

## YUQORI TEZLIKDA BURG‘ILASH ISHLARIDA ISHLATILAYDIGAN POLIMERNI SINTEZ NATIJASIDA OLINGAN REAGENTNI QURITISH TEXNOLOGIYASI

Muratov N.D.1,

Masobirov M.U.2

1 "SHALE RESOURCES" XK MCHJ Tog‘-kon ishlari deparamenti boshlig‘i

2 Geologiya fanlari universiteti

### Annotatsiya

Polimer odatda suvli eritma, gel konsentrat (20–30%), yoki cho‘kma (precipitated polymer) ko‘rinishida olinadi. Quritishning maqsadi namlikni 5–10% gacha tushirish, molekular strukturani buzmaslik, tez eruvchanlikni saqlashdir. Quritish jarayonining maqsadi va ilmiy asoslari

Polimer sintezi natijasida olingan mahsulot odatda suvli eritma yoki yuqori konsentratsiyali gel ko‘rinishida bo‘ladi. Bunday holatda uni to‘g‘ridan-to‘g‘ri sanoatda qo‘llash samarador emas, chunki saqlash muddati cheklangan bo‘ladi, transportirovka qiyin, dozalashda noaniqliklar, eruvchanlik tezligi nazorat qilinmaydi.

Shu sababli sintezlangan polimerni barqaror kukun holatiga keltirish texnologik jihatdan muhim bosqich hisoblanadi.

Quritish jarayonida asosiy vazifa namlik miqdorini 5–10 % gacha pasaytirish, molekular massa degradatsiyasini oldini olish, funksional guruhlar aktivligini saqlash, tez eruvchan g‘ovak strukturani shakllantirish.

### Introduction

Polimerni quritish jarayoni diffuziya va konvektiv massa almashinuv qonuniyatlariga bo‘ysinadi [1,2]. Namlikning chiqish tezligi Fik qonuniga asosan ifodalanadi:

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

bu yerda

J — namlik oqimi,

D — diffuziya koeffitsienti,

$dC/dx$  — konsentratsiya gradienti.

Temperaturani nazorat qilish issiqlik almashinuv tenglamasi orqali asoslanadi:

$$q = hA\Delta T$$

bu yerda

q — issiqlik oqimi,

h — issiqlik berish koeffitsienti,

A — issiqlik almashinuv yuzasi,

$\Delta T$  — temperatura farqi.

Yuqori temperatura sharoitida polimer zanjirining termik degradatsiyasi yuz berishi mumkin, ayniqsa yuqori molekular massali polimerlarda [3]. Shu sababli quritish temperaturasi 40–50°C diapazonida cheklandi.

- konvektiv quritish (Tray dryer / Cabinet dryer) buning ishlash prinsipi issiq havo (40–60°C) polimer yuzasi orqali o'tadi, namlik diffuziya orqali chiqadi. Afzalliklari: oddiy arzon, laboratoriya uchun qulay. Kamchiligi: vaqti uzoq, struktura zichlashishi mumkin.
- vakuumli quritish metodikasi (Vacuum dryer).

Laboratoriya sharoitida sintezlangan polimer quyidagi bosqichlar orqali quritildi:

1. Reaktordan olingan polimer eritmasi avval rotorli bug'latgich yordamida 20–30 % quruq modda konsentratsiyasigacha konsentrlandi.
2. Konsentrat vakuumli quritish shkafiga joylashtirildi.
3. Bosim 0,08–0,09 MPa gacha pasaytirildi.
4. Quritish temperaturasi  $45 \pm 5^\circ\text{C}$  da ushlab turildi.
5. Quritish davomiyligi namlik 5–8 % gacha tushguncha davom ettirildi.

- Vakuum sharoitida suvning qaynash temperaturasi pasayadi, bu esa polimer strukturasi saqlagan holda past temperaturada quritish imkonini beradi. Bunday usul molekular massa saqlanishini va reologik xususiyatlarning barqarorligini ta'minlaydi. Ishlash prinsipi - bosim pasaytiriladi, suvning qaynash temperaturasi tushadi, past temperaturada quritish mumkin.

- Vakuum sharoitida quritish suvning qaynash temperaturasi pasaytiradi va past temperaturada samarali namlik chiqarish imkonini beradi [2].

- Polimerlar uchun vakuumli quritish:

- molekular massa saqlanishini ta'minlaydi;
- oksidlanish jarayonlarini kamaytiradi;
- funksional guruhlarning aktivligini saqlaydi [3].

- Ilmiy manbalarda polimer gellarini past temperaturada quritish struktura g'ovakligini saqlashini va keyingi eruvchanlikni yaxshilashini ko'rsatgan [4]. Bu biz uchun eng maqbul laboratoriya usuli.

- *liofilizatsiya (Freeze drying)* Prinsipi – muzlatish, vakuumda sublimatsiya natijasida juda g'ovak (porous) struktura hosil qiladi va bu eng tez eruvchan kukun hosil bo'ladi. Ammo bu ancha qimmat usul.

*Spray drying (Sanoat uchun) usuli.* Prinsipi- eritma tomchilarga aylantiriladi, issiq havoda quriydi, kukun darhol hosil bo'ladi. Afzalligi bir bosqichda kukun osil bo'ladi va granulani nazorat qilish mumkin bo'ladi. Sanoatda suvli polimer eritmalarini kukun holatiga keltirish uchun spray-drying texnologiyasi keng qo'llaniladi [4].

Bu texnologiya:

- yuqori dispersli kukun hosil qiladi;
- nazorat qilingan granulometriyani ta'minlaydi;
- tez eruvchanlikni oshiradi.

### **Kukunga aylantirish bosqichi (Powdering / Milling)**

Quritilgan polimer odatda qatlam yoki plastina ko'rinishida bo'ladi. Uni standartlashtirilgan kukun shakliga keltirish uchun mexanik maydalash usuli qo'llanildi.

Maydalash jarayonida sharli tegirmon yoki laboratoriya maydalagich ishlatildi. Qizishni oldini olish uchun past aylanish tezligi tanlandi. Zarra o'lchami 100–300 mkm diapazonda nazorat qilindi.

Zarra o'lchami tez eruvchanlikka bevosita ta'sir ko'rsatadi. Kukun holatiga keltirilgan polimerning eruvchanlik tezligi uning solishtirma yuzasiga bog'liq bo'ladi [1]:

Zarra o'lchami kamayishi bilan suvning kirish tezligi ortadi va gidratatsiya jarayoni tezlashadi [5].

Zarra diametri kamaygan sari polimerning solishtirma yuzasi ortadi:

$$S \propto 1/d$$

bu yerda

S — solishtirma yuza,

d — zarra diametri.

Shu sababli optimal disperslik darajasi tanlandi. Quritilgan polimerni plastik massasiga o'xshash yoki qattiq plyonka ko'rinishida bo'lishi mumkin.

Kukun qilish uchun quyidagi usullarni ishlatish mumkin.

- *mexanik maydalash (Ball mill / Grinder)* Prinsipi - mexanik zarba berish, siqish, siljish usullari bo'lib, oddiy laboratoriya uchun mos. Lekin ba'zan qizish vaziyatlari sodir bo'lganda degradatsiya berishi mumkin.

- *Kriogen maydalash (Cryogenic grinding)* Prinsipi polimer suyuq azot bilan sovitiladi, mo'rt holatga keladi va maydalanadi. Bunday vaziyatda molekular struktura saqlanadi, juda mayda zarra hosil bo'ladi. Bu esa sanoatda ishlatish uchun juda qulay.

- *Havo klassifikatori (Air classifier mill) usuli.* Bunda zarra o'lchami nazorat qilinadi, fraksiyaga ajratiladi, Bu tez eruvchanlikni boshqaradi.

#### Tez eruvchanlikka ta'sir etuvchi omillar

Omil	Ta'siri
Zarra o'lchami kamayadi	tez eruvchanlik oshadi
G'ovaklik oshganda	suv kirishi (singishi) oshadi
Qoldiq namlik 5–8% bo'lganda	optimal
Kristallik	kam bo'lishi kerak

Bu yerda ilmiy nuqtai nazar bilan qaraganda quritish paytida molekular zanjir relaksatsiyasi, vodorod bog'lamlari, ion guruhlar qayta tashkillanishi

yuz beradi. Agar temperatura yuqori bo'lsa degradatsiya vujudga kelishi molekular massa kamayishi, reologiya yomonlashishi yuz beradi. Shuning uchun hosil qilingan reagentimiz uchun quyidagi jadvalda optimal sxemasini ishlab chiqdik.

Laboratoriya (50 l reaktor) ishlatilganda:

1. Vakuimli konsentratsiya (rotoral bug'latgich).
2. Vakuimli shkaf quritish (40–50°C)
3. Mexanik maydalash elakdan o'tkazish (100–300 mkm)

Sanoat uchun (1–5 t/oy) ishlab chiqilganda.

1. Spray dryer
2. Air classifier
3. Qoplash

### **Kukun polimerning fizik xususiyatlarini baholash**

Quritish va maydalashdan so‘ng quyidagi ko‘rsatkichlar aniqlandi:

- qoldiq namlik (%);
- zarra o‘lchami taqsimoti;
- erkin oquvchanlik;
- eruvchanlik vaqti;
- reologik parametrlar (K va n).

Eruvchanlik vaqti quyidagi mezon bo‘yicha baholandi:  $t_{diss} \leq 5-10$  min

Bunda tayyor kukun suvga qo‘shilganda mexanik yuqori energiyali aralashtirish talab etmasligi kerak.

### **Texnologik samaradorlik va amaliyotga joriy etish imkoniyati**

Taklif etilgan quritish va kukunlash metodikasi quyidagi afzalliklarni ta‘minlaydi:

- mahsulotning uzoq muddatli saqlanishi;
- transportirovka qulayligi;
- dozalash darajasini aniqligi;
- dala sharoitida tez tayyorlanish;
- yuqori tezlikda burg‘ilash sharoitida reologik barqarorlik.

Laboratoriya bosqichida qo‘llanilgan vakuumli quritish va mexanik maydalash sanoat bosqichida spray drying yoki kriogen maydalash bilan masshtablashtirilishi mumkin.

### ***Quritib kukunga aylantirilganda suvda tez eruvchanligini va reologik va psevdoplastik xususiyatlarini saqlab qolishini asoslash.***

Yuqori tezlikda (850–1200 ayl/min) burg‘ilash sharoitida qo‘llaniladigan polimer reagentlar uchun ikki asosiy talab mavjud:

1. Dala sharoitida tez eruvchanlik;
2. Yuqori siljish tezliklarida psevdoplastik reologik barqarorlik.

Polimerni sintez qilish yetarli emas — uni quritish va kukunlash bosqichlaridan keyin ham molekular va funksional strukturasi saqlanishi shart.

### **1. Quritish jarayonining molekular strukturaga ta‘siri.**

#### **Termik degradatsiya xavfi**

Polimer zanjirining termik barqarorligi Arrhenius tenglamasi orqali baholanadi:

$$k=Ae^{-Ea/RT}$$

bu yerda:

k — degradatsiya tezlik konstantasi

Ea — aktivlashtirish energiyasi

T — temperatura

Temperatura oshishi bilan zanjir uzilish ehtimoli ortadi. Shu sababli quritish 40–50°C da amalga oshirildi.

Bu diapazonda:

- amid guruhlari saqlanadi
- karboksilat guruhlari gidrolizlanmaydi
- molekular massa kamaymaydi

## 2. Zarra strukturasi va tez eruvchanlik xususiyatining saqlanishi

Eruvchanlik mexanizmi quyidagicha:

Kukun polimer suvga tushganda:

1. Suv zarra yuzasiga adsorbsiyalanadi;
2. Gidratatsiya qavati hosil bo'ladi;
3. Makromolekula tarqaladi.

Eruvchanlik vaqti Noyes–Whitney tenglamasi bilan baholanadi:

$$dtdC=hDS(C_s-C)$$

bu yerda:

D — diffuziya koeffitsienti

S — zarra yuzasi

h — diffuzion qatlam qalinligi

Zarra diametri kamayganda:

$$S \propto d^1$$

demak, S – zarra yuzasi oshganda, eruvchanlik tezligi ham oshadi.

## 3. Molekular massa va reologik xususiyatlarning saqlanishi.

Polimer eritmasining reologiyasi Ostwald–de Waele modeli bilan ifodalanadi:

$$\tau = K \dot{\gamma}^n$$

bu yerda:

K — konsistensiya koeffitsienti

n — oqim indeksi

**K – konsistensiya parametri**

$$K = f(M_n, \alpha)$$

Agar quritishda zanjir uzilmasa, molekular massa ( $M_n$ ) saqlansa K konsistensiya koeffitsienti ham saqlanadi.

$$M_n \text{ keyin} \approx M_n \text{ oldin}$$

## 4. Pseudoplastiklikning saqlanishi

Pseudoplastik xulq-atvor  $n < 1$  bo'lgan holatda namoyon bo'ladi. Qisman gidroliz darajasi  $\alpha$  bilan bog'liq:

$$n = g(\alpha)$$

$\alpha$  o'zgarmasa n o'zgarmaydi. Vakuimli quritish usuli gidroliz darajasini o'zgartirmaydi, ion guruhlarning qayta reaksiyasini oldini oladi va tuzilma barqarorligini saqlaydi

## 5. Yuqori siljish tezliklarida barqarorlik

Yuqori ayl/min sharoitida mexanik degradatsiya ehtimoli mavjud. Zanjir uzilish kriteriyasi:

$\tau_{hydrodynamic} > \tau_{critic}$

Quritish jarayoni zanjir uzilishini keltirib chiqarmasa, gidrodinamik barqarorlik saqlanadi. Eksperimental jihatdan:

$$\Delta K < 5\% \quad \Delta n < 0.03$$

qabul qilinishi mumkin.

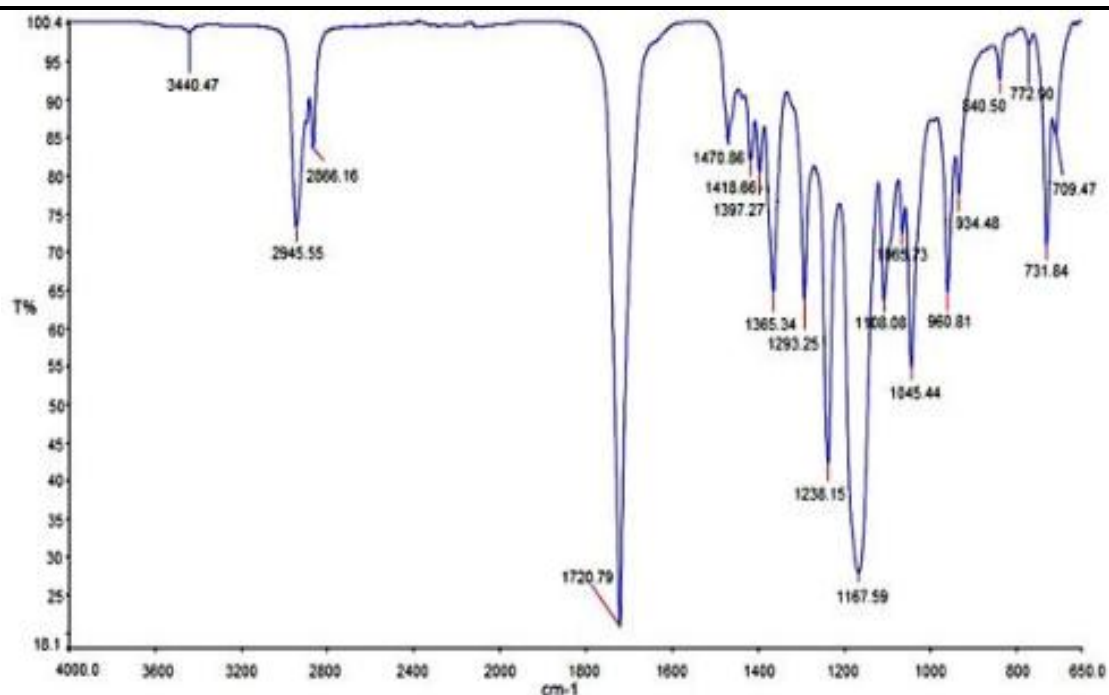
Yuqori siljish tezliklarida barqarorlikni tajribada asoslash uchun quritishdan oldin va keyin molekular massa (GPC), ionlik darajasi, reologik parametrlar, eruvchanlik vaqti solishtiriladi. Agar farq statistik jihatdan ahamiyatsiz bo'lsa ( $p > 0.05$ ), struktura saqlangan deb hisoblanadi. Demak, quritish va kukunlashdan keyin polimer o'zining 5–10 daqiqa ichida erishini, yuqori psevdoplastiklikli ekanligini, yuqori ayl/min da gidravlik yo'qotishlarni kamaytirilganligini va shu bilan burg'lash samaradorligini oshirishini ko'rsatadi.

Quyida polimerimizning tez eruvchanlikni, zarra o'lchamlarini, molekular massasini, ionlik darajasini, kislotali-asosli titrlashni, reologik xususitlarini, yuqori siljishbarqarorligini va termik barqarorligini o'lchash uchun asboblari va ularning o'lchash metodlari to'g'risida qisqacha to'xtalamiz.

**1. Eruvchanlik vaqti o'lchash asbobi** (Magnitli aralashtirgich (RPM nazorati bilan) turbidimetr yoki vizual fotometr hamda pH-metr yordamida (1-rasm) o'lchanadi. **Metodi** - 0.3–0.5 % eritma tayyorlanadi, 400–600 ayl/min da aralashtiriladi. Vaqt o'lchanadi ( $t_{diss}$ ). **Ilmiy mezon:**  $t_{diss} \leq 10$  min bo'lsa, demak, mezonimiz to'g'ri degan xulosaga kelamiz. UV-Vis spektrofotometr bilan konsentratsiya barqarorlashishi tekshiriladi.



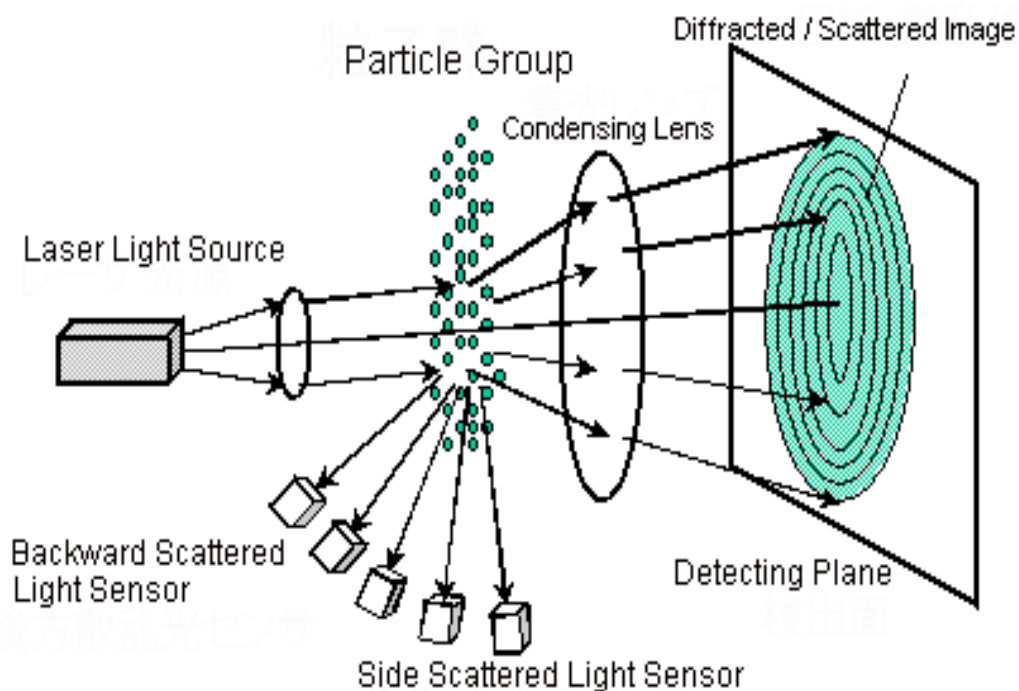
1-rasm. FTIR spektrometr – Funktsional guruhlarni aniqlash uskunasi



2-rasm. Konsentratsiya barqarorlashishi tekshirish

## 2. Polimer zarralarini o'lchash asbobi.

Mazkur o'lchovning ahamiyati shundaki, zarra diametri qanchalik kichik bo'lganda, eruvchanlik shuncha yuqori bo'ladi. Yoki standart elaklar (100–300  $\mu\text{m}$ )



3-rasm. Polimer zarralarini o'lchash sxemasi



4-rasm. Lazer difraktsiya analizatori (Malvern Mastersizer)

## II. Molekular massa saqlanganini isbotlash

O'lchov asbobi GPC sistemasi (RI detektor bilan) o'lchash natijasda

O'lashdan oldingi va keyingi ko'rsatgichlar ( $M_n$ ,  $M_w$ , PDI) orasidagi farq

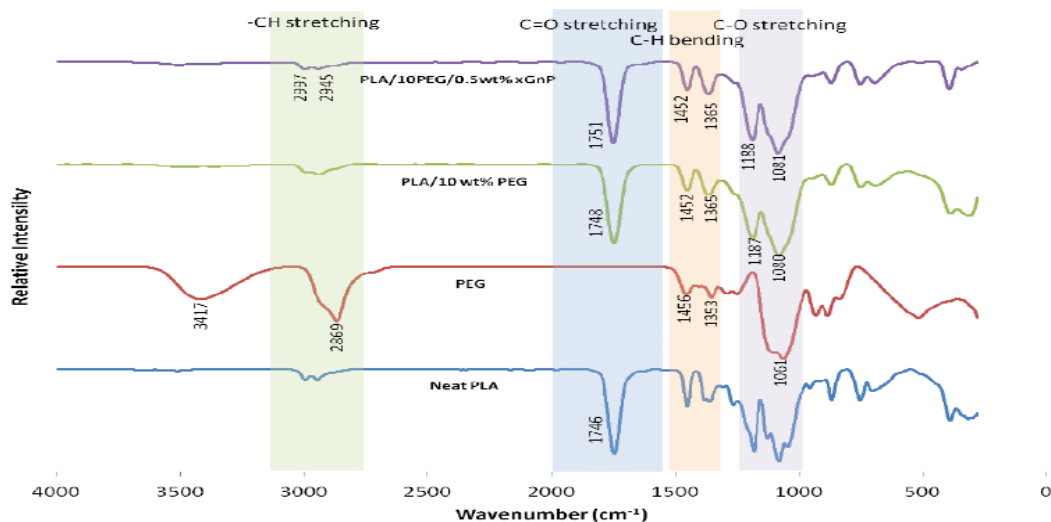
<5% bo'lsa, demak, degradatsiya yo'q ekanligi isbotlanadi.



5-rasm. Gel-permeatsion xromatograf (GPC) – Molekulyar massa va polidisperslikni aniqlash uskunasi

### III. Ionlik darajasi saqlanganini isbotlash

Ionlik darajasini aniqlashda ham FTIR spektrometr yordamida amalga oshiriladi. Bunda CONH2 (amid) va COO<sup>-</sup> (karboksilat) ning kattaliklari tekshiriladi. Natijada polimerning aktivligi yo‘qolmasligi kerak.



6-rasm. Ionlashishning o‘zgarish grafiklari

Bundan tashqari ionlashishni tekshirganda Kislota-asosini titrlash uchun avtomatik titratordan ham foydalaniladi. Bu yerda quyidagi  $\alpha$  ning ko‘rsatgichlari quritishdan keyin o‘zgarmasligi kerak  $\alpha = n\text{COO}^-$

### IV. Reologiyani isbotlash.

Polimerning reologik xususiyatlarini mezonlarimiz darajasida ekanligini isbotlash uchun Reometr (Anton Paar MCR yoki Brookfield DVNext) o‘lchovlari orqali olingan  $\tau$ ,  $\gamma$  bog‘liqligi,  $\eta_{\text{eff}}$   $\gamma$  ning bog‘liqligi, K va n ring bog‘liqligi oldin va keyingi vaziyatlarda ham o‘zgarmasligi lozim.

$$\tau = K\gamma^n$$



7-pacm. Rotational Reometer

### V. Yuqori siljish barqarorligi

Yuqori siljish barqarorligi o'lchash uchun Fann 35 viscometer HPHT rheometer yoki 850–1200 rpm laboratoriya mikseri zarur bo'ladi. O'lchash usuli quyidagicha: 30 min davomida uyqori tezlikda aylantiriladi keyin K va n qayta o'lchanadi/

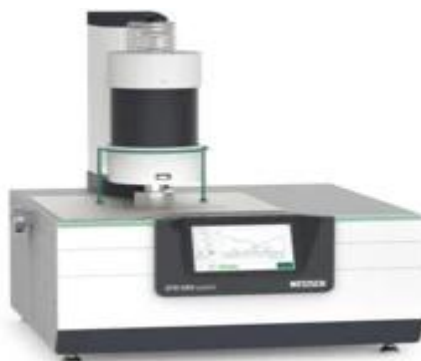
Degradatsiya bahosi:  $\Delta K = \frac{K_0 - K_t}{K_0} \times 100 < 10\%$  bo'lsa — barqarorligi isbotlangan bo'ladi.



8-rasm. Brukfeld viskozimetr – Qovushqoqlikni aniqlash asbobi

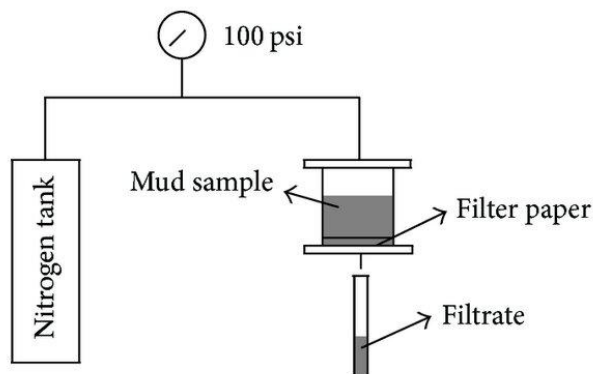
### VI. Termik barqarorlik

Mazkur ko'rsatgichlarni o'lchash uchun TGA (Thermogravimetric Analysis) Differensial skanerlovchi kalorimetr (DSC) – Shisha o'tish haroratini aniqlash uskunasi orqali amalga oshiriladi. Natijada namlik %, termik degradatsiya temperaturasi struktura o'zgarishini aniqlanadi.



9-rasm. Differensial skanerlovchi kalorimetr (DSC) – Shisha o'tish haroratini aniqlash uskunasi

VII. Amaliy burg‘ilash imitatsiyasi quyidagi asbob bilan o‘lchanadi.



10-rasm b). API filtratsiya pressi – Burg‘ilash eritmasi filtratsiyasini aniqlash uskunasi

Demak, to‘liq eksperimental asbob uskunalar va jihozlar bloki quyidagicha bo‘ladi.

2- jadval

Xususiyat	Asbob	Isbot
Eruvchanlik	Turbidimetr	$t \leq 10$ min
Molekular massa	GPC	Mn saqlangan
Ionlik	FTIR / titrlash	$\alpha$ o‘zgarmagan
Reologiya	Reometr	K va n saqlangan
Psevdoplastiklik	log-log grafik	$n < 1$
Shear barqarorlik	High RPM test	$\Delta K < 10\%$
Termik barqarorlik	TGA	struktura saqlangan

Agar yuqoridagi barcha parametrlar statistik jihatdan ahamiyatsiz farq ko‘rsatsa ( $p > 0.05$ ), demak: quritish molekular strukturani buzmagani,

### **Xulosa**

Tanlangan vakuumli quritish va nazorat qilingan maydalash metodikasi:

- molekular massa saqlanishini,
- ion funkcionalligining o'zgarishini,
- tez eruvchanlikni,
- psevdoplastik reologik profilni, ta'minlaydi.

Bu esa yuqori tezlikda burg'ilash sharoitida reagentning texnologik samaradorligini saqlash imkonini beradi.

### **Foydalanilgan adabiyotlar**

1. Treybal R. E. Mass-Transfer Operations. — 3rd ed. — New York: McGraw-Hill, 1980. — 784 p.
2. Geankoplis C. J. Transport Processes and Separation Process Principles. — 4th ed. — Upper Saddle River: Prentice Hall, 2003. — 1026 p.
3. Moad G., Solomon D. H. The Chemistry of Radical Polymerization. — 2nd ed. — Oxford: Elsevier, 2006. — 614 p.
4. Masters K. Spray Drying Handbook. — 5th ed. — London: Longman Scientific & Technical, 1991. — 725 p.
5. Odian G. Principles of Polymerization. — 4th ed. — Hoboken: John Wiley & Sons, 2004. — 768 p.