

UOT 547.16

POLIETİLENİN ELEKTROKİMYƏVİ SİSTEMDƏ POLİMERANALOJİ ÇEVRİLMƏSİ

¹HƏTƏMOV MƏTLƏB MURTUZ oğlu

²ADİLOVA LƏMAN İSMİ qızı

³ABDULLAYEVA MİNAYƏ BİLAL qızı

Sumqayıt Dövlət Universiteti, 1- tex.e.n, 2,3- k.e.i.

adilovalaman@mail.ru

Açar sözlər: *sulfurilxlorid, aşağı təzyiqli polietilen, kükürd anhidridi, porofor, sulfoxlorlaşma.*

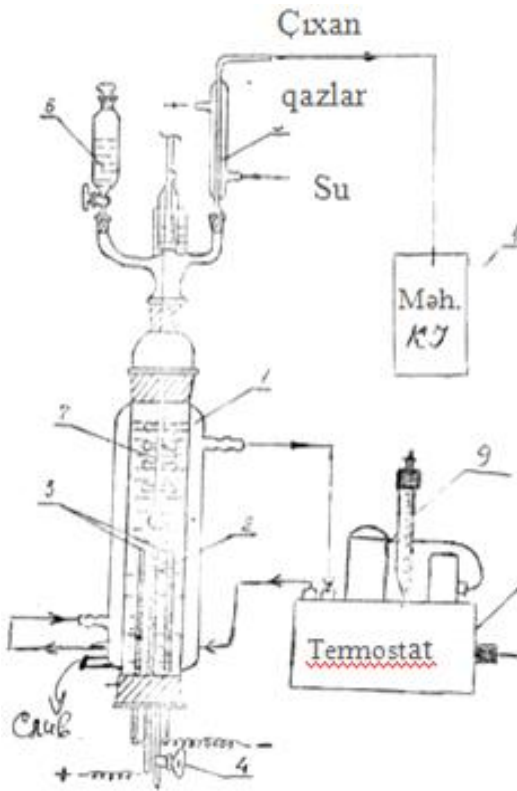
Məlumdur ki, xlorsulfolaşmış polietilen istehsalatda rezintexniki sənayesində mühafizə örtükləri, lak-boya örtükləri həmçinin sənayedə yeni tikinti materialları və s. sahələrdə geniş istifadə olunur.

Xlorsulfolaşmış polietilen özünü kauçuk formalı polimer kimi göstərir, yüksək yaxud aşağı təzyiqli polietilenin sulfoxlorlaşması yolu ilə alınır [1].

Xlorsulfolaşmış polietilenin (XSPE) yüksək təzyiqli polietilenin qaz halında xlor yaxud xlor və kükürd qazı ilə qarışığının karbon-4-xlorid həlledicisi mühitində, atmosfer təzyiqli və həlledicinin qaynama temperaturunda, inisiyatorun iştirakı ilə sulfoxlorlaşması [2], həmçinin aşağı təzyiqli polietilenin xlorbenzol həlledicisi iştirakında 120-125°C temperaturda, inisiyator (porofor) iştirakında xlorsulfolaşması [3] aparılmışdır.

Tərkibində 32,1 kütlə faizi ilə xlor, 3,15 kükürd olan polimerdə reaksiya kütləsini 40-50°C-yə qədər soyutmaq və azotla üfürməklə həll olmuş turş qarışığı 0,003%-ə qədər azaltmaqla da xlorsulfolaşmış polietilen alınmışdır [4].

Polimerə xlor atomu daxil olduqda quruluşun requlyarlığı pozulur, kristallaşma dərəcəsi azalır, buna görə də polimer amorf olur və ilkin polimerin xassələrindən fərqlənir. Tərkibində 30-35% xlor olduqda XSPE-nin möhkəmliyi bir az azalır ki, bu da polietilendə kristallığın pozulması ilə əlaqədardır. Sonrakı xlorlaşma polimerin polyarlığını gücləndirir, buna görə də onun davamlılığı və möhkəmliyi yüksəlir. Tərkibdə xlorun 60%-ə çatması davamlılıq həddinin ilkin polimerdən 1,5 dəfə çox olmasına gətirir. Polietilenə 0,8-1,9% xlorsulfo qrup daxil edilməsi onun vulkanlaşma qabiliyyətini şərtləndirir.



Şəkil 1. Elektrolizer: 1-elektrolizerin gövdəsi; 2-anod; 3-katod; 4-kran; 5-əks soyuducu; 6-ayırıcı qf; 7-qarışdırıcı; 8-termostat; 9-xloru müəyyən etmək üçün KJ məhlulu olan şüşə qab

Polimerə xlor atomunun daxil edilməsi ilə polimer od və yağa qarşı, həmçinin ozon təsirinə qarşı da davamlı olur. Polimerə polyar qrup daxil olduğu üçün metallara və onların ərintiləri ilə (mis, polad, dəmir, tunc, latun, titan, alüminium və s.) yüksək adgeziyaya malik olur, şüşəyə, plastik kütləyə, təbii və süni kauçuklara qarşı isə davamlı olur.

Yuxarıda qeyd olunanlardan belə qənaətə gəlmək olur ki, olefinlərin xlorlaşması və sulfoxlorlaşması, o cümlədən də polietilenin xlorlaşması və sulfolaşması bu polimerlərin modifikasiyası üçün əhəmiyyətli dərəcədə nəzəri və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bununla əlaqədar olaraq, polietilenin elektrokimyəvi sulfoxlorlaşması və alınan məhsulun qanunauyğunluqlarının öyrənilməsini tədqiq etməyə maraq yaranır.

Polietilenin sulfolaşması şüşədən hazırlanmış, termostat, sabit cərəyan mənbəyi, qarışdırıcı və ORTA (anod), qrafit (katod) elektrodları ilə təchiz olunmuş silindrik elektrolizerdə həyata keçirilir.

Sulfoxlorlaşma reaksiyasında natrium-sulfit, xlorid turşusu, yüksək təzyiqli polietiləndən, həlliedici olaraq karbon 4-xloriddən, inisiator olaraq isə azobisizo-butironitrildən istifadə olunmuşdur.

Sistemə verilən elektrik cərəyanının təsirindən xlorid turşusunun elektrolizi nəticəsində xlor ayrılır və eyni zamanda kükürd qazı ilə birlikdə polietilenin sulfoxlorlaşmasında iştirak edir.

Aparılan təcrübələrin nəticəsi. İlkin polimerin molekuluna daxil edilən xlor və kükürd qazının miqdarından asılı olaraq, XSPE-in xassəsi reaksiyanın şəraitini müəyyən etməyə imkan yaradır. Temperaturun təsiri, verilən cərəyanın miqdarı, reaksiyanın davam etmə müddəti, reagentlərin münasibəti, polimerə daxil olan xlor və kükürd qazının ilkin polietilenin molekul kütləsinə təsiri öyrənilmişdir.

Reaksiya mühitinin temperaturu. Polietilenin sulfoxlorlaşması $Cl_2 : SO_2 = 3:1$ münasibətində, reaksiyanın temperaturu isə 0-dan 70°C-yə qədər yüksəldilməklə aparılmışdır. Alınmış nəticələr şəkil 2-də verilmişdir.

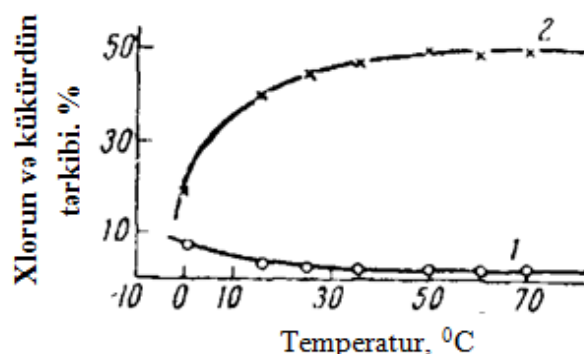
Temperaturun azalması xlorun miqdarının azalmasına (~47-dən 19,2%-ə qədər), kükürdün miqdarının isə artmasına (~2,7-dən 6,6%-ə qədər) gətirir.

Xlor və kükürdün karbon-4-xloriddə həll olması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir, hansı ki, temperaturun artması ilə azalır. Sonrakı bütün təcrübələr 30-40°C temperaturda aparılır.

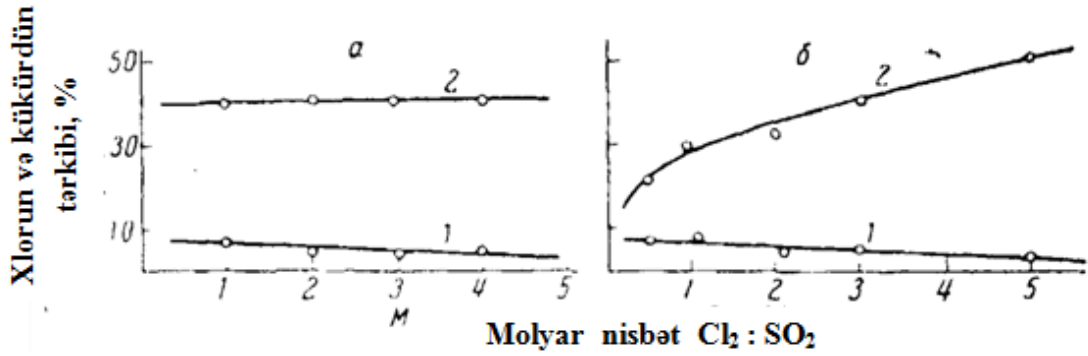
Reagentlərin münasibətinin xlor və kükürdün miqdarına təsiri. Bu məqsədlə iki seriya təcrübə aparılmışdır. Reaksiyanın temperaturu 30°C götürülür, qarşılıqlı təsir edən qazların (xlor və kükürd anhidridi) molyar münasibətləri ($Cl_2:SO_2$) 1:1-dən 4:1 kimi dəyişdirilir. Təcrübələrin nəticəsi şəkil 3-də verilmişdir

Şəkil 3a-dan görüldüyü kimi, $Cl_2:SO_2$ molyar münasibətinin 1:1-dən 4:1 kimi dəyişməsində xlorun sabit verilməsi ilə polimerə eyni miqdarda xlor ~ 38% daxil olur, ancaq $Cl_2:SO_2$ molyar münasibətinin yüksəlməsi xlorun miqdarının xlor atomu halında artması baş verir, ancaq SO_2Cl qrupu halında azalır, belə ki, polimerdə kükürdün miqdarı 6,3%-dən 3,2%-ə qədər azalır.

Şəkil 3b-dən görünür ki, $Cl_2:SO_2$ molyar münasibətinin artması ilə polimerdə xlorun miqdarı yüksəlir ki (21%-dən 49%-ə qədər), bu da reaksiya zonasında xlorun artmasına, alınan məhsulda kükürdün miqdarının (5,7%-dən 1,5%-ə) azalmasına səbəb olur.

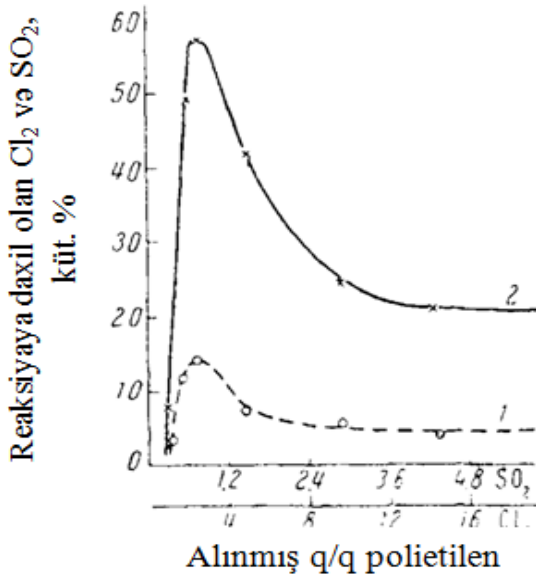


Şəkil 2. Reaksiya temperaturunun sulfoxlorlaşmış polietiləndə xlor və kükürdün miqdarından asılılığı. 1-kükürd; 2-xlor

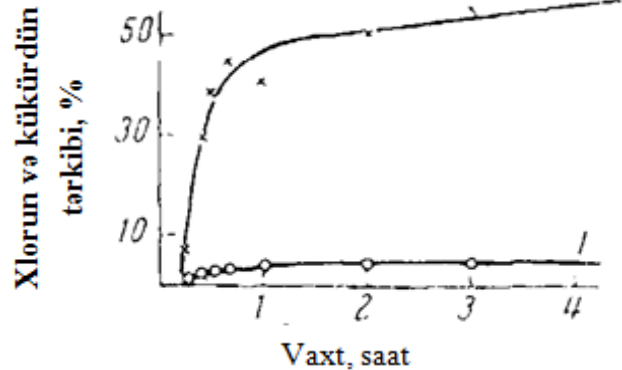


Şəkil 3. Cl₂:SO₂ molyar münasibətlərin polimerdə xlor və kükürdün miqdarına təsiri: a) Cl₂; b) SO₂

Şəkil 4-də reaksiyadan alınan qazlar və polimerə daxil olan qazlar arasındakı münasibət verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, 2 q-dan 3 q-a qədər xlor və 0,5 q-dan – 0,9 qrama qədər kükürd anhidridi alındıqda 1 qram polietilenlə xlorun 45-55%-i, kükürd anhidridinin isə 10-15%-i reaksiyaya daxil olur. Xlorun miqdarı 3 q-dan 9 q-a qədər artırıldıqda 1 q polietilenlə reaksiyaya daxil olan xlorun miqdarı 20%-ə qədər azalır. Eynilə kükürd anhidridinin miqdarı 1 qram polietilendə 1,5 qramdan çox olduqda alınan kükürd anhidridinin 5%-i reaksiyaya daxil olmuş olur.



Şəkil 4. Cl₂ və SO₂ qazlarının reaksiyadan alınan və polietilenlə reaksiyaya daxil olan miqdarları arasındakı asılılıq



Şəkil 5. Polietilenə daxil olan xlor və kükürdün miqdarının təcrübənin aparılma müddətinə münasibəti: 1-kükürd; 2- xlor

Alınan əyrinin maksimumu sulfurilxloridin həlledici ilə (CCl₄) qatılması nəticəsində yaranır.

Polietilenə daxil olan xlor və kükürdün miqdarının təcrübənin aparılma müddətinə təsiri şəkil 5-də görüldüyü kimi, ilk 30 dəq. ərzində polimerə ~ 40% xlor və ~ 2,5% kükürd SO₂Cl qrupu şəklində daxil olmuşdur. Sonrakı yarım saat ərzində xlorun miqdarı 4,5%-ə qədər artmış, kükürd isə olduğu kimi qalmışdır. Reaksiyanı 3 saata qədər davam etdirdikdə polimerdə xlorun miqdarı ~ 45%-ə, kükürdün miqdarı isə ~ 4%-ə çatır. Polimerə 40%-dən çox xlorun daxil olması arzu olunan nəticəni vermir.

Reaksiya şəraitini, xüsusən də Cl₂:SO₂ münasibətinin, cərəyan sıxlığının, həmçinin reaksiyanın stexiometrik münasibətlərinin dəyişdirilməsi ilə polimerdə xlor və kükürdün miqdarını tələb olunan səviyyədə saxlamaq olar.

ƏDƏBİYYAT

1. АС 910661 СССР МКИ С08F114/02. С08F8/38. Способ получения хлор-сульфированного полиэтилена Е.В.Варшавер, Е.Д.Кисиль, Л.И.Кутянин, Я.Л.Ускач, В.Д.Фурсов (СССР); № 296488/23-05; заявл. 29.07.1980; опуб. 07.03.1982; Бюл.№9
2. АС SU1260366 СССР МПК С08F8/38 Способ получения хлорированного или хлорсульфированного полиэтилена / Е.И.Посенчук, М.Б.Кац, Б.Я.Либман, А.И.Гершеневич, В.А.Филимонов (СССР); № 3792027/23-05; заяв.18.09.1984; опуб. 30.09.1986; Бюл. № 9
3. АС 134848 СССР МКИ 39b, 22₀₆; 39 b, 22₀₆; 39c, 25₀₁ Способ получения хлорсульфированного полиэтилена низкого давления / А.И.Гершеневич, А.Г.Ферапонтова, Ф.С.Толстухина (СССР). № 662965/23; заявл. 13.04.60; опубл. 01.01.1961, Бюл. №1.
4. Пат. РФ 2254345, МПК С08F8/38, С08J3/11, С08L23/34 Способ получения хлорсульфированного полиэтилена / Шахова Э.Д., Кульков А.А., Васильева Л.М., Тимонин В.А.; патентообладатель АОЗТ «Лакма-Имэкс». № 2003127014/04; заявл. 26.05.2009; опуб. 20.06.2005; Бюл. № 17, 5 с.

РЕЗЮМЕ

ПОЛИМЕРАНОЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

Hatamov M.M., Adilova L.I., Abdullayeva M.B.

Ключевые слова: *сульфурилхлорид, полиэтилен низкого давления, серный ангидрид, порофор, сульфохлорирование*

Известно, что хлорсульфоловый полиэтилен широко используется в резиновой промышленности для производства защитных покрытий, лакокрасочных покрытий, а также в производстве новых строительных материалов и др.

Электрохимический метод сульфохлорирования отличается от химического тем, что в электрохимическом методе сульфохлорирующий агент – Cl₂ и SO₂, получается в самом процессе. Обеспечивается экологическая безопасность процесса при значительном снижении выбросов вредных веществ в атмосферу.

SUMMARY

POLYMERANOLOGICAL TRANSFORMATION OF POLYETHYLENE IN ELECTROCHEMICAL SYSTEM

Hatamov M.M., Adilova L.I., Abdullayeva M.B.

Key words: *sulphuryl chloride, low pressure polyethylene, sulfuric anhydride, porophore, sulfochlorination*

It is known that chlorosulfonous polyethylene is widely used in the rubber industry for the production of protective coatings, paint and varnish coatings, as well as in the production of new construction materials, etc.

The electrochemical method of sulfochlorination differs from the chemical method in that in the electrochemical method, the sulfochlorinating agent-Cl₂ and SO₂-is obtained in the process itself. Environmental safety of the process is ensured with a significant reduction in emissions of harmful substances into the atmosphere

Daxilolma tarixi:	İlkin variant	26.02.2019
	Son variant	21.02.2020