

## ПРОПИЛЕН ГОМО- ВА СОПОЛИМЕРЛАРИ АСОСИДА ОЛИНГАН ИККИЛАМЧИ ХОМАШЁЛАРИНИНГ ТЕРМООКСИДЛАНИШИНИ ЎРГАНИШ

**Сапашов Икрамжан Яумытбаевич**

Бухоро муҳандислик – технология институти, танияч докторанти.

**Фозилов Садриддин Файзуллаевич**

Бухоро муҳандислик-технология институти профессор,  
техника фанлари доктори.

[sapashov85@mail.ru](mailto:sapashov85@mail.ru)

**Аннотация:** Ушбу мақолада пропилен гомо- ва сополимерлари асосида олинган иккиламчи хомашё материалларининг термооксидланиши ўрганилган. Полиолефинга асосланган пайвандланган сополимерларни турли йўллар билан олиши муҳакама қилинган бўлиб, уларнинг олиниш йўллар усуллари келтирилиб ўтилган. Сополимерланиш механизми, радикалларнинг маънбалар, полимерларнинг оксидланиш мумкин бўлган йўналишлари келтирилиб ўтилган. Олинган иккиламчи хом ашёнинг оқилона фойдаланишига тўсқинлик қилувчи асосий муаммолари ва уларни ҳал қилишнинг турли усуллари муҳакама қилинган.

**Калит сўзлар:** полипропилен, гомополимер, сополимер, кимёвий модификациялаш, пайвандлаш, радикал, термооксидланиш.

**Abstract:** In this article, the thermal oxidation of secondary raw materials obtained on the basis of propylene homo- and copolymers has been studied. The preparation of graft copolymers based on polyolefin by various methods is discussed and methods for their preparation are presented. The mechanism of copolymerization, sources of radicals, directions of possible oxidation of polymers are presented. The main problems that impede the rational use of the obtained secondary raw materials and various ways to solve them are discussed.

**Key words:** polypropylene, homopolymer, copolymer, chemical modification, welding, radical, thermal oxidation.

Полипропилен бошқа полиолефинлар орасида енг юқори талабга ега бўлиб, полиолефинларга бўлган умумий талабнинг 40 % ини ташкил этади. Полипропиленга бўлган глобал талаб 2012 йилда 47 миллион тоннагача бўлган бўлса, 2032 йилга қадар йилига 4,2 % га ўсиши бошорат қилинмоқда.

Полипропилен тузилиши жиҳатидан (изо-, синдио-, атактик, стереоблок) макромолекулаларидан ташкил топган бўлиб физикавий, механик ва кимёвий хоссалари билан жуда катта фарқ қилади.

Республикамизда биринчи полипропилен гранулларини ишлаб чиқариш, Uz-Kor Gas Chemical корхонаси ишга туширилиши билан амалга оширилди. Бу ўз навбатида ички бозорнинг полипропиленга бўлган талабини қондириш билан бирга экспорт салоҳиятига ҳам ўз ҳиссасини қўшмоқда.

Тадқиқот учун танлаб олинган полипропилен ишлаб чиқариш жараёнини иккиламчи маҳсулоти ҳисобланган полимер кукунинг ҳеч қандай қўшимчаларсиз ўрганилганда 97-98 % гача изотактик 2-3 % атактик қисмларни ташкил қилиши ўрганилди. Адабётларга таянадиган бўлсак изотактик полипропилен юқори қайновчи *n*-алканларда эримади, юқори ҳароратда ароматик углеводородларда чекланган даражада эрийди. Атактик полипропилен *n*-гептанда ва кўпгина ароматик углеводородларда яхши эрийди.

Изотактик ва атактик полипропилен 140 °Cда *p*-ксиллда эрийди, эритма 25 °C гача совитилганда изотактик қисми чўқади ва атактик қисми *p*-ксиллда эрийди. Ажратиб олинган атактик қисмга радикал механизм пайванд сополимерланишни амалга ошириш мумкин. [1].

ПП толасини оксидланиши толуол муҳитида ҳаво кислороди иштирокида 70-120 °C ҳароратда радикалли инициаторлар иштирокида ва улар иштирокисиз ўрганилган [2].

Полимерларни кимёвий модификациялашдан мақсад уларнинг кимёвий тузилишини бошқа кимёвий табиатли функционал гуруҳни макромолекула таркибига кириш йўли билан ўзгартиришдан иборатдир. Баъзи ҳолларда кимёвий модификациялаш усули ҳажм бўйича материаллар хоссасини ўзгартирмаган ҳолда полимер юзаси тавсифини яхшилаш учун зарур бўлади, шунингдек бунда полимер материал шакли (тола, плёнка, ҳажмли буюмлар) ҳам ўзгармайди. Бу шунинг учун зарурки, масалан, материалнинг керакли йўналишдаги хоссалари ҳўлланиш, сорбцияланиш, адгезияланиш ва электрик тавсифи ўзгаради. Полимерларни самарали модификациялаш усуллари билан бириктирилган полимерларни олишдир.

Полимер материалларнинг юзасини модификациялашни самарали усуллари билан бири оксидлаш ҳисобланади, маълумки 90 °C ҳароратдан пастда жараён асосан юзада боради, термооксидланиш деструкцияси полимер ҳажми бўйича бормайди. Оксидланиш полимер юзасини олдиндан фаоллаштиришни қулай усули бўлиб натижада кейинчалик кимёвий модификациялаш фаол маркази бўлган кислород сақлаган функционал гуруҳлар ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан, полиолефинлар (полиэтилен, полипропилен) оксидланганда

гидроксил гуруҳлар ҳосил бўлиши амалга ошади. Сўнгра гидроксил гуруҳларларни термик парчаланиши натижасида юзада эркин радикаллар ҳосил бўлади ва тикилган занжир ўсишини инициирлайди.

Полиолефинга асосланган пайвандланган сополимерларни турли йўллар билан олиш мумкин, аммо улардан фақат бир нечтаси амалий аҳамиятга эга бўлади. Буларга, биринчи навбатда, макромолекуляр эркин радикал инициаторларидан фойдаланган холда модификацияга учрайди.

Бундай инициаторларни, масалан, полиолефинларнинг оксидланиши билан кўп функцияли инициаторларни гидроперекис гуруҳларини киритиш билан олиш мумкин.

Полипропилен макромолекуласининг чидамли полимер пероксидларни ҳосил қилиш қобилияти кўп жиҳатдан унинг тузилишига боғлиқ. Атактик полипропиленнинг оксидланиши айниқса асон. Ушбу усуллардан фойдаланиб, Ц.Нагта [3-4] стирол, метилметакрилат ва винилхлоридни полиолефинларга пайванд қилди. Маълум бўлишича, пероксид бирикмаларнинг шаклланиши полимерларни сезиларли даражага учратмасдан 70-80 °С да содир бўлади. Изотактик полимерларнинг гидропероксидланиши фақат кристаллар юзасида ёки кристаллараро аморф минтақаларда амалга оширилади. [3].

Худди шундай, пероксидланган полипропиленга винил ацетат, 2-ва 4-винилпиридин, метил метакрилат ва винилхиолин пайванд қилинган. [3-5].

Полиолефинларнинг сувли суспензияда оксидланишининг ўзига хос усули француз тадқиқотчилари томонидан таклиф қилинган. Сувда полипропилен кукунининг суспензияси (заррача ҳажми 100-600 микрон) орқали кислород ва озон аралашмаси кўпикланади. Азот пуфлангандан сўнг, суспензияга 2-винилпиридин қўшилади ва пайвандланган сополимерлар азот оқимида суспензияни иситиш орқали амалга оширилади. [6].

Винилпиролидон, акриламид ва бошқа мономерларнинг пайвандланган сополимеризацияси орқали полипропиленни ўзгартириш органик пероксидлар ва кўчли Люис, Бронстед кислоталари иштирокида амалга оширилади. [7]

Гидропероксиднинг парчаланиши натижасида мономернинг гомополимерланишига олиб келувчи ОН радикаллари ҳосил бўлади. Ушбу ён реакцияни истисно қилиш учун оксидлашчи-қайтарувчи тизимларидан фойдаланиш таклиф қилинди. Дастлаб, ушбу тизимларнинг илмий самараси церий тузларида спиртлар, тиоллар ва бошқалар каби органик қайтарувчи моддалар мавжудлигида топилган. [8]

Муаллифлар [9] полиакрил кислота  $\text{FeSO}_4$  иштирокида изотактик полипропилен билан пайванд қилиган.

Бундан ташқари, фотохимёвий модификация, эъхтимолий жиҳатдан бошқа реакциялар билан бирга бўлиши мумкин. Т. Олисика [10] хлорли изотактик полипропиленга мономерларни пайвандлашни ўрганиб чиқди ва бу ҳолда сополимерланиш иккита рақобатлашувчи механизм орқали амалга оширилади деган хулосага келди:

1) С-С<sub>1</sub> боғининг ажралиши пайтида ҳосил бўлган макрорадиал билан пайвандлаш,

2) аморф минтақаларда учламчи углерод атомларида ҳосил бўлган гидропероксидларнинг парчаланиши натижасида парчалаш. Бунда ўрганилган тўртта мономердан метил метакрилат энг яхши пайвандланган ҳисобланади.

Радикалларнинг манбалари сифатида бензоил пероксид, лауройл пероксид, кумен пероксид, азобнзобутироитрил, гидропероксидлар ва бошқалардан фойдаланиш таклиф этилади. [11]

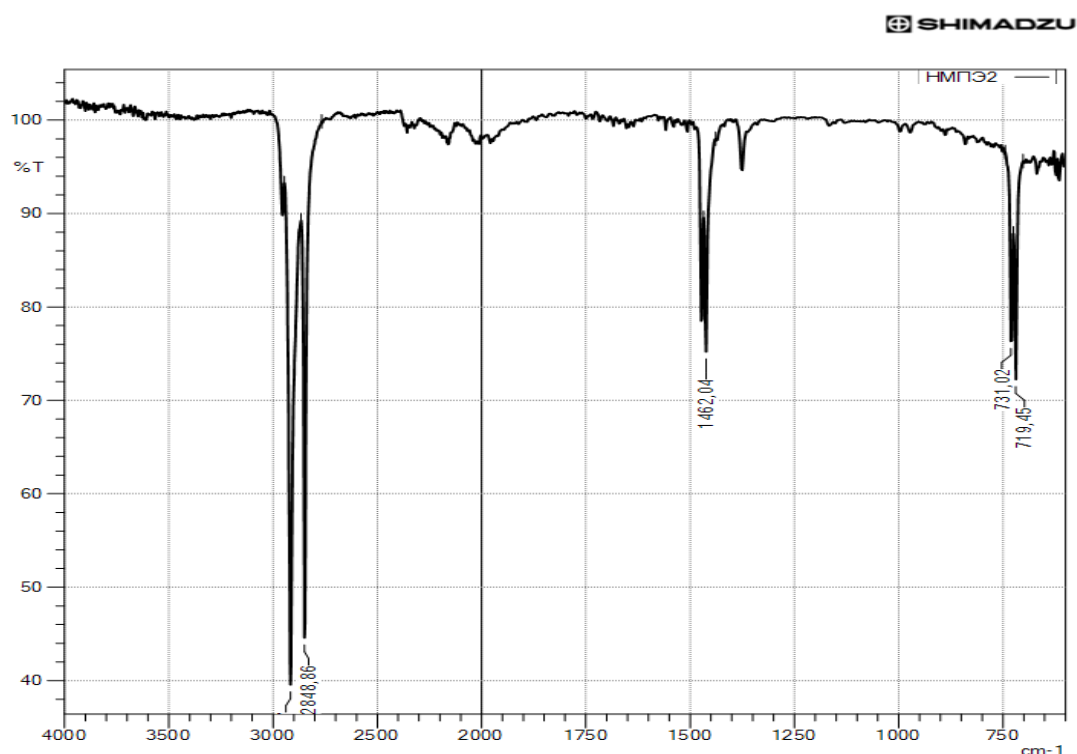
Ўз-ўзидан кўриниб турибдики, материалларнинг керакли шаклини яратиш учун юзани кимёвий модификациялашни мураккаб технологиясини яратишга иқтисодий харажатлар сарфлаш зарурияти йўқ. Шунинг учун ишлаб чиқариш жараёнларинг иккиламчи маҳсулотлари бўлган иккиламчи полипропилен кукунини юзасини оксидлашини ва улар асосида маҳсулотлар олишнинг оддий ва технологик усуллари ўрганиш мақсадга мувофиқдир.

Полипропилен майда кукуни нисбатан паст зичликли, кимёвий барқарорлиги ва озон нархларда бўлганлиги сабаб корхоналарда уни ийгилип қолиш ҳолатлари кўзатилмаганлигдан муомма тариқасида қаралмайди. Полипропиленни қимматли хусусиятлари асосан уни кристаллик даражасини юқори бўлиши билан боғлиқ бўлганлигидан, уни олишда ишлатиладиган катализаторлар юқори стереоспецификликка эга бўлишлари керак. Ушбу муоммалар юзасидан полипропилен майда кукунини чиқиш миқдорини камайтириш бир қанча мушкул вазифалардан ҳисобланади, бундан ташқари этилен қўшилувчи маркаларда эса майда кукун умуман чиқиши кўзатилмайди лекин полипропилен маҳсулотинг гомополимер полипропиленга талаб катта ҳисобланганлиги сабаб хом-ашёнинг чиқиш миқдори анча катта.

Сўнги вақтларда атактик полипропилен чиқиндиларини янги ва истиқболли қайта ишлаш йўналишлари қўйдагича: Атактик полипропиленни термик-оксидлаш усули билан кимёвий модификациялаш [12], битум-полимер боғловчилари (БПБ)[13], эзилган тош-мастик асфалт-бетон учун стабилизаторлар [14], антикоррозион материаллар [15], термопластик зичлантиргичлар (герметик) [16], моддалар, материаллар ва маҳсулотлар учун кимёвий маркерлар [17].

Полимерларнинг оксидланиш мумкин бўлган қўйдаги учта йўналишни келтириш мумкин:

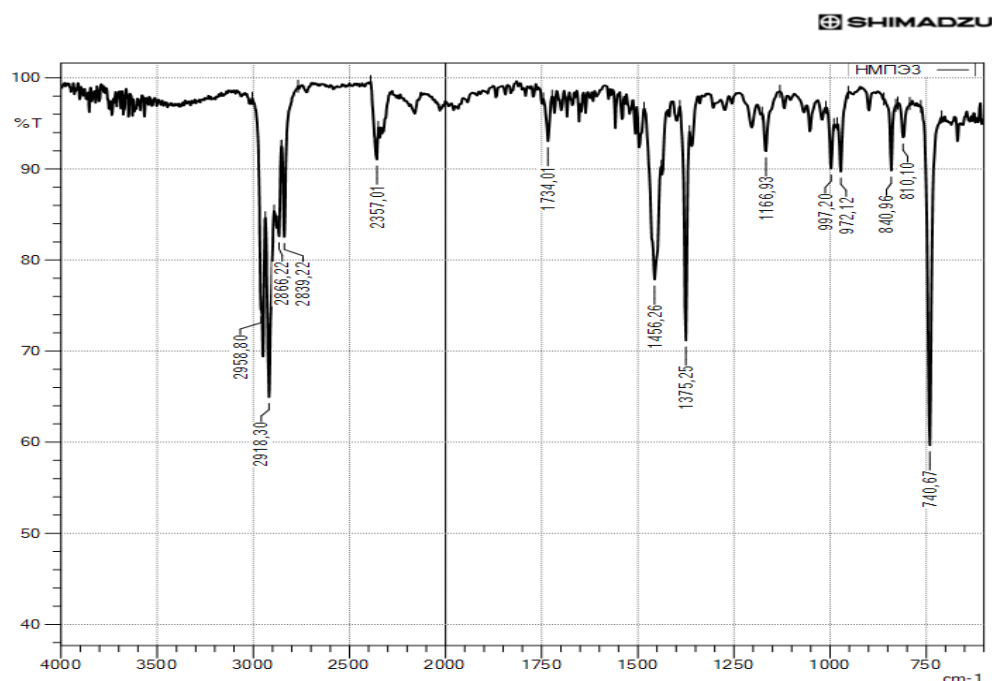
1. Углерод занжирини бўзмасдан, яъни углерод атомлар сони ўзгаришсиз қолади.
2. Оксидланиш корбонил ва гидроксил қош боғлари ҳосил бўлиши орқали ўтади.
3. Углерод занжирининг узулиши билан қўш ва битта боғланишда оксидланиши мумкин. Атактик полипропиленда (C-H боғи) энг заиф ҳисобланади.



**Расм-1. IRAffinity-1S FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTRO-PHOTOMETER (SHIMADZU) да олинган қўйи молекулали полипропиленнинг ИҚ спектри.**

Қўйи молекулали полипропилен (1-расм) ва метилакрилатнинг пайванд сополимерининг (2-расм) ИҚ спектри IRAffinity-1S FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTRO-PHOTOMETER (SHIMADZU) да олинди.

1-расмдаги қўйи молекулали полипропиленнинг ИҚ спектридан кўриниб турибдики,  $2848,86 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{CH}_3$  гуруҳидаги C-H боғининг  $\nu_{\text{сим}}$  тебранишларига, шунингдек  $1462,04 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{CH}_3$  гуруҳи C-H боғининг  $\delta_{\text{асим}}$  деформацион тебранишига тегишлидир.



**Расм-2. IRAffinity-1S FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROPHOTOMETER (SHIMADZU) да олинган қуйи молекулали полипропилен ва метилакрилатнинг пайванд сополимерининг ИҚ спектри.**

ИҚ спектри (2-расм) дан кўриниб турибдики,  $2866,22 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{CH}_3$  гуруҳидаги С-Н боғининг  $\gamma_{\text{сим}}$  тебранишларига,  $2958,80 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси ушбу гуруҳни  $\gamma_{\text{асим}}$  валент тебранишларига, шунингдек  $1375,25 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси С-Н боғининг  $\delta_{\text{асим}}$  деформацион тебранишига,  $2918,30 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{CH}_2$  метилен гуруҳи С-Н боғининг  $\gamma_{\text{асим}}$  валент тебранишларига,  $2839,22 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{CH}_2$  метилен гуруҳи С-Н боғининг  $\gamma_{\text{сим}}$  валент тебранишларига,  $2357,01 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси С-О алкокси гуруҳи тебранишларига,  $1734,01 \text{ см}^{-1}$  ютилиш соҳаси  $\text{C}=\text{O}$  гуруҳи тебранишига,  $1166,93 \text{ см}^{-1}$  С-С боғининг деформацион тебранишларига тегишлидир.

Паст молекулали полипропиленни оксидланиш маҳсулотлари полиметил алмаштирилган алканларнинг ягона молекуляр оғирлиги тақсимотига эга сабаб дизель ёқилғилари учун қўндирмалар олиш имконини беради.

Бундан ташқари атактик полипропилен макромолекуласининг кимёвий тузилиши, 15 % қўш боғни ўз ичига олади бу эса полимерларнинг кимёвий ва термомеханик модификациясини амалга ошириш имконини беради.

Бу эса ўз ўрнида маҳаллий иккиламчи хом ашёлар асосида дизель ёқилғилари учун қўндирмалар ишлаб чиқаришни ташкил этишга асос бўлиб хизмат қилади.



**Адабиётлар рўйхати:**

1. Сапашов И.Я., Фозилов С.Ф. (2022). Полипропилен кукуни асосида дизель ёқилғилари учун қўндирмалар ишлаб чиқиш. *Қорақалпоғистон минтақасида олий таълим ва илм-фан тараққиётида Қорақалпоқ давлат университетининг ўрни: кеча, бугун, эртага (Қорақалпоқ давлат университетининг таъкил этилганлигининг 45 йиллигига бағишланади) мавсусидаги халқаро илмий-амалий анжуман материаллари тўплами*. 127.
2. Базунова М.В., Хақимзянов Р.И., Бабаев М.С., Колесов С. В. (2008). Окисление отходов волокнистых и пленочных материалов из полиэтилена и полипропилена. *Вестник Башкирского университета*. Т. 13. №3. с. 501.
3. Natta G.J. *Polym. Sci.*, 1959. vol. 34. p. 685.
4. Nalla G. *Clim. Ind.*, 1965, vol. 47, p 14
5. Патент. 618950 Канада. 1961
6. Пат. 2292715. Франция. (1977) Опубл. в РЖХим, № 15, 15С276П
7. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. (1988) *Химическая модификация полипропилена и его производных*. Томск.
8. Mino G., Kaiserman S. J. (1958). The new method of synthesis of graft copolymers. *Polymer Sci*. Vol. 31. - P. 242.
9. Жун-Жуй У. (1961). *Хим. Волокна*.15, 18
10. Ohsika T. *Kogyo Kagaku Zasshi*. (1961). vol. 64, p. 1864
11. Заявка на пат. № 55-2589 Япония. (1980).
12. Патент РФ № 2301812. (2007). *Окисленный атактический полипропилен с полярными функциональными группами, способ его получения и установка для осуществления способа*. Бюлл. № 18, Нехорошев В. П., Регнер В. И., Нехорошева А. В., Гаевой К. Н
13. Патент РФ № 2181733.(2002). *Битумно-полимерное вяжущее*. Бюлл. № 12, Нехорошев В. П., Попов Е.А., Нехорошева А.В.
14. Заявка на изобретение РФ № 2007107626. (2008) *Стабилизатор для щебеночно-мастичного асфальтобетона*. Бюл. № 25, Киселев М.А., Воронина А.Н., Веник В.Н., Эфа А.К., Базуев В.П.
15. Попов Е.А., Нехорошев В.П., Нехорошева А.В. (2002). *Модифицированная антикоррозионная композиция на основе пушечной смазки // Химия и техн. топлив и масел*. № 4, С. 35-36 З. М. В.
16. Патент РФ № 2309969. (2007) *Термопластичный герметизирующий материал и способ его получения*. Бюл. № 31, Нехорошев В. П., Лапутина Г. М., Коновалов С. И., Колесов А. В., Нехорошева А. В., Гаевой К. Н.
17. Гаевая Л. Н. (2010). Маркировка дизельного топлива. *Мат. X Окружной конф. «Наука и инновации XXI века»*. Сургут, Т. 1. С. 85-86