari ko‘pincha temperatura ta’sirida boradi. Temperatura orqali reaksiyani oxirigacha borish yoki bormasligini nazorat qilish mumkin bo‘ladi. Muqobil bo‘lmagan temperatura ta’sirida yoki destruksiya natijasida ham quyi molekulyar birikmalar ya’ni smolalar olish mumkin [6], [7].

NATIJALAR VA MUHOKAMA

Polietilenadipat sopolimeri sintezi. Reaksion kolbaga 26,2 gr adipin kislota va 12,4 gr etilenglikol solinib, gorilka alangasida 175-185^{0}C gacha qizdirildi. Oradan 4 soat o‘tgach kolbadagi hosil bo‘lgan qiyomsimon suyuqlik chinni kosachaga olindi. Polietilenadipat sopolimeri quyidagi reaksiya asosida hosil qilindi:

$$nHOOC—(CH_2)_4—COOH + nHO—CH_2—CH_2—OH \xrightarrow{185^0C}$$

$$\xrightarrow{185^0C} HO—[—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—(CH_2)_4—\overset{O}{\overset{\|}{C}}—O—CH_2—CH_2—O—]_n—H + n\text{-}1H_2O$$

Agar makromolekulani o’sishiga yo’l qo’ymay, taxminan molekulyar og’irligi 1000 u.b. teng bo’lganda quyi molekulyar spirtlar (bo’tanol) bilan modifikasiyalansa; molekulyar massa kichik bo’ladi, liofob kolloid tuzilishidagi makromolekula liofil holatga o’tadi va eruvchanlik yanada oshadi.

Sintez qilingan sopolimerni eruvchanligini aniqlash uchun og’zi yopiladigan probirkalarga maydalangan sopolimer namunasidan 1 gr va erituvchilardan (benzol, ksilol, toluol, aseton, tetraxlormetan, xloroform, spirt, dimetilformamid (DMFA) lardan) 15 ml dan solib xona temperaturasida 1 sutka saqladik. Probirkalarni vaqti-vaqti bilan oz-ozdan qizdirib chayqatib turdik. Natijada sopolimer asetonda va kselolda ozroq qizdirib, chayqatganimizda erishini va qolgan erituvchilarda bo‘kkanligini kuzatdik.

Polietilenadipat sopolimerni fraksiyalarga ajratishda pereparativ fraksiyalashning fraksiyalab cho‘ktirish usulidan foydalanildi.

ISSN 3030-3907

Dastlab sopolimer uchun eng yaxshi erituvchi tanlandi. Buning uchun probirkalarga 1 gr sopolimer namunasidan solib, uning ustiga suv, benzol, toluol, ksilol, dimetilformamid, dimetilsul'fooksid, aseton, spirt va xloroform kabi erituvchilardan 20 ml dan solib kuzatilganda sopolimer asetonda boshqa erituvchilarga nisbatan yaxshi erishi aniqlandi va eng yaxshi erituvchi deb tanlandi.

Keyin eng yaxshi cho‘ktiruvchini tanlash maqsadida sopolimerning asetondagi eritmasini bir necha probirkalarga bo‘lib, har biriga teng miqdorda cho‘ktiruvchilar (benzol, suv, demetilformamid, dimetilsul'fooksid,) soldik va 2 soat tinch holda saqladik. Suv solingan probirkada cho‘kma ko‘pligiga asoslanib, uni eng yaxshi cho‘ktiruvchi sifatida suvni tanlaganimizdan keyin sopolimer fraksiyalarga ajratildi.

Buning uchun sopolimerni asetondagi 100 ml eritmasini tayyorlab 3 og'izli kolbaga solib, byuretka orqali 2 ml suv qo‘shib aralashtirildi. Bu vaqtda eritma loyqalandi va uni 2 soat tinch holda saqlagan holda, birinchi fraksiya ajratib olindi.

Keyin eritmaga yana 2 ml cho‘ktiruvchi qo‘shib, 2 soat tinch holda saqlandi va ikkinchi fraksiya ajratib olindi. Shu tartibda sopolimer 5 ta alohida fraksiyalarga ajratildi.

Fraksiyalarga ajratish vaqtida yaxshi natijaga erishish uchun har safar cho‘ktiruvchi qo‘shishdan oldin eritmani 50^0C gacha qizdirildi. Maqsad sopolimer fraksiyalari to‘liq eriydi, eritma tiniq bo‘ladi. Cho‘ktiruvchi qo‘shilganda esa sopolimerning eruvchanligi pasayib, eritma loyqalanadi. Eritma temperaturasi kolbaning ikkinchi og'ziga o‘rnatilgan termometr yordamida kuzatib borildi.

Polietilenadipat sopolimerini fraksiyalarga ajratishdan maqsad; shu sopolimerni qanday erituvchilarda erishini, qaysilarida esa erimasligini aniqlash va polidespers bo‘lgan sopolimerni makromolekula uzunligiga hamda molekulyar massasiga bog'liq holda, fraksiyalarga ajratishdir. Bundan tashqari har bir fraksiyaning nisbiy, solishtirma hamda xarakteristik qovushqoqliklarini aniqlab, olingan ma'lumotlar asosida sopolimerning o‘rtacha viskozimetrik molekulyar massasini o‘rganishdan iboratdir.

Sopolimer eritmasining qovushqoqligini aniqlashda quyidagi jihozlardan foydalanildi:

Ubbelode kapillyarli viskozimetri, shisha termostat, pipetkalar (*1–5 sm*^{3}), sekundomer, rezina grusha, suv-oqimli vakuum nasos.

Tadqiqot bajarish usuli. Polietilenadipat sopolimeri eritmasining molekulyar massasini viskozimetriya yordamida aniqlashda erituvchi va harorat jadvaldan Mark-Kun-Xauvink tenglamasi koeffitsientlarini inobatga olgan holda tanlandi. Dastlab, erituvchini oqib tushish vaqti (t_o) aniqlandi. Buning uchun V_o = 10 ml erituvchi viskzimetrni rezervuariga nayi orqali solindi va 10 – 15 minut termostatda belgilangan (25^{o}C) haroratda tutib turildi. So‘ngra nay yuqoridan

ISSN 3030-3907

yopildi va nayga grusha (yoki suv-oqimli nasos) ulandi hamda vakuum ostida erituvchi kapillyar orqali A belgidan yuqoridagi sharcha to‘lguncha ko‘tarildi. Keyin naydan grusha (yoki suv-oqimli nasos) uzildi, so‘ngra nay ochildi.

Bu vaqtda nayga qisman ko‘tarilgan erituvchi darhol pastga oqib rezervuarga tushadi va kapillyar osti erituvchidan xolis bo‘lib qoladi. Ammo kapillyardan A belgi ustidagi shargacha bo‘lgan masofada erituvchi bo‘lib, u sekin oqib tusha boshlaydi, chunki kapillyar diametri (*0,3 mm*) naycha diametridan deyarli *30* marta kichikroq va unda ichki ishqalanish (qovushoqlik) yorqin namoyon bo‘lishi kuzatildi. O‘lchashlar A belgidan B belgigacha erituvchi oqib tushish vaqtini qayd etish orqali amalga oshirildi. Bunda erituvchining oqish tushish vaqti $t_o = 80 \div 100$ *s* diapazonida bo‘lishi maqsadga muvofiqdir. O‘lchashlar *3 ÷ 5* marta amalga oshirildi t_o ning o‘rtacha arifmetik qiymati aniqlandi. Keyingi bosqichda viskozimetr erituvchidan yuvib, quritib tozalangach qayta termostatga o‘rnatildi. Tadqiqotlar o‘tkazish uchun sopolimer eritmasi tayyorlandi va viskozimetrga V_1 = 10 ml sopolimer eritmasi solindi. Yuqorida erituvchi uchun bajarilganidek termostatda ushlab turildi va oqib tushish vaqti (t_i) o‘lchandi. Bunda eritmaning oqib tushish vaqti erituvchinikidan $t_i/t_o=2\div3$ katta bo‘lishi maqsadga muvofiqdir. Viskozimetrik o‘lchashlarda eritmani oqish vaqti (t_i) erituvchi oqib tushish vaqti (t_o) ga nisbati eritma qovushoqligi (η_i) ni erituvchi qovushoqligi (η_o) ga nisbatiga proporsionallik mavjud bo‘lib, unga muvofiq nisbiy qovushoqlik (η_{nis}) quyidagicha topiladi [8];

$$t_i/t_o \approx \eta_i/\eta_o = \eta_{nis}.$$

Bundan solishtirma qovushoqlik (η_{sol}) quyidagi formula asosida aniqlandi;

$$\eta_{sol} = \eta_{nis} - 1$$

Polimer eritmaning qovushoqligi konsentratsiyasiga bog‘liqligidan uning oqib tushish vaqti (t_i) ni eritmasini suyultirib borib o‘lchandi. Suyultirishlar bevosita viskozimetrdagi eritmaga erituvchini $V_i = 2\ ml;\ 4\ ml;\ 8\ ml$ hajmlarda ketma-ket qo‘shib borish orqali amalga oshirildi. Bunda har bir V_i qo‘shilganda t_i ni miqdori yuqoridagilar kabi o‘lchandi. Konsentratsiyani o‘zgarishlari (C_i) quyidagicha hisoblandi;

$$C_i = C_1V_1/(V_1 + V_i)$$

Eritmaning har bir C lari uchun keltirilgan qovushoqlik (η_{kel}) quyidagi formula yordamida aniqlandi;

$$\eta_{kel} = \eta_{sol}/C$$

Qovushqoqlikni aniqlashdan oldin viskozimetrni yuvib, tozalab, quritib, keyin unga erituvchini solib, issiqlik muvozanatga kelgunga qadar qoldirdik. Erituvchini rezinali nok (grusha) yordamida balandgacha surib olib, A nuqtadan B nuqtagacha oqib o‘tish vaqtini yozib oldik. Oqib o‘tish vaqtini 9-10 marta takrorladik va o‘rtacha qiymatini aniqladik:

ISSN 3030-3907

t_0 = 26+27+26+25+26+28+23+24+29 / 9 = 26 sekund

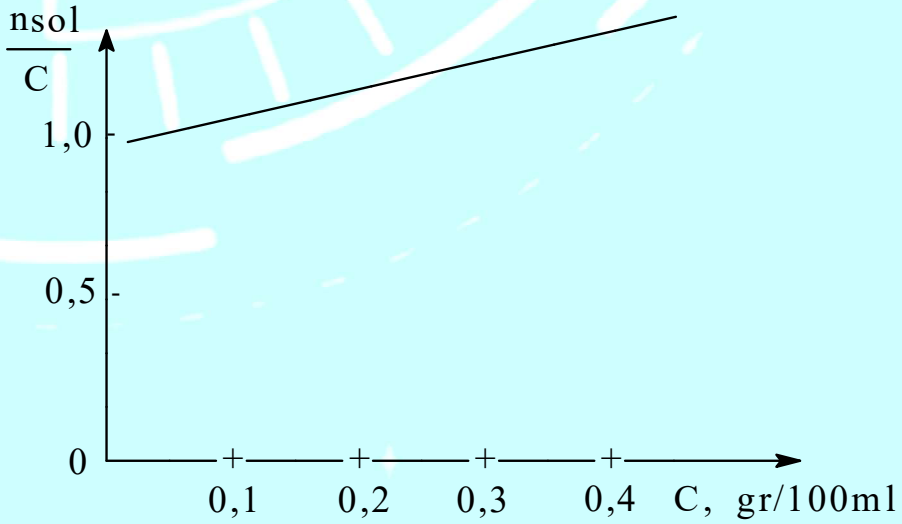
Viskozimetrni quritib, unga 0,05% eritmadan solindi va uning ham oqib o‘tish vaqtini aniqlandi. O‘rtacha oqib o‘tish vaqti 27 sekund ekanligi aniqlandi. Xuddi shu tartibda 0,1; 0,2; 0,3% li eritmalarni ham o‘rtacha oqib o‘tish vaqti aniqlanib, η_{nis}, η_{sol}, va η_{sol}/c qiymatlarini hisoblab chiqildi. O‘lchash va hisoblashlar natijalari 1-jadvalda keltirilgan.

1-Jadval

Polietilenadipat sopolimerining η_{nis}, η_{sol} va $\eta_{sol/C}$ qovushqoqliklari natijalari

C gr/100ml	t_0 sekund	t sekund	η_{nis} dl/gr	η_{sol} dl/gr	$\eta_{sol/C}$ dl/gr
0	26		-	-	-
0,05	-	26,60	1,023	0,023	0,46
0,1	-	27,56	1,060	0,060	0,60
0,2	-	30,37	1,168	0,168	0,84
0,3	-	33,80	1,300	0,300	1,00

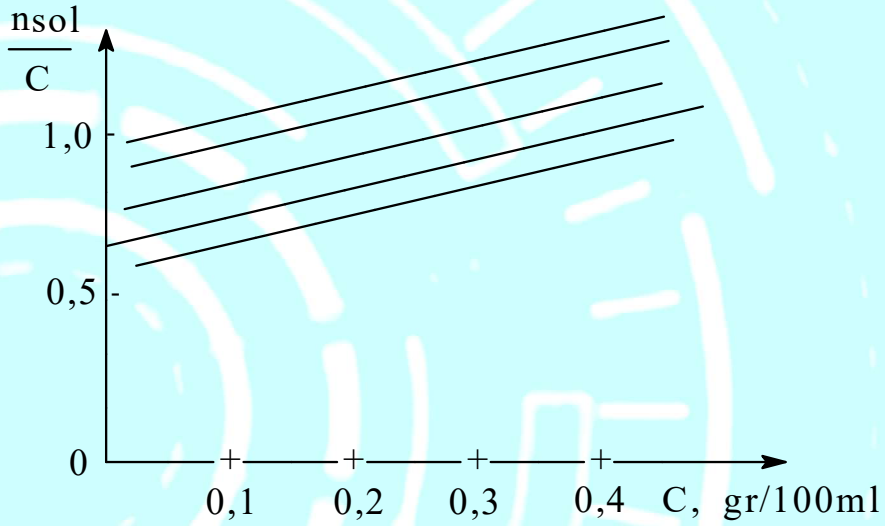
Xarakteristik qovushqoqlikni aniqlashning grafik usulidan foydalanib, η_{sol}/s va C bog’liqlik grafigi chizildi va olingan natijalarga asoslangan holda, xarakteristik [η] qovushqoqlik aniqlandi.



1-Rasm. Polietilenadipat sopolimerining asetondagi eritmasi uchun $\eta_{sol/C}$ ning C ga bog’liqlik grafigi.

Yuqoridagi usul bo‘yicha sopolimerni asetonda 5 ta fraksiyaga ajratildi va har bir fraksiyaning η_{nis} va η_{sol} qovushqoqliklari hamda $\eta_{sol/C}$ ning C ga bog’liqlik grafigini chizib, xarakteristik qovushqoqlikning qiymatlari aniqlandi.

ISSN 3030-3907



2-Rasm. Polietilenadipat sopolimerini turli fraksiyalarining asetondagi $\eta_{sol/C}$ ning C ga bog'liqlik grafigi.

Adabiyotlardan ma'lumki, sopolimerning molekulyar massasi kamayishi bilan sopolimer eritmasining qovushqoqligi ham kamayib boradi. Suyultirilgan eritmalarning qovushqoqligini aniqlash orqali polimer va sopolimerlarning molekulyar massasini topish oddiy va keng tarqalgan usul hisoblanadi. Shtaudinger polimer molekulyar massasi bilan suyultirilgan eritma qovushqoqligi orasidagi bog'lanish quyidagicha ifodalagan [9], [10].

$$M = 1/K_m \cdot \eta_{sol.}/C$$

So'ngi vaqtlarda Shtaundinger tenglamasida yangiliklar kiritilib, xarakteristik qovushqoqlik bilan molekulyar og'irlik orasidagi bog'lanishni ifodalovchi quyidagi ikkita tenglama topildi. [11].

1. Chiziqli tenglama $[\eta] = K_m \cdot M + y$
2. Darajali tenglama $[\eta] = K_m \cdot M^{\alpha}$

Ikkinchi darajali tenglama Mark-Kun-Xaunk tenglamasi deyiladi. Adabiyotlardan ma'lumki, α ni qiymati $0,5 < \alpha < 1$ oraliqda bo'lsa, makromolekula egiluvchan zanjirli polimer yoki sopolimer turiga kiradi [12].

Biz olingan natijalarga $K = 0,96\ 10^{-4}$, $\alpha = 0,87$ $[\eta] = 0,98$ asoslangan holda, sopolimerni molekulyar massasini quyidagicha hisobladik.

$$M_v = ([\eta]/K)^{1/a} = (0,98/0,96 \cdot 10^{-4})^{1/0,87} = (10208)^{1,14} = 11258 \text{ u.b.}$$

Polimerlanish darajasi (P) esa: P = 11258/172=65,5 ga teng ekanligi o'rganildi.

Ushbu tenglama yordamida avval ajratilgan 5 ta fraksiyaning molekulyar massalari hisoblandi va quyidagi natijalarga ega bo'ldik:

2-Jadval

Sopolimer fraksiyalarining qovushqoqliklari va molekulyar massalari

Fraksiyalar	1	2	3	4	5

ISSN 3030-3907

[ɳ], sm^3/gr	0,98	0,81	0,74	0,66	0,55
M_v, ugl.bir.	11258	10400	9500	8600	7800

Olingan natijalar [η]=f(M) tenglamaga ko‘ra, sopolimer massasi oshgan sari uning eritmasini qovushqoqligi ham proporsional holda oshishini tasdiqladi. Demak, sopolimer eritmasining qovushqoqligi uning molekulyar massasiga to‘g’ri proporsional ekan.

Har bir fraksiya makromolekulalarining o‘rtacha molekulyar massalarini qo‘shib, fraksiyalar soniga bo‘ldik va natijada o‘rtacha viskozimetrik molekulyar massa M_v = 9511 ekanligini aniqladik.

Sopolimerlanish darajasini aniqlash uchun esa, har bir fraksiyaning o‘rtacha molekulyar og’irligini zvenoning og’irligiga bo‘lish orqali aniqlandi:

P_1=11258/172=65,5 P_2=10400/172=60,5 P_3=9500/172=55,2

P_4=8600/172=50 P_5=7800/172=45,3

O‘rtacha sopolimerlanish darajasi esa; $P_{o‘rt.}$= M_v/m = 9511/172=55,3 ekanligi o‘rganildi.

XULOSA

Ko‘plab adabiyotlar bilan tanishib chiqqanimizda smolalar sintezi hamda bitumdan smolalarni ajratib olishning texnologik jarayonlari kam o‘rganilganligi aniqlandi.

Polietilenadipat sopolimerining (asetondagi) eritmasi cho‘ktiruvchi (suv) ta’sirida 5 ta fraksiyaga ajratildi. Har bir fraksiyaning xarakteristik qovushqoqlik (0,98; 0,81; 0,74; 0,66; 0,55) lari hamda molekulyar massa (11258; 10400; 9500; 8600; 7800) lari hamda polimerlanish daraja (65,5; 60,5; 55,2; 50; 45,3) lari aniqlandi. Sopolimerning quyi molekulyar massali (10400; 9500; 8600; 7800) fraksiyalarini smola sifatida ishlatish mumkin degan xulosaga kelindi.

Smolalarning xossalari to‘ldirgich (talk, kaolin, astbestli kukun) lar ta’sirida yaxshilanib, mebellar, avtomobillarning turli qismlari uchun talablarga javob beradigan lak, emal, yelim va bo‘yoqlar sifatida ishlatish mumkin degan xulosalarga kelindi.

ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Слоним И.Я. Изменение структуры мочевина формальдегидных смол в процессы синтеза и отверждения // Журнал ВМС.Сер. А., - М., 1987, - №4. – 793 с.

2. Алимов А.А. Получение и изучение свойст смол из местного сырья // Тез. докладов республик. Научно-техн. Конф. – Ташкент, 1995. – С. 12.

ISSN 3030-3907

3. М.А. Ходжаева, А.А. Алимов “Растворители олигомерных смол на основе газоконденсата”. Тез. докл. Международ. конф. “Современные проблемы науки о полимерах”. Ташкент. 1995. С. 224.
4. Алимов А.А. “Получение и изучение свойств смол из местного сырья”. Тез. докладов Республик, научно техн. конф. Ташкент. 1995.
5. М.А. Ходжаева, А.А. Алимов “Растворители олигомерных смол на основе газоконденсата”. Тез. докл. Международ. конф. “Современные проблемы науки о полимерах”. Ташкент. 1995. С. 224.
6. Самигов Н. А., Джалилов А.Т. Структурообразование полимерных строительных композитов в полиструктурном аспекте // Современные технологии переработка местного сырья и продуктов. Материалы республиканской научно - практической конференции. –Ташкент. ТХТИ, 2007. - С. 102-105.
7. Жаббаров У. Р. Структурообразование, технология и свойства битумно-резиновых композиций для кровельных материалов: Автореф. дис. докт. техн. наук. –Ташкент: 2005. - 34 с.
8. X.A. Abdiraximov. Para- aminosalisil kislotasi hosilalarini formaldegid bilan polikondetsatlanishi knetikasi va olingan mahsulotlarning fizik- kimyoviy xossalari. Polimerlar fanining zamonaviy muammolari. Xalqaro ilmiy anjuman. Qisqa ma`ruzalar mazmuni. Toshkent 1995 47-bet.
9. Сагдуллаева П.А. Синтез и исследование мочевино-формалъдегидных полимеров, модифицированных некоторыми производными фурана. Автореферат, диссертации на соискание ученой степени канд. хим. наук. Ташкент 1987. 103 с.
10. Слоним И.Я. Изменение структуры мочевино-формалъдегидных смол в процессе синтеза и отверждения. Журнал ВМС. Сер. А. 1987 N4. 793 с.
11. Мухаммедов Г.И. Интерполимерное взаимодействие как фактор, регулирующий трехмерную полимеризацию мочевина-формалъдегидных олигомеров. ДАН. Р.Узб. 1992. №2. 386-390 с.
12. Ирназаров Х.И., Алимов Н.А. Получение модифицированных смол для лакокрасочной промыщленности Тез. докл. Научно-теоритической и технической конф. Истиқлол посвященной 5-летию независимости Р.Уз. Навоий. 1996. 14 с.

ISSN 3030-3907