САНОАТНИНГ КИМЁВИЙ ТОЛАЛАРИ ВА УЛАРНИНГ СОРБЦИОН ХУСУСИЯТЛАРИНИ ЎРГАНИШ

Сафаров Б.Ж.

Бухоро муҳандислик-технология институти

Аннотация. Ушбу мақолада турли хилдаги кимёвий толалар ва полимерларни микроғовакларнинг суюқликлар билан ҳажмий тўлдирилишини (1) тенгламаси орқали ҳисоблаб топиш орқали полимерларда турли модда буғларнинг сорбцияси ўрганилди ва полимерларни сорбатлар сифатида таснифлаб, тенглама константалари орқали миқдорий улушлари тавсифланади.

Калит сўзлар:тола, полимер, сорбция, микроғовак, изотерма, адсорбент, фаол материаллар, Гибсс–Дюгем эритмалари, статик тенглама, аморф, инерт, комбинацион энтропия, циклогексан, ацетон, поливинилхлорид, политриметилолпропанфталат толаси.

Аннотация. В данной статье изучена сорбция паров различных веществ в полимерах путем расчета объемного заполнения микропор жидкостями различных химических волокон и полимеров по уравнению (1), а количественные доли полимеров классифицированы как сорбаты и их количественные соотношения. описывались с помощью констант уравнения.

Ключевые слова: волокно, полимер, сорбция, микропора, изотерма, адсорбент, активные материалы, растворы Гиббса–Дюгема, уравнение статики, аморфное, инертное, комбинаторная энтропия, циклогексан, ацетон, поливинилхлорид, политриметилолпропан-фталатное волокно.

Annotation. In this article, the sorption of vapors of various substances in polymers is studied by calculating the volumetric filling of micropores with liquids of various chemical fibers and polymers according to equation (1), and the quantitative fractions of polymers are classified as sorbates and their quantitative ratios. the equations were described using constants.

Keywords: fiber, polymer, sorption, micropore, isotherm, adsorbent, active materials, Gibbs–Dugem solutions, static equation, amorphous, inert, combinatorial entropy, cyclohexane, acetone, polyvinyl chloride, polytrimethylolpropane-phthalate fiber.

Маълумки, ҳозирги кунда кимё саноати маҳсулотларидан фойдаланилмайдиган саноатни тасаввур қилиш қийин. У хом ашёни кимёвий қайта ишлаш технологиясидан фойдаланишга асосланган барча тармоқларни ўз ичига олади. Кимёвий элементлар, моддалар ва материаллар деярли ҳамма жойда – машинасозлик, халқ хўжалиги, тиббиёт ва фармацевтикада қўлланилади. Маҳсулотларнинг сифати хом ашё, материал ва ишлаб чиқариш

технологиясига боғлиқ. Кимёвий толаларнинг пайдо бўлишининг сабаби аҳолининг кўпайиши ва натижада талабнинг ошишига олиб келган бўлса, бу эса ўз навбатида табиий толаларни ишлаб чиқариш кўламининг меъёрдан орқада қолишига олиб келди. Шу муносабат билан кимёвий усуллар ёрдамида толаларни кўп миқдорда олишга имкон пайдо бўлди. Бугунги кунда кимёвий толалар ва полимерлар ишлаб чиқариш технологияси тобора кенг тарқалиб, ундан турли-туман маиший ва саноат маҳсулотлари ишлаб чиқарилмоқда.

Техник мақсадлар учун толали материалларнинг янги авлодини яратиш, хусусан сорбсион-фаол моддалар ва улардан фойдаланиш, юқори технологияларни жорий этиш асосида долзарб экологик муаммоларни ҳал қилишга имкон бериш натижасида кимё саноатини ривожлантириш муҳим истиқболли йўналиши ҳисобланади. Атроф-муҳит мониторинги ва уни муҳофаза қилиш асносида бундай материаллардан фойдаланишда инсон саломатлигини муҳофаза қилиш ва табиий ресурслардан оқилона фойдаланиш учун шароит яратади.

Атроф-муҳитга тизимли техноген таъсир этиш натижасида умумий экологиянинг ёмонлашишига олиб келди, шунинг учун атроф-муҳит ва инсонни муҳофаза қилиш бизнинг давримизнинг долзарб вазифаларидан бирига айланди. Айрим тармоқларда ресурсларни тежайдиган технологиялар, шу жумладан уларнинг фаолиятининг экологик хавфсизлигини таъминлаш воситалари яратилганига, атроф-муҳитни муҳофаза қилиш тузилмаларидан кенг фойдаланишга ва ушбу фаолият соҳасида Қонунчилик тизимини такомиллаштиришга қарамай, экологик вазият жуда ноқулай бўлиб қолмоқда.

Экологик муаммоларни ҳал қилишда сорбция материалларини, хусусан, полимер толали хемосорбентларни ишлаб чиқиш ва қўллаш муҳим ўрин тутади. Шу билан бирга, бундай истиқболли экологик технологияларни яратиш учун зарур шартлардан бири толали сорбентларнинг сорбция хусусиятлари ҳақида тўлиқ маълумот олишдир. Бироқ, бугунги кунга қадар бу масалалар етарлича ўрганилмаган. Юқори молекуляр бирикмаларни олиш соҳасидаги кўплаб тадқиқотлар сорбция-фаол толаларнинг хусусиятларини ўрганишга бағишланган.

Функционал фаол гуруҳларни киритиш, чидамли ва мустаҳкам толалаларни ишлаб чиқаришга олиб келади. Шу муносабат билан толали хемосорбентларни олиш ва уларнинг сорбция хусусиятларини ўрганиш соҳасидаги тадқиқотлар долзарб бўлиб қолмоқда. Бундан ташқари, улардан таркибий материаллар олиш сифатида кўпинча сорбция-фаол материллар олишда ҳам ишлатилмоқда. Шу муносабат билан уларнинг физик-кимёвий хоссалари, ҳарорат таъсирлари ҳамда сув буғининг сорбцияланиш

қонунларини билишни ҳам тақозо этмоқда. Бироқ, полимерлар томонидан сув буғининг ютилишини ҳисоблашнинг муҳандислик усуллари деярли йўқ, микроғовакли сорбентларда шунга ўхшаш жараён яхши ривожлангани [1] қайд этилган. Сувда бўкиб шишган полимерларни буғ сорбциясида ҳосил бўладиган микроғовакларни ҳажмий тўлдириш тенгламасини қуйидагича тасвирлаш мумкинлиги [2] кўрсатилган:

$$a=a_0\, exp(-(-\Delta G|E)^n-\alpha(T-T_0)) \qquad (1)$$

бу ерда а: Т- ҳароратда ва h-нисбий босимда сорбция қиймати; a_0 эса T_0 ҳароратда максимал сорбция қиймати бўлиб, сувда бўкиб шишган полимерлар ҳолатида ёки эрувчан полимерлар учун сорбция изотерма параметри; $\Delta G = RT$, h- Гиббснинг озод энергияси; E ва n модданинг характерли сорбция энергияси.

Бундай тизимларга микроғовакларни ҳажмий тўлдириш тенгламасини қўллаш, полимерлар ва микроғовакли адсорбентларда сорбция жараёнларининг термодинамик жиҳатдан ўхшашлиги асосида асосланиши мумкин. Бунинг учун Гибсс дифференциал тенгламасини кўриб чиқамиз:

$$dU = TdS + \Sigma Y_\iota\, dy_\iota + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2\,, \qquad (2)$$

бу ерда*: U, T, S*-бу тизимнинг ички энергияси, ҳарорати ва энтропияси; Y_i, y_i- бу мувофиқ ҳолда умумлаштирилган кучлар ва координаталар; μ_1, μ_2, m_1, m_2, - сорбат ва толанинг ўзига хос кимёвий потенциаллари ва уларнинг массалари.

Тенглама (2) *ни* қатъий термодинамик жиҳатдан қараш ва сирт таранглик кучини ҳамда босимни ҳисобга олганда, микроғовакларда адсорбция пайтида Гибсснинг адсорбцион тенгламасини қўллаб бўлмайди, балки унинг ўрнига Гибсс–Дюгемнинг эритмаларни термодинамик назариясига оид тенгламаси қўлланилади:

$$m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 = 0. \qquad (3)$$

Биз (2) тенгламани сувга бўккан полимерларга нисбатан анологик жиҳатдан қўллаб, шунга ўхшаш ва яна (3) формулани олишимиз мумкин, шубҳасиз, бўккан полимерлар томонидан буғларнинг сорбцияси эритманинг дастлабки босқичи эканлигидан келиб чиқади. Шундай қилиб айтиш мумкинки термодинамик нуқтаи назардан сувга бўкиб шишган полимерлар ва микроғовакли адсорбентлар томонидан сув буғи сорбцияси жараёнлари улар ўхшаш ва қаттиқ эритмалар ҳосил бўлишига олиб келади, шунинг учун уларни битта статик тенглама (1) билан тавсифлаш табиийдир.

Асосан кимёвий толалар турли хил полимер композицияларидан олинади, шунинг учун уларни сорбентлар сифатида таснифлаш Цилипоткина [3] томонидан таклиф қилинган таснифга асосланиши мумкин. Бироқ, биринчидан, полимерлар ва кимёвий толаларнинг сорбцион хусусиятлари сорбат ва сорбентнинг термодинамик жиҳатдан яқинлигига боғлиқ, шунинг

учун таклиф қилинган тасниф тушунтиришни талаб қилади; иккинчидан, қуйида кўрсатилгандек, полимерларнинг ҳар бир гуруҳини (1) тенглама коэффициентлари орқали миқдорий тавсифлаш мумкин.

Полимернинг бўкиб шишишига олиб келмайдиган буғларнинг сорбцияси пайтида одатий физик адсорбция кузатилади ва М.М. Дубинин томонидан таклиф қилинган адсорбентларнинг таснифи кимёвий толаларга қўлланилиши мумкин: макроғовак баъзи ҳолларда n=1, даража характеристик энергияга эканлигидан (1) тенглама орқали мезапор ва микроғовакларни ўлчамларини ҳисоблаб топиш мумкин. Иккинчидан, сув буғи сорбцияси n=2, даража билан микроғовакларни ҳажмий жиҳатдан сув буғи билан тўла тўйиниши кузатилиб ва у ҳам термодинамик жиҳатдан (1) тенгламага бўйсунади (1-жадвал). Бу ерда шуни ёдда тутиш керакки, кўриб чиқилаётган синфга фақат комбинацион энтропияси юқори максимал қийматга эга бўлган яъни ΔS_{max} тўғри келувчи сорбатлар, адсорбентлар ва полимерлар киради.

1-жадвал

Кимёвий толаларни ва полимерларни синфлаш

Синф	**Физик ҳолати ва тузилиши**	**n**	**E (Дж/моль)**	**Сув буғларининг сорбцияланиш механизми**	**α**
I	Ғовакли, сув ва сорбат буғларида бўкмайдиган:				
	1) Мезоғовакли	-	-	А. энергия тизимлари:	
	2) Макроғовакли	1	-		$\alpha \geq 0$
	Микроғовали	2	(15–30)·10^3	$\Delta S \geq 0, \Delta H < 0$	$\alpha \leq 0$
II	Сорбат буғларида бўкиб шишган:			$\Delta S \geq 0, \Delta H > 0$	
III	1)шишасимон чизиқли мустаҳкам тартибли жойлашган	0.3 – 0.33	10 – 30	Асосий тўлдириш	$\alpha < 0$

	2)юқори эластикли 3)шишасимон тўрсимон, аморф қисмларга кристалланадиган полимерлар	0.5 0.7	200 – 400 $(1-2)\cdot 10^3$	майдонинг устунлиги $\Delta S<0$, $H<0$ асосий тўлдириш майдони $\Delta S < 0$ Б. Энтропия тизим-лари: $\Delta H>0$, $\Delta S> 0$ В. Термик тизим-лар:$\Delta H =0$, $\Delta S \geq 0$	$\alpha < 0$ $\alpha > 0$ $\Delta G=0$ бўлганда $\alpha = 0$

Улардаги микроғоваклар молекуляр структуранинг элементлари сифатида ифодаланиши мумкин, чунки молекулалараро ўзаро таъсирлар бундай тешикларнинг деворлари орасидаги масофада жуда кучли (2 нм) бўлиши мумкин. Аммо мезо ва макроғовакларнинг ҳосил бўлиши, толанинг мустаҳкамлигини кескин камайтирадиган структуравий нуқсонлардир, шунинг учун бундай тешикларнинг сезиларли даражада ошиши саноат кимёвий толалари мустаҳкамлигига салбий таъсир кўрсатади.

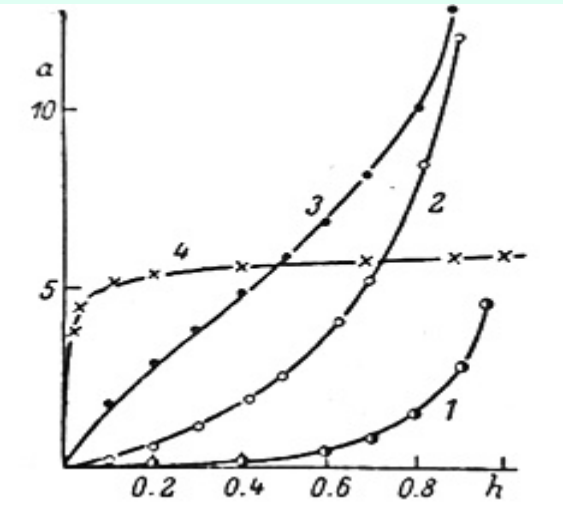
Бироқ, микроғоваклар буғ сорбцияси пайтида геометрик ўлчамларини ўзгартирадилар [4] ва жараён Гибсс–Дугем тенгламаси (3) орқали ҳисобланиб, уларни шишмайдиган полимерлар деб таснифлаш мумкин эмас. Уларни аморф қисмларга эркин маълум бир тартиб бўйича шишасимон ва кристалли синфга ҳам киритиш мумкин эмас, чунки улардаги микроғоваклар ўзгарувчан статик характерга эга ва улардаги инерт буғларнинг сорбцияси деярли йўқ, инерт бўлмаган буғлар эса кўп миқдорда (100 *масс.* гача) сўрилади, ёки ундан ҳам кўп бўлиши мумкин. Шунинг учун микроғоваклар кимёвий толалар ва полимерларни алоҳида синфга ажратиш таклиф этилган. Ҳозирги вақтда энг тарқалган бундай полимерлар углеродли фаоллаштирилган толалардир (2-жадвал), уларнинг сорбцияланиш изотермаси бошқа барча полимерлардан кескин фарқ қилади (расмга қаранг).

2-жадвал

Тенглама константалари (1)

Синф	**Сорбент**	**Сорбат**	**n**	**a_0** ***(мг/г)***	**E** ***(Дж/моль)***	**δ (%)**
III.1	Полистирол	Циклогексан	0,33	800	100,97	9,7
		Циклогексен	0,33	2240	90,80	13,1
		Бензол	0,33	9100	200,70	7,6
III.2	Политилен	Толуол	0,5	2160	297	4,6
III.2	Поливинилхлорид	Циклогексан	0,5	2015	308	3,9
III.2	Политриметилолпропанфталат толаси	Вода	0,5	2720	266	2,1
		Хлороформ	0,5	2830	330	4,0
		Диоксан	0,5	2290	274	3,9
III.3	Термополимерлар	Метанол	0,5	102	1433	3,1
			0,7		1421	5,8
III.3	Полипропилен (юқори босимли ПВД)	n-Додекан	0,8	189	1870	6,7
		n-Нонил спирти	0,6	188	1850	9,5
III.3	Полиамидли тола	Этанол	0,7	174	1890	6,3
			0,9	157	1241	7,5
IV.1	Вискоза толалари	Хлороформ	0,8	54,6	1239	1,8
		Сув	0,7	27,6 32,4	1740	2,1
	Углеродли активлаштирилган тола	Метанол	1,3	54,4	1877	3,6
		Этанол	1,3	67,5	1887	4,3
		Ацетон	1,9		1988	4,6

ўзаро таъсири сирт адсорбциясига механизмига яқинроқдир, чунки сорбат полимер матрицасига фаол таъсир қилади ва унинг тузилишини ўзгартиради. Шу муносабат билан ютилиш изотермалари (расмга қаранг) полимернинг тузилиши ва ҳолатига боғлиқ. Кимёвий жараёнда эластомерлар одатда ажралади, уларнинг макромолекулалари сорбат молекулалари билан жой алмашиш учун етарли ҳаракатчанликка эга бўлади, изотерма чизиқлари эса сорбланишнинг паст нисбий босимида бошланади. Зич ва мустаҳкам боғланишга шишасимон полимерлар сорбат билан жой алмашиш қобилиятига эга эмас (H→0 bo'lganda ΔS_k=0 bo'ladi), шунинг учун намунани парчалаш учун эритувчининг сиртдаги дастлабки минимал адсорбцияси зарур ва сорбциянинг сезиларли ўсиши фақат нисбий босимнинг юқори қисмларидагина бошланади. Аксинча, босимнинг паст қийматларида аморф қисмларга эркин ҳолатда бириккан шишасимон ва кристалли полимерлар структуранинг тартибсиз қисмларидаги буғларнинг молекулаларини ўзлаштиради ва унга фаол таъсир қилади. Бундай ҳолда изотерма С шаклидаги шаклга эга.



Циклогексан (1), сув (2,3) ва ацетон (4)ни тоза соф ҳосил бўлган поливинилспирт полимери (ПВС) сорбцияланиши изотермалари а сорбция (ммол/г), h- нисбий босим. Эгри чизиқлар (1) тенглама билан ҳисобланди.

Ғовакли структурани ўрганиш саноат толаларида (нейлон, капрон, нитрон ва бошқалар) амалга оширилади. Инерт ва инерт бўлмаган турли хил буғларнинг сорбцияланиши, асосан полиакрилонитрил, поливинил спирт, целлюлоза асосида синтез қилинган махсус толалар синфлари 1-жадвалда кўрсатилганидек, характерли адсорбция энергияси Е билан фарқ қилди, ҳамда (1) тенглама билан ҳисобланган экспериментал маълумотларнинг стандарт оғишлари (δ) одатда 10% дан ошмади.

III-гуруҳ толалари учун h-нисбий босим ва Е *нинг* параметрлари толани тузилишини тавсифлайди ва амалда сорбатнинг табиатига боғлиқ бўлмай максимал сорбция қийматини a_0 мувофиқлик ўлчовини ифодалайди.

Полимерларда инерт бўлмаган буғларнинг сезиларли даражада сорбцияси фақат юқори эластик ҳолатдагина кузатилди, шунинг учун шишасимон полимер сорбат буғлари билан ўзаро таъсирлашганда, биринчи

босқич унинг декомпрессияси ва юқори эластик ҳолатга ўтишидир, бу ҳаракатчанликнинг кескин ўсишини ва мумкин бўлган конформациялар сонини таъминлайди. Шундай қилиб, жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи тизим энтропиясининг ўзгариши бўлиб ҳисобланади.

Ҳар доим тактик боғланиш ҳосил қилган компонентлар: полимер-сорбат, сорбат-сорбат ва полимер-полимернинг молекулалараро ўзаро таъсири билан боғлиқ. Ушбу ўзаро таъсирлар полимерлар тузилмаларнинг шаклланишига олиб келиши мумкин. Шу билан бирга, термал сорбция коэффициенти буғ сорбцияси механизмини таснифлаши ва полимерларнинг сорбцияланиши ҳароратга боғлиқлигини тахмин қилиши мумкин (1-жадвал).

$$a = a_0 \exp (- (- \Delta G / ERT)^n),$$

бу ерда ҳароратга боғлиқ бўлмаган каталиклар; a_0,-чегаравий сорбцияланиш, Е ва n– характеристик сорбция энергияси катталиги.

Бу энтропия тизимлари учун-($\Delta S>0$, $\Delta H>0$) бажарилганда, сорбция қиймати ҳарорат ортиши билан ортади. Атермик тизимлар учун яъни ($\Delta H=0$, $\Delta S>0$,) ва $\Delta G=0$ ҳолат учун сорбцияни (1) турдаги тенглама билан тасвирлаш мумкин.

Хулосалар

1. Тақдим этилган ишда турли хилдаги кимёвий толалар ва полимерларни микроғовакларнинг суюқликлар билан ҳажмий тўлдирилишини (1) тенгламаси орқали ҳисоблаб топиш орқали полимерларда турли модда буғларнинг сорбцияси ўрганилди
2. Полимерларни сорбатлар сифатида таснифлаш таклиф этилади, бу (1) тенглама константалари орқали миқдорий тавсифланади.

Фойдаланилган адабиётлар

1. С.Ф.Гребенников, В.В.Серпинский. В сб. «Сорбция и хроматография». Изд. «Наука», М., 5 (1998).
2. С.Ф.Гребенников, О.Д.Гребенникова, В.В.Серпинский. Изв. АН СССР, Сер. Хим., 2, 453 (1988).
3. Кербер М.Л. и др., под ред. академика А.А. Берлина. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология (5-е издание, исправленное и дополненное) Издательство:Год издания: 2018.321 стр.
4. Шерышев М.А., Тихонов Н.Н. Организация и проектирование предприятий переработки пластмасс (2-е издание). Издательство: Год издания: 2018.133 стр.