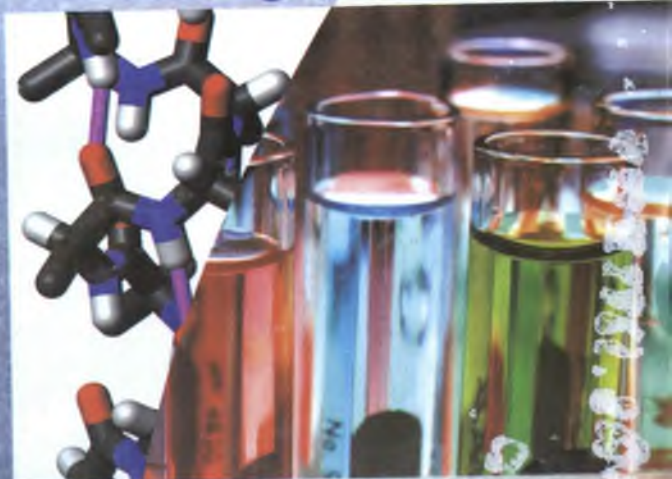


SH.M. Mirkomilov, N.I. Bozorov, I.I. Ismoilov

# Polimerlar kimyosi



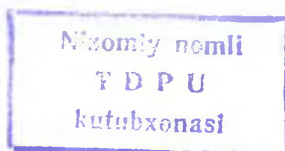
TF0000020172

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLIY VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**SH.M.MIRKOMILOV, N.I.BOZOROV, I.I.ISMOILOV**

**POLIMERLAR KIMYOSI**

O‘zbekiston Respublikasi Oliy va o‘rta maxsus ta‘lim vazirligi  
pedagogika oliy o‘quv yurtlarining kimyo ixtisosligi bo‘yicha ta‘lim  
olayotgan bakalavriat talabalari uchun  
o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etgan



Y-7522/27

**Toshkent  
“NAVRO‘Z”  
2013**

UDK: 94-(575.1)  
КБК 521 (5.О'zb.)

O'quv qo'llanmada polimerlarning tuzilishi va ularni sintez qilish usullari, polimer eritmalari va ularning kimyoviy, fizik-mexanik xossalari va strukturalari bo'yicha nazariy asoslar hamda laboratoriya ishlari va ularni bajarish usullari keltirilgan.

O'quv qo'llanma pedagogika oliy o'quv yurtlarining kimyo bakalavriat ta'lim yo'nalishining "Polimerlar kimyosi" fanining o'quv dasturiga mos ravishda tuzilgan.

O'quv qo'llanmadan polimerlar kimyosi va fizikasi o'qitiladigan boshqa oliy o'quv yurtlarining talabalari ham foydalanishlari mumkin.

В учебном пособии приведены теоретические основы по строению полимеров и способов их синтеза, растворы полимеров и их химические, физико-механические свойства и структуры, а также лабораторные работы и способы их постановки.

Учебное пособие, составлено в соответствии с учебной программой предмета «Химия полимеров» для студентов высших педагогических учебных заведений направления образования бакалавриата химия.

Учебным пособием также могут пользоваться студенты других Вузов, изучающих химию и физику полимеров.

The manual shows the theoretical basis of polymers structure and methods of their synthesis, polymer solutions and their chemical, physical and mechanical properties and structure, and also laboratory work and their ways of performance.

The manual is compiled in accordance with the curriculum of the subject "Polymer Chemistry" for students of higher education on the direction of bachelor chemistry.

The manual may also be used by students of other universities who are studying chemistry and physics of polymers.

**Taqrizchilar:**

1. Kimyo fanlari doktori, professor **A.Maxsumov**
2. Kimyo fanlari doktori, professor **G'.Raxmonberdiev**

**КБК 521 (5.О'zb.)**  
**М 54**  
**Мirkomilov, Sh.M.**

Polimerlar kimyosi (kimyo ixtisosligi bo'yicha bakalavriat talabalari uchun o'quv qo'llanma. **SH.M.Mirkomilov, N.I.Bozorov, I.I.Ismoilov.** – Toshkent: NAVRO'Z, 2013. – 260 b.

ISBN 978-9943-381-58-2

© "NAVRO'Z", 2013

## SO'Z BOSHI

"Polimerlar kimyosi" fanining maqsadi kimyo yo'nalishi bo'yicha universitetlarning bakalavriatida tahsil olayotgan talabalarni, kimyogar- bakalavri bilishi lozim bo'lgan polimerlar kimyosi asoslari va uning muhim amaliy xususiyatlari bilan tanishtirishdan iborat.

Umumiy kursni o'qitishda asosiy e'tibor polimerlar makromolekulalarining katta o'lchami va zanjirsimon tuzilganligi sababli oddiy quyi molekulyar birikmalardan farqlanuvchi xossalari tushuntirishga qaratilgan.

"Polimerlar kimyosi" fanining umumiy nazariy kursi talabalar tomonidan laboratoriya ishlarini bajarish bilan mustahkamlab boriladi. O'quv qo'llanmadagi laboratoriya ishlarining asosiy maqsadi talabalarning kursning umumiy nazariy qismida beriladigan polimerlarning sintezi, kimyoviy o'zgarishlari, fizik-kimyoviy hamda mexanik xossalari, tuzilishi kabi sohalarini chuqurroq tushunish va o'zlashtirishga yordam berishdir.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, polimerlarning tuzilishi va xossalari oid keltirilgan xususiyatlari noyobdir, bunday xususiyatlar quyimolekulali birimlarda bo'la olmaydi, shuning uchun ham, polimerlar kimyosining alohida fan sifatida o'rganilishi va o'qitilishining sababi tushunarlidir.

O'zbekistonda polimerlar ishlab chiqarish uchun zarur xom ashyo manbalaridan neft va gaz, paxta linti, kaprolaktam, acetilen, etilen, akrilamid va akrilonitril kabi monomerlar mavjud.

Hozirgi vaqtda Respublikamizda poliakrilonitril, poliakrilamid, polikaprolaktam, poliamid, karboksimetilsellyuloza, di-, triacetatsellyuloza va mikrokristallsellyulozalarni ishlab chiqarish korxonalari ishlab turibdi, shuningdek Sho'rtan Gaz-kimyo majmuasida polietilen ishlab chiqarish, Namangan, Farg'ona va Yangiyo'l shaharlarida sellyuloza ishlab chiqarish korxonalari ishga tushirilgan.

O'quv qo'llanmada keltirilgan nazariy materiallar va laboratoriya mashg'ulotlari universitetlarning kimyo yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan bakalavrlarining bilimiga qo'yilgan talablar va dasturlariga mos ravishda tuzilgan, shuningdek tavsiya etilayotgan "Polimerlar kimyosi" fanidan o'quv qo'llanma kimyo-texnologiya institutlarida va boshqa mutaxassisliklarda tahsil olayotgan talabalar uchun ham qo'llanma sifatida xizmat qilishi mumkin.

"Polimerlar kimyosi" fanidan o'quv qo'llanmaning I, II, III boblari prof. Sh.M.Mirkomilov, IV, V, VI boblari k.f.n. N.I.Bozorov, VII, VIII, boblari prof. I.I.Ismoilov va laboratoriya ishlari prof. Sh.M.Mirkomilov, prof. I.I.Ismoilov va k.f.n. N.I.Bozorovlar tomonidan yozilgan.

**Mualliflar**

## KIRISH

Kimyo- moddalar, ularning tuzilishi, xossalari va kimyoviy o'zgarishlari haqidagi fan. Polimerlar kimyosi esa- polimer moddalar, ularning tuzilishi, xossalari va kimyoviy o'zgarishlari haqidagi kimyo fanining juda muhim va katta bo'limidir.

Har qanday fan kabi polimerlar kimyosining ham o'z tili, atamalari bor. Poli- ko'p, meros- o'lcham demakdir. Polimerlarning molekulyar massasi juda katta, ulkan bo'ladi. Ularning aniq ilmiy nomi- **yuqori molekulali birikmalar** (YuMB) bo'lib, qisqaroq "**polimer**" deb ataluvchi nomi fan, texnika va hayotda ko'p qo'llaniladi. Polimerlarning molekulasi juda katta molekulyar massaga ega bo'lganligi uchun makromolekula deb ataladi.

**Polimerlar deb-** makromolekulasi zanjirsimon tuzilishga ega bo'lib, ko'p marta qaytariluvchi atomlar guruh (bog'in)laridan tashkil topgan, kovalent bog' asosida birikkan uzun zanjirli yuqori molekulyar birikmalarga aytiladi.

Polimerlar monomer deb ataluvchi quyi molekulali moddalardan sintez qilib olinadi. Polimer makromolekulasining tarkibiga kirgan va uning ko'p marta qaytariluvchi atomlar guruhini tashkil qilgan bo'g'ini- "**monomer**" yoki **oddiy bo'g'in** deb ataladi. Bo'g'inning kimyoviy brutto formulasi monomernikiga teng. Makromolekuladagi bo'g'inlar soni makromolekulaning nechta monomerni kimyoviy bog'lab sintez qilinganligini bildiradi, shuning uchun makromolekulalarning bo'g'inlar soni "**n**" polimerlanish darajasi deyiladi. (Polimerlanish- monomerlardan polimerlarni sintez qilish usulidir). Odatda n- 10, 100, 1000 va undan ham katta bo'lishi mumkin. Polimerlar makromolekulasining eng muhim xususiyati uning zanjirsimon tuzilganligi, ya'ni molekulani chiziqli uzunligining ko'ndalang o'lchamidan ko'p marta (bir necha tartibga) kattaligidir. Masalan, ko'p ishlatiladigan har xil polietilen tasmalaridagi makromolekulalarning uzunligi diametridan 1000-10000 marta katta. Eng katta DNK uzunligi 40 metr bo'lib, eni atigi bir necha angstromga teng bo'ladi.

Polimer makromolekulalari zanjirsimon tuzilganligi uchun polimerlar quyi molekulali moddalardan butunlay farqlanuvchi quyidagi xossalarga ega bo'ladi:

-makromolekulalarning zanjirsimon tuzilishi ularda egiluvchanlik xususiyatini paydo qiladi, shunga ko'ra ma'lum chegarada ilgari mustaqil harakat qiladi. Bu xossasi tufayli makromolekulalardan tashkil topgan jismlar yangi yuqori elastik holatni namoyon qiladi;

-uzun va zanjirsimonligidan makromolekulalarning o'zaro ta'sirlashuvi va bog'liqligining kuchi juda katta, shu sababli polimerning xilma-xil tolalar va tasmalar olinadi;

-polimerlar eruvchanlikda ham yangi xususiyat namoyon qiladi. Ular to'g'ridan-to'g'ri eriy olmaydi, avval bo'kadi, so'ngra eriydi. Eritmasining qovushqoqligi benihoya katta bo'lib, 1-2% eritmalari oquvchanligini yo'qotadi va gelga aylanadi;

-polimerlarning kimyoviy reaksiyalarida oddiy quyimolekulali birikmalarda uchramaydigan hollar ham mavjud.

Makromolekulalar va polimerlarning tuzilishi hamda xossalari o'ziga oid keltirilgan xususiyatlari noyob.

**Polimerlar kimyosi fanining rivojlanishi** uzoq tarixga ega bo'lib, qadimdan insonlar tabiiy polimerning foydalanib kelishgan. Masalan, tabiiy kauchuk, kraxmal, sellyuloza, oqsillar va har xil bo'yoqlar, anorganik polimerning esa kremniyli polimerning keng foydalanishgan. Bunday tabiiy polimerning keng miqyosda foydalanish, ularni kimyoviy qayta ishlab turli mahsulotlar olish XIX asr oxirlarida yo'lga qo'yila boshlangan bo'lsa-da, ularning fizik-kimyoviy xossalari o'rganish bunday moddalar kichik molekulali moddalar xossalari keskin farq qilishini ko'rsatadi.

Sintetik polimerlar esa organik kimyo faniga asos solinishi va organik moddalarni sintez qilish boshlanishi bilan sintez qilina boshlangan va jadal suratlarida rivojlangan. Polimerlar kimyosi fani rivojlanishi bilan sintetik polimerning polistirol, polietilen, sintetik kauchuk va boshqa bir qancha polimerlar sintez qilingan hamda jadal suratda qo'llanila boshlagan.

XIX asrning ikkinchi yarmida kolloidlar haqidagi ta'limotning vujudga kelishi polimerlarni ham kolloidlar deb hisoblashga olib keldi. Polimerlarning xossalari, xususan eritmalari o'rganish bunday moddalar molekulari va zarrachalarining tuzilishi to'g'risidagi turli

bahslarga asos bo'ldi. Nemis kimyogari Shtaudinger Enter German (1881-1965 y.) ko'p marta qaytariladigan guruhlardan tashkil topgan makromolekulalar mavjudligi haqidagi postulatni ilgari surdi. U XX asrning 30-yillariga kelib makromolekulalar tayoqchasimon zanjir tuzilishiga ega deb tushuntirdi. Shvedsariyalik Verner Kun esa makromolekulalar tayoqcha shaklida emas, balki o'ralma shaklida bo'ladi degan g'oyani ilgari surdi. Tabiiy kauchuk, sellyuloza, polistirol, polivinilxloridga o'xshash moddalar molekulari zanjirli tuzilishga ega degan g'oya sekinlik bilan o'z mavqeini egallay boshladi.

Makromolekulaning mavjudligi haqidagi shubha va bahslar ikkinchi jahon urushidan keyin, ya'ni 1945-yilga kelib to'xtadi. Shtaudinger fandagi buyuk ishlari uchun 1953-yilda Nobel mukofotiga sazovor bo'ldi (polimer so'zini (atamasini) ham fanga u kiritgan). Shunday qilib, polimerlar kimyosi XX asrning 40-yillarining oxiri va 50-yillarining boshlarida mustaqil (alohida) fan sifatida shakllana boshladi.

Polimerlar kimyosining shakllanishida Shtaudingerdan tashqari Mark, Flori, Overberger, Karozers, Kargin, Medvedev, Lebedev va boshqa olimlar katta rol o'ynadilar.

Shuni mamnuniyat va faxr bilan qayd etishimiz kerakki O'zbekistonda ham polimerlar kimyosi bo'yicha ilmiy tadqiqot ishlari shu davrda ya'ni, o'tgan asrning 40-yillari oxirlarida akademiklar H.U.Usmonov (1916-1994) va K.S.Ahmedovlar (1914-2003) tomonidan polimer eritmalarining fizik-kimyoviy xossalarini o'rganilishi bilan asos solingan. 1950-yilda O'zR FA Kimyo institutida polimerlar laboratoriyasi tashkil etilgan va H.U.Usmonov mudir etib tayinlangan. Laboaratoriya asosan paxta sellyulozasining sintezi va xossalarini o'rganish bilan shug'ullangan. O'sha davrdan boshlab polimerlar kimyosi bo'yicha kadrlar tayyorlash ham yo'lga qo'yila boshlagan. 1954-yilda Moskva Davlat Universitetida birinchi "Yuqori molekulari birikmalar" kafedrasini tashkil etilib akademik V.A.Kargin ma'ruza o'qiy boshlagan bo'lsa, 1955-yildan boshlab akademik H.U.Usmonov O'rta Osiyo Davlat universitetining (O'zbekiston Milliy universiteti) "Fizikaviy kimyo" kafedrasida polimerlar kimyosidan maxsus kurs o'qib mutaxassislar tayyorlay boshlagan.

O'zbekistonda polimerlar kimyosining jadal rivojlanishida katta burilish bo'lgan davr 1959- yilda O'zR FA tarkibida Polimerlar kimyosi instituti tashkil etilishidan boshlangan. 1964-yilda esa mutaxassislashgan Paxta sellulozasi kimyosi va texnologiyasi ilmiy tadqiqot institutiga aylantirilgan. 1979-yilda esa Respublikamizda polimerlar haqidagi fan sohasi bo'yicha fundamental va amaliy tadqiqotlarni rivojlantirish va muvofiqlashtirish maqsadida O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti tashkil etilgan. Institut asoschisi va rahbari O'zbekiston Respublikasida xizmat ko'rsatgan fan arbobi, O'zR FA akademigi, kimyo fanlari doktori, professor S.Sh.Rashidovadir. Ozbekistonda polimerlar kimyosi fanining rivojlanishida akademiklardan M.A.Asqarov, T.M.Mirkomilov, professorlardan A.Yulchiboev, T.Abdurashidov hamda O'.N.Musayevlarning ham munosib o'rni bor. Hozirgi vaqtda polimerlar kimyosi bo'yicha ilmiy tekshirish ishlari juda ko'p sonli ilmiy tadqiqot institutlari va oliy o'quv yurtlarida olib borilmoqda. Xususan, fundamental tadqiqotlar O'zR FA va Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universitetida yaxshi yo'lga qo'yilgan bo'lib, olimlarimiz yangi polimerlar sintez qilish va ularni amaliyotda qo'llash borasida samarali ishlar olib borishmoqda.

Polimerlar kimyosi fani analitik kimyo, organik kimyo, fizik va kolloid kimyo, eksperimental biologiya, genetika, fizika va qishloq xo'jalik fanlari bilan bog'liq. Bundan tashqari polimerlar kimyosi fani kimyoviy texnologiya, biotexnologiya, farmaceutika kabi fanlarning rivojlanishiga ham yordam beradi.

## POLIMERLARNING KIMYOVIY TUZILISHI

Polimer materiallar, jismlar va moddalarning xossalari ularni tashkil etgan makromolekulalarning eng asosiy xarakteristikasi ikkita, ya'ni kimyoviy tuzilishi (tabiati va tarkibi) va kattaligi (molekulyar massasi)dir. Ana shu o'lchamning xususiyatlari va imkoniyatlari jihatidan ham polimerlar oddiy moddalardan ancha farq qiladi. Polimerlarning tuzilishi shunchalik xilma-xilki, ularning bu xususiyatlarini kimyoviy belgilariga qarab sinflarga bo'lmasdan tushunib olish qiyin.

Makromolekulasining asosiy zanjirini tashkil qilgan elementlariga qarab polimerlar 2 guruhga bo'linadi:

a) asosiy zanjiri faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lsa **karbozanjirli polimerlar** deyiladi — C — C — C — C —.

b) asosiy zanjirni tashkil qilgan atomlar 2 va undan ortiq elementdan iborat bo'lsa **geterozanjirli polimerlar** deb aytiladi.

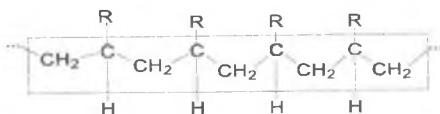
Oqsil va sintetik poliamidlar makromolekulalarining asosiy zanjiri 2 xil element C va N atomlaridan, mochevina-formaldegid smolasi va poliamidlarniki 3 xil C, O va N atomlaridan tashkil topgan.

Polimerlarning makromolekulasidagi bo'g'inlar bir xil bo'lsa gomopolimer, har xil bo'lsa sopolimer deyiladi.

Makromolekulalarning kimyoviy tuzilishi konfiguratsiyasiga oid yana bir omil bo'g'inlarning o'zaro tuzilishi, ya'ni makromolekulasining stereooizomeriyasidir.

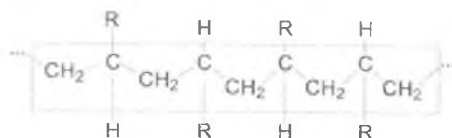
Ma'lumki, uglerod atomidagi o'rinbosarlar 2 xil bo'lsa (R va H, yoki R<sub>1</sub> va R<sub>2</sub>) uglerod atomi asimmetrik atom bo'lib, u L- yoki D-shaklda (o'ng va chapga buruvchi) bo'la oladi.

Agar makromolekulaning asimmetrik atomlari faqat L- yoki faqat D- shaklda bo'lsa (asosiy zanjir yotgan tekislikka nisbatan) o'rinbosarlar asosiy zanjirning bir tomonida bo'ladi:



bunday makromolekula izotaktik deb ataladi.

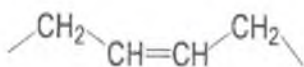
Agar zanjirda L- va D- shakllar almashinib kelsa (L-, D-, L-, D-) bunday makromolekula sindiotaktik deyiladi:



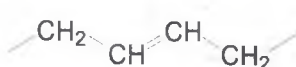
Izo- va sindiotaktik makromolekulalar stereoregulyar (fazoviy tartibli) debyilib, ulardan tashkil topgan polimerlar stereoregulyar polimerlar deyiladi.

Makromolekulaning o'rinbosarlari fazoda tartibsiz (L- va D- shakllar aralash-quralash, statik betartiblikda) joylashgan bo'lsa uni ataktik makromolekula deyiladi. Stereoregulyar makromolekulalar o'zaro tartibli joylashishi mumkin, ataktik makromolekulalarda bunday imkoniyat yo'q (silliq va silliq bo'lmagan taxtaning taxlanishiga o'xshash), shu sababli stereoregulyar polimerlarning materiallari yuqori mexanik xossalarga ega bo'ladi, chunki stereoregulyar makromolekulali polimerlar ko'pincha kristall strukturaga, ataktik polimerlar esa amorf strukturaga ega bo'ladi. Masalan, izotaktik polipropilenning sindiotaktik polipropilendan zichligi va erish harorati (20°C) yuqori bo'ladi.

Polimerlarda sis-trans- izomeriya diyenlarning (masalan, polibutadien) polimerlarida uchraydi. Bu ham fazoviy (geometrik) izomeriyaning xususiy bir turidir:



Sis- izomer



Trans- izomer







Bu izomeriya ham polimerlarning xossasiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Masalan, 1,4-poliizoprenning sis- izomeri oddiy haroratda elastik holda (tabiiy kauchuk Geveya daraxtidan olinadi) bo'ladi va kauchuk sifatida ishlatiladi. Ammo uy haroratida trans- izomer (guttapercha) qattiq plastikdir, chunki, u ancha yuqoriroq haroratda (+65°C) yumshaydi va undan yuqoriroq haroratdagina kauchuksimon xossani namoyon qiladi.

Makromolekulyar zanjirning tuzilishiga qarab polimerlar 3 xil, ya'ni chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon bo'ladi. Ular xossalari har xilligi makromolekula konfiguratsiyasining shaklida ko'rinib turadi (1-jadval).

Asosiy zanjirning tarangligi har-xil bo'lishi mumkin. U asosan ko'p jihatdan bo'g'inlarning kimyoviy tuzilishi va tabiatiga bog'liq.

**1-Jadval.**

**Makromolekula zanjirining tuzilishi**

<b>Makromolekula zanjiri konfiguratsiyasining turlari</b>	<b>Zanjirning tuzilishi</b>
Chiziqli	
Narvonsimon	
Spiralsimon	
Tarmoqlangan (statik)	
Archasimon	
Yulduzsimon	

Polimerlarning molekulyar massasi ularning asosiy ko'rsatkichlaridan biri bo'lib, 5-10 mingdan bir necha milliongacha oraliqda bo'ladi.

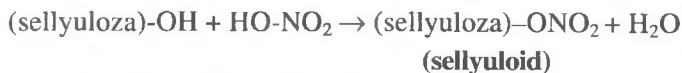
Quyida molekulyar moddalarda, bilamizki, molekulyar massa bir xil bo'ladi. Undan farqli o'laroq, polimerlarni tashkil qilgan makromolekulalarning molekulyar massasi har xil, polidispers bo'ladi, shunga ko'ra birorta eng toza polimerni ham "toza modda" deb bo'lmaydi, chunki u har xil molekulyar massa qiymatiga ega bo'lgan makromolekulalardan tashkil topgan.

## POLIMERLAR SINTEZINING UMUMIY USHLARI

Quyida molekulari birikmalardan yuqori molekulari birikmalar, ya'ni polimerlarning sintezi 2 usul bilan, ya'ni polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalari orqali amalga oshiriladi.

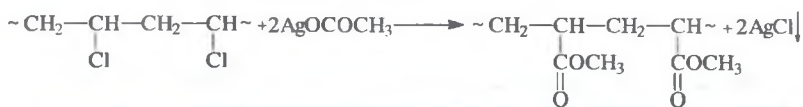
Insoniyat o'tgan asrda yangi polimerlarni tabiat yaratgan tabiiy polimerlardan funksional guruhlarini kimyoviy o'zgartirib sintez qilgan. Bu uchinchi, polimeranalogik o'zgarishlar usuli deb ataladi.

Bu usulda ma'lum (ko'pincha, tabiiy) polimerlardan ularning funksional guruhlarini kimyoviy o'zgarishlari- reaksiyalari bilan amalga oshiriladi. O'tgan asrning 2- yarmida insoniyat hali polimerni bilmagan holda paxtadan uni nitrat kislota bilan qayta ishlab sellyuloid nomli plastmassa olgan. Bunda sellyulozaning gidroksil (-OH) guruhlarini bilan kislota orasida quyidagicha reaksiya boradi:



Keyinchalik, ya'ni XX asr boshlarida sellyulozadan bir necha yangi polimerlar: sellyuloza uch acetati, sellyuloza ikki acetati va boshqa polimerlar (karboksimetilsellyuloza, metilsellyuloza) sintez qilindi.

Bu usulda sintetik polimer- polivinilxloriddan polivinilacetat olinadi:

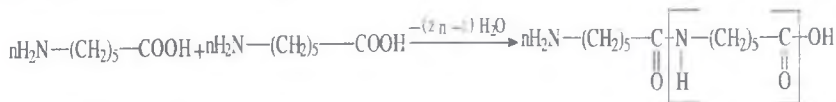


Monomerlarning funksional guruhlarini o'zaro reaksiyasi vositasida yuqori molekulari birikma sintez qilishni polikondensatlanish deb ataladi. Polikondensatlanish ko'pincha qo'shimcha past molekulyar birikmalarning (H<sub>2</sub>O, HCl, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, spirt) ajralishi bilan boradi.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan ko'p tonnali polimerlarni ishlab chiqarishda ishlatiladigan polikondensatlanish reaksiyalariga misollar keltiramiz.

Poliefirlarni ikki asosli kislotalarni ikki asosli spirtlar bilan, poliamidlarni esa aminokislotalarning o'zaro polikondensatlanish reaksi-

yalar yordamida sintez qilib olinadi:

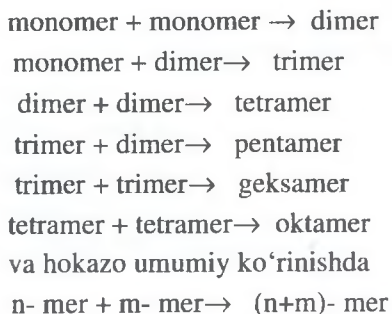


Aminokapron kislota

polikaprolaktam (poliamid-6)

Poliuretanlarni diizocianatlarning diollar bilan reaksiyasi orqali olinadi, bunda past molekulyar modda ajralib chiqmaydi. Polikarbamidlarni mochevina bilan aldegidlarning funktsional guruhlarining reaksiyasi orqali sintez qilinadi, natijada smolalar olinadi.

Polikondensatlanish bosqichli jarayon bo'lganligi bois molekulyar massa asta-sekin o'sib boradi. Monomer va oxirgi polimer o'rasida hosil bo'lgan oraliq moddalarni istalgan vaqtda ajratib olish mumkin:



Shuni aytish kerakki, polimer hosil bo'lishidan ancha avval monomer to'la sarf bo'lib n-merlarga aylanib bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyalari qaytar va qaytmas ikki guruhga bo'linadi. Qaytar polikondensatlanishda yuqorimolekulali birikma olish ancha qiyin kechadi, chunki  $\bar{P} = \sqrt{K_m / [S]}$  bu yerda  $\bar{P}$  - polimerlanish darajasi,  $K_m$  - muvozanat doimiysi,  $[S]$  - ajralib chiqqan quyi molekular massali moddalarning konsentratsiyasi.

Oddiy hollar uchun Karozers tenglamasi:

$$\bar{P} = \frac{1}{1-x}$$



qo'shiladigan moddalar (iniciator, katalizator)dan faol zarracha hosil bo'ladigan erkin radikal yoki ionlar vositasida boradi.

Har qanday jarayon kabi polimerlanish jarayoni ham ma'lum sharoitdagina sodir bo'la oladi. Termodinamikaning II-qonuniga ko'ra polimerlanish o'z-o'zidan borishi uchun  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$  bo'lishi kerak. Bu yerda  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ - monomerning polimerga aylanishidagi moddalar sistemasining erkin Gibbs energiyasi, entalpiyasi H va entropiyasi S ning o'zgarishi.

Qo'sh bog'li (masalan, vinil guruhi bor) monomerlarning polimerlanishida odatda  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S < 0$  bo'ladi, issiqlik ajraladi, entropiya kamayadi. Asosiy shart  $G < 0$  bo'lishi uchun  $\Delta H > T\Delta S$  bo'lishi kerak.

Undan  $\frac{\Delta H}{\Delta S} = T_{p.yu.}$  (polimerlanishning yuqori harorati- $T_{p.yu.}$ ) dan past haroratdagina ( $T < T_{p.yu.}$ ) polimerlanish o'z-o'zidan sodir bo'la oladi (termodinamika sharti).

Agar  $T > T_{p.yu.}$  bo'lsa, polimerlanishga teskari jarayon- **depolymerlanish**- polimerning monomerga parchalanishi sodir bo'ladi. Agar  $T = T_{p.yu.}$  bo'lsa polimerlanish va depolymerlanish o'rtasida muvozanat bo'ladi. Bu xulosalar polimerlanish muhitida monomer va polimerning konsentratsiyasi o'zgarmasgina o'rinalidir. Polimerlanish toza monomerda olib borilganda polimer cho'kmaga tushsagina (massadagi polimerlanish usuli) hosil bo'layotgan polimerlanish geterofazali polimerlanish deb yuritiladi va aytilgan shart ( $C_M = \text{const}$ ) amalda bo'ladi.

Ammo eritmada yoki massada polimerlanish ko'pincha gomogen polimerlanish bo'lib, hosil bo'lgan polimer erituvchi va monomerda eriydi, monomer va polimerning konsentratsiyasini o'zgarishi bilan boradi. Bunday sistemada doimiy haroratdagi muvozanat vaqtida  $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_M$  ( $K_M$ - muvozanat doimiysi)  $\Delta G = 0$  bo'lganda  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_M$ . Bu tenglamadagi  $K_M$  monomerning muvozanatdagi konsentratsiyasi  $[M_m]$  bilan bog'lansa

$T_{p.yu.} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M_n]}$  bo'ladi. Bu yerda,  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  1 mol monomerni amorf holdagi polimerga aylangandagi (standart sharoitda) standart Gibbs energiya, entalpiya va entropiyasidir.  $M_m$  1 mol bo'lsa, yuqoridagi tenglama  $T_{p.yu.} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$  bo'ladi. Uning qiymatlari bir necha qo'sh bog' tutgan monomerlar uchun quyidagi jadvalda keltirilgan.

**2- Jadval.**

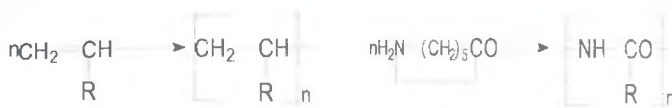
**Ba'zi moddalarning polimerlanish issiqligi (Q) va yuqori harorati**

Monomer	Q=- $\Delta H$ , kJ/mol	$T_{p.yu.}$ , $^{\circ}C$	Modda	Q=- $\Delta H$ , kJ/mol	$T_{p.yu.}$ , $^{\circ}C$
Etilen	94.3	351	formaldegid	21.0	120
Stirol	75.8	397	acetaldegid	~0	-31
Metilakrilat	78.0	-	Aceton	~0	-173
Metilmetakrilat	55.3	197	acetonitril	-15.5	-

Jadvaldan ko'rinib turibdiki, vinil guruhli monomerlarning  $T_{p.yu.}$  baland, oddiy haroratda polimer mustahkam, chunki  $nM \rightarrow M_n$  da ancha issiqlik ajralib chiqadi. Ammo karbonil  $C=O$  guruhi tutgan moddalarning polimerlanishi esa issiqlik yutilishi bilan sodir bo'ladi va polimerlari chidamsiz. Formaldegidning polimerlari bundan mustasno, chunki ular  $+120^{\circ}C$  gacha mustahkam bo'ladi.

Har qanday moddalar (monomerlar) uchun  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  ma'lum bo'lsa  $T_{p.yu.}$  ni hisoblab topish mumkin. Shuni esda tutish kerakki, polimerlanishda monomerning erkinlik darajasi (ayniqsa, ilgariylanma harakat erkinligi) sezilarli kamayadi, shu sababdan, polimer hosil bo'lishida sistemaning entropiyasi pasayadi. Odatda,  $\Delta S^0 = -100-120$  J/mol $\times$ K oraliq'ida bo'ladi.

Yuqorida ta'kidlanganidek, polimerlanish monomerlar qo'shbog'larining uzilishi yoki yopiq zanjirini ochilishi va zanjirli birikishi natijasida sodir bo'ladi:



Polikondensatlanish reaksiyalaridan farqli o'laroq polimerlanish reaksiyalari- zanjirli reaksiya hisoblanadi va u uch bosqichdan iborat bo'lib, ular quyidagilar:

**I-bosqich: Monomerni iniciirlash-faollashtirish:** uning boshlanishi uchun dastlab monomerning o'zini faollash zarur. Bu birinchi bosqich monomerga alohida qo'shilgan iniciator yoki katalizatorlarning beradigan faol zarrachalari (radikal yoki ion) yoki monomer moddasini nurlantirganda hosil bo'ladigan radikal yoki ion kabi faol zarrachalarni ( $R^*$  bilan belgilaymiz) monomer molekulasiga birikishidan iborat:



bu yerda J- iniciator. Bu jarayon monomerni iniciirlash deyiladi.

**II-bosqich: Zanjirning o'sishi:** faollashgan monomerni  $RM^*$  monomer molekulari bilan to'qnashib ularga birikishi va faol markazni oxirgi monomer bo'g'iniga ko'chishidan iborat:



O'sayotgan  $R \sim M^*$ - kinetik zanjir deyiladi.

**III-bosqich: Zanjirning uzilishi:** O'sayotgan kinetik zanjir biror bir zarracha yoki modda molekulasiga (monomer, erituvchi yoki ikkinchi kinetik zanjir) to'qnashib faolligini yo'qotadi va o'sishdan to'xtaydi:



Shu bilan makromolekula hosil bo'ladi, ammo polimerlanishda ko'pincha yana bir bosqich sodir bo'ladi. Uning nomi zanjirning uzatilishidir.

**Zanjirning uzatilishi:** o'sayotgan kinetik zanjir reaksiya muhitidagi erituvchi yoki boshqa moddalar molekulari (A) bilan to'qnashib ularga faol markazni uzatadi:



Faollashgan yangi zarracha  $A^*$  xuddi  $R^*$  kabi monomer molekulasiga birikib yangi kinetik zanjirni paydo bo'lishi va o'sishga olib keladi:



Polimerlanish reaksiyalari boshqa reaksiyalardan farq qilib o'ziga xos bo'lgan bir necha xususiyatlari mavjud:

a) reaksiyaning har qanday vaqtida reaksiyon muhitda faqat monomer va polimer molekulari topiladi. Xuddi polikondensatlanish reaksiyasidagidek oraliq moddalar bo'lmaydi;

b) hosil bo'layotgan polimerning  $\bar{M}$  doimo bir xil. U polimerlanish chuqurligi va temperaturaga bog'liq. Ular o'zgarmas bo'lganda  $\bar{M}$  vaqtga bog'liq emas.  $P \sim f(t^0, \psi)$ ;

v) reaksiyaning vaqti ortishi natijasida faqat makromolekulalar soni va unumi oshadi.

Ana shu xususiyatlari bilan zanjirsimon polimerlanish reaksiyalari polikondensatlanish va bosqichli polimerlanish reaksiyalaridan farq qiladi.

Polimerlanish jarayoni uni boshlab beradigan faol zarrachaning tabiatiga qarab uch turga bo'linadi:

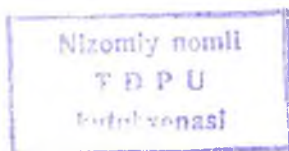
1. Radikalli polimerlanish;
2. Kationli polimerlanish;
3. Anionli polimerlanish.

Ular mexanizmi va kinetikasi bilan bir-biridan ancha farqlanadi.

Monomerlar o'zining kimyoviy tabiati va tuzilishiga qarab esa polimerlanish uslubi bilan farqlanadi.

U-7522/27

17



**Tayanch iboralar:** monomer, polimer, oligomer, birikmalar, yuqori molekulyar birikmalar, makromolekula, polimerlanish reaksiyalari, qovushqoqlik, karbo- va getero- zanjirli polimerlar, o'rtacha molekulyar massa, gomo- va getero- polimerlar, stereo izomeriya, chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon tuzilish, polikondensatlanish reaksiyalari, polimeranologik o'zgarishlar, depolimerlanish, iniciirlanish, zanjirning o'sishi, uzilishi va zanjirning uzatilishi.

### **Nazorat savollari:**

1. Polimerlar qanday moddalar hisoblanadi?
2. Polimerlar kimyosi fani nimani o'rganadi?
3. Polimerlarning boshqa moddalardan qanday asosiy farqlari mavjud bo'ladi?
4. Polimerlar kimyosining rivojlanish tarixi haqida nimalarni bilasiz?
5. O'zbekistonda polimerlar kimyosi fanining asoschilari kimlar?
6. Polimeranalogik o'zgarishlar deganda nimani tushunasiz?
7. Zanjirli reaksiyalar deganda qanday reaksiyalar tushuniladi?
8. Zanjirli polimerlanish reaksiyalari necha bosqichdan iborat bo'ladi?
9. Polimerlanish reaksiyalarining qanday o'ziga xos xususiyatlari mavjud?
10. Polimerlanish reaksiyalari ularni boshlab beradigan zarracha tabiatiga qarab nechta turga bo'linadi?

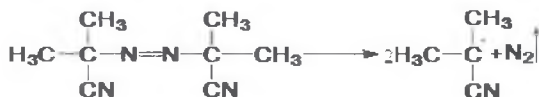
# 1-QISM: SINTETIK POLIMERLARNING OLINISHI

## I BOB. RADIKAL POLIMERLANISH REAKSIYALARI

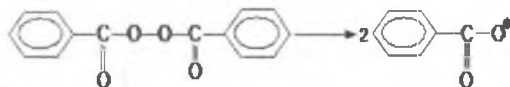
Radikal polimerlanish: jarayonini juftlashmagan elektroni bor bo'lgan va erkin radikal deb ataluvchi zarrachalar boshlab beradi. Radikallar faol zarrachalar bo'lib juda ko'p moddalarning molekulari, jumladan, monomerlarning molekulari bilan birikib zanjirsimon polimerlanish reaksiyasini boshlab yuboradi.

Erkin radikallarni monomerlarni ultrabinafsha yoki  $\gamma$ - nurlar bilan nurlantirib yoki monomerning o'zini qizdirib termik usulda olinadi, ammo ko'pincha nomustahkam **iniciator** deb ataluvchi moddalarni monomerga yoki monomer eritmasiga qo'shib va parchalab (ozgina qizdirish bilan) olinadi. Laboratoriya va sanoatda nomustahkam azo ( $\text{—N=N—}$ ) guruh tutgan azobisisobutironitril va peroksid ( $\text{—O—O—}$ ) guruhi tutgan benzoil peroksidi kabi iniciatorlar ko'p qo'llaniladi. Qizdirilganda ular gomolitik parchalanishga uchrab har bir molekulasida ikkita erkin radikal hosil qiladi:

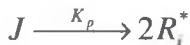
a) azobisisobutironitril:



b) benzoil peroksidi:



Iniciator molekulasini-  $J$ , hosil bo'lgan erkin radikalni-  $R_1^*$  bilan belgilasak, iniciatorning parchalanish reaksiyasi:



bo'ladi, bu yerda  $K_p$ - parchalanish doimiysi.

Iniciatorning parchalanish doimiysi muhit va haroratga, faollanish energiyasi ( $E$ ) esa faqat muhitga bog'liq (jadvalga qarang).

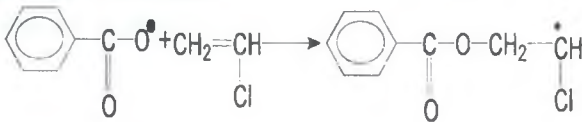
3- Jadval.

Iniciatorning parchalanish doimiysining muhit va haroratga bog'liqligi

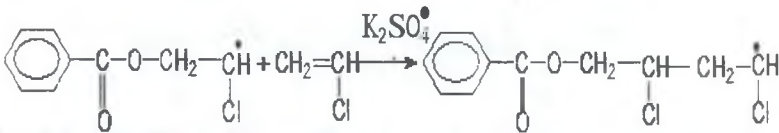
Iniciator	Muhit, erituvchi	T (°C)	$K_n(S^{-1})$	$E_i(kJ/mol)$
Benzoil peroksid	massada	70	$1.38 \times 10^{-5}$	116.3
Benzoil peroksid	massada	70	$1.10 \times 10^{-5}$	120.5
Azobisizobutironitril	massada	70	$3.17 \times 10^{-5}$	128.4
Azobisizobutironitril	toluol	70	$4.0 \times 10^{-5}$	121.3

Hosil bo'lgan radikallar monomer molekulasida bilan to'qnashib, unga birikadi va yangi faol radikal  $R^* + M \rightarrow RM^*$  hosil qiladi. Bu polimerlanishning birinchi- **inicirlash** bosqichidir.

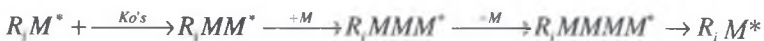
Masalan, vinilxloridning polimerlanishida bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:



**Zanjirning o'sishi:** Bu faol zarracha yana bir monomer molekulasida bilan to'qnashib, uni o'ziga biriktirib zanjirning o'sish jarayonini boshlab beradi:



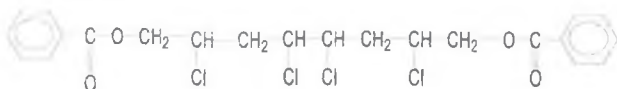
Umumiy ko'rinishda (bu yerda  $K_o$ -o'sish doimiysi) quyidagicha bo'ladi:



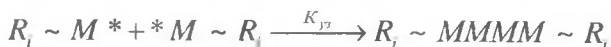
Bu yerda,  $RM^*$ - o'sayotgan kinetik zanjir. Radikal polimerlanishda o'sish jarayoni juda tez boradi.

**Zanjirning uzilishi:** O'sayotgan zanjir o'ziga o'xshash zanjir bilan to'qnashib 2 xil uslub- mexanizmida, rekombinatsiya yoki disproporsiyalanish jarayonida faolligini yo'qotadi. Misol sifatida rekombinatsiya mexanizmini keltiramiz:

Rekombinatsiya:



umumiy ko'rinishda:



Polimerlanishning elementar o'sish va uzilish jarayonlarining tezligi va doimiysi monomerning kimyoviy tabiati, ya'ni tarkibi va tuzilishiga shuningdek reaksiyaning haroratiga ham bog'liq bo'lishi mumkin (4-jadval).

**4-Jadval.**

**Monomer kimyoviy tabiatining o'sish va uzilish jarayonlari tezligiga bog'liqligi**

Monomer	T (°C)	K <sub>o's</sub> , l/mol×s	K <sub>uz</sub> , l/mol×s
Stirol	25	44	48*10 <sup>6</sup>
Stirol	60	176	72*10 <sup>6</sup>
Vinilxlorid	25	3130	2300*10 <sup>6</sup>
Vinilacetat	25	1012	59*10 <sup>6</sup>
Akrilonitril	25	52	5*10 <sup>6</sup>
Metilmetakrilat	40	513	47*10 <sup>6</sup>

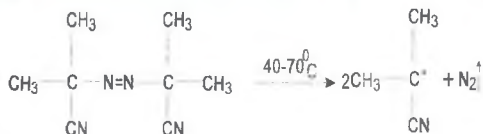
E'tibor bering, o'sish 10<sup>1</sup>-10<sup>4</sup>, ko'pincha 10<sup>2</sup>-10<sup>3</sup> atrofida, uzilish doimiysi esa 10<sup>6</sup>-10<sup>8</sup> atrofida bo'ladi. Uzilish jarayoni juda tez sodir bo'ladi ammo erkin radikallar ya'ni, inetik zanjirlar soni ko'p va ularni oxirgi bo'g'ini bir-biri bilan uchrashishi qiyinroq bo'lganligi bois polimer makromolekula hosil qilib ulguradi.

**Zanjirning uzatilishi:** o'sayotgan zanjirning radikali reaksiya borayotgan muhitdagi erituvchi, qo'shilma yoki, ba'zan monomer molekulasiga to'qnashib faol markazni uzatib yuborishi mumkin.

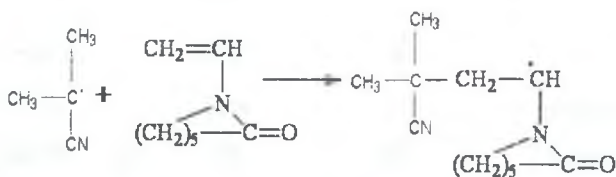
Xloroform, dixloretan kabi oson radikal hosil qilib parchalanadigan eritmalarda uzatilish jarayoni ancha tez boradi va makromolekulalarning juda katta, uzun bo'lishiga imkon bo'lmaydi. Bulardan tashqari, hozirgi vaqtda zanjir uzatuvchi moddalardan spirtlar (izopropil va izobutil spirtlari) va allil birikmalari (allilbenzol, allilkaprolaktam) hosil bo'layotgan polimerlarning molekulyar massasi va polidispersligini boshqarish maqsadida keng miqyosda qo'llanilmoqda.

Misol tariqasida N-vinilkaprolaktamning erituvchi hamda zanjir uzatuvchi sifatida qo'llanilgan izobutil spirti ishtirokidagi radikal polimerlanish reaksiyasini keltirish mumkin:

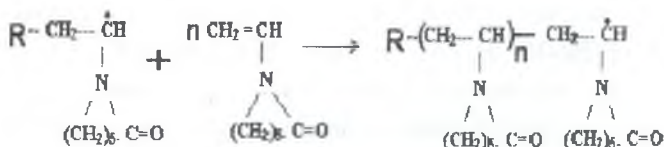
**I-bosqich:** Inicirlanish yoki zanjirning hosil bo'lish bosqichi: azobisizobutironitril iniciatorining erkin radikalga parchalanishi:



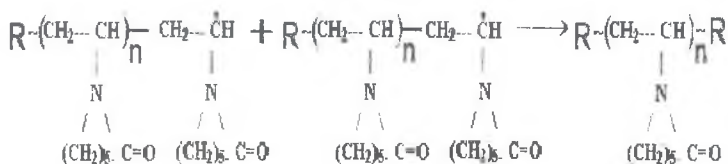
va monomerning qo'shbog'i bilan birikishi asosida boradi



**II-bosqich:** Zanjirning o'sish bosqichi. Hosil bo'lgan monomer radikaliga ketma-ketlik bilan monomerning birikishidan hosil bo'ladi:

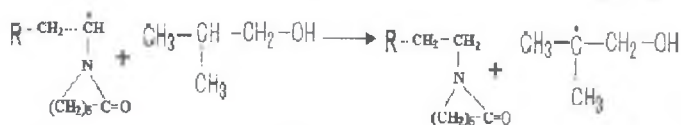


**III-bosqich:** Zanjirning uzilish bosqichi. Makroradikallarning rekombinatsiyalanishi hisobidan bimolekulyar bo'ladi va uzilishining xususiyati reakcion aralashma tarkibiga bog'liq bo'lmaydi:

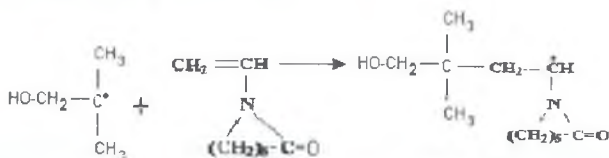


Polimerlanish jarayonida asosiy o'rinni izobutil spirtga zanjir uzatish reaksiyasi egallaydi.

**IV-bosqich:** Zanjir uzatish bosqichi. Erituvchi sifatida olingan izobutil spirti N-vinilkaprolaktamning polimerlanishida qatnashadi:



natijada hosil bo'lgan radikal polimerni initsiiraydi:



Ushbu usul bilan sintez qilingan polimer zanjiri uchida gidroksil guruhlarini saqlaydi va molekulyar massasi 10000 dan kichik bo'lgan polimerlar olishga erishiladi. Bu usul kimyo fanlari doktori V.O.Kudishkin va kimyo fanlari nomzodi N.I.Bozorovlar tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib, sintez qilingan polivinilkaprolaktamning amaliyotda qo'llash imkoniyatlarini kengaytiradi.

Demak, har bir makromolekulaning hosil bo'lishi uchta elementar jarayondan iborat bo'lar ekan: initsiirlanish, o'sish, uzilish yoki uzatilish.

Makromolekulalarning ba'zilari uzilish, ba'zilari uzatilish bilan hosil bo'ladi. Ularning molekulyar massasi har xil bo'ladi. Makromolekulalar uzunligining har xilligi umumiy polimerlanishni ham, makromolekulani hosil bo'lishini ham statistika qonuniyatlariga asosida borishiga bog'liq.

Radikal polimerlanishning kinetikasida polimerlanishning kinetik tenglamasi boshlang'ich stacionar holat uchun quyidagicha bo'ladi:

$$v = \frac{k_t^{0.5}}{k_{uz}^{0.5}} k_{oz} [I]^{0.5} [M]; \quad v = k [I]^{0.5} [M] \quad k = k_{uz} \sqrt{\frac{k_t}{k_{oz}}}$$

bu yerda  $K$ - polimerlanish doimiysi hisoblanadi.

Polimerlanish chuqurlashgan, rivojlangan sari reakcion aralashma-eritma quyuqlasha boradi va hatto gelga aylanib qotib qoladi. Bu holatda reaksiya tezligi yanada sekinlashadi. Bu hodisani kinetikada gel effekt deyiladi. Sanoatda polimerlanish ko'pincha monomer tugaguncha olib boriladi. Masalan, polimetilmetakrilat va polistirollarni sanoatda ishlab chiqarishda gel effektini hisobga olib ish tutiladi.

Radikal polimerlanishda polimerning molekulyar massasi-  $M$  yoki polimerlanish darajasi-  $\bar{P}$  ning reaksiyaning umumiy tezligi-  $v$  va elementar jarayonlarga bog'liqlik tenglamasi quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{K_{uz}}{K_{oz}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + K_{um}$$

Bu yerda,  $K_{uz}$ - uzilish konstantasi,  $K_{uzat}$ - uzatilish konstantasi. Tenglamadan polimerning molekulyar massasi barcha elementar jarayonlar tezligi, monomerning massasi va muhitga bog'liqligi ko'rinib turibdi. Dunyo miqyosida millionlab tonnalarda ishlab chiqariladigan polistirol, polixlorvinil va polimetilmetakrilatlar radikal polimerlanish usuli yordamida sintez qilinadi.

## Monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishi\*

Hozirgi vaqtda ko'p sinovlardan o'tgan va yetarli xom ashyo bazasiga ega bo'lgan polimerlarning xossalarini yanada boyitish masalasiga katta e'tibor berilmoqda. Bu borada klassik radikal polimerlanish usuli ham o'z imkoniyatlarini yo'qotgani yo'q, aksincha, fanning so'nggi yutuqlari, ayniqsa, tarmoqlangan zanjirli reaksiyalarni tezligi va inicirlash usullarini takomillashtirish natijasida polimer strukturasi yaxshilash va uning fizik-mexanik xossalarini oshirish imkonini berish aniqlandi. Bu hodisa tarkibida kislorod, azot va oltingugurt elementlari bo'lgan vinil monomerlari misolida yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday omillardan ba'zilar reaksiya haroratini keskin pasaytirish va ikkilamchi reaksiyalarga imkoniyat bermaslik, yuqori bosim va kuchli elektrostatik maydonlardan foydalanish, monomerni kompleks-radikal mexanizmi asosida inicirlash polimer zanjirlarining shakllanishiga sharoit yaratadi. Adabiyotdagi ma'lumotlarga qaraganda, shu vaqtga qadar, radikal polimerlanishni kompleks birikmalar bilan faollashtirish, monomerlarni har xil donor va akseptor molekulyar birikmalar bilan ta'sirlanishi, ultra binafsha, monoxromatik nur yoki yuqori harorat qo'llash orqali amalga oshirilgan.

Yuqorida qayd etilgan jarayonlarni past haroratda olib borish, hosil bo'layotgan polimer zanjirlarini tartib va tuzilishlarini boshqarish imkoniyatini berishini nazarda tutib, 1970- yillarning oxirida M.A.Asqarov va I.I.Ismoilovlar rahbarligida muhim ilmiy yo'nalish vujudga keldi, ya'ni polimerlanishni *donor-akseptor inicirlash* usuli ixtiro etildi. Yangi usulni takomillashtirish borasida Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti kimyogarlari - A.S.Rafiqov, R.I.Ismoilov va boshqalar yetakchi o'rinni egalladilar. Ular polimerlanayotgan monomer va iniciator orasida kompleks birikma hosil bo'lish mexanizmi, elektrodonor xususiyatli monomerdan elektronoakseptor xususiyatli iniciatorga elektronni ko'chirish va polimerlanish reaksiyasini past haroratda boshlab, uni oxirigacha kuzatib borish qonuniyatlarini ochib berdilar. Endi monomer va quyimolekulyar

\* Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, T.: O'zbekiston, 2004.

inisiatorlar orasidagina emas, turli tabiatlik monomerlar orasida, katta o'sib borayotgan polimer zanjiri va monomer asosida ham *kompleks donor-akseptor* sistemasi bo'la olishi isbot qilingan edi.

Bunday ulkan vazifa M.A.Asqarov va I.I.Ismoilovlar hamda ular rahbarlik qilayotgan ilmiy maktabi tomonidan tarkibida azot va kislorod saqlagan, sanoatda ishlab chiqarish manbaiga ega bo'lgan monomerlarni past haroratda donor-akseptor o'zaro ta'siri ostida polimerlanish reaksiyasini olib borish yo'li bilan hal qilindi. Bunda tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarni elektron tuzilishi asos qilib olindi, chunki ularni tarkibida juftlashgan qo'sh elektron mavjudligi ushbu monomerlarni donor-akseptor reaksiyasida donor vazifasida ishtirok etishiga asos bo'ldi. Akseptor sifatida esa peroksid birikmalaridan foydalanildi, xususan noorganik peroksid birikmasi sifatida- kaliy persulfatidan, organik peroksid birikma sifatida esa- benzoil peroksididan foydalanildi.

Tajriba natijasida aniqlandiki, tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlar peroksid iniciatorlar ishtirokida 15-25<sup>0</sup>C haroratda, ya'ni inicatorni termik parchalashidan istisno bo'lgan holda qutbli erituvchilar muhitida yuqori bo'lmagan tezlikda va polimerlanish jarayoni sodir bo'lgunga qadar ma'lum miqdorda induksiya davrini bosib o'tgandan so'ng polimerlanadi. Faol markazning hosil bo'lishini asosiy sababi reaksiyaga kirishayotgan monomerni peroksid iniciatori bilan o'zaro ta'siridir, haqiqatdan ham bunga sabab o'zaro ta'sir etayotgan moddalarni elektron tuzilishini o'ziga xos xususiyatga ega bo'lishidir. Sistemada molekulyar kompleks birikmasini hosil bo'lishini bevosita isboti qo'shilgan moddalar aralashmasida jadal ravishda och binafsha rang hosil bo'lishidir. Sistemada kompleks birkmani hosil bo'lishini isbotlash uchun ultrabinafsha spektroskopiya usulidan foydalanildi, ya'ni bunda tarkibida azot va kislorod saqlagan monomer va peroksid eritmalarini bir-biriga qo'shganda, dastlabki moddalarni nur yutilish yo'lidan farqli yuqori to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yangi nur yutilish yo'li tomon siljishining hosil bo'lishidir.

Moddalarni reaksiyaga kirishishi natijasida ularni qutblanish darajasini o'zgarishi haqidagi ma'lumotni monomer bilan peroksid

eritmaları aralashmalarini vaqt davomida solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatini o'lchash natijasida aniqladi. Natijalar shuni ko'rsatdiki, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik egri chizig'ini maksimumdan o'tishi va aniq uchta bo'limdan iborat holni tashkil qilishi kuzatildi. Tajriba natijasida olingan tasvirga ko'ra, qisqa vaqtdagi boshlang'ich holatda elektr o'tkazuvchanlik qiymatini o'zgarmasligi-sistemada kompleks birikmani hosil bo'lishini izohlaydi, keskin ravishda elektr o'tkazuvchanlik qiymatini ko'tarilishi esa- sistemada kompleks birikmani parchalanishi natijasida ion harakatiga ega bo'lgan "addukt" ni hosil bo'lishi to'g'risida dalolat beradi, ma'lum qisqa vaqtgacha elektr o'tkazuvchanlikni o'zgarmay qolishi esa quyidagicha izohlanadi, ya'ni hosil bo'layotgan va yo'q bo'layotgan ionlar sonini bir-biriga tenglashishi natijasidir, elektr o'tkazuvchanlikni pasayishi esa-sistemada polimerlanish jarayonini boshlanib ketganini, ya'ni makromolekula zanjirini hosil bo'layotganini ifodalaydi.

Kompleks birikmani hosil bo'lishi bilan boradigan reaksiya to'g'risidagi ma'lumotni reaksiyaga kirishayotgan moddalar: monomer va peroksid eritmalarini qo'shgan zahoti va ma'lum vaqt oralig'ida eritmaları infraqizil yutish spektri orqali eritmada bo'layotgan o'zgarish to'g'risidagi ma'lumotga asoslangan. Misol tariqasida, n-butilmetakrilatning bilan benzoil peroksid orasidagi o'zaro ta'sir to'g'risidagi ma'lumotni quyidagicha talqin qilish mumkin:

-n-butilmetakrilatning spektrida  $C=C$  bog'ini ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) va  $C=O$  bog'ini ( $1730 \text{ cm}^{-1}$ ) ifodalaydigan nur yutilish sohalari kuzatiladi. O'zaro reaksiyaga kirishadigan ushbu ikki moddani eritmaları qo'shilganda va 30 daqiqa vaqt o'tgandan so'ng bu aralashmani infraqizil spektrida  $C=O$  guruhini nur yutilish sohasi  $1730 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1700 \text{ cm}^{-1}$  kichik takroriylikka spektr holati o'zgargan holda siljishi kuzatiladi. Bu vaziyatni sistemada donor-akseptor reaksiyasini sodir bo'lishi natijasida "n-butilmetakrilat-iniciator" kompleksini hosil bo'lishi bilan izohlash mumkin. Juda oz miqdorda  $C=C$  bog'ini va  $CH_2$ - guruhida ro'y berayotgan o'zgarishlarni esa monomerni kompleks birikma hosil bo'lishida qo'sh bog'lanish darajasini o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Ushbu aralashmani ikki soatdan so'ng olingan infraqizil spektrida esa

aytarli o'zgarish kuzatilmadi, lekin sakkiz soatdan so'ng olingan spektrida esa aniq holda yana  $1730\text{ cm}^{-1}$  da  $\text{C}=\text{O}$  guruhi namoyon bo'ladi, lekin qo'sh bog'ni ifodalaydigan to'liq uzunlikdagi nur yutilish sohasi butunlay yo'q bo'lib ketish holati kuzatildi.

Bu holat sistemada "monomer-iniciator" kompleksini parchalanib sarf bo'lib ketganini va polimerlanish jarayoni butun sistemani qamrab olganiga dalil bo'la oladi.

Standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali va yarim to'lqin qaytarilishi polyarografik potentsiali qiymatlarini keltirish bilan monomer va iniciator orasida boradigan donor-akseptor o'zaro ta'sir natijasida elektronni bir joydan ikkinchi joyga ko'chishiga sabab bo'luvchi ion-radikal va radikallarni hosil bo'lishini tasdiqlash mumkin.

Simob elektrodida akril va metakril kislotalar qaytarilmaydi. Bu birikmalarda qo'sh bog'ni qutblanishi karboksildagi  $\text{C}=\text{O}$  guruhi ta'siri ostida susaytirilgan. Ammo, ushbu kislotalarni efilari uglerod-uglerod bog'i bo'yicha qaytariladi.

Shuni takidlab o'tish lozimki, oksidlovchilarga nisbatan peroksid birikmalar: kaliy persulfati va benzoil peroksidi qaytaruvchi vazifasini bajaruvchi bo'lishi mumkin ekan. Bundan tashqari musbat induktiv effektga ega bo'lgan efir guruhidagi alkil radikalini uzayishi hisobiga yarim to'lqin potentsiali ancha manfiylashib qoladi.

Kaliy persulfat va benzoil peroksidini oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining qiymatlarini taqqoslash shuni ko'rsatadiki, ko'rib chiqilayotgan polimerlanish jarayonini kompleks birikmalar bilan inicirlashda elektron monomerdan peroksid birikmaga- iniciatorga o'tish bilan boradi. Oraliq donor-akseptor kompleksning parchalanishi natijasida monomerdan kation radikal hosil bo'lar ekan, ammo aksincha emas. Keyingi bosqichda esa kation-radikalni parchalanishi natijasida kation va radikal hosil bo'ladi.

Spektr ma'lumotlarini tahlil qilish, polyarografik ma'lumotlar-yarim to'lqin potentsiallari, solishtirma elektr o'tkazuvchanligiga asoslanib, tarkibida geteroatom saqlagan monomerlarni peroksidlar bilan o'zaro ta'sirini talqin qilishda uch asosiy bosqichni alohida ajratish mumkin: ya'ni molekulyar kompleks birikmani hosil bo'lishi, uni ion

holatdagi (addukt) mahsulotga parchalanishi va erkin radikalni hosil bo'lishi. Misol tariqasida metakril kislotaga efirlarini initsiator bilan kompleks birikma hosil qilish reaksiyasini olish mumkin, bunda elektronni o'tishi natijasida erkin radikal hosil bo'lishini 1,4-donor-akseptor halqasimon tasvir orqali quyidagicha ifodalash mumkin.

Hosil bo'lgan erkin radikallar, birlamchi faol markaz bo'lib, monomerlarning polimerlanishini past haroratda borishini ta'minlaydi.

Radikalning o'zi esa 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidi "**radikal ushlovchi**"si yordamida bilvosita EPR- spektri orqali qayd qilindi. 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidi o'zi uch chiziqdan iborat spektrni beradi, uning (spektrni) jadalligi (intensivligi) esa vaqt davomida o'zgarmaydi. "Ingibitor-monomer-initsiator" sistemasida induksiya vaqtini tugashi bilan ingibitorga taaluqli spektrni jadallashish chizig'i vaqt davomida pasayib boradi, bu hol sistemada donor-akseptor o'zaro ta'sir natijasida hosil bo'layotgan radikallar bilan bog'lanishi orqali tushuntiriladi.

Qisqa yashash davriga ega bo'lgan radikallarni ifodalash uchun nitrozobirikmalardan "spin tutqichi" sifatida foydalaniladi. EPR-spektrida "benzoiilperoksidi-N,N-dimetil-n-nitrozoanilin" va "vinilsuksinimid-benzoiil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin"larni qo'shilgan eritmalarida multipliet signali qayd etilgan, ya'ni nitrozobirikma bilan initsiator orasida boradigan reaksiya induksiya vaqtisiz darhol ro'y berishi kuzatilgan.

"Benzoiil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida signalni shakli vaqt davomida o'zgarmay qoladi, ammo xuddi shu vaqtda "vinilsuksinimid-benzoiil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida esa vaqt davomida signalda intensivligi yuqoriga ko'tarilish sohasida cho'qqi balandligini kamayishi kuzatiladi.

Ikkala signalni ham jadalligini avval oshishi, so'ngra esa pasayish holati kuzatiladi, shuni aytib o'tish lozimki, monomer qatnashmagan sistemada signalning jadalligi keskin ravishda maksimumda taxminan monomer qatnashgan sistemaga nisbatan taxminan ikki marta katta bo'lishi, egri chiziq ostidagi maydonni esa taxminan 1,5 marta kattaligi kuzatiladi. Bu kuzatilgan hollarni quyidagicha tushuntirish mumkin,

"benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar juda tez yiqiladi va 15-20 daqiqadan so'ng ularni miqdori maksimum darajaga yetadi. So'ngra esa radikallarni benzoat (yoki fenil) radikallari bilan yoki o'zaro bir-biri bilan birlashishi natijasida EPR-spektrida signaldagi jadallikning pasayishi kuzatiladi. "Iniciator-nitrozobirikma" sistemasiga monomerni kiritilishi ikki bir-biri bilan raqobatlashadigan quyidagi "benzoil peroksidi bilan vinilsuksinimid va dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar o'z signalini darhol beradilar, ammo xuddi shu vaqtda esa kompleks holatda bog'langan "benzoil peroksidi-vinilsuksinimid" sistemasida esa kompleks birikmani parchalanishi natijasida hosil bo'lgan qisqa yashaydigan radikallarni esa nitrozobirikma qamrab oladi va natijada ma'lum vaqtdan so'ng esa barqaror radikallar hosil bo'lish holi kuzatiladi. Bundan kelib chiqadiki, "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasi signalining jadalligini o'zgarishini ifodalaydigan egri chiziqda 35-40 daqiqadan so'nggina maksimum holatga erishiladi. Bu holda maksimumda radikallarni miqdori sezilarli darajada kam bo'ladi, chunki ma'lum miqdordagi radikallar maksimumga erishish vaqtigacha o'zaro bir-biri bilan birikib ketishga ulguradi.

"Vinilsuksinimid-benzoil peroksidi" kompleksini parchalanishi natijasida benzoat radikallari bilan birga monomer radikallari ham hosil bo'ladi, buning guvohi sifatida uch komponentli sistemani "monomer-iniciator-nitrozobirikma" ni vaqt davomidagi signali shaklini o'zgarishidir. Reaksiyani boshida "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasiga ta'luqli radikallar hosil bo'ladi, shuning uchun uch komponentli "monomer-iniciator-nitrozobirikma" sistemasida signalning shakli ikki komponentli "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemaning signali shakliga o'xshab ketadi. So'ngra kompleks birikmaning parchalanishi davomida "vinilsuksinimid benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasining radikallari hosil bo'la boshlaydi, bu radikallarni signalini ustiga "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasining signali chiziqlari ustma-ust tushib qoladi.

Bu ma'lumotlardan shunday xulosa chiqarish mumkinki, haqiqatdan ham tekshirayotgan sistemalarda "vinilsuksinimid-benzoil

peroksidi" kompleksining parchalanishi natijasida benzoat radikallari bilan bir vaqtda monomer radikallari ham hosil bo'lar ekan.

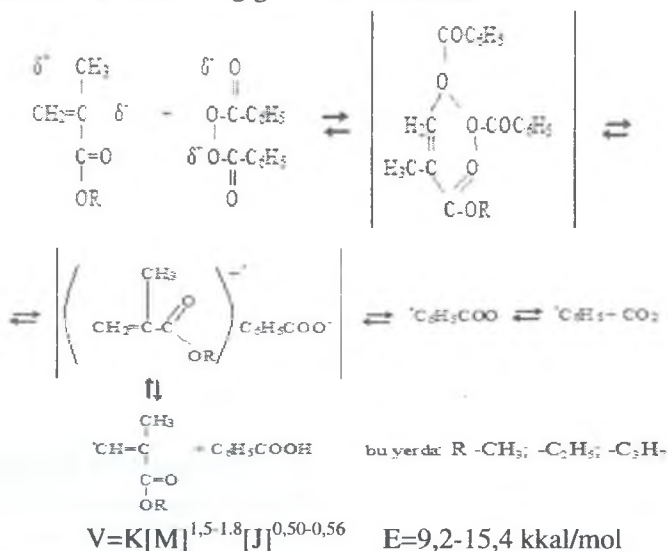
EPR-spektroskopiya usuli bilan vaqt davomida 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidi barqaror radikalining sarf bo'lishini kuzatish yo'li bilan "vinilsuksinimid-benzoil peroksid" kompleksini (ingibitor ishtirokidagi sistemada "monomer-iniciator-ingibitor") erkin radikallarga parchalanish reaksiyasi o'rganilgan. Tajribada olingan ma'lumotlarni qayta ishlash natijasida parchalanish reaksiyasi tartibini ham, N-vinilsuksinimid ham benzoil peroksidi bo'yicha aniqlangan va ularni qiymatlari ham monomer, ham iniciator bo'yicha 1 ga teng ekanligi topilgan. Ma'lum bir miqdorda parchalanish reaksiyasining tezligini inicirlash reaksiyasi tezligiga teng deb qabul qilinsa, u holda bu qiymat  $2,4-5,1 \times 10^{-11}$  mol/lxs ga teng ekanligi hisoblab topildi.

Dilatometrik usul bilan topilgan polimerlanish reaksiyasining umumiy tezligi  $5-8 \times 10^{-5}$  mol/lxs ga tengligi aniqlangan. Polimerlanish reaksiyasi tezligi bo'yicha va inicirlash reaksiyasi tezligi bo'yicha  $k_{o's}/k_{uz}$  0,5 ni nisbati 6-8 ga tengligi aniqlangan. Zanjirni o'sish reaksiyasining tezlik konstantasini zanjirni uzilish reaksiyasi tezlik konstantasiga nisbatining bunday katta qiymatga ega bo'lishi kam uchraydi, bu qiymat taxminan oddiy radikal polimerlanish reaksiyasini shu kattaliklar qiymatiga nisbatan ikki tartibda yuqoridir. Bu hol polimerlanish reaksiyasini donor-akseptor inisirlash sharoitida olib borilganda makromolekula zanjirining uzilish reaksiyasini miqdori juda kichik bo'lishining guvohi bo'la oladi. Tarkibida geteroatom saqlagan monomerni peroksid birikmalar bilan o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan mahsulotni ba'zi bir termodinamik qiymatlarini olish uchun, misol tariqasida N-vinilpirrolidon bilan kaliy persulfat orasida boradigan reaksiyani Beneshi-Xildebrand tenglamasini grafik usulda yechish yo'li orqali kompleks birikmani hosil bo'lish reaksiyasini muvozanat konstantasi va molyar ekstinksiya koeffisienti aniqlandi. Natijalardan ko'rinib turibdiki, kompleks birikmaning molyar ekstinksiya koeffisienti haroratga amaliy ravishda bog'liq emas ekan, kompleks hosil bo'lish reaksiyasining muvozanat konstantasi esa hattoki tor oraliqda ham ( $10-20^{\circ}\text{C}$ ) harorat ortishi bilan oshib boradi. Kompleks hosil bo'lish

reaksiyasini muvozanat konstantasi bilan harorat orasidagi bog'liqlikdan kompleks hosil bo'lishining quyidagi termodinamik qiymatlari aniqlandi-kompleks hosil bo'lish issiqligi ( $\Delta H$ ), erkin energiyani o'zgarishi ( $\Delta E$ ) va entropiya ( $\Delta S$ ), topilgan ushbu termodinamik qiymatlar reaksiya natijasida hosil bo'lgan kompleks birikmani barqaror ekanligini guvohi bo'lmoqda. Shuni aytib o'tish lozimki, reaksiyaning muvozanat konstantasining kichik qiymatlari va molyar ekstinksiya koeffitsientini esa katta qiymatlari *donor-akseptor* o'zaro ta'sir reaksiyalari uchun taaluqlidir. Ushbu ma'lumotlarga asoslangan holda kompleks hosil bo'lishi va polimerlanish reaksiyaga kirishayotgan moddalarni bir-biri bilan to'qnashish ehtimolini boshqarish yo'li bilan reaksiya tezligini oshirish mumkin. Bu muammo olimlar tomonidan haroratni o'zgarishi, muhitni tanlash va oz miqdorda sirt-faol moddalarni qo'shish yo'li bilan hal qilingan.

Haroratni 20<sup>0</sup>C dan 30<sup>0</sup>C gacha oshirish natijasida polimerlanish tezligini ikki marta oshirishga va induksiya davrini qisqartirishga muvaffaq bo'lingan. Yuqorida aytilganidek, radikal polimerlanishni kompleks birikma hosil bo'lishi orqali inicirlash natijasida sistemada ion-radikallar va radikallarni hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan kelib chiqadiki, donor-akseptor o'zaro ta'sirda ham ionlarni, ham radikallarni hosil bo'lishida muhitni qutbliligi ma'lum miqdorda o'z yordamini berishini kuzatish mumkin. Tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarning polimerlanish tezligini oshirish va induksiya vaqtini bartaraf etgan holda borishini ta'minlash uchun bunday reaksiyalarni qutbli muhitda peroksid birikmalar ishtirokida va monomerning faolligini oshiruvchi kationaktiv emulgatorlarni oz miqdorda qo'shish yo'li bilan amalga oshirish mumkinligi tajriba asosida aniqlandi. Tajribada olingan kinetik ma'lumotlarga asoslangan holda polimerlanish reaksiyasining tezligini sistemadagi moddalarni miqdoriga bog'liqlik tenglamasi keltirib chiqarildi, bu tenglamada monomer bo'yicha topilgan reaksiya tartibidan tashqari radikal jarayonlar qabul qilingan tenglama bilan o'zaro moslashadi, lekin monomer bo'yicha reaksiya tartibini birga teng bo'lmay, balki undan yuqori bo'lishini asosiy sababi monomerning ma'lum bir qismini makromolekula zanjirini o'sish

reaksiyasida ishtirok etishdan tashqari inicirlash jarayonida ham ishtirok etishi natijasidir. Hisoblab topilgan jarayoninig faollanish energiyasining miqdori, oddiy radikal polimerlash usuli bilan topilgan faollanish energiyasining qiymatidan ancha kichik ekanligi aniqlangan. Bularni hammasi ushbu polimerlanish jarayonini *donor-akseptor inicirlash* mexanizmi bilan borishining guvohi bo'la oladi:



Shuni takidlab o'tish lozimki, "*tarkibida geteroatom saqlagan monomer-iniciator*" sistemasida nazariy va amaliy izlanishlar ham hali to'la hal bo'lmagan va yanada to'la-to'kis izlanishlarga muxtoj. Kelajakda esa tarkibida ikki va undan ortiq turli xil geteroatom saqlagan monomerlar bo'yicha izlanishlar olib borish bu yo'nalishda keng yo'llarni ochib berishiga aminmiz.

**Tayahch iboralar:** radikal polimerlanish, iniciator, rekombinatsiya yoki disproporatsiyalanish jarayoni, polimerlanish darajasi, kompleks-radikal polimerlanish, donor-akseptor inicirlash, addukt, EPR- va UF-spektroskopiya.

### Nazorat savollari:

1. Radikal polimerlanish reaksiyalari nima va qanday hosil bo'ladi?
2. Radikal polimerlanish reaksiyalarida radikallar qaysi usullar bilan hosil qilinadi?
3. Radikal polimerlanish reaksiyalarida zanjir uzatish reaksiyalarining ahamiyati qanday bo'ladi?
4. Gel-effekt nima va u qanday sharoitlarda hosil bo'ladi?
5. Monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishi qanday hosil bo'ladi?
6. Donor-akseptor inicirlash mexanizmi qaysi moddalar ishtirokida va qanday sodir bo'ladi?
7. Radikal polimerlanish reaksiyalari va monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishlarining amaliy ahamiyati qanday?

### Test topshiriqlari:

1. Kompleks-radikal polimerlanish qaysi olimlar tomonidan yaratilgan?

- A. V. A. Kargin va Yu. D. Semchikov.      B. M. A. Asqarov va I. I. Ismoilov.  
C. A. M. Shur va G. Moravets.              D. S. Sh. Rashidova va A. A. Tager.

2. Molekulyar massasi va polidispersligi kichik bo'lgan polimerlar olishda reaksiyon muhitga qanday moddalar qo'shish talab etiladi?

- A. Ingibitorlar.                                      B. Cho'ktiruvchilar.  
C. Zanjir uzatuvchilar.                              D. Iniciatorlar.

3.  $\frac{1}{P} = \frac{K_{tc}}{K_p^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + K_{um}$  ushbu formuladagi  $\bar{P}$  - nima

ifodalaydi?

- A. Molekulyar massani.                              B. Almashinish darajasini.  
C. Yuqori tezlikni.                                      D. Polimerlanish darajasini.

4. Radikal polimerlanishni to'xtatib qo'yuvchi moddalar nima deb ataladi?

- A. Ingibitorlar.                                      B. Stabilizatorlar.  
C. Zanjir uzatuvchilar.                              D. Iniciatorlar.

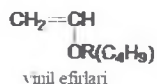
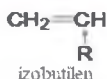
## II BOB. IONLI POLIMERLANISH REAKSIYALARI

**Ionli polimerlanish reaksiyalari**- zanjirli kimyoviy jarayon bo'lib, unda monomer molekulasining o'sayotgan zanjirga bog'lanishi geterolitik yo'l bilan amalga oshadi. Faol markaz- ion ( $K^+$  yoki  $A^-$ ) qarama-qarshi ion bilan har xil muomalada bo'lishi mumkin. Ionli polimerlanish reaksiyalari 2 xil kationli va anionli bo'ladi. Kationli polimerlanish misolida ifodalasak:



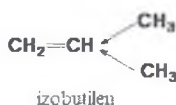
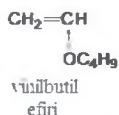
Har bir holatdagi markazning faolligi har xil, shu sababdan reaksiyon muhitda ionli polimerlanish tezligi radikal polimerlanishga qaraganda erituvchiga ko'proq bog'liq bo'ladi.

Kationli polimerlanishda elektrodonor o'rindosh tutgan oddiy monomerlar:



katalizatorlar sifatida esa protonli kislotalar:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ , va aproton kislotalar:  $\text{MeX}_n$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ , qo'llaniladi. Kationli polimerlanishni birinchi bo'lib, 1877 yilda A.M. Butlerov sulfat kislota ishtirokida izobutilenni polimerlashga muvaffaq bo'lgan.

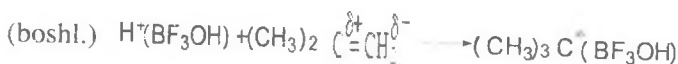
Butil kauchuk (izobutilen+izopren sopolimeri) olinshda vinil efirleri, izobutilen, stirol, izoprenlar ishtirok etadi.



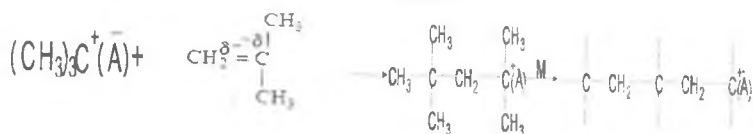
$t = 100^\circ\text{C}$ , muhit- xlorli erituvchilar

Fridel-Krafts katalizatorlari protondonor sifatida ta'sir qiluvchi sokatalizator ishtirokini talab qiladi. Sokatalizator- suv ishtirokidagina ishlaydi.

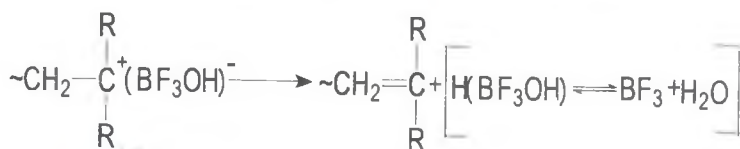
Iniciirlash:



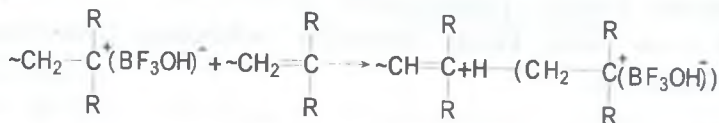
O'sish:



Zanjirning uzilishi ko'pincha monomolekulyar reaksiya asosida amalga oshadi va faol markazning  $\text{H}^+$  kationini ichki molekulyar uzatish natijasida dezaktivatsiyasi yuz beradi:



Zanjir uzatish: kationli polimerlanishda zanjir uzatish reaksiyasining ahamiyati juda katta, chunki u yuqori  $\bar{M}$  ni belgilab beradi.



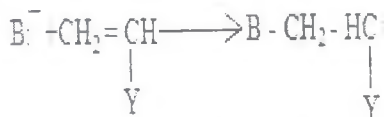
Anionli polimerlanishda qo'shbog'da elektron bulutning zichligi kam, uyg'unlanish energiyasi katta bo'lgan (dienlar, stirol), geterosikllar, karbonil birikmalarning ko'pchiligi



va katalizator sifatida ko'pincha  $\text{NaNH}_2$  qo'llaniladi.

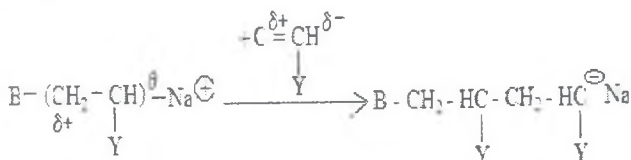


Iniciirlash:



Ko'pincha erkin ion emas ion jufti kinetik zanjirning o'sishni olib boradi.

O'sish:



Aslida, ko'pincha avval M qarshi ion ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) yoki ion jufti bilan ta'sirlashib keyin esa faol markaz yangi zvenoga siljiydi.

Anionli polimerlanishda ba'zan zanjir uzilishi va uzatilishi bo'lmaydi, "tirik zanjir" bo'lib qoladi. Bu holda:

$K_{in} \gg K_{os}$  bo'ladi. Unda  $v = k_{os}[M][kat]$

$\bar{P} = x \frac{n[M_0]}{[kat]}$ ,  $[M]$ - monomer konsentrasiyasi,  $[kat]$ - katalizatorning

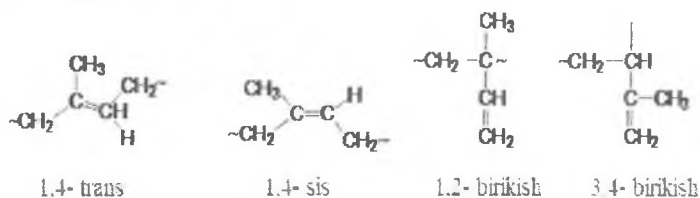
boshlang'ich konsentrasiyasi,  $n$ - faol markazlar soni.  $x = 1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ ,  $x$ - monomerlarning polimerga aylanish darajasi.

"Tirik zanjir"li polimerlanishda  $\bar{M}_n \approx \bar{M}_w$ , ya'ni  $u=1$  bo'lsa, monodispers polimer hosil bo'ladi.

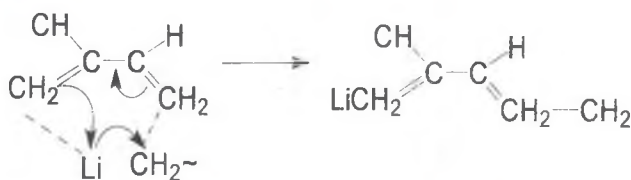
Zanjir uzilishi qarshi ion va qo'shilmalar ishtirokida bo'ladi. Masalan, faol vodorod tutgan moddalar  $\text{HOH}$ ,  $\text{NH}_3$  va boshqalar bo'lishi mumkin. Anionli polimerlanish usuli bilan sanoatda kauchuklar, poliamidlar, polietilenoksid, siloksanlar va formaldegid polimerlari olinadi.

Anion-koordinasion polimerlanish usuli (bu juda ahamiyatli usul)ni birinchi marta S.V.Lebedev amalga oshirgan (mohiyatini to'la

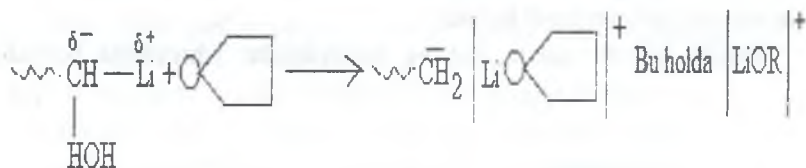
anglamasada), u 1932-yildan boshlab natriy metalli katalizatori ishtirokida izoprenni polimerlagan va shu asosida sintetik kauchuk ishlab chiqarila boshlagan, 1954-yilda rus olimi A.A.Korotkov litiyorganik (LiR) katalizatori ishtirokida stereoregulyar kauchuk polizoprenni olgan. Umuman izopren polimerlanganda 4 xil izomer zveno bo'lishi mumkin:



Korotkov stereoregulyar 1,4-sis poliizoprenni faqat uglevodorod muhitida olishga muvaffaq bo'lgan. Bu sharoitda faol markaz ion jufti emas, qutbli faol markaz C-Li bo'lib u bog'ida monomer- izopren koordinasiyalanib (ma'lum yo'nalishlarda bog'lanib) 1,4-sis- strukturaga xos zveno hosil qiladi:



Bir necha % elektrodonor erituvchilar (efir, alkilamin) qo'shilsa polimer mikrostrukturasi keskin o'zgaradi: polizoprenda asosan (80-90 %) 1,4-trans struktura hosil bo'ladi, chunki elektronodonor C-Li bog'ining qutbliligini ion jufti hosil bo'lguncha kuchaytiradi.



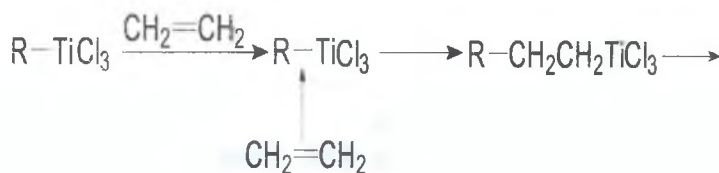
Makroiinni (allil strukturasi ega) oxirgi zvenosi bilan koordinasiyalashadi. Unda 2 ta chetki uglerod atomlarining elektron bulutining zichligi bir xil. Natijada 1,4-trans strukturali bo'g'in zvenolaridan sintetik kauchuk poliizopren hosil bo'ladi.

Sigler-Natta katalizatorlari. Polimerlar ishlab chiqarishning yangi o'ta muhim imkoniyati Sigler-Natta ilmiy izlanishlari natijasida yaratildi. Ular murakkab katalizatorlarni tekshirib, tanlab, ishlatib, monomerni katalizator bilan fazoda ma'lum holat va yo'nalishda koordinasiyalab, xoxlagan mikrostrukturali polimerlar olish uslubini ishlab chiqishdi.

1955 yilda nemis ximigi Karl Sigler  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  ishtirokida mayin sharoitda  $+50-80^\circ\text{C}$ , 1MPa bosimda polietilen sintez qilish usulini yaratdi. Shu katalizatoridan foydalanib italyan olimi D.Natta kristallanadigan polipropilen va polistirol oldi va ularning kristallanish sababini tushuntirgan holda "makromolekulalarning stereoregulyarligi" tushunchasini kiritdi. Polimer fani va sanoatdagi olamshumul ahamiyati uchun bu ishlar turkumini yuqori baholab Sigler va Natta kimyo bo'yicha Nobel mukofoti bilan taqdirlandilar.

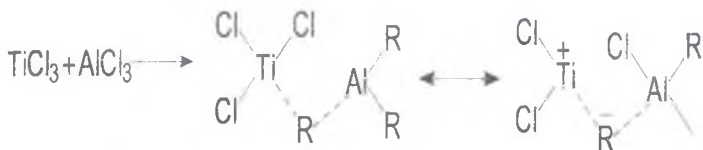
Sigler-Natta katalizatorlari ta'sirida polimer sintezi jarayoni juda murakkab, uning talaygina jumboqlari hali juda aniq tushunarli emas. Bir narsa aniqki, 1- bosqichda  $\text{TiCl}_4$  ni  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  alkillanadi, 2-bosqichda M bo'sh (labil) Ti-C bog'i orqali birikadi. Bu kimyoviy jarayonning "detallari", ayniqsa Al- organik birikmaning zanjirning o'sishi bosqichida roli hali to'la aniq emas. Bu haqda 2 xil taxmin (A va B) mavjud:

A.  $\text{TiCl}_3 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  - qattiq



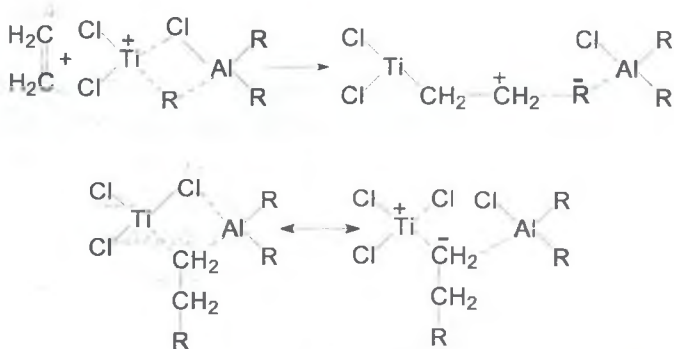
Koordinatsiya Ti-C bog'ini bo'shatadi va u bog'ga monomerning ma'lum fazoviy holatda birikish imkonini beradi va reaksiya natijasida stereoregulyar polimer hosil bo'ladi.

B.  $\text{AlR}_3$  faol markaz hosil bo'lishida qatnashadi



O'zbekistondagi Sho'rtangaz-kimyoy majmuasida polietilen ishlab chiqarishda etilenning polimerlanishi anion-koordinasion usulda Sigler-Natta katalizatori vositasida amalga oshirilmoqda.

Endi O'zbekiston har yili polietilen sotib olishga (40-60 ming tonna) sarf bo'layotgan valyutani tejab o'zi 50-60 ming tonna polietilenni valyutaga sotadi.



Zanjir oxiridagi zvenoda "—" zaryad bor. Shuning uchun Sigler-Natta katalizatori ta'sirida polimerlanish anion-koordinasion polimerlanish deb yuritiladi. Reaksiyaning uzilishi ham anion polimerlanishga o'xshash bo'ladi.

Sigler-Natta katalizatorlari I-III guruh elementlarinig organik birikmalaridan va IV-VIII guruh qo'shimcha guruh elementlaridan tuziladi. Katalizatorlar geterogen va gomogen holatda olinadi. Getrogen katalizatorlar ishtirokida izotaktik, gomogen katalizatorlar ishtirokida esa sindiotaktik polimerlar olinadi.

**Tayahch iboralar:** ionli (kationli va anionli) polimerlanish, protonli va aproton kislotalar, Fridel-Krafc va Sigler-Natta katalizatorlari, sokatalizator, "Tirik zanjir"li polimerlanish, anion-koordinacion polimerlanish, makromolekulalarning stereoregulyarligi.

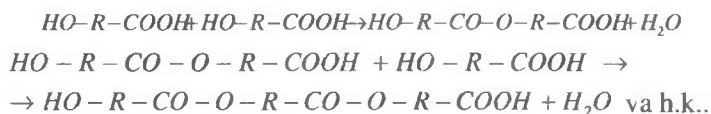
**Nazorat savollari:**

1. Ionli polimerlanish reaksiyalari deganda nimani tushunish mumkin?
2. Kationli polimerlanish reaksiyalari qaysi moddalar ishtirokida hosil bo'ladi va kationli polimerlanish qanday amalga oshiriladi?
3. Anionli polimerlanish reaksiyalari qaysi moddalar ishtirokida hosil bo'ladi va qanday amalga oshiriladi?
4. "Tirik zanjir"li polimerlanish deganda nimani tushunish mumkin?
5. Anion-koordinacion polimerlanish reaksiyasining qanday afzalliklari mavjud?
6. O'zbekistonda polimerlar ishlab chiqarishda polimerlanishning qaysi usuli keng qo'llaniladi?

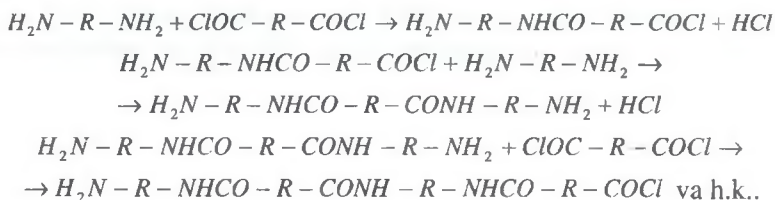
### III BOB. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

**Polikondensatlanish reaksiyalari deb-** tarkibida ikki yoki undan ko'p funksional guruhi saqlagan monomerlarning bir-biri bilan ta'sirlanishi yoki polimerning reakcion qobiliyati faol bo'lgan guruhlar bilan ta'sirlanishi hamda hosil bo'lgan polimerlar makromolekulalarining o'zaro ta'sirlanishi natijasida yuqori molekularli moddalar hosil bo'lishiga aytiladi. Polikondensatlanish natijasida makromolekulalarning hosil bo'lishi uchun organik kimyoda ma'lum bo'lgan xoxlagan kondensatlanish yoki birikish reaksiyasidan foydalanish mumkin, lekin bunday reaksiyalarda qatnashuvchi monomerlarda turli xil kamida ikkita funksional guruhi bo'lishi kerak. Odatda polikondensatlanish reaksiyalari natijasida polimer bilan quyimolekulali moddalar ham (suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va h.k.) ajralib chiqadi.

Misol tariqasida polieterifikasiylanish reaksiyalarini ko'raylik:



Bu reaksiya natijasida oksikislotalarni o'zaro ta'sirlashishi natijasida suv molekulasini ajralib chiqadi va reaksiya davomida poliefirler hosil bo'ladi. Xuddi shunday diaminlar bilan ikki asosli kislotalarning dioxlorangidridlari reaksiyaga kirishsa poliamidlar hosil bo'ladi:



Bu reaksiyalarda polimerlanish reaksiyalaridan farqli o'laroq, hosil bo'lgan polimerlarning zvenolari monomerlarning tuzilishidan farq

qiladi. Polikondensatlanishning ikkala holda ham reaksiya natijasida hosil bo'lgan makromolekulalarning chetki qismlarida funksional guruhlar bo'ladi va ular zanjirning o'sishiga qodir.

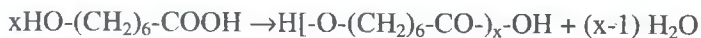
Polikondensatlanish reaksiyasining har bir bosqichidagi moddalar barqaror bo'lib, ularni ajratib olish mumkin. Bu xususiyat polikondensatlanish reaksiyasining bosqichli polimerlanishdan asosiy farqlaridan biri bo'lib hisoblanadi.

### 3.1. Polikondensatlanishning turlari

a) polikondensatlanishga faqat bifunksional guruhi bor bo'lgan monomerlar qatnashsa reaksiya natijasida chiziqsimon tuzilishli polimerlar hosil bo'ladi. Bunday polikondensatlanishga chiziqli polikondensatlanish deyiladi. Yuqorida keltirilgan poliefir va poliamidlarni olish reaksiyalari bunga misol bo'la oladi;

b) ikki yoki undan ortiq funksional guruhlari bor bo'lgan monomerlarni polikondensatlanishi natijasida tarmoqlangan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalarga fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Masalan, glicerol bilan ftal kislotasining polikondensatlanishi natijasida to'rsimon ko'rinishga ega bo'lgan polimer hosil bo'ladi;

c) polikondensatlanishga eng kamida ikkita funksional guruh tutgan bitta monomer uchrasa bunday reaksiyaga gomopolikondensatlanish deyiladi. Masalan:



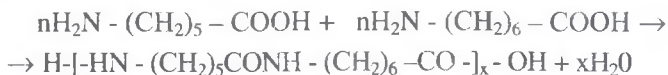
d) tarkibida funksional guruh tutgan eng kamida ikki monomer bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib polimer hosil qilsa, bunday reaksiyaga geteropolikondensatlanish deyiladi.

Masalan: geksametilendiamin bilan adipin kislotasining polikondensatlanishi natijasida neylon-6,6 olinishi:



h) ikki va undan ko'p bir turli monomerlar polikondensatlansa, bu reaksiyaga sopolikondensatlanish deyiladi.

Masalan: aminokapron kislotasi bilan aminoenant kislotasining o'zaro reaksiyasini:

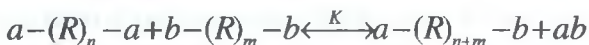


misol qilib keltirish mumkin.

### 3.2. Polikondensatlanish termodinamikasi

Polikondensatlanish reaksiyasi davomida ikki xil muvozanatga erishish mumkin:

1) Hosil bo'lgan quyimolekulyar modda bilan polimer orasida:



2) Polimer bilan hosil bo'lgan siklik birikma orasida:

$K'$  va  $K$  lar muvozanat konstantalari.  $K'$  - chiziqsimon modda bilan siklik birikmalarning termodinamik potentsiallarini farqiga bog'liq.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RTL \ln K'$$

$\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$  va  $\Delta S^0$  lar termodinamik potentsial, entalpiya va entropiyalarning standart qiymatlarining farqi.

Siklik birikmani hosil bo'lishi monomolekulyar, chiziqsimon polimerni hosil bo'lishi esa bimolekulyar reaksiya turiga kiradi, shuning uchun konsentrasiya kamayganda siklik birikmaning hosil bo'lishi kuchayadi.

Konsentrasiyani ko'payishi esa chiziqsimon polimerning hosil bo'lish imkoniyatini oshiradi.  $K$  ni qiymatiga qarab polikondensatlanish muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish reaksiyalariga bo'linadi. Odatda  $K=10-100$  qiymatlarga ega bo'lsa, polimerning molekulyar massasi va reaksiyaning unumiy muvozanatdagi monomerlarning konsentrasiyasiga bog'liq bo'ladi. Bunday reaksiyalar

muvozanatli yoki qaytar polikondensatlanish deyiladi. Agar  $K > 1000$  bo'lsa polikondensatlanish reaksiyasi muvozanatsiz yoki qaytmas reaksiya bo'ladi.

Masalan, dixlorangidridlarning diaminlar bilan polikondensatlanishida  $K > 1015$ , qaytar polikondensatlanishda hosil bo'lgan quyi molekulyar modda bilan polimer orasida juda tez muvozanat hosil bo'ladi. Shuning uchun qaytar polikondensatlanishda polimerning unumini ko'paytirish uchun hosil bo'layotgan quyimolekulyar moddani reaksiyon muhitdan chiqarib turiladi.

### 3.3. Polikondensatlanish kinetikasi

a) chiziqsimon polikondensatlanishda reaksiyaning tezligi sarf bo'layotgan komponentlarning birortasini konsentrasiyasiga bog'liq bo'ladi

$$-\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = K \cdot C_k \cdot C_a \cdot C_b = K \cdot C_a \cdot C_b$$

$K'$ - tezlik konstantasi,  $C_k$ - katalizator konsentrasiyasi ( $C_k$ - o'zgarmaydi deb qabul qilinadi); Agar  $C_a = C_b$  bo'lsa, u holda reaksiyaning tezligiga quyidagi ifodani hosil qilamiz;  $-\frac{dC}{dt} = KC^2$

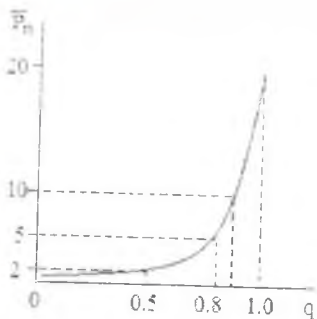
integrallagandan so'ng,  $Kt \cdot C_0 = \frac{q}{1-q}$  ni hosil qilamiz.  $q = \frac{C_0 - C}{C_0}$

reaksiyaning borish darajasi,  $C_0$ ,  $C$ - esa funksional guruhlarining boshlang'ich va jarayon davomidagi konsentrasiyasi.

Qaytar reaksiya bo'lmaganda hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha polimerlanish darajasi quyidagicha topiladi:

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + KC_0T$$

Bu ifodadan ko'rinib turibdiki,  $\bar{P}_n$  qiymati reaksiya davomida ortib boradi.

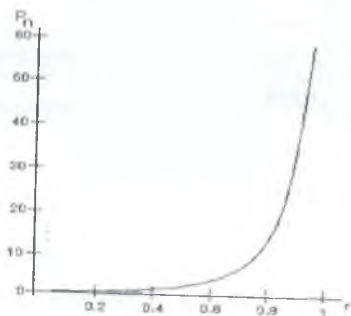


1-rasm. Polimerlanish darajasining reaksiyaning borish darajasiga bog'liqligi.

1-rasmdan ko'rinib turibdiki faqat  $q$ - ning qiymati yuqori bo'lgandagina (0,95) polimerning molekulyar massasi katta qiymatga ega bo'ladi. Turli xil qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'lgani uchun polikondensatlanishda hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi juda katta qiymatga ega bo'lmaydi. Agar  $C_a < C_b$  bo'lsa, u holda  $P_n$  uchun quyidagi ifoda yoziladi:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \text{ bu yerda } r = \frac{C_a}{C_b} < 1.$$

2-rasmda polimerning molekulyar massasini  $r$  ning qiymatiga bog'liqligi ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, faqat  $C_a=C_b$  ga yaqinlashgandagina molekulyar massa tez orta boshlaydi.



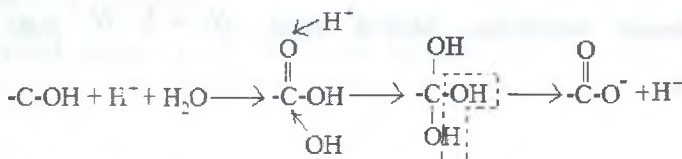
2-rasm. Polimer molekulyar massasining  $r$  ga bog'liqligi.

### 3.4. Polikondensatlanish tezligi va polimer molekulyar massasiga haroratning ta'siri

Polikondensatlanish reaksiyasining issiqlik effekti (8-10 kall) kichik bo'lganligi uchun, reaksiya harorati polimerning molekulyar massasiga kam ta'sir qiladi, lekin harorat oshirilishi sistemani past haroratda erishish mumkin bo'lmagan muvozanat holatiga kelishini tezlashtiradi. Harorat oshirilganda reaksiyada ajralib chiqayotgan quyimolekulyar moddalarni yo'qotish oson bo'ladi, bu esa polikondensaciya muvozanatini yuqorimolekulyar moddalar hosil bo'lish tomoniga siljishiga olib keladi, lekin bu harorat spetsifik ta'siri natijasi emas. Bunday effektga reaksiya aralashmaga inert gaz yuborish, vakuum hosil qilish va h.k. orqali ham erishish mumkin. Biroq harorat oshirilganda qisqa vaqt ichida eng yuqori polimerlanish darajasiga erishiladi. Amalda reaksiya boshida muvozanat holatiga tezroq erishish uchun polikondensatlanish yuqoriroq haroratda olib boriladi, keyin esa polimerning molekulyar massasini oshirish uchun reaksiya aralashma birmuncha sovutiladi.

Amalda polikondensatlanish reaksiyasining tezligini oshirish uchun katalizatorlardan ham foydalaniladi. Ko'pchilik hollarda, mineral kislotalar, nordon tuzlar, organik sulfokislotalar, ishqorlar, metallarning galogenidlari oddiy kondensatlanish reaksiyalariga qanday katalizatorlik qilsa, polikondensatlanishda ham shunday vazifani o'taydi.

Masalan, polieterifikasiya reaksiyasida kuchli kislotalar -COOH guruhni protonlab, faol holatga keltiradi:



Siklik birikmalarning polimerlanishiga o'xshash polimerlarni siklik strukturaga o'tishiga ham katalizator imkon yaratadi. Haroratning ortishi muvozanat holatiga va muvozanatdagi polimer molekulyar massasiga ta'sir qilmaydi, balki sistemaning muvozanatga kelishini tezlashtiradi.

### 3.5. Karozers tenglamasi

Funksional guruhlarining sarf bo'lish darajasi polikondensatlanish reaksiyasining tugallanish darajasini belgilaydi. Bu esa avvalo muvozanatni polimer hosil bo'lish tomonga siljishiga imkon bermaydigan past molekulyar moddalarni reaksiyon muhitidan yaxshilab chiqarib turilishiga bog'liq. Polimerlanish darajasi  $\bar{P}$  va reaksiyaning tugallanish darajasi (polimerning miqdori)  $X$  orasida matematik bog'lanish mavjud bo'lib, uni Karozers keltirib chiqargan. Bu bog'lanish faqat funksional guruhlar ekvivalent nisbatda bo'lgandagina to'g'ri natija beradi.

$f$ - bitta monomer molekulasiga to'g'ri keladigan funksional guruhlar miqdori,  $N_0$  va  $N$ - lar esa reaksiyon aralashmadagi dastlabki va oxirgi molekular soni bo'lsin. Dastlabki aralashmadagi funksional guruhlarining umumiy soni  $f \cdot N_0$  ga teng. Har bir kondensatlanish reaksiyasida bitta monomer molekulasiga va 2 ta funksional guruh yo'qoladi. Polikondensatlanish davomida  $N_0 - N$  ta molekula sarflanadi. Bunda reaksiyaga kirishgan guruhlar soni  $2(N_0 - N)$  ga teng bo'ladi. Polikondensatlanishning tugallanish darajasi  $X$  reaksiyaga kirishgan guruhlarining qismini ko'rsatadi. Demak,

$$X = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0} \quad \text{bo'ladi.}$$

Agar bitta makromolekula hosil bo'lishida  $x$  monomer birligi ishtirok etsa,  $n$  ta makromolekula hosil bo'lishida  $X \cdot N$  marta ko'p monomer molekulasiga ishtirok etadi:  $N_0 = \bar{X} \cdot N$  yoki  $\frac{1}{X} = \frac{N}{N_0}$  qiymatini tenglamaga qo'yib, Karozers tenglamasini hosil qilamiz:

$$\bar{P} = \frac{2}{f} - \frac{2}{X \cdot f}$$

$\bar{P}$  ni o'rtacha polimerlanish darajasi deb, uni Karozers tenglamasidan topamiz:

$$\bar{X} = \frac{2}{2 - pf}$$

Bu ifodadan polikondensatlanish reaksiyasi qancha tez oxirigacha borsa, polimerlanish darajasi shuncha yuqori bo'lishi ko'rinib turibdi. Reaksiyaning tugallanish darajasi uni olib borish vaqti bilan aniqlanganligi uchun makromolekulalarning uzunligi polikondensatlanish muddati uzayishi bilan ortadi. Karozers tenglamasini quyidagi nisollarda ko'rib chiqaylik:

1) Monomerlar bittadan funksional guruh tutgan va reaksiya to'la ( $f=1$ ,  $P=1$ ) ketgan bo'lsin. Bu  $f$  va  $P$  larning qiymatlarini Karozers tenglamasiga qo'yib, quyidagini topamiz:

$$\bar{X} = \frac{1}{2-1 \cdot 1} = 2$$

Demak, monomerda faqat bitta funksional guruh bo'lsa, reaksiya 100% ketsa ham yuqori molekulyar birikma hosil bo'lmas ekan.

2) Ekvimolekulyar miqdordagi bifunksional monomerlar orasidagi reaksiya ma'lumki,  $f = \frac{2+2}{2} = 2$  bo'ladi.  $X = \frac{2}{f} - \frac{2}{Pf} = 1 - \frac{1}{P}$  yoki  $\bar{P} = \frac{1}{1-X}$  bo'ladi.

Masalan, polimerlanish darajasi 10 ga teng bo'lishi uchun reaksiyaning tugallanish darajasi 90% bo'lishi kerak, faqat reaksiya 99,8% borganda,  $X=(1-1/500)$  polimerlaning molekulyar massasi 500 ga yetadi. Bundan ko'rinib turibdiki, yuqorimolekulyar birikmalarni hosil bo'lishi uchun amalda reaksiyani oxirigacha olib borishga harakat qilish kerak.

3) 3 mol bifunksionalli monomerni 2 mol uch funksionalli birikmalar bilan reaksiyasi.

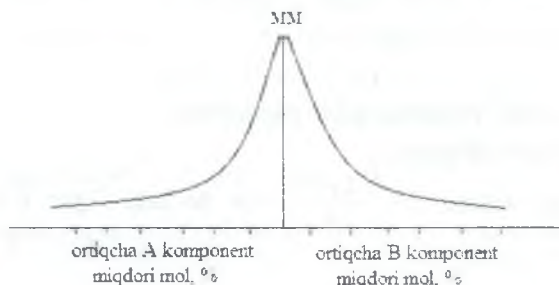
Bu hol uchun:  $f = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2.4$  bo'ladi. Agar  $\bar{P} \rightarrow \infty$ , ya'ni polimerlanish darajasi juda katta qiymatga ega bo'lsa ham  $X = \frac{2}{f} - \frac{2}{Pf} = \frac{2}{2.4} - 0 = 0.83$  bo'ladi.

Shunday qilib, agar makromolekula hosil bo'lishida cheksiz ko'p miqdorda monomer qoldiqlari qatnashganda ham nazariy jihatdan hamma funksional guruhlarni reaksiyaga qatnashishi mumkin emas. Fizik ma'no jihatdan, monomerda funksional guruhlarning soni ikkidan

ko'p bo'lgan holda uch o'lchamli "cheksiz katta" makromolekula hosil bo'ladi. Bu makromolekula bilan hosil bo'lguncha bir-biridan o'zining fazoviy joylanishi tufayli izolirlangan va reaksiyaga kirishib ulgurmagan ozod holdagi funksional guruhlar bog'langan holda bo'ladi. Bunday ozod funksional guruhlarini bog'lash uchun bu tipdagi polimerlarni olishda reaksiyon aralashmaga biroz miqdorda monofunksional guruhli birikmalar qo'shiladi. Izolyatsiyalangan makromolekulalarga monofunksional guruhli molekula oson diffuziyalanadi va ular bilan reaksiyaga kirishadi.

Karozers tenglamasi polimer polidispereligin, boshlang'ich reaksiyon aralashmadagi monomerlar nisbati kabi polikondensatlanish jarayonidagi ayrim holatlarni hisobga olmaydi.

Amalda ko'proq o'zida bir xil turdagi funksional guruh tutgan ikkita har xil monomerlarni geteropolikondensatlanishi olib boriladi. Bunday hollarda monomerlarning o'zaro miqdoriy nisbati katta ahamiyatga ega, chunki oddiy sharoitda polikondensatlanish vaqtida birinchi monomer tugasa, ikkinchi monomerning bir xil funksional guruhlari o'zaro reaksiyaga kirishmaydi va polimer zanjiri o'sishdan to'xtaydi. Demak, monomerlar ekvivalent miqdorlarda olinganda eng yaxshi sharoit vujudga keladi va natijada eng yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Buni 3- rasmda ko'rsatish mumkin:



### 3- rasm. Ortiqcha olingan monomerlarning polikondensatlanish reaksiyasida polimerlar molekulyar massasiga ta'siri.

V.V.Korshak va V.V.Golubevlarning ko'rsatishicha, agar komponentlardan birining miqdori 0,09% dan ortiq bo'lsa, hosil

bo'layotgan polimerning molekulyar massasi 10 marta kamayadi. Xuddi shunday holatni boshqa muvozanatli polikondensatlanish reaksiyalarida ham kuzatish mumkin. Bunday reaksiyalarni izchil kuzatish natijasida Korshak polimerning molekulyar massasi va biror monomerning mol (%) da ortiqchaligi ( $q$ ) orasida miqdoriy bog'lanish borligini aniqlab, funksional guruhlarining noekvivalentlik qoidasini yaratdi:

$$M = \frac{100}{q} (M_a - 2M_{ab}) + M_b$$

bu yerda  $M_a$ ,  $M_b$  va  $M_{ab}$  lar ortiqcha olingan komponentlar va reaksiyada hosil bo'lgan qo'shimcha moddalarning molekulyar massasi.

Muvozanatli polikondensatlanishda almashinuv jarayonlarining borishiga qaramasdan hosil bo'lgan makromolekula o'lchami noekvivalentlik qoidasi yordamida aniqlanadi. Agar bir monomerning mollar soni  $n$ , boshqasini esa  $m$  bo'lib,  $m > n$  bo'lsa, bunday holda polimerlanish darajasi sistemadagi kam miqdorda olingan monomerlarning mollar sonini ortiqcha olingan monomerlarning mollar soniga bo'lgan nisbati bilan belgilanadi:

$$\bar{P} = \frac{n}{m - n}$$

Agar sistemaga funksional guruhlardan birortasi bilan o'zaro ta'sirida bo'la oladigan monofunksional guruh kiritilsa, u funksional guruhni qurshab olishi natijasida polikondensatlanish jarayonini to'xtatadi. Qachonki bir xil turdagi funksional guruhlar sarflanib bo'lsagina, u reaksiya to'xtaydi. Bu vaqtda ikkinchi turdagi funksional guruhlarining ortiqchasi sistemaga kiritilgan monofunksional birikmaning miqdoriga ekvivalent bo'ladi.

Polimerlanish darajasining qiymati 1 mol monofunksional birikmaga to'g'ri keladigan bifunksional birikmalarning o'zaro nisbati orqali aniqlanadi:

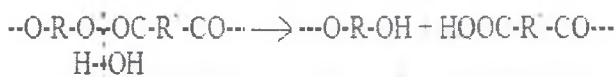
$$\bar{P} = \frac{n}{m}$$

Masalan, agar aminoenant kislotani 1% moy kislotada ishtirokida polikondensatlanishida polimerlanish darajasi 100 ga teng bo'lgan polimer hosil bo'lsa, 2% miqdorda moy kislotada ishtirok etganda,

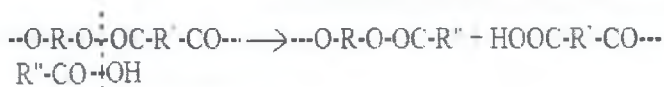
maksimal polimerlanish darajasi 50 ga teng bo'ladi. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasini monofunksional birikmalarni qo'shish yo'li bilan boshqarish mumkin. Oligomerlar olishda foydalaniladigan bunday monofunksional birikmalar molekulyar massani boshqarish uchun qo'llaniluvchi stabilizatorlar deyiladi.

### 3.6. Polikondensatlanishning destruktiv reaksiyalari

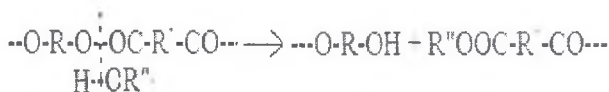
Polikondensatlanish reaksiyalarida ajralib chiqayotgan oddiy moddalar ta'sirida destruksiya reaksiyasi sodir bo'ladi. Polikondensatlanishda bo'ladigan destruksiya reaksiyalari V.V.Korshak tomonidan mukammal o'rganilgan. Destruksiya reaksiyalarining eng ko'p uchraydigan gidrolizdir. Polimerlarning gidrolizga moyilligi polimer tarkibiga kirgan funksional guruhlar va bog'larning tabiati orqali aniqlanadi. Polimerdagi yon funksional guruhlarning gidrolizi natijasida polimerning kimyoviy tarkibi o'zgaradi. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruksiya jarayoniga uchraydi va polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliasetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:



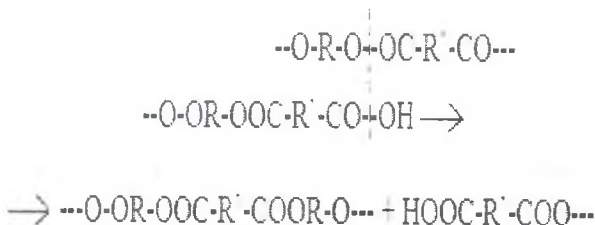
Kislota ta'sirida acidoliz reaksiyasi ketadi:



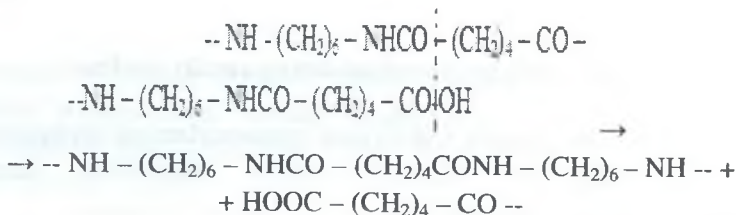
Spirtlar ta'sirida esa alkogoliz sodir bo'ladi:



Bu reaksiyalar natijasida efir bog'larining va ozod funksional guruhlar sonining yig'indisi o'zgarmaydi, lekin poliefirning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi. Poliefirlar olinishida ichkimolekulyar pereeterifikasiyalanish reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda poliefirlarning o'rtacha molekulyar massasi o'zgarmasa ham makromolekulalarning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi:

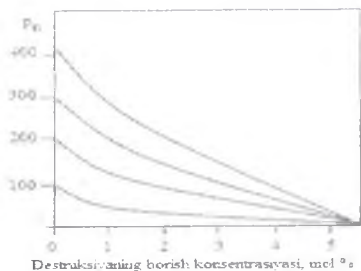


Poliamidlarning olinishida esa pereamidlanish reaksiyasi borishi mumkin:



Analogik reaksiyalar fenol formaldegid smolalarini sintez qilishda ham, masalan, fenol ta'sirida ham borishi mumkin.

V.V.Korshak poliefirlarning acidoliz va alkogolizi hamda poliamidlarning acidoliz, aminoliz jarayonlarining kinetikasini tekshirib, destruksiya natijasida molekulyar massaning kamayish tezligi, polimerning dastlabki o'rtacha molekulyar massasiga bog'liqligini aniqladi. Bir xil sharoitda molekulyar massasi katta bo'lgan polimer molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerga qaraganda tezroq destruksiyaga uchraydi. Har bitta makromolekulaga to'g'ri keladigan uzilgan bog'lar soni polimerning molekulyar massasi ortishi bilan ortib boradi, ya'ni yuqoriroq molekulyar massaga ega bo'lgan polimer destruksiyalanganda uning molekulyar massasining keskin kamayishi kuzatiladi (4-rasm).



4-rasm. Turli xil polimerlanish darajasiga ega bo'lgan polimerlarning destruksiyasi.

Shuningdek, polimerning to'la destruksiyanishi uchun ketgan vaqt polimer gomologik qatorlarining hamma fraksiyalarida bir xil bo'ladi, u uzilgan bog' sonining yig'indisi bilan aniqlanadi, shuning uchun destruksiyanish jarayonining borishiga polimer strukturasi ta'sir qilmasa, destruksiya polimerning polidisperelik darajasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Bunday holat juda ko'p tajribalar asosida tasdiqlangan.

### 3.7. Polikondensatlanishning amaliy usullari

Polikondensatlanish reaksiyasini monomerlarning suyuqlantirilgan holatida, eritmasida, fazalarga ajralish chegarasida (fazalararo polikondensaciya) hamda qattiq holatda olib borish mumkin.

Monomerlarning suyuqlantirilgan holatida polikondensatlanish reaksiyasi 200-220°C da, hatto undan yuqori haroratlarda olib boriladi. Bunda destruksiya jarayonini minimal darajaga keltirish uchun ko'pincha reaksiya inert gaz atmosferasida yoki yuqori vakuumda olib boriladi. Yuqori vakuumdan foydalanilganda reaksiyada ajralib chiqadigan quyimolekulyar moddalarni osonlik bilan yo'qotish va muvozanatni polimer hosil bo'lish tomoniga siljitish imkoniyati vujudga keladi. Bu usulning afzalligi shundaki, erituvchi qatnashmaydi va polimer tez hosil bo'ladi. Biroq kimyoviy jihatdan suyuqlangan polimerlarni yuqori haroratda parchalanishi mumkinligi tufayli bu usuldan foydalanish ancha chegaralangandir, lekin poliefir va poliamidlarni olishda suyuqlantirilgan holatdagi polikondensatlanish usuli keng qo'llaniladi.

Eritmada polikondensatlanishni olib borish usulida reaksiya nisbatan yumshoqroq sharoitda boradi. Buni esa afzalligi bor, chunki yuqori haroratda polimerlarni olishda polimer va monomerlar destruksiyanishi mumkin. Bundan tashqari, polikondensatlanish eritmada olib borilganda past molekulyar mahsulotlarni reaksiya muhitidan chiqarish osonlashadi va issiqlik uzatish yaxshilanadi. Eritmada olingan polikondensatsion mahsulotdan bevosita parda va tola tayyorlash mumkin.

Fazalararo polikondensatlanish ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik chegarasida sodir bo'ladi.

Fazalararo polikondensatlanish- geterogen qaytmas jarayon bo'lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig'idagi sirtga diffuziyalanishi bilan xarakterlanadi.

Ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklar chegarasidagi polikondensatlanish to'laroq o'rganilgan. Boshlang'ich reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita suyuqlikda eritiladi. Ular qo'shilganda fazalarga ajralish chegarasida eritmadagi monomer molekularining o'zaro uchrashishi natijasida polimer hosil bo'ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar molekulari to'laroq uchrashishi uchun, odatda fazalar aralastiriladi. Fazalar ajralish chegarasida (masalan, poliamid yoki poliuretanlarni) yupqa polimer pardasi hosil bo'ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo'ladi. Shunday qilib hosil bo'lgan polimerni to'xtovsiz olib turish orqali monomerlarning hammasini polimerga to'la aylantirish mumkin.

Reaksiyon qobiliyati eng kuchli bo'lgan monomerlar (dikarbon kislotalarning dixlorangidridlari, bisfenollar, diaminlar)dan fazalararo polikondensatlanishda foydalanilsa maqsadga muvofiq bo'ladi, chunki bunda reagentlarni kontaktlash vaqti ancha qisqaradi. Bundan tashqari, reaksiyon qobiliyati kuchli monomerlar past haroratda fazalararo polikondensatlanishni amalga oshirishga imkon yaratadi va amaliy jihatdan qo'shimcha reaksiyalar bormaydi.

Odatda fazalararo polikondensatlanish uy haroratida olib boriladi. Fazalararo polikondensatlanish mexanizmi yaxshi o'rganilmagan,

shuning uchun polikondensatlanishni olib borish sharoiti empirik yo'l bilan aniqlanadi. Fazalararo polikondensatlanishning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidadir. Bundan tashqari, bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintezlash qiyin bo'lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqin haroratlarda qattiq fazada polikondensatlanish reaksiyalari yuqori tezlik bilan ketadi, ayniqsa harorat monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqinlashgan sari reaksiya tezligi keskin ortib ketadi. Odatda qattiq fazada polikondensatlanish kukun holidagi chiziqli monomerlarni yoki undan tayyorlangan pardani qizdirish orqali olib boriladi. Suyuqlanish haroratida parchalanib ketadigan monomerlardan polimerlar olishda qattiq fazada polikondensatlanishdan foydalanish katta ahamiyatga ega.

**Tayahch iboralar:** polikondensatlanish reaksiyasi, chiziqli, fazoviy, gomo- va getero polikondensatlanish, termodinamik potensial, o'rtacha polimerlanish darajasi, Karozers tenglamasi, muvozanatli polikondensatlanish, gidroliz, acidoliz oligomer, destruksiya.

#### **Nazorat savollari:**

1. Polikondensatlanish reaksiyalari qanday hosil bo'ladi?
2. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining qanday asosiy farqlari mavjud?
3. Polikondensatlanish reaksiyalariga harorat qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Eritmada va fazalararo polikondensatlanish reaksiyalarining asosiy xususiyatlari nimalar bilan belgilanadi?

#### IV BOB. SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI



Sopolimerlarning tabiatda, hayotimizda, texnikada va sanoatda ahamiyati katta. Sintetik kauchuklarning ko'pchiligi, nitron tolasi, stirol asosidagi plastmassalar sopolimerlarga misol bo'ladi.

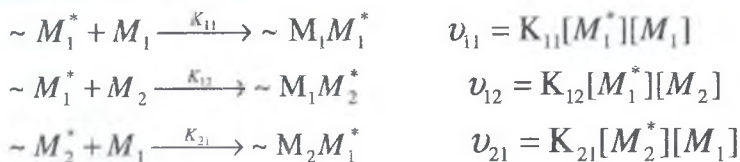
Keltirgan tenglamada ikki xil monomer bo'g'inlari sopolimer makromolekulasiga tasodifiylik yoki ehtimollik qonuniyati asosida kirgan. Ammo sopolimerdagi bo'g'inlarning qismi monomerning reaksiyon faolligi va nisbiy konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. Bunday sopolimerlarni statik sopolimer deb nomlanadi.

Sopolimerning tarkib tenglamasi quyidagicha, ya'ni sopolimerlanish ham 4 ta elementar jarayon (iniciirlash, o'sish, uzatilish va uzilish)dan iborat. U polimerlanishdan bitta o'sish jarayoni bilan butunlay farq qiladi. Radikal polimerlanishda o'sayotgan zanjir bilan monomerning birikishigina zanjirni o'sish jarayonini tashkil qiladi. Sopolimerlanishdachi? Buning uchun ikki komponentli-binar sopolimerlanishni ko'raylik. Unda o'sayotgan zanjirning faol markazining reaksiyon qobiliyati oxirigi bo'g'in tabiatigagina bog'liq degan shartni qabul qilamiz, bu ma'noda reaksiyon faollik:



ya'ni faolligi 2 xil kinetik zanjir  $\sim M_1^*$  va  $\sim M_2^*$  bor.

Bu holda kinetik zanjir bilan  $M_1$  va  $M_2$  monomerlar o'rtasida quyidagi o'sish jarayonlari bo'ladi:





Ma'lum sharoitda kinetik zanjirlarning konsentrasiyasini ma'lum vaqt oralig'ida o'zgartmas deb qabul qilish mumkin. Bunday stasionar holat uchun sopolimerlanishga olingan monomerlar konsentrasiyasi va hosil bo'layotgan sopolimerning ayni vaqtdagi konsentrasiyasi o'rtasidagi bog'liqlik **sopolimerning tarkib tenglamasi** bilan aniqlanadi:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_1[M_2] + [M_1])}$$

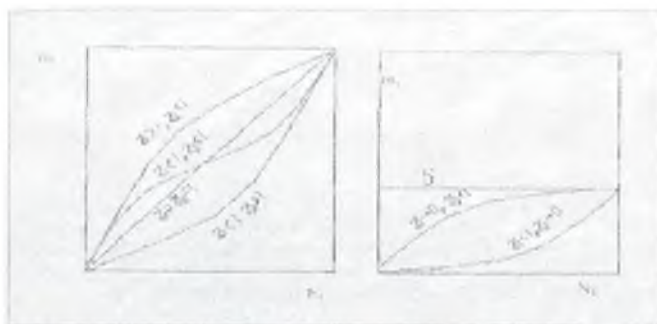
Bu tenglama Mayo-Lyuis tenglamasi bo'lib, 1944-yilda kashf qilingan. Yuqoridagi tenglama sopolimerning differensial (ayni vaqtdagi) tarkib tenglamasi hisoblanadi.

Bu yerda  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  va  $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$  monomerlarning sopolimerlanishdagi nisbiy faollik konstantasi yoki qisqacha **sopolimerlanish konstantasi** deb yuritiladi.

Sopolimer tarkibining dastlabki monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi, bu Mayo-Lyuis tenglamasining grafik ko'rinishidir.

Sopolimerlanishdagi monomerlarning o'zaro faolligiga qarab  $r_1$  va  $r_2$  hamda sopolimer tarkibi- (monomerlar tarkibi) diagrammasining bir necha hollari uchraydi (5-rasm).

1- hol.  $r_1=r_2=1$ , ya'ni monomerlarning reaksiyadagi faolligi o'zaro teng. Bu holda kinetik (o'sayotgan) zanjirlar har ikkala monomerni bir xil tezlik bilan biriktiradi. Natijada sopolimerning tarkibi monomerning boshlang'ich tarkibiga teng bo'ladi. Buning natijasidada azeotrop sopolimer hosil bo'ladi.



**5-rasm. Sopolimerlanishning tarkib diagrammasi.**

2-hol.  $r_1 > 1$ ,  $r_2 < 1$  ya'ni, kinetik zanjir makroradikali "begona" monomerdan ko'ra o'z monomerini tez biriktiradi. Birinchi monomer sopolimerlanishda faol, sopolimer-  $M_1^*$  bo'g'inlari bilan boyigan.

3-hol.  $r_2 > 1$ ,  $r_1 < 1$  яъни, ikkinchi monomer faol, sopolimer  $M_2^*$  bo'g'inlari bilan boyiydi.

4-hol.  $r_1 < 1$ ,  $r_2 < 1$  har ikkala monomer bo'g'ini bilan tugagan kinetik zanjir "begona" monomerni tez biriktiradi. Natijada, ketma-ket tartibli sopolimerlar hosil qiladi.

5-hol.  $r_1 \rightarrow 0$ ,  $r_2 \rightarrow 0$  ya'ni, har bir zanjir makroradikali faqatgina "begona" monomerni o'ziga biriktiradi. Bu holda sopolimer makromolekularidagi bo'g'inlarning ketma-ketligi juda aniq, mukammal bo'ladi.

6-hol.  $r_1 \rightarrow 0$ ,  $r_2 < 1$ .  $k_{12} \approx 0$ ,  $k_{12} \gg k_{11}$ ,  $r_1 \cdot r_2 \ll 1$ . Sopolimerda 1-bo'g'indan keyin doim 2-bo'g'in keladi. Sopolimerda birinchi monomer bo'g'inlarining molyar qismi hech qachon 0,5 dan ortmaydi. 7- holda esa 6- holning teskarisi yuz beradi.

Mayo-Lyuis tenglamasidan foydalanib sopolimerlanish jarayoni boshlanishidan oldin sopolimer tarkibini aniqlash mumkin. Reaksiyaning chuqurroq jarayonida hosil bo'lgan sopolimer tarkibini aniqlash uchun monomerning ayni vaqtdagi konsentrasiyasini bilish kerak. Ularni monomerlarning boshlang'ich konsentrasiyalari va  $r_1$ ,  $r_2$  larning qiymatlaridan sopolimer tarkibining integral tenglamasi asosida hisoblanadi. Bu tenglamani hisoblashning qulayroq usullarini Kruze va

Meyer taklif qilgan. Monomer ham sopolimerning tarkibidan ayni vaqtgacha hosil bo'lgan sopolimerning o'rtacha tarkibini hisoblash mumkin.

Reaksiya borishi bilan hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibi doimiy o'zgarib boradi, chunki faol monomer reaksiyaga ko'proq kirishib sopolimer u bilan boyiydi. Monomer aralashmasida esa aksincha, faol komponent molyar qismi kamaya boradi. Shu reaksiya chuqurlashgan sari har xil tarkibli sopolimer hosil bo'ladi.

### 5-Jadval.

#### Radikal sopolimerlanishda monomerlarning nisbiy faolligi-sopolimerlanish konstantalari

$M_1$	$M_2$	$r_1$	$r_2$	$r_1/r_2$
Stirol	Akronitril	0.29	0.02	0.0058
Stirol	Butadien	0.82	1.38	1.131
Stirol	Metilmetakrilat	0.58	0.48	0.278
Stirol	Akril kislota	0.25	0.15	0.038
Stirol	Metakril kislota	0.20	0.66	0.132
Stirol	Akriloil xlorid	0.16	0.02	0.003
Stirol	Metakriloil xlorid	0.13	0.08	0.010
N-Vinilpirrolidon	Akril kislota	0.012	1.26	0.015
N-Vinilpirrolidon	Metakril kislota	0.013	3.72	0.048
N-Vinilpirrolidon	Akriloil xlorid	0.009	0.066	0.0005
N-Vinilpirrolidon	Metakriloil xlorid	0.006	0.352	0.002

Olingan sopolimer har-xil tarkibli fraksiyalardan tashkil topadi, tarkibiy notekis sopolimer bo'ladi. Tarkibiy notekislik darajasiga qarab sopolimerning xossasi o'zgaradi. Amaliyotda sharoit- talabga qarab har xil xossali sopolimerlar kerak, shuning uchun tarkibiy tekis sopolimer olish muhim amaliy vazifadir.

Sopolimerlanish vaqti va unumi ortishi bilan sopolimer tarkibida faol komponent kamayadi. Faol monomerning vaqt va unum bo'yicha

sarfini aniqlab, uni boshlang'ich molyar qismini o'zgarmas saqlansa xoxlagan vaqtda bir xil tarkibli metakril kislota-N-vinilpirrolidon sopolimeri olinadi.

#### 6-Jadval.

**Metakril kislota - N-vinilpirrolidon MAK-VP sopolimerining tarkibini (monomerlar nisbati 0,1:0,9 bo'lganda) vaqtga va polimer hosil bo'lish miqdoriga bog'liqligi**

Vaqt (minut)	Polimer hosilasi, %	$n_1$
30	5.2	0.64
240	20.1	0.45

Bu usul kompensaciya usuli deyiladi. Bunda olingan sopolimerning tarkibiy notekisligi ancha pasayadi. U esa sopolimerning har xil xossalarida o'z ifodasini topadi.

Polimerlanish va sopolimerlanishda monomerlarning reaksiyon faolligi, ya'ni monomerlarning polimerlanish reaksiyasidagi reaksiyon qobiliyati 3 ta omilga bog'liq: 1-qo'shbog'ning uyg'unlanish energiyasi, 2-qo'shbog'ning qutbliligi, 3-qo'shbog'ning o'rinbosar bilan ekranlanishi.

**I.** Polimerlanishda monomer qo'shbog'ining uyg'unlanish energiyasi rolini uyg'unlanishning monomerni faol markazga birikishidagi o'tkinchi holatning barqarorlashtirishi bilan tushintirish mumkin. Uyg'unlanish energiyasining qiymatiga qarab monomerlar ikki guruhga bo'linadi:

1) faol monomerlarda uyg'unlanish energiyasi katta. Ularda monomer qo'shbog'i o'rinbosarning to'yinmagan guruhi bilan uyg'unlashgan. Misollar: 1,3- dienlar, akril monomerlar, stirol.

2) passiv monomerlarda uyg'unlanish yo'q yoki juda kuchsiz bo'ladi. Ularga olefinlar, vinilxlorid, vinilacetat, vinilsilanlar kiradi.

Uyg'unlanish energiyasi oshishi bilan monomerning polimerlanish faolligi oshadi, ammo monomer radikalining faolligi kamayadi-juftlashmagan elektronning "delokallanishi" natijasida, ya'ni monomer va uning radikalining reaksiyon qobiliyati o'zaro teskari bo'ladi. Bu holatni **antibatlik qoidasi** deyiladi.

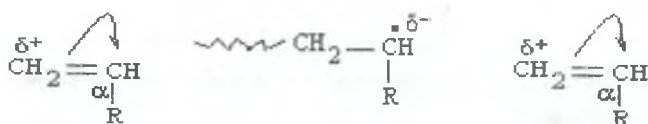
Uyg'unlanish faktorining roli radikal sopolimerlanishda yaqqol ko'rinadi. Faol ( $M_1$ ) va passiv ( $M_2$ ) monomerlar sopolimerlanganda  $r_1 \gg 1$ ,  $r_2 \ll 1$  bo'ladi, sopolimer faol monomer bo'g'inlari bilan boyiydi. Buni faol monomerning passiv  $M_2$  ga qaraganda o'sayotgan zanjirga kattaroq tezlik bilan birikishi bilan tushuntiriladi. Masalan, buni quyidagi monomerlar juftida (7-jadval) yaqqol ko'rish mumkin.

**7-Jadval.**

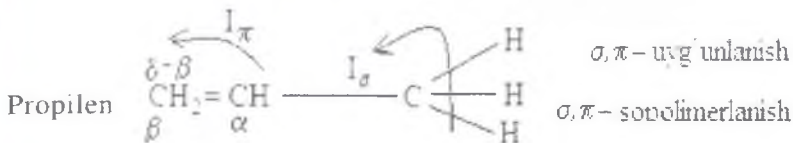
**Sopolimer tarkibidagi monomerlarning  $r_1$  va  $r_2$  qiymatlari**

T/r	$m_1-m_2$	$r_1$	$r_2$
1	St-VX	35±3	0.07±0.0543
2	AN-VA	4.05±0.30	0.06±0.01
3	St-VA	55	0.01
4	1,3-BD-VX	8.8	0.04

**II. Monomerlar qo'shbog'i qutbliligining polimerlanishga ta'siri**, ya'ni vinil monomerlarida o'rinbosarlarning donor-akseptor ta'siri natijasida qo'shbog' va tegishli o'sayotgan radikali qutbli bo'lib qoladi:



Murakkab molekular atomlaridagi nisbiy zaryad  $\pi$ - va  $\sigma$ -bog'lar elektron bulutining tartibli siljishi natijasida hosil bo'ladi.  $\pi$ -bog'lar elektron bulutining siljishi mezomer ( $I_\pi$ ),  $\sigma$ -bog'larniki esa induksion effektini ( $I_\sigma$ ) hosil qiladi. Ma'lumki, har-xil atomlar o'rtasida kimyoviy bog'ning elektronlari elektromanfiy atomga qarab siljigan bo'ladi. Buni quyidagi misol va sxemalardan tushunib olish mumkin:



Ayniqsa, vinilalkilefirlarda qo'shbog'ning kislorod atomidagi bo'linmagan, umumlashmagan elektron jufti (p-elektronlar bilan uyg'unlanishi) hisoiga C atomidagi manfiy zaryad qiymati katta. Ular YaMR- spektroskopiya va dipol momentini aniqlash metodlari bilan isbotlangan.

Monomerlar qo'shbog'ining qutbliligi ionli polimerlanishda juda katta ahamiyatga ega. Ular polimerlanishning qaysi usulda borishini belgilaydi. Monomer qo'shbog'ining ( $\beta$ -uglerod atomidagi) musbat zaryadi katta bo'lsa (masalan, akrilonitril) anionli usulda, manfiy zaryadi katta bo'lsa (masalan, vinilbutilefir) kationli usulda polimerlanadi. Nihoyatda kuchli qutblangan monomerlar esa radikal polimerlanishga uchramaydi. Induktiv qutblilik faktorining roli sopolimerlanishda yaqqol ko'rinadi. Unda zanjirning o'sish jarayonida uglerod atomlari qarama-qarshi qutblangan monomer va radikallar ko'proq birikadi. Demak,  $M_1$  ning o'rinbosari elektrodonor,  $M_2$ - akseptor bo'lsa

$$K_{12} > K_{11}, K_{21} > K_{22}, r_1 < 1, r_2 < 1$$

bo'ladi. Bunday sopolimerlanishda monomerlar zanjirining chorraha o'sishi (... $M_1M_2M_1M_2$ ...) ko'proq borib, sopolimer strukturasi zvenolarning ketma-ketligi xos bo'ladi. Bu hodisani qutblilik faktorining sopolimerga ta'sirining fizik ma'nosi donor-akseptor ta'sirlanishning o'sish akti "o'tish holati" energiyasini pasaytirishida bo'lsa kerak.

Shunday qilib, monomerlarning har bir juftidagi  $r_i$  mohiyatini umumiy tushunchasi paydo bo'ldi. Monomerlar reaksiya qobiliyatining miqdoriy bog'lanishlarini topish zarur edi. Shundagina tajribasiz hisoblash bilan sopolimerlanuvchi monomerlarning  $r_i$  aniqlash mumkin bo'ladi, Alfrey va Praysning gipotezasida kinetik

zanjirning har bir elementar o'sish jarayonining konstantasi komponentlar (o'sayotgan radikal va birikuvchi monomer)ning uyg'unlanish energiyasi va qutbliligiga quyidagicha bog'liq bo'ladi:

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2)$$

bu yerda,  $P_1$ - birinchi monomer bo'g'ini bilan tugagan o'suvchi zanjir radikalining uyg'unlanish energiyasi o'lchami,  $Q_2$ - ikkinchi monomerniki,  $e_1$  va  $e_2$ - o'suvchi zanjir radikali va monomerning qutblilik o'lchami.

Binar sopolimerlanishda bunday jarayonlar 4 ta. Ulardan sopolimerlanishning nisbiy konstantalari uchun quyidagi bog'lanish chiqadi:

$$r_1 = \frac{K_{11}}{K_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = \frac{K_{22}}{K_{21}} = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Bu tenglamalarga ko'ra har bir monomerning reaksiya qobiliyati ikkita kattalik  $Q$  va  $e$  bilan belgilanadi. Ularni tushunish, bilish va aniqlash har qanday monomerlar jufti uchun  $r_1$  ni hisoblab chiqish imkonini beradi:

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 r_2)^{1/2}$$

$$Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

Albatta, sterik omilning tenglamada hisobga olinmaganligi Alfrey-Praysning  $Q-e$  sxemasining imkoniyati va ahamiyatini ancha chegaralaydi, u yarim miqdoriy bog'lanishdir. Ammo umumiy miqdoriy qonuniyat yo'qligida  $Q-e$ -sxemasi monomerlarning sopolimerlanishini tushunishda katta jiddiy qadam bo'ldi. Ma'lum bo'ldiki,  $Q$  va  $e$  ma'lum fizik ma'noga ega ekan. Shularni hisobga olib  $Q$  va  $e$  jadvali tuzilgan, unda standart monomer qilib **stiro**l olingan va uning  $Q=1$ ,  $e=-0,80$  deb qabul qilingan.

Monomerlarning Q va e qiymatlari

Monomer	Q	e	$\beta$ - uglerodning $\pi$ zaryadi
Propilen	-	-	-0.05
Vinilacetat	0.026	-0.22	-.10
Metilakrilat	0.42	0.60	+0.08
Metilmetakrilat	0.74	0.40	+0.04
Akilonitril	0.60	1.20	+0.02
Vinilxlorid	0.044	0.20	-
Stirol	1.00	-0.80	-
Butadiyen	2.40	-1.05	-

Bulardan har qanday  $M_1$ - $M_2$  sistemaning  $r_1$  va  $r_2$  qiymatlari hisoblab chiqilgan bo'lib qiymatlari ma'lum chegarada to'g'ri va foydali hisoblanadi.

**Tayanch iboralar:** sopolimerlanish, reaksiyon faollik, nisbiy konsentratsiya, kinetik zanjir, sopolmerlanish konstantasi, Mayo-Lyuis tenglamasi, uyg'unlanish energiyasi, induktiv qutblilik faktori, Alfrey-Praysning Q-e sxemasi.

#### Nazorat savollari:

1. Qanday reaksiyalar sopolimerlanish reaksiyalari deyiladi?
2. Sopolimerlanish reaksiyalari qanday hosil bo'ladi?
3. Sopolimerlanish reaksiyalaridagi o'sish bosqichi polimerlanishdagidan qanday farq qiladi?
4. Mayo-Lyuis tenglamasi va sopolmerlanish konstantalarining polimerlar sintezidagi ahamiyati nimalardan iborat bo'ladi?
5. Monomerlarning polimerlanish reaksiyasidagi reaksiyon qobiliyati qaysi omilga bog'liq?
6. Alfrey-Praysning Q-e sxemasidan foydalanib nimalarni amalga oshirish mumkin?

## 2-QISM: POLIMERLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

### V BOB. POLIMER ERITMALARI

Polimerlarning fizik xossalari kimyoviy tuzilishi bilan belgilanadi. Polimerlarning kimyoviy tuzilishi va fizik xossalari orasidagi o'zaro bog'lanish juda murakkab bo'lib, XX asrning o'rtalarigacha buning sabablarini va mohiyatini tushuntirish imkoniyati bo'lmadi, chunki polimer birikmalarning tuzilishi haqidagi nazariyalar (ayniqsa, micellyar nazariya, ya'ni polimerlarni kolloidlar deb tushunish) yuqorimolekulali moddalarning xossalari tushuntira olmadi. XX asrning buyuk kashfiyotlaridan hisoblangan makromolekulalarning Shtaudinger tomonidan ochilishi ham hali uzil-kesil makromolekula xossalari to'la tushuntira olmadi, chunki bu nazariyaga asosan makromolekulalar uzun, qattiq va tayyoqchasimon holatda bo'ladi degan tushunchaga asoslangan edi, lekin bu tushuncha bilan polimerlarning juda muhim qator xossalari tushuntirib bo'lmay edi. Shuning uchun ham, masalan, kauchukning juda yuqori qaytar deformatsiyaga ega ekanligini makromolekulasining spiralsimon ekanligi bilan tushuntirishga harakat qilinay edi, ammo bu ilmiy asoslanmagan edi.

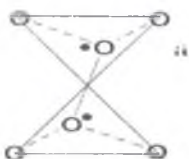
Makromolekulalarning shakli haqidagi to'g'ri tasavvurlar molekulalardagi harakatlarning xillari- molekulani tashkil qiluvchi alohida qismlarining bir-biriga nisbatan ichki aylanma harakatlarning kashf qilinishi bilan paydo bo'ldi.

Ichki aylanma harakat hodisasini eng oddiy organik birikma- etan va uning hosilalari misolida ko'ramiz.

Etan molekulasidagi uglerod atomlari vodorod atomlari bilan kovalent bog'lar ( $\sigma$ -bog'lar) orqali bog'langan. Bu esa o'rindoshlarning tetraedrik shaklda joylanishini ta'minlaydi, shu bilan bir qatorda- bog'lar (kovalent bog'larning) yo'nalishlari orasidagi burchak  $109^{\circ}28'$  ni tashkil qiladi.

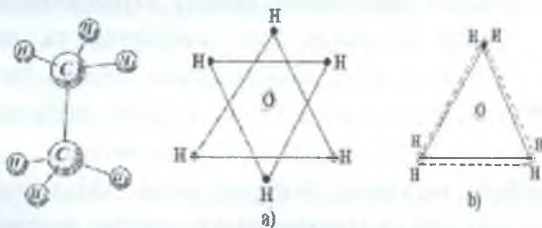
Vant-Goff ikkala tetraedrning cheksiz erkin aylanishi, ya'ni ikkala  $\text{CH}_3$ - guruhning ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog' atrofida aylanishi mumkinligini taxmin qilgan. Molekula qismlarining bir-biriga

nisbatan bunday aylanishi molekuladagi ichki aylanishlar deb nomlanadi.



Ma'lumki, erkin aylanishda energiya o'zgaradi. Etan molekulasida hamma vodorod atomlari bir xil qiymatga ega va shuning uchun ular fazoda qanday joylashishidan qat'iy nazar molekulaning potensial energiyasi bir xil bo'lishi, ya'ni erkin aylanish bo'lishi kerak edi, lekin etan molekulasidagi ichki aylanish kimyoviy bog'lanmagan qo'shni atomlar orasidagi o'zaro ta'sir tufayli erkin emas, ammo bu energiya juda kichik.

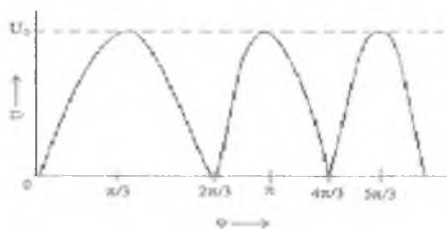
Etan molekulasidagi atomlarning joylanishi 6-a rasmdagidek deb faraz qilsak, molekulaning potensial energiyasi qiymati  $U_1$  bo'ladi. Yangi holatga o'tish uchun bitta  $\text{CH}_3$ - guruh ikkinchisiga nisbatan  $60^\circ\text{C}$  ga burilishi kerak (6-b rasm). Bu yangi holatga  $U_2$  qiymatga ega bo'lgan potensial energiya to'g'ri keladi.  $\text{CH}_3$ - guruh yana  $60^\circ\text{C}$  ga burilganda molekula o'z holatiga qaytadi (6-a rasm).



**6-rasm. Etan molekulasi va undagi vodorod atomlarining har xil fazoviy joylashishi (pastda- molekulaning soyasi). a) sis- holat; b) trans- holat.**

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki,  $U_1 \neq U_2$ , ya'ni bir metil guruhining ikkinchisiga nisbatan har xil holatlari energetik jihatdan teng emas.

Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagi  $\varphi$  ga bog'liqligi 7-rasmda keltirilgan. Molekulaning potensial energiyasi minimal qiymatga ega bo'lgan holatdan maksimal qiymatga ega bo'lgan holatga o'tishi uchun zarur bo'lgan energiya potensial to'sig'i deyiladi. Etan molekulasidagi aylanish potensial to'sig'i  $\sim 2,8$  kkal/molni tashkil qiladi. Oddiy sharoitlarda molekula noqulay holatdan qulay holatga o'tishga intiladi. Etan molekulasining zaxira energiyasi 2,8 kkal/mol dan yuqori bo'lganda eng qulay holatdan eng noqulay holatga o'tishi mumkin.



**7-rasm. Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhining burilish burchagiga bog'liqligi.**

Shunday qilib, molekuladagi issiqlik harakati tufayli ichki aylanish imkoniyatlari natijasida atomlarning fazoviy joylanishining o'zgarishi sodir bo'ladi. Bunda kimyoviy bog' uzilmaydi va molekulaning konformatsiyasi o'zgaradi. Etan molekulasidan boshqa molekulalarga, masalan, dixloretanga o'tsak unda kichik aylanma hodisalar va ularga to'g'ri kelgan energiya qiymatlari bir boshqacha bo'ladi.

Endi tarkibida qo'shbog' bo'lgan, ya'ni ikki uglerod atomiga tegishli bo'lgan ikki juft elektronlar tufayli vujudga kelgan molekulani ko'raylik. Bunda bir juft elektronlar odatdagi kovalent  $\sigma$  bog'ni hosil qilsa, ikkinchisi  $\pi$  bog'ni hosil qiladi.  $\pi$  bog'dagi elektron bulutning maxsus konfiguratsiyasi ikki uglerod atomidagi 4 ta kovalent  $\sigma$  bog'ning fiksatsiyalangan yo'nalishini ko'rsatadi. Bu bog'lar bir tekislikda bir-biriga nisbatan  $120^\circ\text{C}$  burchak orqali joylashgan bo'lib, qo'shbog' orqali bog'langan uglerod atomlari orasida  $\sigma$  bog'ga nisbatan yo'nalgan (8-rasm). Uglerod atomlarida ikkita har xil (a va b) o'rindoshlar tutgan

qo'shbo'g'li birikmalarni sxematik tarzda quyidagi formulalar bilan ifodalash mumkin:



**8-rasm. Etilen va uning hosilalari molekulasining modeli.**

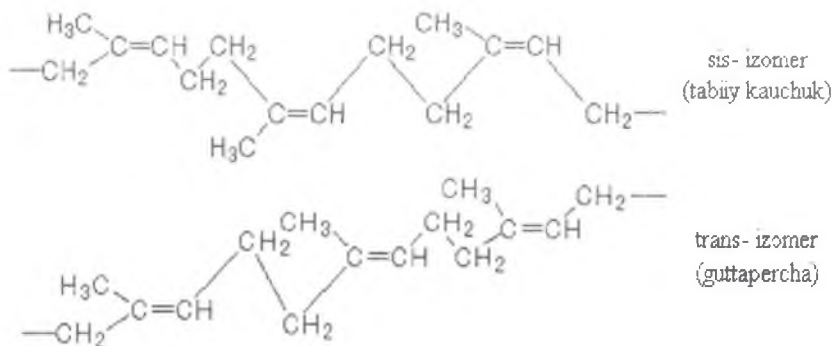
Ko'rinib turibdiki, etilen hosilalari uchun qo'shbo'g'ga nisbatan o'rindoshlarning turlicha joylashishi tufayli fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) bo'lishi mumkin. Fazoviy izomeriyaning bu ko'rinishi sis- va trans- izomeriya deb ataladi. Bunga malein va fumar kislotalari misol bo'la oladi.

Atomlar guruhining qo'shbo'g' atrofida aylanishi (masalan, etilendagi metilen guruhlar) stereoizomerlarning o'zaro bir-biriga almashinishiga olib kelgan bo'lardi. Demak, bunday burilishlar uglerod atomlari orasidagi  $\pi$  bog'ning vaqtinchalik uzilishi va yana qaytadan hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladi degan fikrga olib keladi, lekin kimyoviy bog'ni uzilishi katta miqdordagi energiyani talab qiladi. Odatdagi haroratlarda issiqlik harakatining energiyasi (molekulaning kinetik energiyasi) kimyoviy bog' energiyasidan anchagina kam, shuning uchun bir stereoizomerning boshqasiga aylanishi kuzatilmaydi, ammo harorat yuqori bo'lgan holatlarda bundan mustasno.

Shunday qilib, molekulaning bir qismi ikkinchisiga nisbatan burilishi kimyoviy bog'ning uzilishi bilan ham, uzilmasligi bilan ham sodir bo'lishi mumkin. Ikkinchi holatda burilishdan avval va keyin molekula har xil konfiguratsiyaga ega bo'ladi, ya'ni atomlar fazoda turli holatlarni egallaydi. Issiqlik harakati ta'sirida yoki tashqi ta'sir natijasida kimyoviy bog' uzilmasdan sodir bo'ladigan molekula shaklining o'zgarishi **konformacion o'zgarish** deyiladi. Kimyoviy bog'lar uzilmasdan bir-biriga aylanadigan molekulaning energetik jihatdan teng bo'lmagan shakllari konformatsiya deyiladi.

## 5.1. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi

Uzun polimer zanjiri turlicha konfiguratsiya va konformatsiya shakllarida bo'lishi mumkin. Masalan, 1-4 holatda izopren qoldiqlaridan tuzilgan zanjir ikkita barqaror konfiguratsiyada: *cis*-konfiguratsiya (tabiiy kauchuk) va *trans*-konfiguratsiyada (guttapercha) bo'lishi mumkin:



Polimer zanjirining konformatsiyasi haqidagi tasavvurlar birinchi marta V.Kun, G.Mark va Ye.Gut tomonidan fanga kiritilgan bo'lib, ularning fikricha polimer zanjirining har xil konformatsiyasi kimyoviy bog'lar uzilmagan holda zvenolarning bir-biriga nisbatan erkin aylanishidir.

Uglerod atomlari faqat  $\sigma$ - bog'lar bilan bog'langan alohida olingan polimer zanjirini ko'rib chiqaylik. Bunday zanjir zvenolari issiqlik harakatida bo'ladi, ya'ni bir zveno qo'shni zvenoga nisbatan erkin aylana oladi. Bunday zanjirning valent burchaklari fiksatsiyalanmagan bo'lib, aylanish  $\sigma$ - bog'lar atrofida erkin bo'lsin deb faraz qilaylik. Bunday zanjir erkin a'zolangan deb atalib, fazoda qo'shni zvenolar holatidan qat'iy nazar har qanday holatni egallashi mumkin. Bunday zanjir har xil konformatsiyada bo'lishi mumkin, ya'ni u bukiluvchandir (9-rasm).

Polimerlarning real zanjirli molekularida valent burchaklar aniq qiymat ( $109^{\circ}28'$ ) ga ega bo'lib, zvenolarning aylanma harakati natijasida o'zgarmaydi. Fiksatsiyalangan valent burchakli zanjirda har bir zveno

holati yonidagi zvenoga bog'liq bo'ladi (10-rasm). Shuning uchun erkin aylanish bo'ladi deb faraz qilganimizda ham bunday zanjir erkin a'zolanagan zanjirga qaraganda kam sonli konformatsiyani egallaydi, lekin u ham yaxshi bukilish xususiyatiga ega bo'ladi.



**9-rasm. Erkin a'zolanagan zanjir konformatsiyasi**

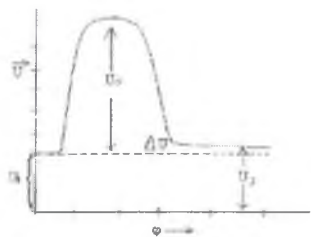
**10-rasm. Fiksatsiyalangan valent burchakli zanjir konformatsiyasi**

S.E.Bresler va Ya.I.Frenkel polimer molekularidagi ichki aylanish bir-biri bilan kimyoviy bog'langan atomlar ta'siri natijasida tormozlanishini ko'rsatdilar. Bu bitta makromolekuladagi atomlarni o'zaro ta'siri (ichki molekulyar ta'sir) va qo'shni zanjirlardagi zvenolar atomlarining o'zaro ta'siri (molekulararo ta'sir) natijasida bo'lishi mumkin. Real sistemalarda polimer molekulari o'ziga o'xshash molekular bilan o'ralgan, shuning uchun aylanishning tormozlanish darajasiga ta'sir qiluvchi u yoki bu xildagi molekulararo ta'sirlar bo'ladi, lekin bu o'zaro ta'sirlarni hisobga olish murakkab vazifadir. Shuning uchun bunday ta'sirlarni hisoblashda faqat ichki molekulyar ta'sirlarni hisobga olish bilan chegaralaniladi. Ikki xil ichki molekulyar ta'sir bo'ladi:

1. Yaqin tartibli o'zaro ta'sir, ya'ni bir-birining orasidagi masofa yaqin bo'lgan atomlar va atomlar guruhlarining ta'siri. Masalan, qo'shni zvenolar atomlari orasidagi ta'sir.

2. Uzoq tartibli ta'sir, ya'ni zanjirdagi bir-biridan ancha uzoq masofada joylashgan zvenolardagi atomlar yoki atomlar guruhi orasidagi ta'sir. Bunday ta'sir faqat uzun zanjir juda bukilgan holatda bo'lishi mumkin. Shunday qilib, polimer makromolekulasining potensial energiyasi molekulaning bir qismi ikkinchi qismiga nisbatan burilganda ichki molekulyar ta'sir natijasida o'zgaradi.

Agar zanjirdagi zveno bir holatining potensial energiyasini  $U_1$ , issiqlik harakati tufayli vujudga kelgan holatini  $U_2$  desak, bir holatdan ikkinchi holatga o'tish energiyasi  $\Delta U = U_2 - U_1$  bo'ladi (11-rasm). Energiyalar farqi  $\Delta U$  polimer zanjirining bukiluvchanligini belgilaydi va u termodinamik bukiluvchanlik deyiladi.



**11-rasm. Uglerodli zanjir aylanishi faollanish energiyasining zvenoning burilish burchagiga bog'liqligi.**

Zanjirning termodinamik bukiluvchanligi uning konformacion o'zgarishlariga qobiliyati haqida tasavvur qilish imkonini beradi, lekin bukilishdan tashqari bir holatdan ikkinchi holatga o'tish tezligi ham katta ahamiyatga ega. Konformacion o'zgarishlar tezligi aktivacion yoki potensial to'siqlar nisbati ( $U_0$ ) ga va tashqi ta'sirlar energiyasi (issiqlik harakati, mexanik yoki boshqa ta'sir kuchlar)ga bog'liq.  $U_0$  qiymati qancha katta bo'lsa, zvenolar burilishi shuncha sekin amalga oshadi. Demak, bukiluvchanlik shuncha kam bo'ladi. Shuning uchun  $U_0$ - kinetik bukiluvchanlikni xarakterlaydi. Termodinamik va kinetik bukiluvchanlik bir xil bo'lmasligi mumkin: zanjirning termodinamik bukiluvchanligi yuqori bo'lsa, burilishlar tezligi sust bo'ladi, ya'ni zanjir juda qattiq bo'ladi.

Shunday qilib, polimer makromolekulalari issiqlik harakati va atom hamda guruhlarning boshqa molekulalararo ta'siri natijasida ma'lum konformacion ko'rinishga ega bo'ladi. Makromolekulalarning turli konformatsiyada bo'la olishi esa ularning bukiluvchanligi bilan tushuntiriladi, lekin har bir konformatsiya ma'lum o'lchamga ega. Konformatsiyaning o'lchami ma'lum jihatdan erkin a'zolangan makromolekula uchun hisoblanishi mumkin. Bu makromolekula,

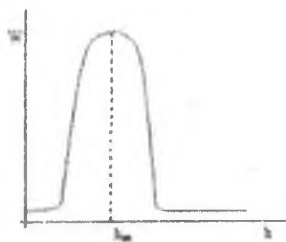
masalan, o'ralma shaklida bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham makromolekulaning ma'lum konformatsiyasi o'lchami sifatida uning chetki qismi orasidagi masofa ( $h$ ) taklif qilingan.  $h$  ning qiymati 0 dan  $\ell$  gacha bo'lishi mumkin. Bu yerda  $\ell$  - makromolekulaning yoyilgan deb qaragandagi uzunligi. Masalan, molekulyar massasi 280000 ga teng bo'lgan polietilenda 20000 ta C-C bog' bor. Har bir C-C bog'ining uzunligi 0,154 nm bo'lsa, to'la yoyilgan deb hisoblangan uzunligi  $\ell = 20000 \times 0,154 = 3080 \text{ nm} = 0,003080 \text{ mm}$  bo'ladi, lekin amalda bu uzunlikda makromolekula tura olmaydi, chunki zvenolar orasida valent burchaklari saqlanishi kerak va makromolekula ma'lum konformatsiyaga ega bo'ladi. Bunday makromolekulaning harakati faqat qisman bo'lishi mumkin. Demak,  $n$  monomer zvenolaridan tashkil topgan real zanjirni  $n$  ta mustaqil statistik elementlardan tashkil topgan deb qarash mumkin. Bu qismlarning harakati bir-biriga bog'liq emas. Uzunligi  $A$  bo'lgan ana shunday makromolekulalar qismlarini termodinamik segment deb ataladi. Bu segment Kun segmenti deb ham yuritiladi. Har bir segment  $S$  - monomer zvenolaridan tashkil topgan bo'ladi, ya'ni segmentlar soni  $N = \frac{P}{S}$  bo'ladi. Bu yerda  $\bar{P}$  - polimerlanish darajasi.



Makromolekulaning uzunligi  $\ell = A \times N$ .  $\ell$  - esa valent burchaklari saqlangan holda maksimal cho'zilgan makromolekulaning kontur uzunligi yoki makromolekulaning gidrodinamik uzunligi deyiladi. Makromolekulaning hosil qila oladigan konformatsiyalari maksimal soni yoki ularning hosil bo'lish termodinamik ehtimolligi Gauss formulasi bilan hisoblanishi mumkin:

$$W(h) = \left[ \frac{3}{2\pi \cdot N \cdot A^2} \right]^{3/2} \times 4\pi \cdot e^{-\frac{3h^2}{2N \cdot A^2 \cdot h^2}} \quad (5.1)$$

Bu tenglama grafik usulda 12-rasmdagi ko'rinishga ega. Rasmdan ko'rinib turibdiki  $h=0$  bo'lgan holat, ya'ni makromolekulaning eng buralgan holati yoki  $h=l$  bo'lgan holat, boshqacha qilib aytganda makromolekulaning eng yoyilgan holati amalda juda kam ehtimollikka ega.



**12-rasm.**  
Makromolekulaning ikki chetki qismlari orasidagi masofaning taqsimlanish egri chizig'i.

12- rasmdagi  $h_m$  ga to'g'ri kelgan holat eng katta ehtimollikka ega. Shu holatga to'g'ri kelgan makromolekula konformasiyasining o'lchami quyidagi:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2 \quad (5.2)$$

ifodaga teng bo'ladi. Bunda  $dW/dh =$  deb olinadi. Erkin a'zolanagan makromolekula uchun ikki chetki qismining kvadratik masofasini hisoblash qabul qilingan bo'lib, u quyidagi tenglama bilan topiladi:

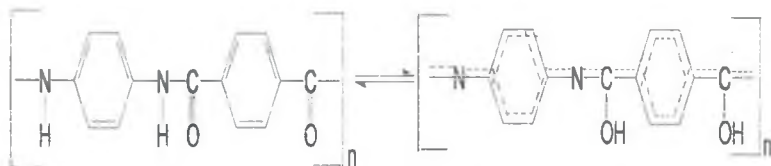
$$(\overline{h_{erk}})^{0.5} = N^{0.5} \cdot A \quad (5.3)$$

bunda  $N$ - segmentlar soni,  $A$ - segment uzunligi.

Shunday qilib, bukiluvchanlikni baholash uchun Kun segmenti ( $A$ )ni topishni ko'rdik. Yuqoridagi iboralarni tahlil qilganda, segmentning qiymati termodinamik tushunchaga egaligini eslab, makromolekulaning aniq o'lchangan bir qismi deb qarash kerak emas.  $A$ - esa zveno uzunligi deb qaralishi kerak. Shuning uchun  $A$  ning qiymati qancha katta bo'lsa, bukiluvchanlik shuncha kichik bo'ladi. Demak, polimer makromolekulalari bukiluvchanligi ularni tashkil etuvchi zvenolarni kimyoviy tuzilishiga bog'liq. Masalan, polimerlar ichida polidimetilsiloksanning bukiluvchanligi juda katta hisoblanadi. Bu polimer uchun  $A=14\text{\AA}$ , segmenti esa 5 monomer zvenosidan iborat bo'ladi. Poliamidlarda  $-\text{NHCO}-$  bog'larning molekulalararo ta'siri

kuchli, zvenolarning bir-biriga nisbatan harakati qiyin. Lekin poliamidlarda amid bog‘lari bir-biridan uzoqroq joylashsa, ya‘ni ular orasida  $-\text{CH}_2-$  guruhlar bo‘lsa, bukiluvchanlik ortadi. Ammo amid bog‘lari bir-biriga yaqin tursa, ayniqsa agar polimer zanjiri faqat amid bog‘laridan tashkil topsa, bukiluvchanlik juda kamayib ketadi va A ning qiymati 500-100 Å gacha yetishi mumkin.

Poli-n-fenilentereftalimid polimerining tuzilishini ko‘raylik. Bu polimerda fenil guruhlarini amid guruhlarini bilan juda ta‘sirchan cho‘zilishga ega.



Bunday zvenolardan tashkil topgan segmentlarning harakati qiyin, makromolekula juda qattiq tayoqchasimon tuzilishga ega, shuning uchun bu polimer asosida kevlar tolasi olinib, undan o‘q o‘tmas nimchalar tayyorlashda foydalaniladi.

## 5.2. Polimer eritmalarining xossalari. Bo‘kish va erish

Polimerlar quyi molekulyar birikmalarda erish qobiliyatiga ega. Hosil bo‘lgan eritmalar molekulyar-kinetik xossalari bo‘yicha (osmotik bosimning juda pastligi, diffuziya harakatining kichikligi, yarim o‘tkazgich membranalardan makromolekulaning o‘ta olmasligi) kolloid eritmalarini eslatadi. Bunday o‘xshashlikning sababi shundan iboratki, ikki xil eritmadagi zarrachalarning o‘lchami bir-biriga yaqin bo‘lib, oddiy molekulalarda buning aksidir, lekin polimer eritmaları kolloid eritmalaridan tubdan farq qiladi. Kolloid eritmalaridagi harakatchan zarrachalar misella shaklida, ya‘ni Van-der-Vaals kuchlari yordamida bog‘langan molekulalar yig‘indisi shaklida bo‘ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o‘lchamga ega bo‘lgan mustaqil molekulalardir. Shunday qilib, polimer eritmaları kolloid sistemalardan farq qiladi va oddiy eritmalariga o‘xshab bir jinsli va termodinamik

barqaror bo'lib, stabilizatorsiz ham turg'un bo'la oladi, ya'ni polimerlar ma'lum sharoitda chin eritmalar hosil qiladi.

Erish nima? Erish- bir komponentning ikkinchi komponentda tarqalishining xususiy holdir. Erish davrida hosil bo'ladigan chin eritmalar uchun quyidagilar xarakterlidir:

- 1) komponentlar orasidagi moyillikning mavjudligi;
- 2) erish jarayonining o'z-o'zicha borishi;
- 3) vaqt o'tishi bilan eritma konsentratsiyasining o'zgarishligi;
- 4) bir jinslilik;
- 5) termodinamik barqarorlik va boshqalar.

Polimerlar xuddi quyi molekulari moddalarga o'xshab, har qanday suyuqliklarda erimaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha erisa, ba'zilarida umuman erimasligi mumkin. Masalan, polistiroil benzolda o'z-o'zicha eriy oladi, lekin suvda erimaydi. Jelatina esa suvda yaxshi erib, spirtida erimaydi. Demak, birinchi ko'rsatilgan hollarda polimer va erituvchi orasida o'zaro moyillik kuzatiladi, boshqa hollarda esa moyillik kuzatilmaydi.

Yuqori molekulari birikmalarining erishi quyimolekulari birikmalarining erishidan farq qiladi. Polimerlar erishdan oldin bo'kadi, ya'ni bo'kish erishning birinchi bosqichidir. Bo'kish davrida yuqori molekulyar modda suyuqlikni yutadi og'irligi ortadi, yumshoq va cho'ziluvchan bo'lib qoladi. Hajmi hatto 10-15 marta kattalashishi mumkin.

Yuqori molekulari birikmalarining erishi davrida erituvchi molekulari dastlab polimer modda orasida tarqaladi natijada bo'kish jarayoni kuzatiladi. Erituvchi molekula asosan amorf polimerlarning makromolekulari orasidagi g'ovaklarda joylashadi va asta-sekin makromolekularni bir-biridan ajrata boshlaydi. Vaqt o'tishi bilan makromolekular orasidagi bog'lanish susayadi va makromolekula asta-sekin erituvchi molekulari orasida tarqaladi, natijada chin eritma hosil bo'ladi. Ko'rinib turibdiki, bo'kish erishdan oldin bo'ladigan kinetik effektdir. Polimerlarning molekulyar massasi qanchalik katta bo'lsa, uning erishi va bo'kish shunchalik qiyinlashadi va aksincha, qanchalik molekulyar massa kamaysa shunchalik polimerning erishi

quyi molekulyar moddalarning erishiga o'xshab ketadi. Haqiqatdan ham, quyi molekulyar modda eriganida erigan moddaning molekullari erituvchi molekullari orasida tarqaladi, ya'ni bo'kish jarayoni kuzatilmaydi. Bo'kish chekli va cheksiz bo'ladi.

Cheksiz bo'kish. Yuqorida aytib o'tilganidek bo'kish erishning birinchi bosqichi bo'ladi, so'ngra polimer zanjirlari bir-biridan ajraladi va quyi molekulyar erituvchi molekullari bilan aralashadi. Polimerlarni erishining asosiy xususiyati shundan iboratki, erish davridagi aralashayotgan komponentlarning molekullari kattaligi va harakatchanligi bo'yicha bir-biridan bir necha ming marotaba farq qiladi. Odatda quyi molekulyar erituvchining molekullari juda harakatchan bo'ladi va polimerga erituvchi qo'shilganda suyuqlik molekullari polimer orasiga kira boshlaydi va polimer zanjirlarini bir-biridan ajratadi, ya'ni bo'kish sodir bo'ladi; kam harakatchan bo'lgan makromolekulalarning quyi molekulyar suyuqlik fazasiga tarqalishi esa ma'lum vaqt talab qiladi. Demak, polimerning erish jarayonidan oldin doim bo'kish kuzatiladi.

Bo'kkan polimer, ya'ni quyi molekulyar suyuqlikning polimerdagi eritmasi, ma'lum vaqt toza suyuqlik bilan birgalikda mavjud bo'la oladi. So'ngra makromolekulalar bir-biridan ajrala boshlaydi va asta-sekin erituvchi molekullari orasiga tarqalib bir jinsli eritma hosil qiladi. Demak, cheksiz bo'kish ikki suyuqlikning o'zaro aralashishiga o'xshagan jarayondir. Uning o'ziga xos farqi komponentlardan birining zanjirsimonligi va bukiluvchanligidadir. Shuning uchun agar polimer molekullari sferik tuzilishga ega bo'lsa, ular erish davrida bo'kmaydi. Masalan, molekulyar massasi 800000 bo'lgan glikogen molekullari sferik tuzilishga ega bo'lganligi uchun erish davrida bo'kmaydi.

Chekli bo'kish. Bo'kish har doim ham erish bilan tugamaydi. Ko'pincha jarayon ma'lum bo'kish darajasiga yetishi bilan to'xtaydi. Buning sababi polimer bilan erituvchining chekli aralashishidir. Natijada jarayon oxirida sistemada ikkita faza hosil bo'ladi, yuqori molekulyar birikmaning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'yingan eritmasi (iviq). Bunday chekli bo'kish doimo muvozanatda bo'ladi, ya'ni ma'lum darajagacha bo'kkan polimerning

hajmi o'zgaras bo'lib qoladi (agar sistemada kimyoviy o'zgarish bo'lmasa). Bo'kishning bunday turi suyuqliklarning chekli aralashishiga o'xshashdir. Chekli erish bilan boradigan bo'kishni polivinilxlorid-atseton va polixloropren-benzin va boshqa sistemalarda kuzatish mumkin.

Chiziqli va to'rsimon polimerlarning bo'kishi bir-biridan farq qiladi. Chiziqli polimerlar uchun bu jarayon ikki suyuqlikning chekli aralashishiga o'xshash bo'lib, ma'lum sharoitda (ya'ni harorat yoki komponentlar konsentratsiyasining ma'lum qiymatida) chekli bo'kish cheksiz erishga o'tishi mumkin.

Chekli bo'kishning sababi quyidagicha: polimer zanjirlarining o'zaro ta'sirlanish energiyasi ularning erituvchi molekulari bilan ta'sirlanish energiyasidan yuqoriroq bo'ladi, natijada zanjirlar bir-biridan to'liq ajralmaydi. Haroratning ortishi zanjir molekulari orasidagi bog'larni uzadi va chekli bo'kishga o'tadi. Chekli bo'kishning yana bir sababi, polimer zanjirlarining choklanishidadir. Choklanish natijasida polimer to'rsimon moddaga aylanib qoladi va molekulararo kimyoviy bog'lar polimer molekularining eritmaga o'tishiga xalaqit qiladi. Misol tariqasida vulkanlangan kauchukning benzolda bo'kishini ko'rish mumkin.

Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi  $\alpha$ - bilan tavsiflanadi:

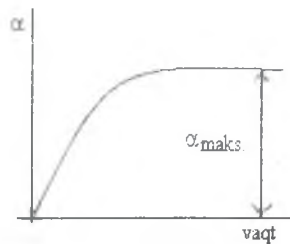
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{m_0} \quad (5.4)$$

bu yerda:  $m_0, V_0$ - polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi va hajmi;  $m, V$ - polimerning bo'kkandan keyingi massasi va hajmi.

Bo'kish darajasi  $\alpha$  vaqt bilan o'zgaradi. Polimer bo'kishining kinetik egri chizig'i 13-rasmda keltirilgan. Egri chiziqning absissa o'qiga parallel bo'lgan qismiga to'g'ri kelgan qismi maksimal yoki muvozanatli bo'kish darajasi  $\alpha_{\max}$  deyiladi.  $\alpha_{\max}$  qiymati polimerning bo'kishga bo'lgan qobiliyatini miqdoriy baholovchi o'lchov hisoblanadi. Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\text{maks}} - \alpha_t) \quad (5.5)$$

bu yerda:  $d\alpha/d\tau$ - bo'kish tezligi;  $K$ - bo'kish tezligi konstantasi;  $d\tau$ - $\tau$  vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori.



13-rasm. Choklangan polimerlarning kinetikasi.

### 5.3. Polimerlarning bo'kishi va erishiga ta'sir etuvchi omillar

Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar hosil qilish qobiliyati quyidagilarga bog'liq:

1. Erituvchi va polimerlarning tabiati. Amorf polimerlar zanjirlarining va erituvchi molekularining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo'kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri zvenolarining va erituvchi molekularining qutbliligi yaqin bo'lsa bir xil va har xil molekular orasidagi ta'sir energiyasi bir xil bo'ladi va polimer bo'kadi. Agar yuqorida ko'rsatilgan omillar polimer va erituvchi uchun katta farq qilsa bo'kish va erish kuzatilmaydi.

Poliiizopren, polibutadiyen va boshqa qutblanmagan polimerlar to'yingan uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi va yuqori qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlashmaydi.

2. Polimer zanjirining bukiluvchanligi. Polimerlarning bo'kishi va erishi zanjir bukiluvchanligi bilan uzviy bog'langan. Yuqorida aytilganidek, erish jarayonida polimer zanjirlari bir-biridan ajragan holatda erituvchiga diffuziyalanadi. Bukiluvchan zanjirining qismlari alohida harakat qila oladi va ularning bir-biridan ajrashi va diffuziyalanishi yengillashadi.

Qutblanmagan polimerlar yuqori bukiluvchanlikka ega bo'ladi va ular qutblanmagan erituvchilar bilan kuchli ta'sirlashadi. Shuning uchun bukiluvchan zanjirlarga ega bo'lgan qutblanmagan polimerlar har qanday qutblanmagan erituvchida cheksiz eriydi.

3. Polimerlarning molekulyar massasi. Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan ularning zanjirlari orasidagi ta'sir energiyalari ortib boradi. Shuning uchun bitta polimer gomologik qatordagi polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan bir xil erituvchida erish qobiliyati kamayib boradi. Bunday farq polimerni molekulyar massasi bo'yicha qismlarga ajratish imkonini beradi.

4. Polimerlarning kimyoviy tarkibi. Bir qator polimerlar olinishiga qarab har xil kimyoviy tarkibga ega bo'lishi mumkin va bu ularning eruvchanligiga sezilarli ta'sir etadi. Masalan, nitrosellyulozaning eruvchanligi uning tarkibidagi nitroguruhlar soniga bog'liq. 10-12% azot tutgan nitrosellyuloza atsetonda cheksiz eriydi, trinitrat selluloza esa faqat chekli bo'kadi.

5. Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi. Kristall tuzilishga ega bo'lgan polimerlar amorf tuzilishdagi yuqori molekulyar birikmalarga qaraganda ancha qiyin bo'kadi va eriydi. Buning sababi, kristall polimerlarda zanjirlar bir-biriga nisbatan tartibli joylashgan bo'lib, ulardagi molekulalararo ta'sir energiyasi juda yuqori qiymatga ega bo'ladi. Shuning uchun, kristall polimerdagi zanjirlarni bir-biridan ajratishga katta energiya talab qilinadi va bunday polimerlar qutbliligi yaqin bo'lgan erituvchilarda ham uy haroratida erimaydi.

6. Harorat. Harorat ortishi, ko'pincha, polimerlarning bo'kishi va erishini osonlashtiradi.

7. Zanjirlararo kimyoviy bog'lar. Choklangan polimerlar, ya'ni zanjirlar orasida ko'priki kimyoviy bog'ga ega bo'lgan polimerlar erituvchilarda erimaydi. Chunki, makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zanjirlarni bir-biridan ajralib eritmaga o'tishga xalaqit beradi. Nisbatan yuqori harorat ham erish jarayonini yuzaga keltira olmaydi.

#### 5.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tadbiiq etilishi

Fazalar qoidasi chin eritmalaridagi fazalar (f) va komponentlar (K) soni hamda erkinlik darajasi (F) orasida bog‘lanishni ko‘rsatadi. Gibbs bo‘yicha:

$$F = K - f + 2 \quad (5.6)$$

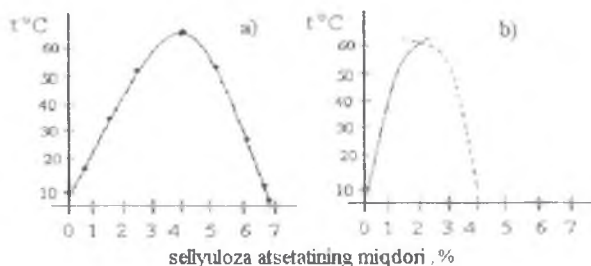
Odatda faza deb, sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajralib turgan bir jinsli qismiga aytiladi. Komponent deb, sistemani tashkil etuvchi va sistemadan tashqarida ham mavjud bo‘la oladigan tarkibiy qismlariga aytiladi.

Fazalar qoidasi sistemaning muvozanat holatidagi ko‘rinishini ifodalaydi. Erkinlik darajasi esa sistemada fazalar sonini o‘zgartirmasdan turib o‘zgartirish mumkin bo‘lgan mustaqil ko‘rsatkichlar sonini bildiradi.

Gibbs tenglamasidan (5.6) ko‘rinib turibdiki, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo‘lishi mumkin, ya‘ni sistemaning holati bosim, harorat va komponentlardan birining konsentratsiyasi bilan ifodalanishi mumkin. Sistemaning holati, odatda, uch koordinatlik chizma orqali ifodalanadi. Yuqori molekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida aytib o‘tilganidek, termodinamik barqaror sistema hisoblanadi, shuning uchun ular chin eritma deb qaraladi. Polimer eritmalarining chin eritma deb qaralishiga sabab, ularning fazalar qoidasiga bo‘yso‘nishidir.

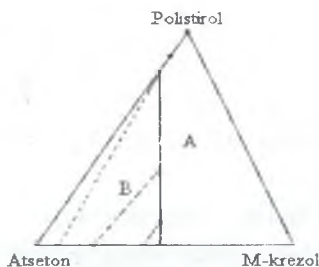
Odatda polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik-suyuqlik sistemalari holat diagrammalariga o‘xshab ketadi. Bunday sistemalarda gaz faza bo‘lmaganligi uchun, bosimni doimiy deb, holat diagrammasining ikki koordinatini harorat va konsentratsiyasidan iborat bo‘lgan chizma yordamida ifodalash mumkin. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentratsiyalari tomon siljigan bo‘ladi. Masalan, acetat sellyulozaning 6,5% dan yuqori konsentratsiyali eritmaları har qanday haroratda ham bir jinsli bo‘ladi, 6,5% dan past konsentratsiyali eritmaları +55°C dan pastda qatlamlarga ajralib ketadi

(14-rasm),  $+55^{\circ}\text{C}$  aralashmaning yuqori kritik harorati deyiladi. Etilsellyuloza-suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham ega bo'ladi.



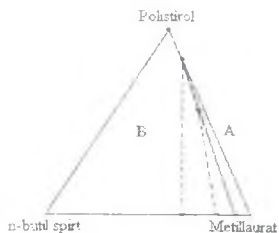
**14-rasm. Holat diagrammasi: a) sellyuloza acetati-xloroform; b) sellyuloza-acetati-dixloretan.**

Polimer tutgan uch komponentli sistemalarda holat diagrammasining ko'rinishi aralashayotgan komponentlarning tabiatiga bog'liq. Agar ikki suyuqlikning birida polimer cheksiz bo'ksa va ikkinchisida chekli bo'ksa aralashish holat diagrammasining katta qismini tashkil etadi (15-rasm).



**15-rasm. Polistirol-m-krezol-aceton sistemasining holat diagrammasi; a) cheksiz aralashadigan qism; b) chekli aralashadigan qism;**

Agarda polimer cheksiz bo'kadigan va umuman bo'kmaydigan suyuqliklar aralashmasi olinsa, aksincha holat kuzatiladi (16-rasm). Suyuqliklardan birida polimer cheksiz bo'ksa-yu, ikkinchisi bilan mutlaqo ta'sirlanmasa cheksiz aralashish holat diagrammasining yanada kichik qismini egallaydi.



**16-rasm. Polistirol-metillaurat-n-butil spirti sistemasining holat diagrammasi; a) cheksiz aralashadigan qism; b) chekli aralashadigan qism.**

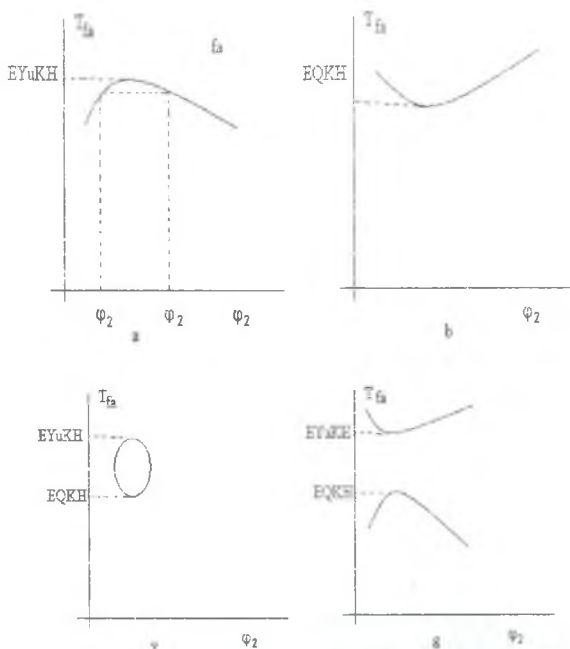
Demak, chekli bo'kish jarayonida fazalarning bittasida faqat ikkita suyuqlik, ikkinchisida uchchala komponent bo'ladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarga befarq bo'lgan suyuqlik polimer bilan ta'sirlanadigan suyuqlik ishtirokida polimerga yutilishi mumkin. Xulosa shuki, o'z-o'zicha hosil bo'ladigan polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalaridir. Ular chin eritmalar bo'lib, ularda polimerlar molekula holida tarqalgan bo'ladi.

Polimer-erituvchi sistemalari uchun har xil turdagi fazaviy diagrammalar mavjud (17-rasm). Polimer molekulasining o'lchamlari erituvchi molekulalari o'lchamlarida juda katta bo'lgani uchun bu diagrammalarda tarkib massasi va hajmiy birliklarda beriladi.

Erishning yuqori kritik haroratiga ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentratsiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar sistemada qavatlanish (fazalarga ajralish) sodir bo'lmaydi (17-rasm, a). Bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir fazali), pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Masalan, A nuqtada sistema tarkiblari  $\varphi_2$  va  $\varphi_2^*$  bo'lgan ikkita muvozanatdagi fazaga ajraladi. Erishning yuqori kritik haroratiga ega bo'lgan sistemalarga selluloza acetati-xloroform, poliizobutilen-benzol, polistirol-siklogeksan va boshqalar misol bo'la oladi.

Erishning quyi kritik harorati bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. Erishning quyi kritik harorati- shunday haroratki, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentratsiyasida sistemaning qavatlanishi sodir bo'lmaydi (17-rasm, b). Masalan, polietilenoksid-suv, metilsellyuloza-suv, nitrat selluloza-etanol sistemalari erishning quyi kritik haroratiga ega. Ba'zi sistemalar, masalan, polipropilenoksid-suv

uchun erishning yuqori kritik haroratiga va erishning quyi kritik haroratiga erish egri chiziqlari yopiq holda bo'ladi, shu bilan bir qatorda erishning quyi kritik harorati erituvchining haynash haroratidan pastda bo'ladi (17-rasm, v).



**17-rasm. Polimer-erituvchi sistemasining fazalarga qavatlanish haroratining polimer hajmiy ulushiga bog'liqligi. a- EYuKH sistema; b- EQKH sistema; v- EYuKH >EQKH sistema; g- EYuKH < EQKH sistema.**

Fazaviy diagrammalarning yana bir xili mavjud. Bular uchun  $EQKH < EYuKH$  dan va erituvchining qaynash haroratidan yuqorida, ammo erituvchi uchun suyuqdan bug'ga o'tish kritik haroratidan pastda bo'ladi. Bunday sistemalarga polietilen-alkanlar, polistirol-siklogeksan, polivinilacetat-etilacetat, polivinilspirt-suv va boshqalarni misol tariqasida ko'rsatish mumkin (17-rasm, g).

## 5.5. Polimerlarning erish termodinamikasi

Polimer eritmalariga chin eritmalariga xos bo'lgan barcha termodinamik qonunlarni ishlatish mumkin, chunki o'z-o'zicha hosil bo'ladigan polimer eritmaları termodinamik barqaror hisoblanadi. Odatda polimer eritmalarining konsentratsiyasi massaviy, hajmiy va molyar ulushlarda beriladi.

Binar eritma uchun komponentning molyar ulushi quyidagi tenglama yordamida topiladi:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1} = \frac{g_2 / M_2}{g_2 / M_2 + g_1 / M_1} \quad (5.7)$$

bu yerda  $n_1$ - erituvchining mollar soni;  $n_2$ - polimerning eritmadagi mollar soni  $g_1$  va  $g_2$ - erituvchi va polimerning massalari,  $r$ ;  $M_1$  va  $M_2$ - erituvchi va polimerning molyar massasi, g/mol.

Polimerning molekulyar massasi  $M_2$  juda katta bo'lgani uchun (5.7) tenglamadagi kasrning surati juda kichik bo'ladi. Demak, juda katta miqdorda polimer eritilganda ham uning molyar ulushi juda kichik bo'ladi, erituvchining molyar ulushi esa 1 ga yaqin bo'ladi, shuning uchun polimer eritmalarida komponentlar konsentratsiyasi massaviy va hajmiy ulushlarda beriladi.

Komponentning hajmiy ulushi uning parzial molyar hajmini eritmaning umumiy hajmiga nisbati bilan belgilanadi:

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{V_1 + V_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{V_1 + V_2} \quad (5.8)$$

Komponentlarning massa ulushi uning massasining barcha komponentlar massalari yig'indisining nisbatiga teng:

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + g_2}, \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + g_2} \quad (5.9)$$

Ko'rinib turibdiki,

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1 \text{ ba } \omega_1 + \omega_2 = 1 \quad (5.10)$$

Amalda (5.7) tenglama yordamida molyar ulushni hisoblashda polimerning molekulyar massasi o'rniga zvenoning molyar massasi ( $M_{ev}$ ) qo'llaniladi:

$$N_1 = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + g_2 / M_2} \quad (5.11)$$

Eritmadagi polimer konsentratsiyasini 100 ml erituvchida erigan polimerning gramm (g) miqdori bilan ifodalash mumkin (g/100 ml).

Polimerlarning o'z-o'zicha erishi, xuddi boshqa moddalarning erishiga o'xshab, izobar termodinamik potensialining kamayishi bilan boradi. Sistemaning muvozanat holati odatda fizik-kimyoviy qiymatlar orasidagi umumiy nisbatni ko'rsatuvchi termodinamik holat funksiyalari bilan ifodalanadi. O'zgarmas bosim va haroratda sistemaning holatini ifodalash uchun entalpiya va entropiyalar bilan bog'liq bo'lgan izobar-izotermik potensial  $G$  (odatda erkin energiya deb ham ataladi) dan foydalaniladi:

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (5.12)$$

bu yerda  $H$ - entalpiya;  $S$ - entropiya;  $U$ - jismning ichki energiyasi;  $V$ - jismning hajmi.

Polimerlarning erish jarayoni izobar-izotermik potensial ( $\Delta G$ ) ning kamayishi bilan sodir bo'ladi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.13)$$

bu yerda  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $T\Delta S$ - tegishli qiymatlarning eritmadagi va boshlang'ich holatdagi ayirmalari. Agar sistema o'z hajmini o'zgartirmasa, (bu holat odatda erish jarayonida kuzatiladi) (4.10) tenglamani quyidagi tenglama bilan o'zgartirish mumkin:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (5.14)$$

bu yerda  $F$ - izoxor-izotermik potensial yoki erkin energiya.

Ko'rinib turibdiki, sistemaning termodinamik potentsiali yoki ozod energiyaning kamayishi va polimerning o'z-o'zicha erishi uchun  $\Delta G$  va  $\Delta F$  larning qiymati manfiy ishoraga ega bo'lishi kerak. Bu quyidagi hollarda bo'lishi mumkin:

1.  $\Delta H < 0$  (yoki  $\Delta U < 0$ ). Bu holat erish jarayonida issiqlik ajralib chiqqan vaqtda kuzatiladi, chunki ichki energiya yoki entalpiyaning o'zgarishi integral erish issiqligining teskari ishorali qiymatiga teng. Bunday holat amalda qutbli polimerlarni erituvchida erish jarayonida kuzatiladi, ya'ni musbat issiqlik effekti kuzatiladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin: makromolekula atrofida erituvchida solvat qobiqlar

hosil bo'lishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlik eriyotgan molekularlar orasidagi bog'larni hamda erituvchi molekularlari orasidagi bog'larni uzish uchun sarf bo'ladigan energiyadan yuqori bo'ladi.

2.  $\Delta S > 0$ . Aralashish entropiyasi doim musbat qiymatga ega bo'lgani uchun amalda erish jarayonida bu shart amalga oshadi. Moddaning massa ulushiga hisoblangan polimer va erituvchining aralashish entropiyasi quyi molekulyar moddaning erish entropiyasi va kolloid sistemalarning hosil bo'lish entropiyasi oralig'ida bo'ladi. Shuning uchun polimerlar eriganda entropiyaning ahamiyati quyi molekulyar moddalar erishidagi entropiyaning ta'siridan kam bo'ladi va energetik omil (solvatlanish) nisbatan katta qiymatga ega bo'ladi. Shu bilan bir qatorda tenglamadagi entropiyaning qiymati nolga teng bo'lmay, ba'zi holatlarda juda katta qiymatga ega bo'lishi mumkin, chunki polimerlarning erishi issiqlik chiqarish bilan emas, balki issiqlik yutilishi bilan boradi. Statistik fizika nuqtai nazaridan yuqori molekulyar birikmalar erish jarayonida entropiyaning ortishi natijasida makromolekulalar eritmada har xil joylashadi va har bir makromolekula turli-tuman konformacion shakllarni egallashi mumkin. Odatda, makromolekulalar orasida erituvchi molekularining joylashishi natijasida makromolekulalarning o'zaro harakatiga to'sqinlik qilish yo'qoladi va juda suyultirilgan eritmalarda makromolekulalar bir-biridan juda uzoqda bo'ladi va ular xoxlagan konformაციyasini egallashi mumkin. Demak, makromolekulaning joylashish ehtimolligi suyultirilgan eritmalarda boshlang'ich holatga qaraganda ancha katta bo'ladi.

Makromolekulaning erish oldidan joylanish ehtimolligini  $W_H$  erigandan so'ng joylanish ehtimolligini  $W_k$  deb belgilaymiz. Ehtimollik ( $W$ ) entropiya ( $S$ ) bilan Bolsman tenglamasi orqali bog'langan:

$$S = K \ln W \quad (5.15)$$

bu yerda  $K$  - Bolsman konstantasi. Bunda moddalarning eritmaga o'tishida entropiya o'zgarishi quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta S = S_k - S_H = K \ln W_k - K \ln W_H = K \ln W_k / \ln W_H \quad (5.16)$$

Ehtimollik  $W_k > W_H$  dan doim katta bo'ladi, shuning uchun erish jarayonida entropiya ortishi doim musbat bo'ladi.

Demak, bukiluvchan zanjirga ega bo'lgan polimerlar qattiq zanjirli polimerlarga nisbatan yaxshiroq eriydilar, chunki eritmada ular har xil konformacion holatlarni egallashga qodir. Undan tashqari, shuni ham ta'kidlamok kerakki, qattiq zanjirli makromolekulalar odatda bir-biriga parallel joylashadi, ular orasidagi tortishuv energiyasi ancha katta bo'ladi va zanjirlar bir-biridan qiyin ajraladi. Masalan, sellyuloza va poliamidlarda shunday holat kuzatiladi.

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlar asosida aytib berish mumkin. Yuqorida aytilganidek o'z-o'zicha erish izobar-izotermik potentsialning kamayishi bilan boradi ( $\Delta G < 0$ ), bu holat esa  $\Delta H$  va  $\Delta S$  larning ma'lum nisbatlarida kuzatilishi mumkin. Yuqori elastik polimerlar eriganida  $\Delta H > 0$  va  $\Delta S > 0$  bo'ladi.  $T\Delta S > \Delta H$  bo'lganligi uchun  $\Delta G < 0$  bo'ladi. Shu sababli yuqori elastik polimerlar qutbsiz erituvchilarda cheksiz eriydi. Ularning erishiga zanjirning bukiluvchanligi sabab bo'ladi, chunki bukiluvchan zanjirlar erkin bo'laklari (segmentlari) bilan harakat qilib eritmaga diffuziyalanadi, bu esa entropiyaning ortishiga olib keladi. G'ovak molekulyar tuzilishga ega bo'lgan shishasimon polimerlarda erish ekzotermik bo'ladi, ya'ni  $\Delta H < 0$  va  $\Delta S > 0$ . Agar  $[\Delta H] > [T\Delta S]$  bo'lsa erish sodir bo'ladi (polistiroil mo'l erituvchida, polimetilmetakrilat dixloretanda).  $[\Delta H] < [T\Delta S]$  bo'lganda esa, chekli bo'kish sodir bo'ladi (sellyuloza suvda, agar-agar suvda va hokazo).

Zanjirlari tartibli zich joylashgan shishasimon polimerlarda aksincha holat kuzatiladi. Bunday polimerlar quyimolekulyar suyuqliklarda issiqlik yutish bilan eriydilar (ya'ni  $\Delta H > 0$ ). Entropiya o'zgarishi ham juda oz bo'ladi, shuning uchun  $[T\Delta S] < [\Delta H]$  va  $\Delta G > 0$  bo'lganligi uchun erish o'z-o'zicha bormaydi va polimer chekli bo'kadi. Bunday holat, ayniqsa kristall polimerlarda yaqqol kuzatiladi lekin ular faqat  $\Delta H < 0$  va  $[\Delta H] > [T\Delta S]$  bo'lgandagina erish qobiliyatiga ega bo'ladi. Undan tashqari, molekulyar massa ortishi bilan yuqori elastik polimerlarda  $\Delta H$  o'zgarmaydi,  $\Delta S$  esa kamayib boradi. Shishasimon polimerlarda esa, erish jarayonida molekulyar massa ortishi bilan  $\Delta H$  va  $\Delta S$  kamayishi ortadi, shuning uchun  $\Delta S$  kamayishi tezroq sodir bo'ladi va  $\Delta G$  ning kamayishi kamroq bo'ladi. Bu esa yuqorimolekulyar

polimer gomologlarning erishi termodinamik jihatdan foydasiz bo'lishini va quyimolekulyar polimerlarning yuqorimolekulyar polimerlarga qaraganda osonroq erishining sababini tushuntiradi va makromolekulalarni fraksiyalash yordamida ajratishga yordam beradi.

### 5.6. Erishning integral va differensial issiqliklari, aralashishning Flori-Xaggins nazariyasi

Erish issiqligi deb, komponentlar aralashishi jarayonida ajralib chiqayotgan yoki yutilayotgan issiqlik miqdoriga aytiladi. Agar issiqlik yutilsa- endotermik, ajralib chiqsa- ekzotermik va nolga teng bo'lsa atermik erish deb aytiladi.

O'zgarimas harorat va bosimda kuzatilgan issiqlik effekti entalpiya o'zgarishining teskari ishora bilan olingan qiymatiga teng bo'ladi:

$$Q_p = - \Delta H \quad (5.17)$$

1 mol erigan komponentga nisbatan olingan erish issiqlik effekti differensial erish issiqligi deb aytiladi:  $q_i/dn_i$  bo'ladi va u parsial entalpiya qiymatining o'zgarishiga teng.

$$q_1/dn_1 = \Delta H_1, \quad q_2/dn_2 = \Delta H_2 \quad (5.18)$$

Agar issiqlik ajralsa,  $\Delta H_i < 0$ ; issiqlik yutilsa,  $\Delta H_i > 0$ ; agar  $q_i < 0$  bo'lsa  $\Delta H_i = 0$ . Ma'lumki  $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ . Demak, erish vaqtidagi entalpiyaning o'zgarishi ichki energiyaning o'zgarishi molekulararo ta'sir va hajm o'zgarishi bilan o'lchanadi.

Ayni miqdordagi bir komponentni ma'lum miqdordagi ikkinchi komponentda eritilganda ajralib chiqadigan ( $Q > 0$ ) yoki yutiladigan ( $Q < 0$ ) issiqlik integral erish issiqligi deyiladi. Odatda bu issiqlik 1 g modda uchun hisoblanadi.

Integral va differensial erish issiqliklarini kalorimetrik usul bilan aniqlash va nazariy hisoblash mumkin. Eritmaning entropiyasi va komponentlarning erish oldidagi entropiyalarining farqiga aralashish entropiyasi deyiladi.

$$\Delta S_{ar} = S_{eritma} - \sum S_{komp} \quad (5.19)$$

Eritmada komponentning parsial molyar entropiyasi bilan toza

komponentning molyar entropiyasi orasidagi farq parsial aralashish entropiyasi deyiladi:

$$\Delta S_{ar} = S_i - S_i^0 \quad (5.20)$$

Erishning issiqlik effekti, ya'ni entalpiya o'zgarishi, molekulararo ta'sir energiyasining qiymatiga bog'liq bo'ladi. A moddaning 1 molida molekulararo ta'sir energiyasini  $E_{11}$ , B moddanikini  $E_{22}$  va A-B orasidagi ta'sir energiyasini  $E_{12}$  deb qabul qilamiz.

Amalda

$$-\Delta H = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (5.21)$$

k- proporsionallik koeffisienti.

Bunda uch holatni kuzatish mumkin:

1) Atermik aralashish. Unda

$$E_{11} = E_{22} = E_{12} \text{ va } -\Delta H = 0 \quad (5.22)$$

(5.22) tenglamaga ko'ra eritmada molekular xuddi ideal gazlardagidek bo'ladi va  $\Delta \mu_i = -T \Delta S_{id}$

2) Ekzotermik aralashishda  $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$  va  $\Delta H < 0$  erish issiqlik ajralishi bilan boradi. B molekular A molekular atrofida va A molekular B molekular atrofida to'planadi. Agar A va B molekular orasidagi ta'sir juda kuchli bo'lsa  $\Delta S_i < 0$  bo'lishi ham mumkin va agar  $[\Delta S_i] > [\Delta H]$  bo'lsa  $\Delta \mu > 0$  bo'ladi va erish sodir bo'lmaydi.

3) Endotermik aralashish jarayonida  $2E_{12} < E_{11} + E_{22}$   $H > 0$  bo'ladi. Flori-Xaggins nazariyasiga ko'ra

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12} \quad (5.23)$$

bu yerda  $\Delta H_{12} = \frac{E_{11} + E_{22}}{2} - E_{12}$  polimer zvenosi va erituvchi molekulari orasida ta'sir bo'lganda ajralib chiquvchi energiya;

$$P_{12} = \delta N_1 F_2 \quad (5.24)$$

Bu yerda  $N_1$ - erituvchi molekularining soni,  $\delta$ - o'rtacha koordinacion son (bitta zveno va erituvchi molekulasida orasidagi umumiy ta'sirlar soni).  $F_2$ - polimerning hajmiy ulushi. (5.24) tenglamaga  $P_{12}$ - qiymatini va 1 mol erituvchiga to'g'ri keladigan molekulararo ortiqcha ta'sir energiyasini hisobga oluvchi Flori-Xagginsning  $\chi$ - parametrini kiritsak:

$$\chi = \frac{\overline{\sigma\Delta E_{12}}}{KT} \text{ yoki } \overline{\sigma\Delta E_{12}} = \chi KT$$

$$\Delta H = \chi KTN_1\Phi_2 = \chi RTn_1\Phi_2 \quad (5.25)$$

kelib chiqadi.

Endi (5.13) tenglamaga  $H_{ar}$  va  $\Delta S_{ar}$  qiymatlarini qo'yamiz:

$$\Delta F_{ar} = \Delta H_{ar} - T\Delta S_{ar} = RT(n_1 \ln \Phi_1 + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2) \quad (5.26)$$

Bu tenglamani differensiallab qator o'zgartirishlar kiritib polimer eritmasi hosil bo'lishida erituvchi kimyoviy potensialining o'zgarish qiymatini hosil qilamiz:

$$\Delta\mu_1 = \Delta H_1 - RT\varphi_1\Phi_2^2 \quad (5.27)$$

$$\overline{\Delta H_1} = RT\left(\chi - \frac{1}{2}\right)\Phi_2^2 + KE\varphi\Phi_2^2 = RT\left(\chi - \frac{1}{2} + \varphi_1\right)\Phi_2^2 = RTk_1\Phi_2^2 \quad (5.28)$$

bu yerda  $k_1 = \chi - 1/2 + \varphi_1$ . Demak,  $\chi = 1/2(\varphi_1 - k_1)$  bo'ladi, ya'ni o'zaro ta'sirlanish parametri  $\chi$  o'z ichiga  $K_1$  energetik va  $\varphi_1$ - entropik hadlarni oladi. Quyidagi nisbat

$$\frac{\overline{\Delta H_1}}{\Delta S_1} = \frac{RTK_1\Phi_2^2}{R\varphi_1\Phi_2^2} = \frac{K_1}{\varphi_1} \cdot T = \theta$$

Flori harorati ( $\theta$ -harorat) deyiladi. Agar  $k_1/\varphi_1 \times T = 0$  tenglikni  $k_1 = \theta/T \times \varphi$  ko'rinishga keltirsak,  $\theta$ - haroratda ( $T = \theta$ )  $k_1 = \varphi$  va  $\chi = 1/2(\varphi_1 - k_1) - 1/2$  bo'ladi. Undan tashqari  $\Delta\mu_1 = -RT\varphi_1(1 - \theta/T)\Phi_2^2$  ligini hisobga olsak,  $\theta$ -haroratda  $\Delta\mu_1 = \mu_1 - m_1^0 = 0$ , ya'ni erituvchining kimyoviy potentsiali eritmada ( $\mu_1$ ) va sof holatda ( $\mu_1^0$ ) bir xil bo'ladi. Demak  $\theta$ - sharoitda polimer eritmasi ideal eritmalarga o'xshash bo'lib, eritma hosil bo'lishidagi aralashish ozod energiyasi qiymat jihatdan ideal aralashish energiyasiga teng bo'ladi. Ammo ideal holatning boshqa shartlari, ya'ni  $\Delta H_{ar} = \theta$ , eritma komponentlari hajmining additivligi,  $\Delta S$  aralashish  $\Delta S_{ar, id}$  tengligi bajarilmaydi, shuning uchun  $\theta$ -haroratdagi polimer eritmasini ideal emas, balki kvazi ideal deb hisoblash mumkin.

Shuni aytib o'tish kerakki, ko'rib chiqilgan nazariy xulosalarda polimerlarning polidispersligi, aralashish jarayonida hajmning siqilishi, makromolekulalar va segmentlarning eritma hajmi bo'yicha notekis

joylashishi hisobga olinmagan. Undan tashqari P.Flori va M.Xaggins nazariyasi soddalashtirilgan fizikaviy model qo'llangani uchun aralashishning quyi kritik harorati va u bilan bog'liq bo'lgan ikkinchi  $\theta$ -harorat borligini ko'rsatib bera olmaydi.

Yuqorida aytilganlarga qaramay, juda suyultirilgan polimer eritmali uchun keltirilgan nazariya polimer eritmali termodinamikasini ancha yaxshi ifodalaydi. Eritmalarning statistik nazariyasiga asoslanib, Flori va Rener to'rsimon chekli bo'kadigan polimerlar uchun maxsus tenglama yaratishgan. Bu tenglama  $\Delta\mu_1$  va  $\Delta\chi$ -to'ring zichligini xarakterlovchi va polimer zanjiri tugunlari orasidagi kesmasining molekulyar massasi bilan bog'liqligini ko'rsatadi:

$$-\Delta\mu_i = RT[\ln(1 - \Phi_2) + \Phi_2 + \chi_1\Phi_2^2 + \frac{d_2\bar{V}_1}{M_c}(\Phi_2^{1/3} - \frac{2\Phi_2}{f})] \quad (5.29)$$

bu yerda  $\Phi_2$ -bo'kkan namunada polimerning hajmiy ulushi;  $d_2$ -polimer zichligi;  $\bar{V}_1$ -erituvchining parsial hajmi va  $f$ -to'ring funksionalligi, ko'pincha uning qiymati 4 ga teng bo'ladi.

Bo'kish jarayoni muvozanatga yetganda  $\Delta\mu=0$  bo'ladi, demak tenglamaning o'ng tomoni ham 0 ga teng bo'lib qoladi. Bundan foydalanib va osmometrik usul bilan  $\chi_i$  ni aniqlab  $\Delta\chi$  ni hisoblab topish mumkin. Bir qator polimer eritmalarini o'rganish shuni ko'rsatdiki,  $\Delta S_1$  va  $\Delta S_2$  larning tajriba qiymatlari ideal qiymatdan ancha farq qiladi va yuqorimolekulyar birikmalarning fazoviy ko'rinishiga bog'liq bo'ladi.

### 5.7. Polimerlar uchun "yaxshi", "yomon" va "teta" erituvchilar haqida tushuncha

Yuqorida bayon qilinganlardan shunday xulosa qilish mumkin, polimer har qanday suyuqlikda ham chin eritma hosil qilmaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha eriydi, ba'zi birlari bilan umuman aralashmaydi, ya'ni berilgan polimer uchun bir suyuqlik yaxshi erituvchi bo'lsa, boshqasi yomon bo'lishi mumkin.

**Yaxshi erituvchi deb** shunday quyi molekulyar suyuqlikka aytiladiki, bunday suyuqlikda polimer termodinamik barqaror sistema hosil qiladi ( $\Delta G < 0$ ) va bu sistemaning barqarorligi har qanday konsentratsiya va haroratda saqlanib qoladi.

**Yomon erituvchi** esa polimer bilan hech qanday konsentratsiya va haroratda termodinamik barqaror sistema hosil qilmaydi, lekin oraliq holatlar ham kuzatiladi. Masalan, polimer quyi molekulyar erituvchi bilan ma'lum bir tarkibda yoki haroratda chin eritma hosil qiladi (ko'pincha bunday holat sopolimerlarda kuzatiladi) va tarkib yoki haroratda o'zgarishi sistemaning fazalarga ajralishiga olib keladi, ya'ni bu holda chekli aralashish kuzatiladi.

Erituvchining polimerni eritish qobiliyatini miqdoriy baholashda termodinamik moyillik qiymatidan foydalaniladi. Agar erish yoki aralashish o'zgarimas bosim va haroratda sodir bo'lsa, termodinamik moyillikning o'lchami sifatida komponentlar bilan eritmaning izobarik-izotermik potentsiali ayirmasi ( $\Delta G$ ) yoki komponentning eritmadagi va sof holatdagi kimyoviy potentsiallari ayirmasi ( $\Delta\mu_1$ ) qo'llaniladi. O'z-o'zicha erish jarayonida bu ikkala qiymat manfiy bo'ladi ( $\Delta G < 0$ ;  $\Delta\mu_1 < 0$ ). Bu kattalikning absolyut qiymati qanchalik katta bo'lsa, ya'ni sistema muvozanat holatda qancha uzoq tursa, komponentlar orasidagi termodinamik moyillik shuncha yuqori bo'ladi va erituvchi yaxshi hisoblanadi.

Termodinamik moyillikni  $\Delta G$  va  $\Delta\mu_1$  bilan to'g'ridan-to'g'ri har qanday qiymat orqali miqdoriy baholash mumkin, masalan, eritmadagi erituvchining bug' yoki osmotik bosimi orqali  $\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_1^0}$  tenglamadan ko'rinib turibdiki  $P_1^0$  dan qanchalik  $P_1$  kichik bo'lsa, shunchalik  $\Delta\mu_1$  manfiy bo'ladi.  $\Delta\mu_1$  osmotik bosim bilan quyidagi munosabatda bog'langan  $\Delta\mu = -\pi V_1$ . Agar qator erituvchilarning parsial molyar hajmlari bir xil bo'lsa, osmotik bosimning qiymati moyillik o'lchami bo'lib hisoblanishi mumkin va unda eritmaning osmotik bosimi qancha katta bo'lsa, shuncha shu eritmani hosil qiluvchi suyuqlik yaxshiroq erituvchi hisoblanadi.

Demak, erituvchilarning berilgan polimerga nisbatan moyilligini polimer eritmasi ustidagi bug' bosimining pasayishi yoki eritmaning osmotik bosimini o'lchash orqali solishtirish mumkin. Agar standart erituvchi sifatida berilgan komponent bilan ideal eritma hosil qiladigan suyuqlikni olsak, ya'ni

$$\Delta\mu_1 = RT \ln N_i \quad (5.30)$$

Unda yaxshi erituvchilarda  $\frac{P}{P^0} < N_i$  dan, ya'ni Raul qonunidan manfiy cheklanish va yomon erituvchilarda musbat cheklanish  $\frac{P_i}{P_i^0} > N_i$  kuzatiladi. Ba'zan polimer bilan erituvchi orasidagi ta'sirlanish Xaggins konstantasi ( $\chi$ ) qiymati bilan baholanadi. Bu konstanta  $\pi/C_2 = f(C_2)$  egri chiziqning burchak tenglamasidan aniqlanadi (shu kitobning polimerlar molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash degan bo'limga qaralsin). Qanchalik burchak tangensi katta bo'lsa, shunchalik  $\chi$  ning qiymati kichik bo'ladi, demak yaxshi erituvchilarda  $\chi$  qiymati kichik bo'ladi.  $\theta$  holatda burchak tangensi nolga teng bo'lib,  $\chi = 1/2$  bo'ladi. Odatda  $\theta$  holatga to'g'ri keladigan erituvchiga  **$\theta$ -erituvchi** deyiladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, yaxshi erituvchida polimer eritmasining qovushqoqligi ham kattaroq bo'ladi. Erituvchining yaxshi, yomonligini  $\tau_{in}/C_2 = f(C_2)$  egri chiziqining burchak tangensi qiymatiga qarab baholash mumkin. Burchak tangensi qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi hisoblanadi. Yaxshi erituvchida polimer zvenolari bilan erituvchi orasidagi ta'sir kuchli bo'lganligi uchun makromolekula chiziqsimon konformatsiya shaklida bo'ladi.  $\theta$  holatda u o'rama shakliga o'tadi va yomon erituvchida makromolekulaning konformatsiyasi g'ujanak shaklga (o'ramadan ham zichroq shakl) o'tadi. Natijada yaxshi erituvchida qovushqoqlik ancha yuqori bo'ladi. Shtaudinger tenglamasi ( $[\eta] = KM^\alpha$ ) dagi  $\alpha$  ning qiymati ham makromolekulaning konformatsion shakliga bog'liq bo'lganligi uchun uning qiymatlari yaxshi erituvchida 0,5 dan katta,  $\theta$ -holatda 0,5 ga teng va yomon erituvchida 0,5 dan kichik bo'ladi (shu kitobdagi polimerlar molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash degan bo'limga qaralsin). Shunday qilib, polimer yaxshi erituvchida eriganda bug' bosimining katta miqdorda kamayishi, yuqoriroq osmotik bosim, Xaggins konstantasining qiymatlari kichikligi, qovushqoqlik va  $\Delta\mu_i$  ning absolyut qiymatlarining kattaligi kuzatiladi.

Erituvchi tanlashda polimerning cheksiz aralashish harorati oralig'i, ya'ni aralashishning kritik harorati muhim ahamiyatga ega. Agar o'lchanayotgan haroratlar oralig'ida polimer barcha

tekshirilayotgan erituvchilarda cheksiz aralashsa ularning hammasi yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Agar harorat o'zgarishi bilan fazalar ajralishi kuzatilsa, unda yuqori kritik harorat pastroq va pastki kritik harorat yuqoriroq bo'lgan suyuqlik yaxshi erituvchi hisoblanadi, chunki bu holda cheksiz aralashish haroratining oralig'i ancha keng bo'ladi.

**Tayahch iboralar:** polimer eritmaları, erituvchi, bo'kish (chekli va cheksiz), sis- va trans- izomeriya, polimer zanjirining konfiguratsiya va konformatsiyasi, termodinamik bukiluvchanlik, segment, bo'kish darajasi, Gibbs tenglamasi, erishning quyi va yuqori kritik harorati, Flori-Xaggins nazariyasi, endotermik, ekzotermik va atermik erish, "yaxshi", "yomon" va "teta" erituvchilar, qovushqoqlik.

#### **Nazorat savollari:**

1. Polimer eritmalarining o'ziga xos bo'lgan qanday xususiyatlari mavjud?
2. Polimerlarning chekli va cheksiz bo'kishi qanday yuz beradi?
3. Konfatsion o'zgarishlar deganda nimani tushunish mumkin?
4. Yaxshi, yomon va teta polimer erituvchilari bir-biridan qanday farqlanadi?

#### **Test topshiriqlari:**

1. Polimerlar agregat holatiga ko'ra nechchiga bo'linadi?  
A. 1 ta, faqat qattiq.                      B. 3 ta, qattiq, suyuq va gazsimon.  
C. 2 ta, qattiq va suyuq.                  D. Barcha javoblar to'g'ri.
2. Erishdan oldin sodir bo'ladigan kinetik effekt nima?  
A. Diffuziya    B. Sinerezis.    C. Bo'kish.    D. Yutilish.
3. Polimerlarning chekli bo'kishi nima?  
A. Polimer erituvchi bilan to'yingandan so'ng boshqa bo'kmaydi.  
B. Bo'kish davom etadi.                      C. Sekin bo'kadi.  
D. Polimer molekullari orasiga monomerlarning kirishi sekinlashadi.
4. Makromolekulaning erkin aylana oladigan qismi ... deyiladi?  
A. Bo'g'in                                      B. Segment  
C. Zveno                                        D. Zanjir

## VI BOB. POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASI VA MOLEKULYAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHI

### 6.1. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari

Polimerlarning sintez bo'lishida polimerlanish darajasi har xil bo'lgan makromolekulalarning vujudga kelishi ularning hosil bo'lish mexanizmiga bevosita bog'liq bo'ladi. Hatto tabiiy polimerlar ham (ba'zi oqsillardan tashqari) molekulyar massasi bo'yicha ko'p jinsli ya'ni, **polidispers** bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi o'rtacha statistik qiymatga ega.

O'rtachalashtirish usuliga ko'ra o'rtacha molekulyar massa o'rtacha arifmetik (adadiy), o'rtacha vazniy (massaviy) va Z- o'rtacha bo'ladi.

O'rtacha arifmetik molekulyar massa  $\overline{M}_n$  polimer namunasi umumiy massasining umumiy makromolekulalar soniga nisbati bilan aniqlanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2 + N_3 M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}, \text{ yoki } \overline{M}_n = \sum_i n_i M_i, \quad (6.1)$$

bu yerda  $N_1, N_2, \dots, N_i$  - molekulyar massasi  $M_1, M_2, \dots, M_i$  bo'lgan makromolekulalar soni;  $i$  - polimer fraksiyasining tartib raqami;  $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$  - aralashmadagi  $M_i$  molekulyar massali fraksiyaning raqamiy ulushi.

$\overline{M}_n$  ni aniqlashda makromolekula uchlaridagi guruh usuli va termodinamik (ebulioskopiya, krioskopiya, osmometriya) usullaridan foydalaniladi.

O'rtacha vazniy molekulyar massa  $\overline{M}_w$   $M_i$  molekulyar massali har bir fraksiyaning aralashmadagi massa ulushini hisobga oladi:

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{N_1 M_1}{\sum N_i M_i} + M_2 \frac{N_2 M_2}{\sum N_i M_i} + \dots + M_i \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i \quad (6.2)$$

bu yerda  $\omega_i = N_i M_i / \sum N_i M_i$  - har bir molekulyar massani umumiy molekullarning molekulyar massadagi ulushi. O'rtacha vazniy

molekulyar massani aniqlash uchun yorug'lik nurini yoyish va sedimentasion muvozanat usullari qo'llaniladi. Z- o'rtacha molekulyar massa  $\overline{M}_z$  ni quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (6.3)$$

Z- o'rtacha molekulyar massani sedimentasion muvozanat usuli bilan baholash mumkin. Polimerlarning molekulyar massasini tavsiflash uchun o'rtacha gidrodinamik molekulyar massalardan keng foydalaniladi. Ularni viskozimetrik ( $\overline{M}_\eta$ ), sedimentacion ( $\overline{M}_s$ ) va diffuzion ( $\overline{M}_D$ ) usullar bilan aniqlanadi. O'rtacha viskozimetrik molekulyar massani quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkin:

$$\overline{M}_\eta = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (6.4)$$

Bu yerda  $\alpha$ - Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi ko'rsatkichdir:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (6.5.)$$

Amalda  $\overline{M}_\eta$  qiymati jihatidan  $\overline{M}_w$  dan katta farq qilmaydi. Odatda bu farq 20% atrofida bo'ladi.  $\alpha=1$  bo'lganda  $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$  bo'ladi.

Har xil makromolekulalardan iborat polimerlar uchun o'rtacha molekulyar massalar quyidagi tartibda joylashadi:  $\overline{M}_z \geq \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ . Molekulyar massa bo'yicha bir jinsli bo'lgan polimerlar uchun  $\overline{M}_w = \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ , molekulyar massasi bo'yicha bir jinsli bo'lmagan, ya'ni polidispers polimerlar uchun esa  $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$  bo'ladi.

Termodinamik usullar. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning termodinamik usullari polimer-erituvchi sistemasi statik muvozanatdagi suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonunlariga asoslangan. Polimer eritmaları odatda ishlatiladigan konsentrაციyalarda ideal eritmalar uchun haqli bo'lgan termodinamik qonunlarga bo'yso'nmaydi, shuning uchun hamma termodinamik usullar bilan olingan natijalarni cheksiz suyultirilgan konsentrაციyalargacha ekstrapolyasiya qilish lozim. Termodinamik usullar asosida eritmalar

kolligativ xossalari (qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining kamayishi, osmotik bosim va h.k.) ning erigan modda molekulari soniga mutanosibliyi yotadi. Shuning uchun termodinamik usullar polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasini aniqlash imkonini beradi.

Krioskopik usul polimer eritmasining muzlash haroratini pasayishi bo'yicha  $\overline{M}_n$  topishga asoslangan. Ebulioskopik usul esa polimer eritmasining qaynash haroratini ko'tarilishi bo'yicha  $\overline{M}_n$  topishga asoslangan. Osmometrik usulda  $\overline{M}_n$  polimer eritmasining osmotik bosimini o'lchab aniqlanadi.

Ebulioskopiya va krioskopiya usullari. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlashning bu usullari Raul qonuniga asoslangan. Raul qonuniga binoan ideal eritmalarining qaynash haroratining ko'tarilishi (yoki muzlash haroratining pasayishi)  $\Delta T$  erigan moddaning molyar qismiga teng bo'ladi:

$$\Delta T = \frac{RT_1^2}{\Delta H} \cdot N^2 \quad (6.6)$$

Bu ifodada R- gaz doimiyligi;  $T_1$ - erituvchining qaynash (yoki muzlash) harorati;  $\Delta H$ - yashirin qaynash (yoki muzlash) issiqligi;  $N_2$ - erigan moddaning molyar qismi.

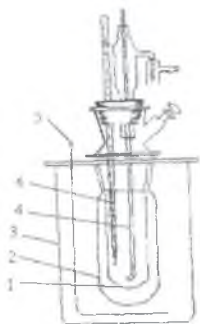
Polidispers polimerlar real eritmalarining qaynash (yoki muzlash) haroratining o'zgarishi quyidagi ifoda bilan topiladi:

$$\left(\frac{\Delta T}{C}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{M_n}; \quad K = \frac{M_1 RT_1^2}{1000 \cdot \Delta H} \quad (6.7)$$

bu yerda  $M_1$ - erituvchining molekulyar massasi; K- ebulioskopik yoki krioskopik konstanta. Odatda K ning qiymatini topish uchun toza erituvchida bir necha konsentratsiyali molekulyar massasi ma'lum bo'lgan moddadan eritmalar tayyorlanib topiladi. So'ngra (6.7.) ifodadan K hisoblanadi. Standart moddalar sifatida naftalin (mol.massasi 128), saxaroza (mol. massasi 342) va boshqalar olinishi mumkin. Ba'zi erituvchilar uchun ebulioskopik va krioskopik konstantalar kitobning ilova qismida berilgan.

Bu usul bilan  $2-2.5 \times 10^5$  dan (Bekman termometridan foydalanib)  $5 \cdot 10^4$  (termometrlardan foydalanib) gacha bo'lgan molekulyar massalar

topiladi. Quyi molekulyar polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda krioskopdan foydalaniladi. Eng oddiy krioskop 18-rasmda ko'rsatilgan.



**18-rasm. Krioskopik usul bilan polimerning molekulyar massasini aniqlovchi asbob. 1- krioskopik yacheyka; 2- probirka; 3- stakan; 4- aralastirgich; 5- sovutgich; 6- Bekman termometri.**

Krioskopik yacheykaga Bekman termometri va aralastirgich joylangan bo'ladi. Harorat almashinishini kamaytirish maqsadida krioskopik yacheyka probirkaga tushirilgan bo'ladi. Krioskopik yacheyka probirka bilan birgalikda sovutish aralashmasi solingan stakanga joylanadi. Sovutish aralashmasining harorati erituvchining kristallanish haroratidan 2-3°C past bo'lishi kerak.

Osmometrik usul. Polimer molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash uchun yarim o'tkazgich membrana bilan ajratilgan qismlardan (biri polimer eritmasi va ikkinchisi toza erituvchi uchun) iborat asbobdan foydalaniladi. Agar polimer eritmasi osmometrda faqat erituvchi molekularini o'tkazuvchi membrana bilan ajratilgan bo'lsa, bunday sistema muvozanatlanmagan hisoblanadi, chunki eritmadagi erituvchining kimyoviy potentsiali- $\mu$  toza erituvchidan kichik bo'ladi. Agar erituvchining kimyoviy potentsiallari qiymatini membrananing ikkala tomonida tenglashtirsak, sistema muvozanatlanadi. Bunga polimer eritmasiga tashqaridan bosim berib erishish mumkin. Bunday ortiqcha bosim osmotik bosim  $\pi$  deb ataladi va u kimyoviy potentsial o'zgarishiga quyidagicha bog'liq:

$$\Delta\mu = -\pi V_1 \quad (6.8)$$

bunda  $V_1$ - erituvchining molyar hajmi. Cheksiz suyultirilganda erigan moddaning molyar qismi nolga intiladi:

$$\pi V = -RT \ln x_1 = RT x_{21} \quad (6.9)$$

$X_1$  va  $x_2$ - erituvchi va erigan moddaning molyar qismlari.

$$\text{Bunda} \quad X_2 \approx c_2 V_1 / M_2 \quad (6.10)$$

$C_2$  va  $M_2$ - erigan moddaning konsentratsiyasi va molekulyar massasi. (6.10) ifodani (6.9) ga qo'ysak, Vant-Goff tenglamasi kelib chiqadi:

$$\left( \frac{\pi}{C_2} \right)^0 = \frac{RT}{M_2} \quad (6.11)$$

Bu tenglama ideal eritmalar uchun to'g'ri keladi, polimerlarning real eritmaları juda suyultirilganda ham ideallikdan ancha uzoq, shuning uchun ularga quyidagi tenglamani tatbiq qilish mumkin:

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + A c_2 + B c_2^2 + \dots \quad (6.12)$$

$\frac{\pi}{c_2}$  - keltirilgan osmotik bosim; A va B- varial koeffitsientlar. A koeffitsienti polimerning molekulyar massasi va makromolekulalar tuzilishiga bog'liq. Eritma cheksiz suyultirilganda (6.12) tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

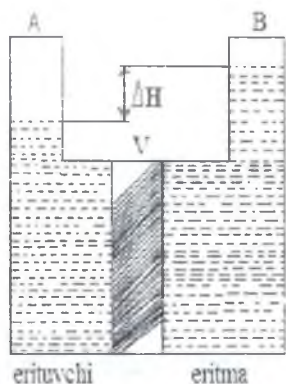
$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left( \frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \quad (6.13)$$

$\pi/c$  ning qiymati tajriba yo'li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentratsiyada o'lchab  $\pi/c=f(c)$  grafigidagi to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentratsiya ( $C \rightarrow 0$ ) gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi. Polimer molekulyar massasi 6.14- formuladan foydalanib hisoblanadi:

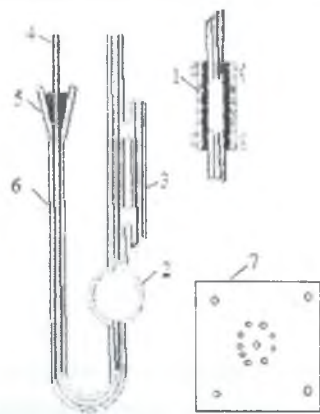
$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c} \quad (6.14)$$

Bu usul o'rtacha arifmetik molekulyar massani ( $3 \times 10^4 - 2 \times 10^6$  gacha) topish imkonini beradi, chunki osmotik bosim polimer molekulalari soniga bog'liq. Osmometrik usul krioskopik va ebullioskopik usullarga qaraganda ancha aniq, ammo yarim o'tkazgich pardalar tayyorlash yetarlicha takomillashmaganligi tufayli aniqlik bir muncha pasayadi.

19-rasmda osmometr sxemasi ko'rsatilgan. Osmometr bir-biridan yarim o'tkazgich parda V orqali ajratilgan ikki qismdan (kamera) iborat, bosimni o'lchash uchun xizmat qiluvchi A va B kapillyarlar bilan jihozlangan. Kameralarning biriga erituvchi, ikkinchisiga- polimer eritmasi quyiladi. A va B kapillyarlardagi suyuqlik balandligini o'zgartirmay saqlash uchun B kapilyardagi suyuqlikka ko'rsatiladigan tashqi bosim eritmaning osmotik bosimiga teng bo'ladi



**19- rasm. Osmometr sxemasi.**  
A, B- kapillyarlar; V- yarim o'tkazgich membrana.



**20-rasm. Simm-Meyerson osmometri.**

20-rasmda Simm-Meyerson osmometri keltirilgan. U shisha yacheyka (1) (hajmi 3 ml) dan iborat bo'lib, unga ikkita kapillyar ulangan. Kapillyarning bittasi ( $d=0,5$  mm) (2) o'lchash uchun, ikkinchi kapillyar (6) esa ( $d=2$  mm) uskunani eritma bilan to'ldirishga xizmat qiladi.

Yacheykaning (1) ikki tomoni juda tekis qilib shliflangan, uning ikkala tomoni sellofandan yoki boshqa materialdan tayyorlangan membrana bilan qoplanib, 7- moslama bilan siqib qo'yiladi. Kapillyar eritma bilan to'ldirilgach metalldan yasalgan sterjen bilan kapillyarning yuqori qismi berkitiladi. 3- kapillyar solishtirilish uchun xizmat qilib, erituvchining sathini ko'rsatib turadi.

Molekulvar massani nur yoyish usuli yordamida aniqlash.  
Yorug'lik nuri yorug'lik to'liqining 0,1 qismiga teng o'lchamli

zarrachalar bilan to'qnashganda nurning qaytishi va difraksiyon tarqalishi kuzatiladi. Nur yoyishning sababi quyidagilardan iborat:

Yorug'lik to'liqlarining o'zgaruvchan elektr maydonlari zarrachalarning elektronlari tebranishiga, zaryadlar orasidagi masofaning doim kamayishi yoki ortishiga (induksion qutblarda) olib keladi, bu esa o'z navbatida har tomonlama tarqaladigan ikkilamchi nurlanishga olib keladi. Zarrachalar qanchalik yirik bo'lsa ularda shunchalik ko'p induksion qutblar paydo bo'ladi va elektronlar pog'onalarining qutblanishi oson bo'ladi va induksion qutblarning hosil bo'lishini osonlashtiradi.

Suyuq yoki qattiq moddalarning zarrachalari (molekulalari) bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferensiyalanishi mumkin, agar molekulalar tartibli qatorlarga joylashgan bo'lsa ulardagi interferensiya butunlay nur yoyilishini yo'q qiladi.

Polimer eritmalarida tasodifiy molekulalarning bir joyda to'planishi (fluktatsiya) berilgan juda kichik hajmda uzluksiz konsentratsiyaning o'zgarishi eritmada qanday bo'lsa, shunday bo'ladi. Bu fluktatsiyalar interferensiya natijasida nur tarqalishining to'liq o'chishiga xalaqit beradi va kuzatilayotgan nur yoyilishiga sabab bo'ladi.

Demak, eritmada zichlik va konsentratsiya fluktatsiyalari ko'p bo'lsa nur yoyilishi katta bo'ladi. Konsentratsiya o'zgarishi ozod energiyaning o'zgarishi bilan boradi va bu o'zgarishni osmotik bosimning bajargan ishi deb qarash mumkin. Bu esa nur yoyilishining intensivligi osmotik bosimga bog'liq ekanligini ko'rsatadi.

Debay Eynshteynning nur yoyilishi fluktatsion nazariyasiga asoslanib polimerlarning suyultirilgan eritmaları quyidagi munosabatga bo'ysu'nishini ko'rsatdi:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \left( \frac{dP}{dC} \right) \quad (6.15)$$

bu yerda

$$H = \frac{32\pi}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \lambda^4} \left( \frac{dn}{dC} \right)^2$$

C- konsentratsiya;  $\tau$ - eritmaning loyqaligi;  $n_0$  va  $n$  erituvchi va eritmaning sindirish ko'rsatkichlari;  $N_A$ - Avogadro soni;  $X$ - yorug'likning to'liq uzunligi;  $P$ - osmotik bosim.

Amalda qo'llanilayotgan konsentratsiyalar oralig'ida  $n-n_0$  konsentratsiya o'zgarishiga mutanosib bo'lgani uchun gradient  $dn/dC$  ( $n-n_0$ )/ $C$  ishora bilan almashtirish mumkin. (5.12)- tenglamadagi osmotik bosimni ifodalovchi qatorni birinchi ikkita a'zosi bilan cheklab differensiallasak:

$$\frac{dP}{dC} = \frac{d\left(\frac{RTC}{M} + RTA_2C^2\right)}{dC} = RT\left(\frac{1}{M} + 2A_2C\right)$$

ifodani olamiz va uni (6.15) ga qo'ysak:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot RT\left(\frac{1}{M} + 2A_2C\right) = \frac{1}{M} + 2A_2C$$

tenglama kelib chiqadi. Amalda molekulyar massani aniqlash uchun  $HC/\tau$  ni  $C$  ga bog'liq bo'lgan chizmadagi egri chiziqni  $C=0$  gacha

ekstrapolyatsiya qilib  $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$  topiladi. Afsuski, bu tenglama  $\frac{\lambda}{20}$

dan katta bo'lmagan ( $\lambda$ -tushayotgan nurning to'liq uzunligi) zarrachalarning molekulyar massasini aniqlash mumkin chunki ular nurlanishning ikkilamchi markazlari bo'lib, bir xil fazada tebranayotgan to'liqlarni tarqatadi. Agar makromolekula o'lchamlari  $0,05-0,1\lambda$  dan yuqori bo'lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig'indisidan iborat bo'ladi. Nur yoyish burchagi qancha katta bo'lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo'ladi. Undan tashqari, ichki molekulyar interferensiya natijasida har xil  $\theta$  lar uchun yoyilayotgan nurning intensivligi bir xil bo'lmaydi, natijada topilgan  $M$  ning qiymati ham har xil bo'ladi. Bunday molekulyar massaning yoyilish burchagiga bog'liqligini  $P(\theta)$  funksiya yordamida hisobga olib molekulyar massani quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$\frac{HC}{\tau} \cdot P(\theta) = \frac{1}{M} \quad (6.16)$$

Keltirilgan funksiyaning murakkab ko'rinishda ekanligiga qaramay  $\theta=0$  bo'lgan  $P(\theta)=1$  ligi aniq (chunki birlamchi nurning yo'nalishida

fazalar farqi bo'lmaydi va shuning uchun interferensiya ham, nur yoyilishning susayishi ham kuzatilmaydi). Bu esa o'z navbatida  $P(\theta)$  funksiya ko'rinishini aniqlashdek murakkab masalani cheklab o'tib B.Zimm usulida, ya'ni  $HC/\lambda$ ,  $C=0$  va  $\theta=0$  ekstrapolyaciya qilib, (ikki yoqlama ekstrapolyaciya)  $M$  ni aniqlashga yordam beradi.

Loyqalanish odatda, fotoelektrik nefelometrda har xil burchak ostida yoyilgan nurning intensivligini o'lchash orqali aniqlanadi. Yorug'lik manbai sifatida simob spektrining faqat yashil nurlarini o'tkazuvchi svetofiltr bilan moslangan simob chirog'i qo'llaniladi.

Nur yoyish usuliniig boshqa usullardan farqi shuki, unda o'lchashlar tez amalga oshiriladi. Bu usul o'rtacha vazniy molekulyar massani beradi, chunki umumiy loyqalanish har bir fraksiyaning loyqalanish yig'indisidan iborat: bu yerda  $\tau = H\overline{CM}$  va  $\tau_i = HC_iM_i$  (H-barcha fraksiyalar uchun bir xil bo'ladi).  $\tau$  va  $\tau_i$  larning qiymatlarini qo'ysak

$$H\overline{CM} = H(C_1M_1 + C_2M_2 + \dots C_iM_i)$$

yoki

$$\overline{M} = \frac{C_1}{C}M_1 + \frac{C_2}{C}M_2 + \dots \frac{C_i}{C}M_i = f_1M_1 + f_2M_2 + \dots = \sum f_iM_i = \overline{M}_w$$

bo'ladi.

Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash. Makromolekulalarning eritmadagi diffuziyasi ularning o'lchamlari va shakli bilan bevosita bog'langan. Diffuziya koeffisienti  $D$  va polimer zichligi  $\rho$  yordamida molekulyar massani aniqlash mumkin.

Tajribada  $D$  ni aniqlashda to'siq orqali ikki qismga bo'lingan va o'zgarmas haroratda ishlaydigan maxsus idish (kyuveta)dan foydalaniladi. Aniq vaqtda ajratuvchi to'siq olinadi va eritma bilan erituvchi to'qnashib o'zaro diffuziya boshlanadi.  $D$  ning qiymati quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$D = \frac{X_1^2 - X_2^2}{4\pi n C_2 / C_1} \quad (6.17)$$

bu yerda  $C_1$  va  $C_2$   $c_1$  va  $c_2$  masofalardagi polimer konsentrasiyalari va  $\tau$ -diffuziya vaqti. Molekulyar massa ( $M$ ) Eynshteyn tenglamasi orqali

aniqlanadi:

$$\bar{M} = \frac{K \cdot \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{бунда} \quad K = \frac{RT^3}{16r^2 \eta^3 N_A^2} \quad (6.18)$$

bu yerda,  $T$ -mutloq harorat;  $\eta$ -muhit qovushqoqligi;  $r$ -diffuziyalanayotgan sharsimon zarracha radiusi;  $N_A$ - Avogadro doimiysi;  $f/f_0$ - asimetriya omili;  $D$ - diffuziya koeffisienti ( $D_0$ - tekshirilayotgan polimer o'lchamiga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuziyalanish koeffisienti), u asimmetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqlik nazariyalari asosida hisoblab topiladi.

Ultrasentrifugalash usuli. Qattiq modda suspenziyasi baland silindrga solinganda zarrachalari muhit qarshiligini yengib asta-sekin idish tubiga cho'ka boshlaydi. Sedimentaciya (cho'kish) tezligi zarrachalarning o'lchami va shakliga, muhit bilan osilib turgan zarrachalar zichliklarining ( $\rho_0$  va  $\rho$ ) farqiga va muhit qovushqoqligi ( $\eta$ )ga bog'liq. Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning cho'kish tezligi  $\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta}$  ga teng bo'ladi.

bu yerda  $X$ - tushayotgan zarrachaning  $\tau$ - vaqt ichida yurib o'tgan masofasi;  $g$ - og'irlik kuchining tezlanishi.

Bu tenglamaga asosan zarrachaning radiusi  $r$ - kichrayishi bilan  $dx/dt$  kamayib boradi. Agar suspenziyalarda cho'kish tezligi katta bo'lib, oson o'zgarsa, maydaroq zarrachalarga o'tganda shunchalik kamayib ketadiki uni amalda aniqlash juda qiyin bo'ladi. Makromolekulalar o'lchamiga teng bo'lgan zarrachalarga bunday cho'kish uchun ko'p yillar kerak bo'lar edi, bu esa molekulyar massani amalda sedimentaciya usuli bilan aniqlash mumkin emasligini ko'rsatadi. Ammo, agar muhitning qarshiligi cho'kishga yagona to'siq bo'lsa, unda kichik zarrachalar ham ma'lum vaqtdan keyin idish tubiga yetib boradi. Lekin bu hodisa kuzatilmaydi, chunki zarrachalar o'lchami kichrayishi bilan Broun harakatining ahamiyati orta boshlaydi, bu esa zarrachalarning dispers faza bo'yicha bir tekisda taqsimlanishiga olib keladi.

Polimer molekularining cho'kishini tezlashtirish madsadida ultrasentrifugadan foydalaniladi. Sentrifugalash jarayonida sferik zarrachalarning sedimentaciya tezligini aniqlash uchun Stoks

tenglamasidagi  $g$  markazdan qochuvchi tezlanish  $\omega^2 x$  ( $\omega$ -rotor aylanishining burchak tezligi,  $x$ -aylanish o'qigacha bo'lgan masofa) bilan almashtirish lozim, chunki u  $g$  dan farq qilib  $X$  ga bog'liq bo'ladi. Demak, makromolekularning sedimentasiya tezligi ularning cho'kishi bilan ortib boradi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 x}{\eta} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \rho (1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{\eta} \quad (6.19)$$

$\eta$ - ni  $f_0/6\pi r$  ga (Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning ishqalanish koeffisienti  $f_0/6\pi r$ ) almashtirib, olingan ifodani Avogadro soniga bo'lib ko'paytirsak va  $M=4/3\pi r^3 \rho N_A$  hisobga olsak quyidagi tenglama kelib chiqadi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{M(1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{f_0 N_A}$$

Nosferik zarrachalar uchun  $f = \frac{KT}{D} = \frac{RT}{N_A D}$  bo'lganligi uchun  $f \cdot N_A = \frac{RT}{D}$

bo'ladi, natijada  $\frac{dx}{dt} = \frac{M(1 - \frac{\rho_0}{\rho}) \omega^2 x}{RT}$  hosil qilamiz. Agar  $\rho = \frac{1}{V}$  deb

taxmin qilsak ( $\bar{v}$ -parsial solishtirma hajm) va  $\frac{dx/dt}{\omega^2 x} = S$  deb belgilasak, unda

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \bar{v}\rho_0)} \quad (6.20) \text{ bo'ladi.}$$

Nolinchi konsentratsiyagacha ekstrapolyatsiya qilib olingan  $S$ -qiymat sedimentasiya doimiysi deyiladi va makromolekulaning eritmadagi ifodalovchilaridan biri bo'ladi. U cho'kish tezligining maydon kuchlanishiga nisbatini ko'rsatadi va 2 dan ( $M=10000$ ) 200 gacha ( $M=10000000$ ) qiymatlarni qabul qila oladi.  $\rho$  ning molekulyar massa bilan bog'liqligi  $\rho = K_s M^{1-b}$  tenglama bilan ifodalanishi mumkin; bu yerda  $K_s$ -doimiy son,  $b$ -makromolekulaning eritmadagi konformatsion shakli bilan bog'liq bo'lgan o'zgarmas kattalik.

Ultrasentrifugada molekulyar massani faqat sedimentaciya tezligi orqali emas balki, zarrachalarning cho'kish va qayta diffuziyalanish jarayonlaridagi muvozanat vaqtidagi (sedimentasion muvozanat) konsentrაციyalar taqsimlanishini o'rganish yo'li bilan ham aniqlash mumkin. Agar birinchi usulda diffuzion jarayonlarning ahamiyati uncha katta bo'lmasa, sedimentacion muvozanatda nisbatan kuchsiz markazdan qochuvchi maydonlar qo'llanilganligi bois moddalarning sedimentaciya va diffuzion ko'chish tezliklari bir-biriga yaqin bo'ladi. Muvozanat paytida bu tezliklar bir-biriga teng bo'ladi va erigan polimer moddaning ko'chishi to'xtaydi. Bu usulda molekulyar massani hisoblash uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega^2 (1 - V\rho_0)(\chi_2^2 - \chi_1^2)} \quad (6.21)$$

Olingan ifodada diffuziya koeffisienti qo'llanmaganligi zarrachalar shaklini hisobga olmaslik imkonini beradi va undan tashqari olingan natijalarga solvatlanish ham tasir etmaydi. Molekulyar massani bu usulda aniqlash muvozanat hosil bo'lgandan so'ng aylanayotgan rotor o'qidan  $X_1$  va  $X_2$  masofalarda  $C_1$  va  $C_2$  konsentrაციyalarini o'lchash bilan amalga oshiriladi. Ultrasentrifugadagi barcha aniqlashlar juda suyultirilgan eritmalarda, iloji boricha "yomon" erituvchi va aralashishning kritik haroratlariga yaqin haroratda olib borilishi kerak.

Viskozimetriya usuli. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash uchun ko'pincha viskozimetrik usuldan foydalaniladi. Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarda xuddi qattiq tayoqchalardek harakatlanadi deb taxmin qilgan holda Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{sol} = K_M \cdot C \cdot M \quad (6.22)$$

bu yerda  $\eta_{sol}$ - solishtirma qovushqoqlik;  $K_M$ - o'zgarmas son;  $C$ - polimerning eritmadagi konsentrაციyasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, solishtirma qovushqoqlik polimer konsentrაციyasi va molekulyar massasiga mutanosib va  $\frac{\eta_{sol}}{C} = K_M \cdot M$ .

Demak,  $\eta_{sol}/C$  konsentrasiya ortishi bilan o'zgarmay qolishi va  $\eta_{sol}/C$  ning  $C$  bilan bog'lanish chizmasi  $C$  o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqdan iborat. Lekin  $\eta_{sol}/C$  (keltirilgan qovushqoqlik) konsentrasiyaga bog'liq bo'ladi va juda kichik molekulyar massalar uchun (6.22) tenglama bajariladi. Shuning uchun amalda bir necha konsentraciyalardagi eritmalarining qovushqoqligi aniqlanadi va  $C \rightarrow 0$  gacha ekstrapolyasiya qilinib **qovushqoqlik haddi** (xarakteristik qovushqoqlik) aniqlanadi:  $[\eta] = \frac{\eta_{sol}}{C_{C \rightarrow 0}} = K_M M$  va undan molekulyar

massani aniqlash uchun foydalaniladi. Hatto zanjirli polimer molekullari bukilmay tayoqchalar sifatida harakat qiladi degan Shtaudingerning taxmini ma'lum darajada to'g'ri bo'lsa ham, lekin bukiluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto'g'ridir, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o'rama shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ham aytib o'tish joizki, ichki ishqalanish faqat molekula o'lchamiga bog'liq bo'lmay, balki uning shakliga ham bog'liqdir. Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikni qovushqoqlik haddiga almashtirilishi (ya'ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta'sirlanish bo'lmagan eritmalariga o'tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashda kerak bo'ladigan aniq tenglamaga olib kelmaydi. Undan tashqari  $[\eta]$  qiymat erituvchining sifatiga, ya'ni "yaxshi" yoki "yomon"ligiga ham bog'liq. M.Xaggins qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqligini ko'rsatuvchi aniqroq tenglama yaratdi:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = [\eta] + K' [\eta]^2 C \quad (6.23)$$

bu yerda  $K'$  Xaggins doimiysi bo'lib, u polimer va erituvchi orasidagi ta'sirlanishni ifodalaydi va ayni sistema uchun o'zgarmas qiymat bo'ladi. U erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaga bog'liq bo'lmaydi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, ko'rinishi bo'yicha Xaggins tenglamasi osmotik bosimning konsentrasiyaga bog'likligini ifodalovchi tenglamaga o'xshashdir:

$$\frac{\eta_{\text{sol}}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 C; \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) C \quad (6.24)$$

yoki umumiy holda  $\eta_{\text{sol}}/C = A + BC; \quad P/C = A' + B'C.$

Ikkala holda ham tenglikning o'ng tomonidagi birinchi hadi o'zgarmas qiymat bo'lib, polimerning molekulyar massasi bilan bevosita bog'liq; ikkinchi had esa erituvchi orasidagi ta'sirni hisobga oluvchi qiymatni o'z ichiga oladi. Juda ham ko'p empirik tenglamalar taklif qilingan, ularning mualliflari Shtaudinger tenglamasi kamchiligini bartaraf qilishga harakat qilishgan. Bulardan eng ko'p qo'llaniladigani Shtaudingerning umumlashgan Mark-Kun-Xauvink tenglamasidir:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (6.25)$$

Bu tenglamada makromolekulaning o'ralish darajasi (zanjir bukiluvchanligi)ga bog'liq  $\alpha$  qiymat bor. K- har bir polimer gomologik qator va berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik. Chiziqsimon makromolekulalar uchun  $\alpha \approx 0$ , bukiluvchan, shakli o'ramaga yaqin bo'lgan polimer molekullari uchun  $\alpha \approx 0,5$  va tayoqchasimon, masalan, kuchli zaryadlangan polielektrolitlar uchun  $\alpha \approx 2$ .  $\alpha$ - erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib "yaxshi" erituvchilarda  $\alpha > 0,5$ , "yomon" erituvchida  $\alpha < 0,5$  va  $\theta$ - erituvchida esa  $\alpha = 0,5$  bo'ladi.

Polimerlarning suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko'pincha kapillyar viskozimetrlarda  $V$  hajmli suyuqlikni laminar oqish vaqti  $t$  orqali aniqlanadi. Puayzel qonuni bo'yicha kapillyardagi laminar oqim uchun

$$[\eta] = \frac{\pi r^4 \rho \cdot \tau}{8V \cdot \ell} \quad (6.26) \quad \text{bo'ladi.}$$

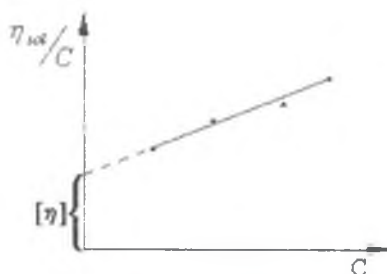
bu yerda  $p$ - bosim;  $l$  va  $r$ - kapillyarning uzunligi va radiusi. Nisbiy qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$\eta_{\text{nisb}} = t_1 / t_0 \quad (6.27)$$

bu yerda,  $t_0$  va  $t_1$ - erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Solishtirma qovushqoqlikni topish uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$\eta_{sol} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0} = \eta_{nisb} - 1 \quad (6.28)$$

Keltirilgan qovushqoqlik ( $\eta_{sol}/C$ ) va eritma konsentratsiyasi orasidagi munosabatdan  $C \rightarrow 0$  gacha ekstrapolyasiya qilib xarakteristik qovushqoqlik  $[\eta]$  topiladi (21-rasm).



**21-rasm. Xarakteristik qovushqoqlikni hisoblab topish grafigi.**

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun  $[\eta]$  dan tashqari  $K$  va  $\alpha$  ham ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimer gomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib aniqlanadi. Agar bunda yaxshilab fraksiyalarga ajratilgan polimer namunalardan foydalanilsa vizkozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usul bilan aniqlangan bilan bir xil bo'ladi (chunki monodispers polimerlar uchun barcha o'rtacha molekulyar massalar tengdir). Shtaudingerning umumlashgan tenglamasini logarifmlasa  $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  ifodani olamiz, u  $\lg[\eta] - \lg[M]$  koordinatalardagi to'g'ri chiziqning matematik ifodasidir.  $K$  ni  $\lg[\eta]$  o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan,  $\alpha$  ni esa shu to'g'ri chiziqning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan  $K$  va  $\alpha$  lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday

tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun  $\alpha=0,64-0,67$  qiymatlarni, qattiq selluloza molekulari uchun  $\alpha=0,8$  nitrosellyuloza molekulari uchun  $\alpha=1,0$  topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati va  $\alpha$  ning qiymati birga yaqinlashib boradi.  $K$  ning qiymati  $10^{-4}$  atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformacion shakli haqida axborot bera oladi.

Yuqorida ko'rsatilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlanmagan polimerlar uchun qo'llanilishi mumkin.

Kimyoviy usullar. Bu usul makromolekula uchlaridagi funksional guruhlar (gidroksil, karboksil, amin va boshqalar)ni, iniciatorlarning nishonlangan fragmentlari (peroksid, azobirikmalar va boshqalar) yoki makromolekuladagi alohida atomlar (xlor, brom, oltingugurt va boshqalar)ni aniqlashga asoslangan.

Kimyoviy usul asosan polikondensatlanish yoki polibirikish reaksiyalari orqali olingan chiziqli polimerlarni tahlil qilish uchun qo'llaniladi. Bu usulni radikal polimerlanish reaksiyalari orqali olingan polimerlarni, ular makromolekulari uchlarida tahlil qilish mumkin bo'lgan guruhlar (masalan, nishonlangan iniciator yoki zanjir uzatgichlar) bo'lganda ham ishlatish mumkin. Bunda zanjir uzilish mexanizmi va monomerga zanjir uzatilish imkoniyatlarini hisobga olish kerak, chunki ular makromolekulaga to'g'ri keluvchi guruhlar sonini va polimerni olish va tozalash jarayonida zanjir uchlaridagi guruhlar tavsifining o'zgarish imkoniyatlariga ta'sir o'tkazadi. Makromolekulalar uchlaridagi guruhlar ulushi zanjirlarda kam bo'lgani sababli, ularni juda aniq usullar yordamida aniqlanadi. Ularni kimyoviy va fizikaviy (spektroskopik, kalorimetrik, radiometrik va h.k.) usullar bilan aniqlanadi. Polimerning molekulyar massasi ortishi bilan makromolekula uchlaridagi guruhlarining zanjirdagi ulushi kamayib boradi va kimyoviy usulning aniqligi pasayadi. Kimyoviy usullar bilan  $\bar{M} = 5 \cdot 10^4$  bo'lgan molekulyar massalarni aniqlash mumkin.

Zanjir uchlarida guruhlarining tahlili asosida o'rtacha arifmetik molekulyar massani quyidagi formula vositasida aniqlanadi:

$$\overline{M}_n = 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z} \quad (6.29)$$

bunda x- bitta zanjirga to'g'ri kelgan guruhlar soni; y- zanjir uchlaridagi guruhning molekulyar massasi; z- tajribada topilgan zanjir uchlaridagi guruhlar miqdori. Kimyoviy usul o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymatini beradi.

### Poliefirlarning molekulyar massasini aniqlash

Poliefirlarning makromolekulalari uchlarida karboksil va gidroksil guruhlar tutadi. Poliefirlarning molekulyar massasini kislota soni (K.S) va gidroksil soni (G.S) ni aniqlash orqali quyidagi formulalar vositasida topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{K.S.} \quad (6.30)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{G.S.} \quad (6.31)$$

Poliefirlar zanjirlarining uchlarida ikkita karboksil yoki ikkita gidroksil guruh tutgan ma'lum miqdordagi makromolekulalarning bo'lishi molekulyar massani hisoblashda xatolikka olib kelishi mumkin. Shuning uchun molekulyar massaning aniq qiymatlarini topish maqsadida makromolekula uchlarida ikkita guruhning miqdori aniqlanadi. Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + G.C.} \quad (6.32)$$

### Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash

Poliamidlarning makrozanjiri uchlarida amin va karboksil guruhlar tutadi. Poliamidlarning molekulyar massasi ana shu guruhlarini aniqlash orqali topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{36.5 \cdot 1000}{A.C.} \quad (6.33)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{K.C.} \quad (6.34)$$

Bittadan guruh tutgan polimerlarning molekulyar massasini aniqlashdagi xatoliklarni minimumga keltirish uchun hisoblashni uchlardagi ikkita guruhni hisobga olib amalga oshiriladi. Agar amin soni 1 g polimerga to'g'ri kelgan KOH milligrammlarida ifodalangan bo'lsa molekulyar massa quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C. + K.C.} \quad (6.35)$$

### Epoksid smolalarning molekulyar massasini aniqlash

Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlari bo'ladi. Chiziqsimon epoksid smolaning molekulyar massasini epoksid guruhlari tarkibiga (E) ko'ra hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{E.} \quad (6.36)$$

Gel-xromatografiya usuli. Gel-xromatografiya usulida maxsus kolonkalar (odatda ular zanglamaydigan po'latdan tayyorlangan bo'ladi) har xil suyuqliklarda yaxshi bo'kadigan tikilgan polimer iviqlar bilan to'ldirilgan bo'ladi. Suvli eritmalarida ishlash uchun sefadeks-S (epixlogidrin bilan tikilgan dekstran), biogel-R (bis-metilen-dimetakrilamid bilan tikilgan poliakrilamid), sferon-R dimetakrilat-etilenglikol bilan tikilgan polioksietilmetakrilat), organik eritmalar uchun sefadeks-LH, stiragel (divinilbenzol bilan tikilgan polistirol) va maxsus tayyorlangan g'ovak shishalar qo'llaniladi.

Yuqori molekulyar birikmaning molekulyar massasini aniqlash uchun u eritiladi va eritmasi iviq to'ldirilgan kolonkaga yuboriladi. So'ngra bu kolonka erituvchi bilan yuviladi. Polimer molekulyar

massasining kattaligiga qarab iviqning g'ovaklarida taqsimlanadi. Molekulyar massasi katta bo'lgan polimer kolonkadan oldinroq yuvilib chiqadi. Molekulyar massasini hisoblash uchun Mur tenglamasidan foydalaniladi:

$$V = C_1 - C_2 \lg M \quad (6.37)$$

bu yerda V- makromolekulaning kolonkadan yuvilib chiqqan hajmi,  $C_1$  va  $C_2$  makromolekula va erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan katgalliklar.  $C_1$  va  $C_2$  aniqlash uchun qo'llaniladigan kolonka darajalanadi, ya'ni qo'llanayotgan polimerning molekulyar massasi aniq bo'lgan 7-8 ta fraksiyasi kolonkadan yuvib chiqariladi va ularning chiqish hajmi aniqlanadi. So'ngra V-IgM koordinatlarda grafik chizilib  $C_1$  va  $C_2$  qiymati aniqlanadi ( $C_1$ - egri chiziq bilan ordinata o'qining kesishgan qismi,  $C_2$ - esa egri chiziq hosil qilgan burchak tangensiga teng bo'ladi).

Yuqori molekulyar massani aniqlash uchun berilgan usullar asosan polimer eritmasining u yoki bu xususiyatini tekshirishga asoslangan, lekin har doim ham polimerni eritish uchun qulay erituvchi tanlash imkoniyati bo'lavermaydi yoki polimer umuman erimasligi mumkin. Bunday hollarda makromolekula uzunligiga bog'liq bo'lgan har qanday fizikaviy xossalardan foydalanish mumkin va ular quydagilar:

a) Chiziqsimon amorf polimerlarning molekulyar massasini ularning oquvchanlik harorati orqali aniqlash. Poliizobutilen asosida olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, polimerlarning oquvchanlik harorati  $T_f$  molekulyar massa ortishi bilan tez ortadi, shishalanish harorati  $T_g$  esa o'zgarmaydi. Polimerlanish darajasi va haroratlar farqi  $T_f - T_g$  orasida juda oddiy munosabat bor:

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_f - T_g}{C + (T_f - T_g)} \quad (6.38)$$

bu yerda  $\bar{P}$ -polimerlanish darajasi; A, B, C berilgan polimer gomologik qator uchun mos keladigan o'zgarmas kattliklar.

b) Polimerlar molekulyar massasini ularning suyuqlanmalarining qovushqoqligi yordamida aniqlash. By usul polimer suyuqlanmalarining qovushqoqligi va polimerlanish darajasi orasidagi bog'lanishga

asoslangan:

$$\lg \eta = 6.40 + \frac{1897}{T} + 0.1764 \sqrt{\bar{P}_w} \quad (6.39)$$

bu yerda  $\eta$  - suyuqlanma qovushqoqligi;  $T$  - mutloq harorat;  $\bar{P}_w$  - polimerlanish darajasi.

Bu tenglamadan poliefirlarning molekulyar massasini aniqlashda foydalaniladi. Boshqa polimerlar uchun ham shunday bog‘lanishlarni aniqlash mumkin.

Polimerlarning mexanik va termodinamik xossalarini belgilab beruvchi asosiy omillardan biri makromolekulalarning bukiluvchanligidir, shuning uchun makromolekulalarning bukiluvchanligini aniqlash polimerlarning xossalarini oldindan bilish imkoniyatini yaratib beradi.

Polimer zanjirining termodinamik bukiluvchanligini ikki xil yo‘l bilan baholash mumkin:

1. Aralashish entropiyasini hisoblash orqali. Uning qiymati eriyotgan polimer bukiluvchanligining katta-kichikligiga uzviy bog‘liq bo‘ladi.

2. Polimer eritmalari bug‘ bosimining kamayishi hisobiga (Raul qonuni asosida). Bug‘ bosimining nisbiy pasayishini aniqlab, eritmani ideal eritma deb hisoblab turib polimer segmentining molekulyar massasini aniqlash mumkin.

## 6.2. Polimerlarni fraksiyalash

Polimerlanish va polikondensatlanish jarayonida hosil bo‘layotgan makromolekulalarning uzunligi har xil bo‘ladi, ya’ni polimer gomologik qator hosil bo‘ladi. Polimer gomologlarning kimyoviy tarkibi bir xil, zanjirlarining tuzilishi (chiziqli yoki tarmoqlangan va hokazolar) o‘xshash, boshqacha qilib aytganda, polimerlar molekulyar massalari bo‘yicha polidispers bo‘ladi.

Yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligi polimerlarning bo‘kishi va erishiga, ular eritmalarining fizik-mexanik va boshqa xossalriga ta’sir etadi. Shuning uchun polidisperslikni aniqlash, tartibga

solish juda ham katta amaliy ahamiyatga ega. Odatda polidisperslikni aniqlash uchun polimerlar fraksiyalanadi. Fraksiyalash deb polimerni tashkil etgan har xil uzunlikdagi polimer gomologlarga ajratishga aytiladi. Fraksiyalash usullari polimerlarning eruvchanligiga, ularning eritmalarining xossalariga asoslangan.

Ajratish yo'liga qarab fraksiyalashning asosiy usullarini quyidagi guruhlarga bo'lish mumkin (9-jadval). Laboratoriyada har xil usullardan foydalaniladi, masalan, cho'ktirib ajratish va ekstraksiyalash.

### 9-Jadval.

#### Fraksiyalashning asosiy usullari

T/r	Usul	Fraksiyalarga ajratish sabablari
1	Cho'ktirib ajratish: a) cho'ktiruvchi qo'shish bilan cho'ktirish; b) erituvchini bug'latish; v) haroratni pasaytirish	Eruvchanlik molekulyar massa ortishi bilan kamayib boradi va molekulyar massasi yuqori bo'lgan fraksiya birinchi ajraladi
2	Eritib ajratish: a) haroratni o'zgartirish yo'li bilan; b) diffuziya tezligi bo'yicha	Eruvchanlik va diffuziya tezligi molekulyar massa ortishi bilan kamayadi. Molekulyar massasi eng kichik bo'lgan fraksiyalar birinchi ajratiladi
3	Ikkita aralashmaydigan suyuqlik orasida taqsimlanish	Taqsimlanish koeffisienti molekulyar massaga bog'liq
4	Adsorbsion xromatografiya	Katta molekulalar yaxshiroq adsorbsilanadi
5	Ultrafiltratsiya	Elash samarasiga asoslangan
6	Ultrasentrifugalash	Sedimentatsiya tezligi molekulyar massa ortishi bilan ortadi
7	Turbidimetrik titrlash	Cho'kish ostonasi molekulyar massa va konsentratsiyaga bog'liq

Cho'ktirish yo'li bilan ajratishda polimer namunasi suyuqlikda eritiladi. Hosil bo'lgan bir jinsli eritmani aralastirib turib asta-sekin

barqaror loyqa hosil bo'lguncha cho'ktiruvchi qo'shiladi. Bu holda bir-biridan yaqqol chegara sirti bilan ajralib turgan ikkita faza (qatlam) hosil bo'ladi. Fazalardan biri muhitning erituvchilik qobiliyatining yo'qolishi hisobiga cho'kmaga tushgan eng yuqorimolekulyar fraksiyalardan tashkil topgan bo'ladi. Bu faza yuqori molekulyar fraksiya bo'kishi mumkin bo'lgan erituvchi va cho'ktiruvchi aralashmasidan oz miqdor tutadi. Ikkinchi faza- qolgan polimer fraksiyalarining eritmasidir.

Qatlamlar bir-biridan ajratilgandan so'ng ikkinchi qatlamga yana loyqa hosil bo'lguncha cho'ktiruvchi qo'shiladi. Bu bir necha marta qaytariladi va natijada bir nechta (odatda 8-12) bo'kkan, molekulyar massasi har xil bo'lgan polimer fraksiyalari olinadi. Ularning har biri yana erituvchida eritilib ko'p miqdor cho'ktiruvchida cho'ktirilib tozalanaadi, vakuumda quritiladi so'ngra massa ulushlari tortib aniqlanadi.

Eritish yo'li bilan fraksiyalashda polimer namunasi ketma-ket erituvchi va cho'ktiruvchilar har xil nisbatda olingan aralashmasi bilan ishlanadi. Aralashmani tayyorlashda cho'ktiruvchining miqdori kamaytirib boriladi. Birinchi aralashma ko'p miqdorda cho'ktiruvchi tutganligi uchun unda faqat quyimolekulyar polimer fraksiyalari eriydi. Eritma quyib olingach qolgan polimer cho'ktiruvchi kamroq bo'lgan aralashma bilan ishlanadi. Bu aralashmada molekulyar massasi avvalgidan kattaroq bo'lgan fraksiya eriydi eritma yana ajratib olinadi va qolgan polimer keyingi tarkibdagi aralashma bilan ishlanadi va hokazo. Oxirgi aralashmalarda cho'ktiruvchi kam bo'lganligi uchun eng yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan fraksiyalar eriydi. Shunday qilib bir qator polimer eritmalari olinadi va polimer eritmadan cho'ktirib ajratiladi. Cho'ktirish uchun eritmani aralashtirib turib katta miqdorda cho'ktiruvchi qo'shiladi va hosil bo'lgan cho'kma ajratib olinib vakuumda quritiladi.

Ko'rilgan usullardan har birining afzal va kamchilik tomonlari bor. Cho'ktirish bilan fraksiyalashning asosiy kamchiliklaridan biri, cho'kish jarayonida boshqa molekulyar massali fraksiyalarning mexanik ravishda aralashib cho'kishidir. Eritish usuli bu kamchiliklardan holi, lekin bu usul juda uzoq vaqtni talab qiladi, chunki polimerni erituvchiga diffuziyalanish tezligi juda ham kam.

Molekulyar-massaviy taqsimlanishni ifodalash uchun massalar taqsimlanishining turli xil funksiyalaridan foydalaniladi.

**Tayanch iboralar:** o'rtacha molekulyar massa, o'rtacha arifmetik, o'rtacha vazniy va o'rtacha viskozimetrik molekulyar massa, polimerlanish darajasi, ebulyoskopiya, krioskopiya, sedimentacion muvozanat, Bekman termometri, osmometr, fluktaciya, viskozimetr, qovushqoqlik haddi, termodinamik bukiluvchanlik, molekulyar-massaviy taqsimlanish.

### Nazorat savollari:

1. Polimerlarning molekulyar massalarini boshqa moddalarnikidan qanday farqlash mumkin?
2. Polimerlarda turli xil molekulyar massalarning bo'lishi va ularning bir-biridan farqlanishi nimaga bog'liq?
3. Polimerlarning qovushqoqligi asosida qaysi molekulyar massani aniqlash mumkin bo'ladi?
4. Polimerlarning molekulyar massalari va molekulyar-massaviy taqsimlanishining ahamiyati nimadan iborat?

### Test topshiriqlari:

1. Osmometrik usulda MM qanchagacha aniqlanadi?  
A. 500000      B. 5000-1000000  
C. 200000      D. 40000-100000
2. Bitta polimerda fraksiyalar soni taxminan nechtagacha bo'ladi?  
A. 90              B. 20-30      C. 10              D. 40-50
3. Polimerlarni fraksiyalashda keng qo'llaniladigan usullar qaysilar?  
A. Ultrafiltraciya.    B. Turbidimetrik titrlash va termodiffuziya  
C. Cho'ktirib ajratish va ekstraksiyalash.    D. Barchasi.
4. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashda ushbu formulani  $[\eta] = K \cdot M^a$  qo'llash uchun polimerlarning qaysi o'ziga xos xususiyatidan foydalanish talab etiladi?  
A. Qovushqoqlik.      B. Bo'kishi va erish.  
C. Tola hosil qilishi.    D. Barchasi.
5.  $\frac{M_v}{M_n}$  bu ifodadan foydalanib nimani aniqlash mumkin?  
A. Molekulyar massani.      B. Polimerlarning suyuqlanishini.  
C. Molekulyar-massaviy taqsimlanishni.    D. Polimerlanish darajasini.

## VII BOB. MAKROMOLEKULAR REAKSIYALAR

Polimerlarning kimyoviy xossalari, ya'ni makromolekulyar reaksiyalari quyi molekularinikidan shunchalik xilma-xil va ko'pki. ularni sinflash lozim. Makromolekulyar reaksiyalar vaqtida makromolekulalar o'rtacha massasining o'zgarishiga qarab 3 ta katta guruhga bo'linadi. Bular quyidagilar:

1.  $\bar{P} = \text{const}$ . Bunday reaksiyalarni polimeranalogik o'zgarishlar deyiladi.

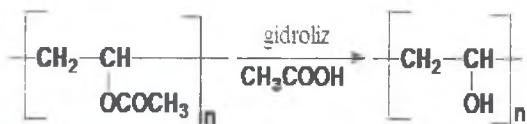
2.  $\bar{P}$  - ortadi. Polimerlarning tikilishi deyiladi. Xillari: tikilish, blok va payvand sopolimerlash.

3.  $\bar{P}$  - kamayadi. Makromolekula parchalanib  $\bar{P}$  kamayadi.

### 7.1. Polimeranalogik o'zgarishlar

Polimeranalogik o'zgarishlarda polimer makromolekulasining biror kimyoviy reaksiyasida bo'g'inlarning o'rinbosari- funksional guruhi o'zgarib, uning polimerlanish darajasi  $\bar{P}$  o'zgarmaydi.

Masalan, makromolekulalari chiziqli va tartibli, tarmoqlanmagan polivinilacetat gidrolizlansa u polivinilspirtga aylanadi:



bu reaksiya natijasida dastlabki polimerning molekulyar massasi kamayadi, har bir bo'g'inda  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} \\ || \\ \text{O} \end{array}$  o'rniga H keldi. Ammo makromolekulaning bo'g'inlar soni, ya'ni  $\bar{P}$  o'zgarmaydi ammo xossalari bilan keskin farqlanadi.

Keltirgan misoldagi polivinilacetat va polivinilspirt sanoatda olinadigan ko'p tonnali polimerlarga kiradi. Polivinilspirtidan polivinol deb ataluvchi tolalar olingan. Agar gidrolizni to'la olib borilmasa hosil bo'lgan polimerning makromolekulalari 2 xil

vinilacetat va vinilspirti bo'g'inlardan iborat bo'lib qoladi. Uning suvli eritmasi uy devorlarini oppoq qilib pardozlashda ishlatiladi. Shuni ham ta'kidlash joizki, tahlil qilayotganimiz nihoyatda noyob misol- polivinilspirtni boshqa usullar bilan, masalan, vinilspirtini polimerlab olib bo'lmaydi, chunki vinilspirti tabiatda yo'q, uni olib bo'lmaydi. Shuni o'zidan polimeranalogik o'zgarishlarning oddiy organik moddalarning reaksiyalaridan boshqacha, o'ziga xos xususiyatlari borligini ko'rib turibmiz.

Polimeranalogik o'zgarishlarning xususiyatlari shundan iboratki- ikkita oddiy (kichik molekular) A va B modda reaksiyaga kirishib C moddasi hosil qiladi, shu bilan birga qo'shimcha boshqa D modda ham hosil bo'lsin:



Reaksiyon aralashmada deyarli doim ozmi-ko'pmi reaksiyaga kirishmay qolgan A va B moddalar bo'ladi. Ularni to'rtalasini har-xil usullar bilan ajratib olish mumkin, ammo shu umumiy chizmaga mos polimer reaksiyasi polimeranalogik o'zgarishlarda reaksiyaga kirishayotgan A guruh, asosiy hosila B bo'g'in va qo'shimcha C bo'g'in bitta makromolekula tarkibida bo'lib,



ularni ajratib bo'lmaydi. Agar x, y va z lar polimerdagi bo'g'inlarning molyar qismi bo'lsa  $x+z=0$  va  $u=1$  hol dastlabki polimerning hosilaga to'la va qo'shimcha reaksiyasiz o'tgani bo'ladi. Bunday hollar nihoyatda kam uchraydi. Juda ko'p hollarda polimeranalogik o'zgarishlar natijasida hosil bo'lgan polimer haqiqatda 2 va 3 bo'g'inli sopolimer bo'ladi, bu polimeranalogik o'zgarishlarning oddiy moddalar reaksiyasidan boshqacha ekanligini ko'rsatib turibdi.

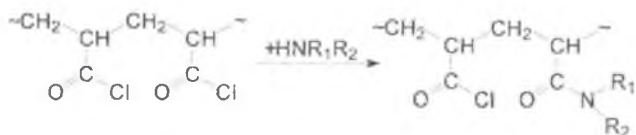
Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlarida fazoviy va statistik omillar katta o'rin tutadi. Statistik omilning rolini Flori nazariy jihatdan ishlab chiqqan. Uni polivinilspirtning aldegid bilan polimeranalogik o'zgarishlari misolida ko'raylik:



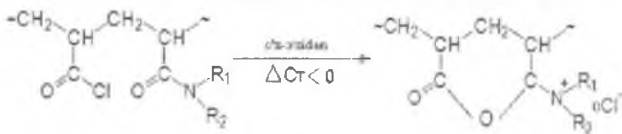
yetmagandek, qo'shni makromolekulalarning  $-COOH$  va  $-COCl$

guruhleri reaksiyaga kirishib makromolekulalarni  $\begin{matrix} O & O \\ || & || \\ -C & -C \\ & | \\ & O \end{matrix}$  guruhi orqali tikadi va sopolimer erimaydigan bo'lib chiqadi.

Poliakriloxlorid ikkilamchi aminlar ( $HNR_1R_2$ ) bilan oddiy organik kimyo qoidalariga mos bo'g'inlarni hosil qiladi:



Ammo yon qo'shni bo'g'inlarining  $-COCl$  va amid guruhlari shunday qulay stereoximik holatga egaki, o'z-o'zidan ta'sirlashib termodinamik jihatdan barqaror 6 a'zoli siklik birikma (bo'g'in)ga aylanadi:



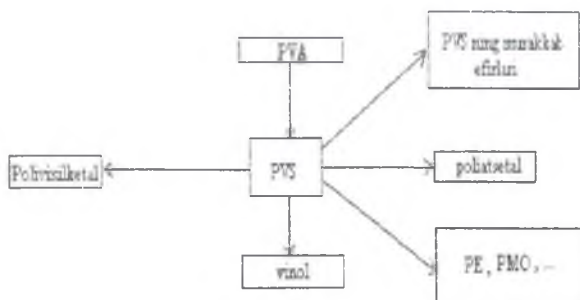
natijada 2 xil effektни kuzatamiz:

1. Poliakrilxloramin polimeranalogik o'zgarishlari asosida kichik xlorangidrid va amid guruhli bo'g'inlardan tashqari uchinchi siklobog'inlar hosil bo'ladi;

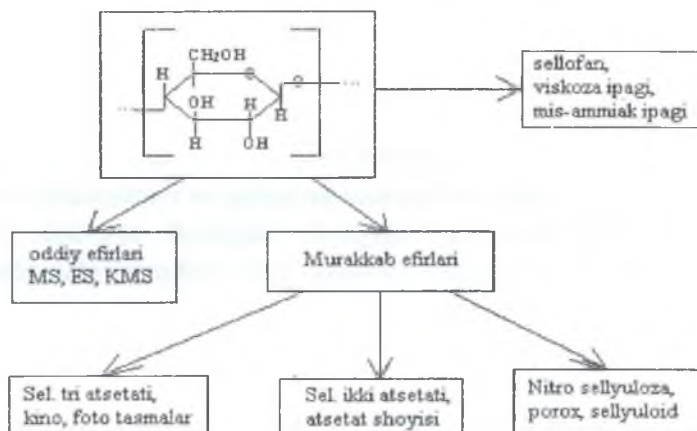
2. Har bir amid guruhi "qo'shni ta'sir" natijasida bitta akrilxlorid bo'g'inini bog'lab xlorangidridlarning reaksiyaga kirishish darajasini chegaralaydi- hech qachon yarmi (50 %) dan ortiq  $-COCl$  ning reaksiyasi kuzatilmaydi.

Ana shunday yangi xususiyatlari sababli polimeranalogik o'zgarishlardan ko'pincha kutilmagan effektlar va yangi polimerlar olishning boy imkoniyatlariga olib keladi. Shunchalik boymi? Keling, ikkitagina polimer, ya'ni polivinilasetat va sellyulozalarning polimeranalogik o'zgarishlaridan foydalanib sanoatda amalga oshirilgan imkoniyatlarini sxematik chizmasini ko'raylik:

## Polivinilacetatning polimeranalogik o'zgarishlari



## Sellyulozaning polimeranalogik o'zgarishlari

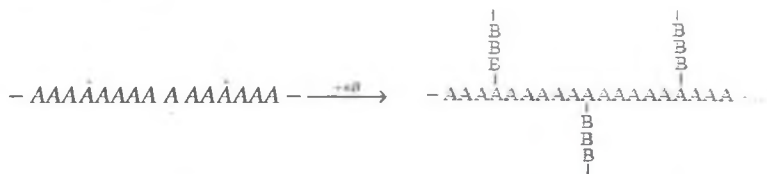


### 7.2. Polimerlanish darajasi ortishi bilan boradigan makromolekulararo reaksiylar

Makromolekulararo reaksiyalarga polimerlarning tikilishi, payvand va blok sopolimerlanishi kiradi. Oxirgi ikki holda eruvchan polimer (sopolimer) olinsa, tikilish reaksiyalarida uch o'lchamli to'rsimon molekulyar strukturalar hosil bo'lib eruvchanlik yo'qoladi, shu sababli polimerlarning tikilishini strukturalash reaksiyasi ham deb

yuritiladi. Oquvchan yoki suyuq polimer va oligomerning tikilishi, polimer moddaning qotishiga olib kelgani uchun bunday tikilish reaksiyalarini qotirish reaksiyalari ham deb ataladi. Misol, epoksid smolalarni qotishi. Bu reaksiyalarni hammasida  $\bar{P}$  va  $\bar{M}$  juda katta bo'lib ketadi.

Payvand va blok sopolimerlanishda makromolekulardagi faol markaz (radikal yoki ion)lar bog'lanadi. Agar faol markazlar makromolekula zanjirining o'rtalarida bo'lsa payvand sopolimerlar hosil bo'ladi:



Agar faol markazlar makromolekula zanjirining oxirida bo'lsa blok sopolimerlar hosil bo'ladi:



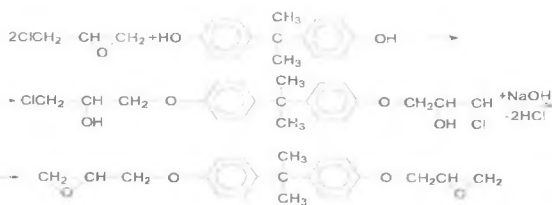
Kinetik zanjirning faol markazi yuqorida ko'rsatilgandek, anionli polimerlanishda monomer tugaganda saqlanishi mumkin. Ularni "tirik" polimerlar degan edik, bunday "tirik" polimerlardan sanoatda blok sopolimerlar olinmoqda.

Payvand sopolimerlanish juda ko'p tadqiq qilingan, chunki polimerlarni  $\gamma$ -nurlanishga uchratganda, polimerlarda hosil bo'lgan peroksid va gidroperoksid guruhlar parchalanganda makromolekulalarda faol radikallar hosil bo'ladi va u faol markazlarda monomerlar polimerlanib yon tarmoq zanjirlar hosil qiladi. Ularning soni va uzunligini ma'lum darajada boshqarish mumkin. Ayniqsa, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi bilan iniciirlash payvand sopolimerlanishni samaraliroq boshqarish imkonini beradi.

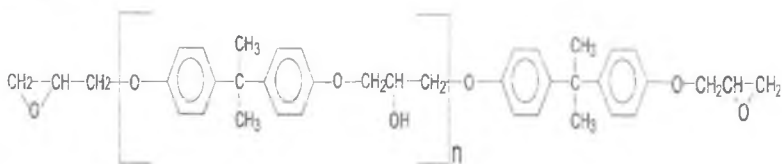
Payvand sopolimerlanish tasma va ayniqsa, tolalarni sirtiga ishlov berishda, ya'ni modifikatsiya qilishda qo'llaniladi. Bu usulda matolarning elektrlanish, ho'llanish va bo'yalishi amalga oshiriladi.

Kauchuk va kauchuksimon polimerlarni vulkanlash, bu kauchukdan rezina olishning asosini tashkil qiladi. Kauchuklar

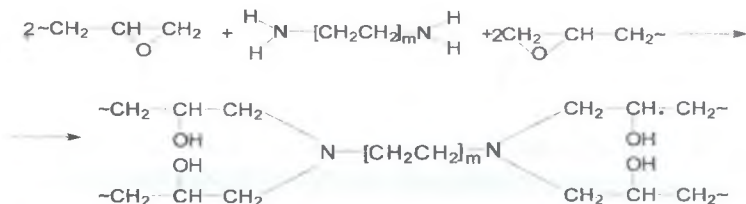




Ikkinchi bosqichda diepoksidlar o'zaro reaksiyaga kirishib oligomer hosil qiladi:

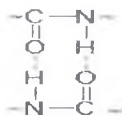


Bu epoksid smola, quyug va oquvchan modda bo'lib, bu yerda  $n=2-5$ ,  $M=1000-5000$ . Bu smolalar epoksi guruh bilan reaksiyaga kirisha oladigan ikki yoki ko'p funkcionall moddalar (ko'p asosli aminlar, kislotalar yoki ularning anhidridlari) bilan choklab qotiriladi. Keyingi yillarda qotiruvchi modda sifatida polietilenpoliamin ko'p miqdorda ishlatilmoqda:



Epoksid smolalari tarkibida gidroksil guruhlarini ko'p bo'lganligi uchun har xil material (yog'och, keramika, plastmassa)larga adgeziyasi, ya'ni yopishish qobiliyati kuchli, shu sababli yelim sifatida keng qo'llaniladi.

Shirin marmeladlar, qo'y va mol oyoqlarini qaynatib va sovutib olinadigan dildiroq ham choklangan polimerlardan iborat, ular polimerlarning funksional guruhlarini o'zaro birikishidan choklanib uch o'lchamli bir butun gigant makromolekulaga aylanadi. Masalan, dildiroqda oqsil makromolekulalari o'zaro kuchsiz vodorod va boshqa xil kuchsiz (gidrofob, dipol-dipol) bog'lar bilan tikiladi:



natijada quyuq oqsil eritmasi qotib gelga aylanadi. Ammo bu "chok"larni qizdirib buzish va yana gelni eritmaga aylantirish mumkin.

### 7.3. Polimerlanish darajasining pasayishi bilan boradigan makromolekulyar reaksiyalar - Destruksiya

Polimerlar vaqt o'tishi bilan ishlatiladimi, ishlatilmaydimi bari-bir qariydi, xossalari yomonlashadi, ya'ni rangi o'zgaradi, qiyshayadi, yoriladi va h.k., buning sababi fizikaviy yoki kimyoviy, ko'pincha esa ham fizikaviy ham kimyoviy jarayonlarning sodir bo'lishidir. Fizikaviy jarayonlarga polimerlarning o'z-o'zidan kristallanishi yoki tarkibidagi plastifikator va boshqa qo'shilmalarning ajralishi- "terlashi" kiradi. Ammo kimyoviy jarayonlar polimer modda va materiallarni tez qaritadi. Ular ichida strukturlanish va destruksiya jarayonlari katta rol o'ynaydi. Makromolekulalar zanjirining uzilishi yoki parchalanishi, yon o'rinbosarlarning uzilishi yoki parchalanishi polimerning destruksiyasi deyiladi.

Destruksiya ikkita katta fizikaviy va kimyoviy sinfga bo'linadi. Issiqlik, quyosh nuri, yuqori energiyali nurlanishlar va mexanik ta'sirlar ishtirokida boradigan jarayonlar **fizikaviy destruksiya** deyiladi. Ta'sirga ko'ra u temo-, fotokimyoviy, radiacion va mexanokimyoviy destruksiyalarga ajratiladi deb ataladi.

Kimyoviy moddalar (kislota, ishqor, suv, kislorod) ta'sirida boradigan jarayonlar **kimyoviy destruksiya** deyiladi. Real sharoitda polimerlarning qarishi ko'pincha bir necha omillarning ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlarni qayta ishlash va ishlatish jarayonida ular ko'pincha issiqlik va havo ta'siriga uchraydi, shu sababli termik va termooksidlanish destruksiylarining ahamiyati juda katta.

**Termik destruksiya:** inert atmosfera yoki vakuumda yuqori temperatura ta'sirida polimerlarning parchalanishi termik destruksiya

yoki piroliz deyiladi. Jadvalga ko'ra eng beqaror polimerlar 150-200°C da parchalana boshlasa, barqarorlar 500-600°C gacha destruksiyaga uchramaydi. Destruksiyalanish polimerlarning kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

Ko'pincha termoparchalanish inicirlash, o'sish va uzilish bosqichlaridan iborat zanjirsimon radikal jarayon bo'lib, uni boshlanishi 2 turdagi kimyoviy bog'larni- allil va peroksid kabi bo'sh bog'larning va zanjirning qaytariluvchan asosiy bog'larining uzilishi bilan bog'liq. Shunga ko'ra, termoparchalanish ikki harorat bosqichida boradi: har xil haroratda va har xil  $E_A$  da parchalanadi.

#### 10-Jadval.

##### Polimerlar strukturasiga parchalanish haroratining bog'liqligi

T/r	Polimer	$E_A$ , kJ/mol	$T_{p.b.}$ , °C
1	Polietilen	263	320/400
2	Polimetilakrilat	142	292
3	Polimetilmetakrilat	125	220
4	Polistirol	230	310
5	Polivinilxlorid	83-158	150
6	Poliakrilonitril	130	300
7	Poliizopren	235	270
8	Polietilentereftalat	158	290
9	Polidimetilsiloksan	-	300
10	Politetraforetilen	336	400/580

Polimetimetakrilat, poliformaldegid kabi polimerlarning termoparchalanishi bitta hosila- monomerga olib keladi, bunday destruksiya depolimerlanish bilan boradi. Ko'p hollarda depolimerlanishdan tashqari zanjirning uzatilishi va radikallarning  $\beta$ -parchalanishi ham sodir bo'ladi. Natijada polimerning termodestruksiyasi ko'pincha uchuvchan moddalarning hosil bo'lishiga olib keladi.

## 11-Jadval.

Ba'zi polimerlarning termodestruksiya hosilalari

Polimer	$T_p, ^\circ\text{C}$	$\Delta T_p$	Parchalanish chuqurligi	Hosilalar, %		
				Monomer	Oligomer	Uglevodород
polimetilmetakrilat	300	+8	60 %- 30' da	~100	-	-
polistirol	336	+16	50 %- 120' da	40	57	3 % toluol, 1 % boshqa
polietilen	350	+10	34 %- 30' da	0.2	96	Buten-1, Butan- 1.8, boshqalar- 2

Karbozanjirli polimerlarning depolimerlanishi radikal, geterozanjirli polimerlarning depolimerlanishi esa ionli mexanizm bo'yicha boradi. Yuqorida ko'rganimizdek depolimerlanishning termodinamik sharti  $T > T_p$  yoki  $[M] < [M]_{\text{muv}}$  bo'ladi. Ko'pgina vinil polimerlari uchun  $T > 200^\circ\text{C}$  da monomerning muvozanatdagi konsentratsiyasi juda kichik  $10^{-3}-10^{-5}$  mol/l, ammo yuqori haroratda parchalanib chiqayotgan monomerlar ko'pincha uchib ketadi va natijada  $[M] < [M]_{\text{muv}}$  amalga oshadi. Shu sababli ko'pincha destruksiya depolimerlanish bilan boradi. Shuni aytish kerakki, depolimerlanish uchun termodinamik kriteriyning bo'lishi shart, ammo u yetarli emas. Depolimerlanishning amalga oshishi uchun yana zanjir makroradikalining oxirgi bo'g'ini barqaror bo'lishi, polimer zanjirida esa uchlamchi ugleroddagi kabi faol vodorod atomlari bo'lmashligi kerak.

Monomerning faollik parametri  $Q$  yuqori bo'lgan va asosiy zanjir tarkibida to'rtlamchi uglerod atomi bo'lgan polimerlarda depolimerlanish ehtimolligi yuqori bo'ladi. Bu yerda, zanjir oxiridagi faol markazning barqarorligi taxminan  $Q$  parametrning qiymatiga bog'liq. Jadvalga ko'ra polimetilmetakrilatda ikkala shart polistirol va poliizobutilenlarda esa bitta shart kuchga ega bo'ladi.

**Monomer chiqimining termodestruksiyaga uchragan polimerning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi**

Polimer	Bo'g'in tuzilishi	Q	Parchalanish hosilasida monomerning tarkibiy qismi, %
polimetilmetakrilat	$-\text{CH}_2-(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	0.74	97
polistirol	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	1.00	40
poliizobutilen	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$	0.33	40
poliprorilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	0.02	<1

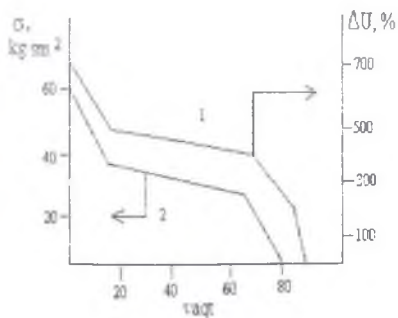
Polipropilenda esa biron shart ham kuchga ega emas (Q qiymati past, faol H bor). Shu sababli polipropilen va u kabi poliolefinlarda depolimerlanish juda kam boradi, deyarli bormaydi va destruksiya tasodifiy mexanizm bo'yicha bo'sh bog'lar hisobiga boradi.

Polimerlar molekulyar massasining termoparchalanishdagi kamayishi depolimerlanishda chiziqli qonuniyat bo'yicha, tasodifiy mexanizmida esa parabolik shaklda amalga oshadi.

Destruksiyaning borishi polimer makromolekulasining kimyoviy tuzilishining xususiyatlariga ham bog'liq. Masalan, anionli mexanizmida sintez qilingan polimetilmetakrilatda allil guruhlar bo'lmaydi. Bunday polimerning termoparchalanishi faqat  $+270^\circ\text{C}$  dagina boshlanadi.

Radikal polimerlanishda olingan polimetilmetakrilatda disproporsiyalanish bilan kinetik zanjirning uzilishida 50% makromolekula allil guruhi bilan tugaydi. U esa beqaror, shu sababli radikal usuldagi polimetilmetakrilat beqarorroq bo'ladi va  $+220^\circ\text{C}$  dan boshlab parchalana boshlaydi.

Termo va fotooksidlanish destruksiyasi ham eng katta ahamiyatga ega, termodestruksiya polimerni yuqori haroratda qayta ishlashda yoki ishlatish vaqtida nurashiga olib kelsa, fotooksidlanish destruksiyasida esa polimer materialni tabiiy yorug'lik sharoitida foydalanish vaqtida mexanik xossalarning yomonlashishiga sabab bo'ladi.



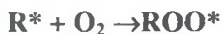
**22-rasm. Tabiiy kauchukning 100°C da oksidlanganda mexanik xossalarning oksidlanish vaqtiga bog‘liqligi.**

Termooksidlanish destruksiyasi zanjirsimon radikalli jarayon bo‘lib, oksidlanish va termoparchalanish bosqichlaridan iborat. CH-guruhi bor polimerlarning oksidlanishi uglevodorodlarning zanjirsimon oksidlanish jarayoniga o‘xshab boradi. U kinetik zanjirning iniciirlash, rivojlanish va uzilish bosqichlaridan iborat

Iniciirlash:

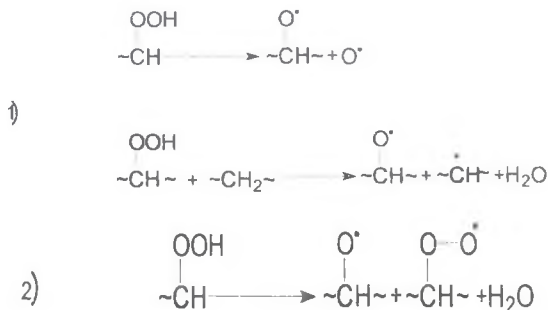


Sintez vaqtida polimerda qolib ketgan iniciator yoki makromolekulaning oksidlangan qismlari, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashuvchi katalizatorning o‘zgaruvchan valentli ionlari:



Kinetik zanjirning uzilishi radikallarning bimolekulyar rekombinatsiyasi yoki disproporsiyalanishi bilan boradi. Bu reaksiyalarda alkil (R), alkoksi (RO), yuqori va quyi molekulyar radikallar qatnashadi. Demak, polimerlarning zanjirli oksidlanish jarayonini kislorodni yutishi va gidroperoksid hosil bo‘lish bilan boradigan erkin valentlikning estafetasimon siljishi deb qarash mumkin. Erkin valentlikning migratsiyasi natijasida oksidlanish polimerning barcha hajmida avj oladi. Gidroperoksidlarning parchalanishi qo‘shimcha erkin radikal hosil qiladi, natijada oksidlanish tezligi vaqt

bilan o'sa boshlaydi, ya'ni u avtokatalik tarzda rivojlanadi. Bu reaksiya har xil borishi mumkin:



Harakatchan vodorod tutgan polimerda 2-sxemaning amalga oshish ehtimoli katta, ammo qattiq polimerda diffuziya tezligining juda kichikiigi bois radikalarning qafasdan chiqishi 10% dan oshmaydi. Shu sababli polimerlarning oksidlanishi diffuzion rejimda boradi, reaksiyaning umumiy tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan emas, kislorodning va radikalning polimerdagi diffuziya tezligi bilan chegaralanadi. Ammo diffuziyaning  $E_A$ - kimyoviy reaksiyada ancha kam, shuning uchun haroratning  $4^\circ\text{C}$  oshishi bilan reaksiya ko'proq tezlashadi. Yuqori haroratda polimerlarning oksidlanishi ularning molekulyar massasini termoparchalanishga solishtirganda tezda pasaytirib yuboradi.

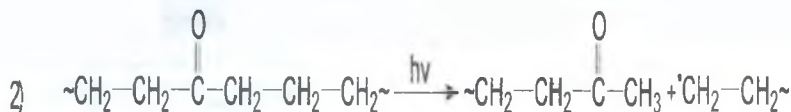
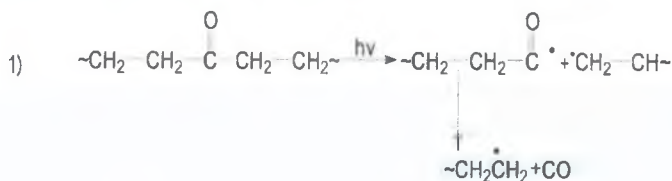
Termooksidlanish natijasida dastlab uzun makromolekulalar o'rtarog'idagi bo'sh bog'lari uziladi, molekulyar massa tez pasayadi, natijada monomer, to'yinmagan va to'yingan uglevodorodlar va suv kabi kichik molekulyar moddalar hosil bo'ladi.

Polietilen plyonkalari qishloq xo'jaligida parniklarni ustini yopishda, paxtachilikda erta bahorda egatlarning ustini sovuq va yog'ingarchilikdan himoya qilishda qo'llaniladi, ammo polietilen faqat 2 mavsumga chidaydi. Undan keyin fotodestruksiya natijasida polietilen mo'rtlashadi, xiralashadi va oson yirtiladi.

**Fotodestruksiya deb** ultrabinafsha nurlarning polimerga ta'siridan hosil bo'lgan radikallar inicirlagan polimerning oksidlanishini tushunamiz.

Agar polimerlar tarkibida xromofor guruhlar bo'lsa ular quyosh nurining UB ( $\lambda = 180-400$  nm) va ko'rinadigan (400-700 nm) qismini yutishi mumkin. Natijada xromofor guruhlar fotonni yutib qo'zg'algan holatga o'tadi va energiyasi makromolekula asosiy zanjirining kimyoviy bog'lari energiyasidan oshib o'sha joydan uziladi va radikal hosil qiladi. U fotokimyoviy parchalanish, depolimerlanish, izomerlanish va zanjir uzatilish reaksiyalarini boshlab beradi.

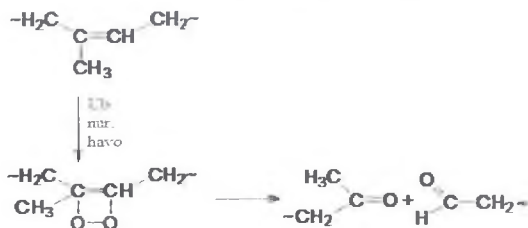
Toza polimerlarning karbonil ( $\lambda = 279-285$  nm) va aromatik guruhlar ( $\lambda = 193,26$  nm) quyosh nuri ta'sirida ( $\lambda > 270$  nm) faollanishi bilan destruksiya uchraishi kerak edi, ammo polimerning deyarli hammasi nurning juda keng intervalida (180-700 nm) fotodestruksiya uchraydi. Buning asosiy sababi polimer tarkibidagi xromofor guruhlar bor qo'shilma moddalardir. Polimerdagi karbonil ( $>C=O \rightarrow >C=O^*$ ) guruhlar 270-300 nm ultrabinafsha nur ta'sirida juda oson 2 xil qo'zg'algan holatga o'tadi. Singlet ( $\pi$ - bog'lar spinlarining antiparallel yo'nalishi) va triplet (spinlarning parallel yo'nalishi) holat ( $>C=O \rightarrow >C=O^*$ ). Polimerlarning bunday qo'zg'algan joyidan Norrish mexanizmi bo'yicha makromolekulaning 2 xil parchalanish jarayoni boshlanadi. Buni quyidagi misollarda ko'rish mumkin:



Ikkalasi ham radikal reaksiya, ikkalasi ham makromolekula zanjirini uzadi.

Dien kauchuklarda (tabiiy va sun'iy izopren kauchugi, polibutadien) ultrabinafsha nur ta'sirida beqaror va faol qo'shbo'g'larga

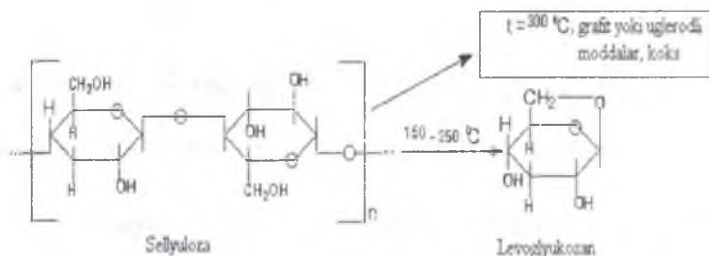
kislorod oson birikib judayam beqaror peroksid guruhlarini hosil qiladi:



Keton va aldegidlarning hosil bo'lishi ko'pgina polimerlarning fotodestruksiyasiga xos jihatlardan hisoblanadi. Fotodestruksiyani faqat zararli jarayon deb qarash mumkin emas, xom ashyoni hisobga olib reaksiyani kerakli tarafga yo'naltirilsa uning foydasi ham bo'ladi.

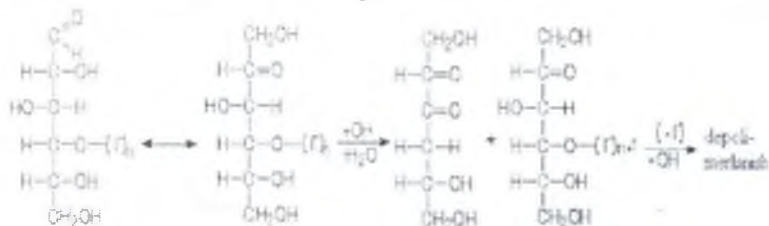
**Sellyulozaning destruksiyasi:** Sellyuloza qattiq tolasimon modda bo'lib, kimyoviy jihatdan uning tola va zarrachalari polisaxaridlarga kiradi. Stereoregulyar tuzilishga ega va o'zaro juda kuchli vodorod bog'lari bilan bog'langan makromolekulalari morfologiyasi bo'yicha kristall polimerlarga kiradi. U har xil ta'sirlarga ayniqsa, kimyoviy destruksiyaga oson uchraydi, ya'ni selluloza asosidagi material va buyumlarni ishlatish sharoitini bilish va tanlash hamda selluloza tutgan qoldiq xom ashyoni qayta ishlab foydali modda, material va buyumlar olish uchun ishlatiladi.

Kislorodsiz muhitda (vakuum, inert gaz) termik destruksiya (piroliz)ga uchratilsa selluloza va uning hosilalari 120°C dan boshlab parchalana boshlaydi. Gazsimon va quyimolekulali suyuq moddalardan tashqari 150-250°C da quyuq yog'simon levoglyukozan nomli modda ham (40-45 %) hosil bo'ladi.



Levoglyukozan shinalarda kord nomli tola sifatida qo'llaniladi. Qolaversa sellyuloza qoldiqlaridan olingan levoglyukozan qattiq mo'rt materiallar jumladan, penoplast olishda ham xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

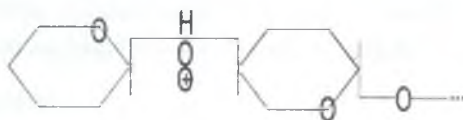
Ishqoriy kislorodsiz muhitdagi kimyoviy destruksiya esa sellyulozaning depolimerlanishiga o'xshaydi, makromolekulaning oxirgi bo'g'ini birin-ketin gidrolizlanib ajralib boradi:



Ammo, ishqoriy muhitda juda oz miqdordagi kislorod ham sellyulozaning oksidlanishiga olib keladi. Shu sababdan amalda oksidlanish- ishqoriy destruksiya kuzatiladi. U juda ko'p o'rganilgan. Masalan, sellyulozaning oddiy efirlari karboksimetilsellyuloza, metilsellyuloza va etilsellyuloza ishqoriy muhitda faollashtirib olinadi. Shuning uchun efirlash bilan birga sellyulozaning destruksiyasi bir vaqtda boradi, natijada sellyulozaning molekulyar massasi kamayadi.

Tabiiy sellyuloza qoldiqlarini ishqoriy muhitda pishirib reaksiyon faolligi yuqori, qayta ishlovga tayyor mahsulot- sellyuloza olinadi. Masalan, paxta lintidan paxta sellyulozasini olish. Bu jarayonda sellyulozani oksidlash- ishqoriy destruksiyaning qonuniyatlari hisobiga amalga oshiriladi, aks holda olingan mahsulotning molekulyar massasi juda pasayib ketadi.

Kislotali muhitdagi kimyoviy destruksiya eritmadagi proton sellyuloza makromolekulasi bo'g'inlari orasidagi glikozid bog' kislorodiga birikib glikozid bog'li makromolekulani uzadi:



Reaksiya kinetikasini sellulozaning molekulyar massasi, aniqrog'i, polimerlanish darajasi ( $P$ )ning pasayishi bilan o'lchanadi. Masalan,  $\bar{P}=1000$  bo'lgan makromolekulada bitta glikozid bog'ining uzilishi 0,1% gidrolizlanish darajasiga to'g'ri keladi, ammo  $\bar{M}$  va  $\bar{P}$  2 martaga kamayadi,  $\bar{P}=1000 \rightarrow 500$ .  $\frac{dn}{dt} = -k, n$  bu yerda  $n$ - makromolekuladagi glikozid bog'larning o'rtacha soni  $n = A - \frac{A}{P}$ , bu yerda  $A$ - sistemadagi elementar bo'g'inlarning umumiy soni-miqdor doimiyligi.  $\bar{P}$  muvozanatli qiymat ekanligi hisobga olinsa. kislotali muhitdagi sellulozaning destruksiyasi natijasida glyukoza hosil bo'ladi:



Ma'lumki, selluloza tolasi fibrillalardan tashkil topgan bo'lib, amorf va kristall qismlardan iborat. Kislotali eritmada sellulozaning amorf qismlari orasiga proton kirib sellulozani parchalab yuboradi. Gidrolizni ehtiyotkorlik bilan o'tkazib shu holatda to'xtatilsa, eritmani siqib va yuvib tashlangach mikrokristall selluloza deb ataluvchi modda ajralib chiqadi. Mikrokristall selluloza yuqori kristall holatda bo'lgan oppoq qordek cho'ziq zarrachalardan tashkil topgan kukunsimon modda hisoblanadi.

Mikrokristall selluloza zarrachasining  $L \approx 1$  mkm,  $d \approx 25-50 \text{ \AA}$ . Bu zarrachalarda yuz mingta makromolekula bo'ladi. Mikrokristall sellulozaning zarrachalari boshlang'ich polimer zarrachalaridan, makromolekula agregatlaridan tashkil topgan bo'lib, u agregatlar diskret kolloid zarrachalarning bog'lari kabi mustahkam molekulalararo bog'lar bilan bog'langan, shu sababli mikrokristall sellulozani kolloid selluloza deb qarash mumkin. Mikrokristall selluloza dori tabletkalari olish, kosmetikada va parfyumeriyada krem va eritmalarni hamda qattiq suspenziyalarni (elektrod olishda) barqarorlash, plynkalarni to'ldirish va yumshatishda qo'llaniladi.

## 7.4. Polimer va oligomer antipirenlari

Turli xil to'qimachilik materiallari ustida monomerlarni payvand sopolimerlanishini o'tkazish maxsus maqsadli kompozicion materiallarni olinishining istiqbolli usullaridan biri hisoblanadi. Bu usul maxsus maqsadli issiqlikka va olovga bardoshli to'qimachilik materiallarini olish va ularni modifikaciyalash uchun yangi keng imkoniyatlarni ochib beradi. Buning natijasida to'qimachilik materiallarini nafaqat fizik-mexanik xossalari yaxshilanadi, balki har xil moddalarning bir-biriga kimyoviy moyilligi va maxsus xossalari ham yaxshilanadi.

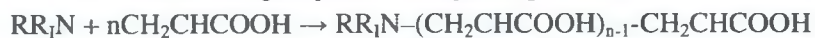
Ma'lumki, organik moddalarning molekularida azot, galogenlar, fosfor, bor va kremniyning mavjudligi ushbu moddalarning yonishini kamaytiradi. Shuning uchun, tabiiy va sintetik tolalar asosidagi tradicion to'qimachilik materiallarni yuqorida qayd etilgan elementlar saqlagan monomerlarni payvand sopolimerlanishini amalga oshirish ularni olovga bardoshligini oshiradi.

Tarkibida oqsil makromolekulasi bo'lgan tabiiy tolalarni modifikaciyalash uchun zarur bo'lgan faol markazlarni paydo qilish uchun quyidagi reaksiya sxemasidan foydalaniladi:

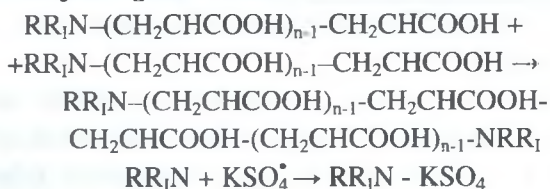
### 1. Faol markazning hosil bo'lishi:



### 2. Inicirlash jarayoni va zanjirning o'sishi:



### 3. Zanjirning uzilishi:



Bunday jarayonni olib borilishi plyonka hosil qiluvchi va elastik konstruksion materiallarni olish imkoniyatlarini yaratadi.

Demak, kompozisiya tarkibida antipiren miqdorining oshishi mahsulotni olovga bardoshlilikini oshiradi. Ushbu bo'limning asosiy maqsadi issiqqa bardosh beruvchi va antipirenli xossaga ega bo'lgan monomerlarning polimerlanishini kinetik va termodinamik qonuniyatlarini ishlab chiqish, polimer kompozisiyalarini maxsus xossalari hisobga olgan holda polimerlanish usulini amalga oshirish sohalari dolzarb amaliy muammo hisoblanadi, buning uchun quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

-To'qimachilik materiallarini modifikatsiyalash uchun monomerlarni yong'in xavfsizligi xossalari hisobga olgan holda tanlash;

-To'qimachilik materiallari ustida galogen- va azot saqlagan vinil monomerlarining payvand sopolimerlanishini o'tkazish va jarayonni asosiy qonuniyatlarini o'rnatish;

-To'qimachilik kompozisiyalarining tarkibi va payvand sopolimerlanishning optimal sharoitlarini aniqlash;

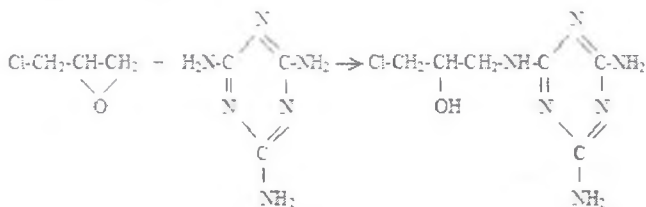
- Olingan kompozision to'qimachilik materiallarini fizik-kimyoviy va mexanik, issiqlikka va olovga bardoshlilik xossalari, olovning tarqalish tezligini aniqlash, materiallarni yonishini aniqlash, yonish jarayonida tutun hosil qilishini aniqlash, hamda spektroskopiya va differensial-termik analiz usullari bilan tekshirish.

Kimyoviy (poliakrilonitril va acetat) va tabiiy (paxta va jun) tolalar asosidagi to'qimachilik materiallari bo'yicha adabiyotlarni talqin qilish natijalari shuni ko'rsatdiki, ularni rivojlanish tendensiyasi asosan, yuqoridagi to'qimachilik materiallari assortimentini kengaytirish va ishlab chiqarilayotgan tolalarning sifatini yaxshilashning texnologik jarayonlarini takomillashtirish hamda to'qimachilik materiallarini kimyoviy va fizik modifikatsiyalash sohasidagi zamonaviy yutuqlarni qo'llashga qaratilgan.

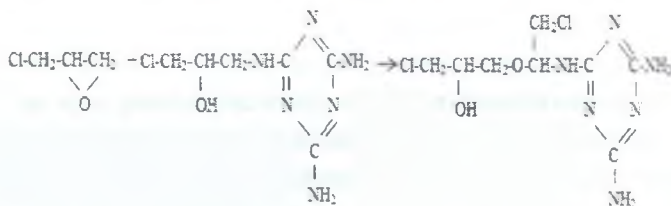
Ma'lumki, kimyoviy va tabiiy tolalar to'qimachilik materiallari, texnik va maishiy maqsaddagi buyumlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ammo, kimyoviy va tabiiy tolalarni qator afzalliklari bilan ular tez yonuvchan, yonish jarayonida zaharli gazlarni chiqaruvchi va tutun hosil qiluvchi mahsulotlardir. Tolalarning yuqori olovga chidamliligini

oshirishga erishish uchun maxsus olovga chidamli, yong'inni kamaytiruvchi tarkibda geteroatomlar bo'lgan moddalarini qo'llashdir.

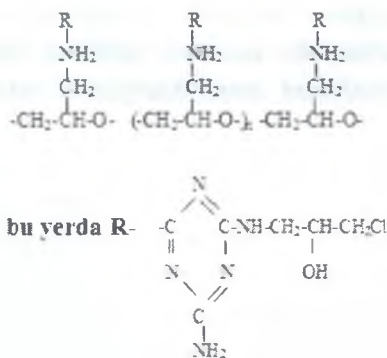
Jumladan, epixlorgidrinning melamin bilan olingan oligomerlari yaxshi antipirenli xossalarga ega. Bu antipirenni sintezi uch bosqichdan iborat bo'lib, uning birinchi bosqichida quyidagi ko'rinishga ega bo'lgan birikma hosil bo'ladi:

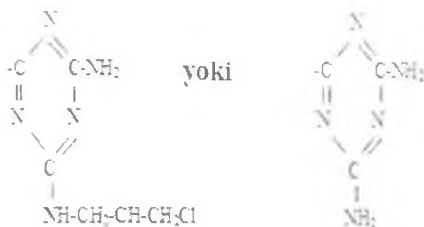


Ikkinchi bosqichda esa tarkibida gidrin guruhlari bo'lgan birikma hosil bo'lishi natijasida uch halqali siklni ochilishi va to'rtlamchi ammoniy guruhi bo'lgan oligomer birikmasi hosil bo'ladi:



Uchinchi bosqichda esa melamin yoki hosil bo'lgan gidrin birikmalari epixlorgidrinni xlor metil guruhi bilan birikib quyidagi antipiren xossasiga ega bo'lgan oligomer birikmasini hosil qiladi:





Shuni takidlab o'tish lozimki, xona haroratida epixlorgidrinni o'zaro reaksiyasi natijasida suvda eriydigan oligomer birikmasi hosil bo'ladi.

Kimyoviy va tabiiy tolalar asosidagi to'qimachilik materiallarini funksional xossalarini yo'qotmagan holda olovga bardoshlilikini ta'minlash ko'p qirrali muammo ekanligi va ushbu ishlarni murakkabligidan kelib chiqib, materiallarni olovga bardoshligi va ularning sifatini nazorat qilish ushbu bo'limning asosiy maqsadi bo'ladi, ya'ni ushbu loyihada samarali olovga bardosh har xil komponentlarni ta'sir mexanizmini ishlab chiqish, termo tahlilni ingibirlash jarayoni va to'qimachilik moddalarning yonishi, shuningdek yong'inga qarshi tura oladigan kompleks baholash usullarini ishlab chiqish hisoblanadi.

Kimyoviy va tabiiy tolalar asosidagi to'qimachilik materiallarini modifikatsiyalash uchun samarali olovga qarshi moddalarni tanlash bo'yicha quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

- materiallarni modifikatsiyalash uchun antipiren kompozitsiyalar tarkibini ishlab chiqish;

- ishlab chiqilgan antipiren kompozitsiyalarni laboratoriya tekshiruvlaridan o'tkazish va ular tarkibini optimallashtirish, hamda to'qimachilik materiallarini modifikatsiyalash texnologiyasini ishlab chiqish;

- antipiren kompozitsiyalari bilan modifikatsiyalangan materiallarni olovga bardosh berish, fizik-kimyoviy, termomexanik va teplofizik xossalarini namoyon etishi uchun ularni yonish jarayonida tutun hosil qilish koeffitsientini aniqlash, olovning tarqalish tezligini aniqlash, materiallarni yonishini aniqlash, hamda termik analiz, termogravimetrik analiz, differensial-termik analiz usullarini qo'llash.

Olovdan himoyalangan qiyin yonuvchi polimerlarni yaratish zamonaviy polimerlar fanining dolzarb muammosi bo'lib qolmoqda. Ma'lumki, sanoat va turar joy binolarida yonish bo'lganda asosan yonishni, yonuvchi materiallar va yonish jarayonidagi mahsulotlar tashkil qiladi.

Inson hayotini hamma jabhalarida shunday muammolar mavjud. Tez yonish va yonish jarayonida hosil bo'ladigan zaharli moddalar inson hayotiga katta xavf tug'diradi.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, ming afsuski oxirgi yillarda binolar, turar joylar, transportlarga ishlov berishda tez yonuvchi yoki yuqori haroratda zaharli moddalarni o'zidan chiqaruvchi polimer materiallari keng qo'llanilmoqda. Polimerlar orasida keng qo'llaniladigan material selluloza bo'lib, u yonish jarayonida o'zidan is gazi chiqaradi, demak sellulozaning asosiy kamchiligi uni yuqori yonuvchanligidir. Ushbu mavzuning asosiy maqsadi ham qiyin yonuvchi materiallarni ishlab chiqish uchun mikrokristall sellulozadan foydalanishdir.

Mikrokristall selluloza o'zining yonuvchanligini keskin kamaytirishi uchun uning olinish usuliga, zarrachaning o'rtacha o'lchamiga va presslanish darajasiga bog'liqligini aniqlash uchun quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

-turli xil maydalangan darajadagi mikrokristall sellulozani olishni laboratoriya sharoitda tekshirish;

-mikrokristall sellulozani zichlik darajasini o'rganish va uni yonuvchanlik ko'rsatkichi, issiqlikni o'tkazishi va tutun hosil qilish xossalarini aniqlash;

-mikrokristall sellulozadan olovga bardosh plastinkalar olish texnologiyasini ishlab chiqish va ularni olovga bardosh xossalarini o'rganish;

-mikrokristall sellulozadan ekologik toza olovga bardosh bera oladigan materiallarni va ular asosidagi kompozitsiyani me'yoriy-texnik hujjatlar loyihasini ishlab chiqish.

Shuni takidlab o'tish lozimki, antipirenli xossaga ega bo'lgan epixlorgidrinni dietilaminodifurilsilan, hamda melamin bilan o'z-o'zidan boradigan polimerlanish reaksiyalari orqali oligomer kompozitsiyalari yaratildi va ularni kimyoviy toladan olinadigan poliakrilonitril va paxta

asosidagi selluloza saqlagan matolarga ishlov berishda qo'llanildi va ushbu materiallarni yonuvchanlik xossalari o'rganildi.

**Tayahch iboralar:** makromolekulyar reaksiyalar, polimeranalogik o'zgarishlar, blok va payvand sopolimerlanish, statistik omil, poliefir rezina, vulkanlash jarayoni, epoksid smola, destruksiya, depolimerlanish, sellulozaning destruksiyasi, mikrokristall selluloza, polimer va oligomer antipirenlar, kompozicion materiallar.

### **Nazorat savollari:**

1. Makromolekaulalararo reaksiyalar polimerlarning molekulyar massasining o'zgarishiga qarab necha guruhga bo'linadi?
2. Polimeranalogik o'zgarishlarning qanday o'ziga xos jihatlari bo'ladi? '
3. Destruksiya qanday jarayon va uning qanday turlari mavjud?
4. Olovdan himoyalangan qiyin yonuvchi polimerlarni yaratish maqsadida qanday polimerlar olinmoqda?

### **Test savollari:**

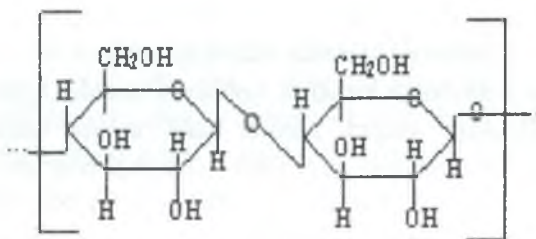
1. Kauchuk qanday holatda bo'ladi?  
A. Shishasimon.                      B. Qovushqoq.  
C. Mo'rt.                                D. Yuqori-elastik.
2. Sellulozani 150-250°C harorada termik destruksiyalash natijasida qanday modda hosil bo'ladi?  
A. Glikogen.                            B. Glyukoza.  
C. Viskoza.                              D. Levoglyukozan
3. Dildiroqda oqsil makromolekulalari qanday bog'lar bilan tikilib gelga aylanadi.  
A. Metall.                                B. Vodorod.  
C. Ionli.                                  D. Qutbsiz.

## VIII BOB. TABIIY POLIMERLAR\*

### Sellyuloza va uning hosilalari

Sellyuloza glyukozaning chiziqsimon tuzilgan poliasetali bo'lib, funksional guruhining fazoda joylashishi jihatdan sindiotaktik stereoregulyar polimerlar qatoriga kiradi. Uning barcha xossalari elementar zveno va undagi uchta gidroksil guruhining tabiatiga hamda o'zaro joylashishiga bog'liq.

Elementar zveno tarkibidagi bu gidroksil guruhlarning kislorod atomlari qo'shni gidroksil guruhdagi vodorod atomlari bilan o'zaro ta'sir etib vodorod bog'lari hosil qiladi. Makromolekulalarning o'zaro vodorod bog'lari bilan ta'sir etishini sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin (sxemada makromolekulalar uzun chiziq bilan tasvirlangan):



Sellyulozada vodorod bog'lari shu qadar katta kuch bilan ta'sir qiladiki, u oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lib, hatto yuqori haroratlarda ham elastik holatga o'ta olmaydi. Agar harorat juda ko'tarilib ketsa, selluloza yumshamay to'g'ridan-to'g'ri parchalanib ketadi. Elementar zvenosi tarkibida gidrofil xususiyatli uchta gidroksil guruh mavjudligiga qaramay, selluloza kamdan-kam suyuqliklarda eriydi, chunki makromolekulalar o'zaro vodorod bog'lari bilan tortishib turishi tufayli ularning biridan-birini ajratib eritmaga o'tkazish uchun juda katta kuch sarflash zarur.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, T.: O'zbekiston, 2004.

Sellyuloza makromolekulalarining yaxshi orientirlangani juda pishiq tola hosil qilishi ham shu vodorod bog'lari orqali tushuntiriladi.

Sellyulozaning turli xil namunalarida makromolekulalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining har xil bo'lishi ham undagi vodorod bog'larining miqdoriga bog'liq. Makromolekulalarning joylashish zichligi va orientirlanish darajasi ortishi bilan unda vodorod bog'lari ham ko'payib boradi.

Sellyuloza namunasi quritilsa yoki orientirlansa ham unda vodorod bog'larining miqdori ortib, turli moddalar bilan ta'sirlanish qobiliyati kamayadi. Agar makromolekulalararo ta'sir etuvchi vodorod bog'lari kamaytirilsa, sellulozaning reaksiyaga kirishish qobiliyati ortadi. Amalda vodorod bog'larini kamaytirish uchun selluloza turli suyuqliklarda buktiriladi yoki undagi gidroksil guruhlarining bir qismi boshqa guruhlariga almashtiriladi. Buning uchun selluloza turli organik suyuqliklarga tushirib qo'yiladi. Suyuqlik molekulalari sekin-asta makromolekulalar orasiga kirib, ular orasidagi masofani uzaytiradi. Natijada qo'shni gidroksil guruhlar orasidagi vodorod bog'lari kamayib, sellulozaning reaksiyaga kirishish qobiliyati ortadi. Agar shu usulda ishlangan selluloza yuqori harorat yoki bosim ostida quritilsa, makromolekulalar qaytadan zichlashib, vodorod bog'lari va ularning ta'sir kuchi ortadi hamda gidroksil guruhlarining boshqa moddalar bilan ta'sirlanishi susayadi. Sellyulozadagi vodorod bog'larini unga yangi funksional guruhlar kiritish bilan ham kamaytirish mumkin.

Sellyuloza tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy polimer bo'lib, u barcha o'simliklar xujayralarining asosiy qismini tashkil qiladi. Daraxat va o'simliklar og'irligining 60% sellulozadan iborat. Paxta, rami, jut va kanop tolalari esa asosan sellulozadan iborat bo'ladi (ularning tarkibida 10% va hatto bundan ham kam boshqa moddalar bo'ladi).

Sanoatda selluloza ko'pincha daraxtdan olinadi va u yog'och sellulozasi deb ataladi. Olingan selluloza sulfit selluloza deb ataladi. Uning tozaligi 94-98% atrofida bo'ladi.

Eng toza selluloza esa sanoatda paxta lintidan olinadi. Lint tarkibida 96 foizgacha selluloza bo'ladi. Lintdan toza selluloza olish uchun u ishqorning 1,5% eritmasida 3-10 atm. bosim ostida 3-6 soat

qaynatiladi va gipoxlorid eritmasi yoki vodorod peroksid bilan oqartiriladi. Bunday usul bilan tozalangan paxta linti tarkibida 98-99% sellyuloza bo'ladi. U tozalash jarayonidan keyin ham o'zining dastlabki tola shaklini saqlaydi. Sanoatda qayta ishlash uchun zarur bo'lgan sellyulozaning tozaligi 94 foizdan yuqori bo'lishi shart. Sellyulozaning barcha xossalari polimerlanish darajasi va makromolekularining o'zaro joylashishiga bog'liq.

Sellyuloza oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lib, uning yuqori elastik holatga o'tish harorati parchalanish haroratidan baland, shuning uchun qizdirilganda  $200^{\circ}\text{C}$  atrofida yumshashga ulgurmay parchalanib ketadi. Sellyuloza organik erituvchilarning hech birida erimay, faqat mis-ammiakli eritma va to'rtlamchi ammoniy gidroksidlarda qisman eriydi. Sellyuloza mineral kislotalar va rux, vismut, surma, titan, simob va qo'rg'oshin xloridlarning to'yingan eritmalarida ham eriydi, lekin bu erituvchilar ta'sirida makromolekulalar destruksiyanib, sellyulozaning molekulyar og'irligi ancha kamayib ketadi. Yog'och va paxta lintidan ajratib olingan sellyulozadan sanoatda har xil yangi polimerlar va ularning mahsulotlari sintez qilinadi. Masalan, sellyulozani ishqor eritmasida eritib, undan ishqoriy sellyuloza olinadi, unga uglerod sulfid ta'sir ettirilsa, sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi. Sellyuloza ksantogenati sun'iy tola va tiniq parda olish uchun ishlatiladi. Yog'och sellyulozasidan olingan bu tolalar gidrat sellyuloza tolasi yoki viskoza deb yuritiladi. Bu sellyulozadan tayyorlangan pardalar esa sellofan deyiladi.

Agar sellyulozani rux xlorid eritmasi bilan aralashtirib, yuqori bosimda presslansa, u fibraga aylanadi. Bu fibralar pishiq va mustahkam bo'lib, suvda yomon bo'kishi tufayli ulardan turli buyumlar tayyorlanadi.

Bulardan tashqari sellyulozaga turli kislotalar ta'sir ettirib, murakkab va oddiy efirlar olinadi. Masalan, sellyulozaga nitrat kislota ta'sir ettirib, nitratsellyuloza, sirka angidrid ta'sir ettirib esa acetatsellyuloza olinadi. Bu efirlar asosida sanoatda sintetik tolalar, pardalar va plastmassalar olinib, ulardan turli gazlamalar to'qiladi va buyumlar tayyorlanadi.

## Nitrosellyuloza $[C_6H_7O_2(OH)_x(ONO_2)_y]_n$

Nitrosellyuloza sellyulozaning nitrat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri bo'lib, eng birinchi plastmassadir.

Sellyulozani nitrolashdan oldin faollash lozim. Faollash tolalardagi chigallarni yozish va sellyulozaning tarkibida atigi 1,5% nam qolguncha quritishdan iborat. Odatda, tolaning chigali turli mashinalarda yoziladi.

Nitrolash uchun boshlang'ich xom ashyo sifatida paxta linti olinadi. Unga nitrolovchi aralashma, ya'ni nitrat kislota, azot oksidlari va sulfat kislota aralashmasi ta'sir ettiriladi. Reagentlarning o'zaro nisbati olinadigan nitrosellyulozaga oldiga qo'yiladi'gan talabga muvofiq bo'ladi. Agar nitrosellyuloza plastmassa (sellyuloid) tayyorlash uchun mo'ljallangan bo'lsa, aralashma quyidagi nisbatda tayyorlanadi: nitrat kislota 18-21%, azot oksidlari 5 foizdan kamroq, sulfat kislota 55-60% atrofida va suv 16,5-20,0%. Tutunsiz porox olishda ishlatiladigan nitrosellyulozani hosil qilish uchun ishlatiladigan aralashmaning tarkibi: nitrat kislota 20-30%, sulfat kislota 60-70% va suv 5-10%. Bunday tarkibdagi aralashmadan oldin reaktorga 1 qism sellyulozaga 13-16 qism nitrolovchi aralashma to'g'ri keladigan qilib faqat nitrolovchi aralashma quyiladi va 35-450°C da yaxshilab qoriladi. So'ngra har 1 qism faollashtirilgan sellyuzaga 27-34 qism nitrolovchi aralashma hamda sellyuloza reaktorga birdaniga solinadi va 25 minut qoriladi. So'ngra nitrolangan sellyuloza sentrifuga yordamida nitrolovchi suyuqlikdan ajratib olinadi. Odatda, reaksiya natijasida sellyulozaning sulfo efirlari ham hosil bo'ladi, biroq bunday efirlar beqarorligi tufayli parchalanib ketadi, natijada sulfat kislota hosil bo'ladi. Sulfat kislota sellyuloza va uning efirlarini destruksiyaga uchratadi. Shuning uchun ham olingan nitrosellyulozani stabillash maqsadida oldin qaynoq suv bilan yuviladi, bunda sulfo efirlar parchalanib ketadi. Endi u nitrolovchi suyuqliklardan sovuq suv bilan yaxshilab yuvib tashlanadi.

Nitrosellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



Bunda  $x+u=3$  bo'lib, uning qiymati nitrolovchi aralashmadagi nitrat kislotaning miqdoriga bog'liq. Odatda nitrosellyuloza nam holda saqlanadi va uzoq masofalarga jo'natiladi. Undagi namlik 30 foizgacha bo'ladi. Uning tarkibidagi suv xalaqit bergan vaqtda darhol spirt bilan yuvib tashlanadi. Quruq nitrosellyuloza shiddatli yonish va portlash xususiyatiga ega bo'lib, uni saqlash va ishlatish qiyin, shuning uchun uni saqlash va ishlatishda xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish talab qilinadi.

Sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladigan nitrosellyuloza azot miqdori va efirlanish darajasiga qarab, bir necha xilga bo'linadi. Masalan, tutunsiz porox olish uchun efirlanish darajasi ( $\gamma$ ) 250-270 va tarkibida 11,5-14,5% azot bo'lgan nitrosellyuloza, sun'iy tola va kinolenta tayyorlash uchun efirlanish darajasi 200-240 va tarkibida 11,0-12,3% azot bo'lgan nitrosellyuloza, plastmassalar (sellyuloid) tayyorlash uchun esa efirlanish darajasi 180-200 va tarkibida 10,5-11,0% azot bo'lgan nitrosellyuloza ishlatiladi.

Nitrosellyuloza oq tolasimon yengil polimer bo'lib, aceton, spirt, etilacetat kabi suyuqliklarda yaxshi eriydi. U mexanik xossalari hamda suvni shimmasligi jihatidan sellyulozaning boshqa efirlaridan ancha ustun turadi, lekin nitrosellyulozaning asosiy kamchiligi uning yonuvchanligidir. Oxirgi vaqtda nitrosellyuloza qo'llaniladigan ko'pchilik sohalarda, jumladan, kinolenta, tola va lak tayyorlashda sellyulozaning boshqa efirlari ishlatilmoqda.

Hozirgi vaqtda nitrosellyulozadan, asosan, tutunsiz porox va plastmassalar tayyorlanadi. Sellyuloid boshqa plastmassalarga nisbatan ancha arzon va tashqi ko'rinishi jihatidan ham chiroylidir. Sellyuloiddan turli shakl va hajmdagi listlar, turli diametr va uzunlikdagi trubalar, o'lchov asboblari tayyorlashda ishlatiladigan sinmaydigan oynalar, hisoblash mashinalarining mexanizmlari, shkalalar, o'yinchoqlar, galantereya buyumlari va muzika asboblarning qismlari tayyorlanadi.

Nitrosellyulozadan a'lo sifatli laklar ham tayyorlanadi. Uning ba'zi muhim xossalari 13-jadvalda keltirilgan.

## 13-Jadval.

**Izotrop nitrosellyuloza (sellyuloid) ning fizik-kimyoviy,  
mexanik va elektrik xossalari**

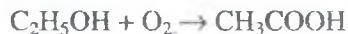
O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-200000
Yonuvchanligi	жуда тез ёнади
Solishtirma og'irligi, g/sm <sup>3</sup>	1,40-1,60
Tarkibidagi azot miqdori, %	10,8-11,2
Efirlanish darajasi, γ	180-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	500-800
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	10000-12000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm <sup>2</sup>	6-10
Dielektrik doimiysi	5,5-6,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,025-0,5

**Acetilsellyuloza**  $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y]_n$

bu yerda  $x+y=3$  yoki  $x=0$  va  $y=3$ .

Acetilsellyuloza sellulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efiridir. Sellyulozani acetillash uchun zarur bo'lgan sirka kislota yoki uning anhidridi sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

a) suyultirilgan etil spirt eritmasini turli bakteriyalar ta'sirida achitish natijasida sirka kislota eritmasi hosil bo'ladi:

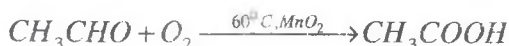


b) yog'ochni quruq haydash natijasida 10% sirka kislota hosil bo'ladi;

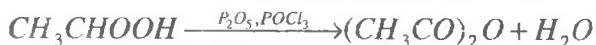
c) sirka kislota sanoatda asosan acetilendan olinadi. Buning uchun oldin acetilenga Kucherov reaksiyasiga muvofiq suv ta'sir ettirib, sirka aldegid olinadi:



Bu reaksiya simob tuzlari katalizatori ishtirokida sodir bo'ladi. Agar acetilen  $50^\circ C$  da simob oksid eritilgan sulfat kislotasi orqali o'tkazilsa sirka aldegid hosil bo'ladi. So'ngra sirka aldegid turli metall (marganes, temir, kumush, vanadiy va boshqalar) oksidlari katalizatorlari ishtirokida  $60^\circ C$  haroratda havo kislorodi bilan oksidlangan, sirka kislotasi hosil bo'ladi:



Sirka kislotaga suvni o'ziga tortuvchi turli moddalar, jumladan, fosfor oksidlari ta'sir ettirilsa, sirka anhidrid hosil bo'ladi:



Sellyulozani sirka anhidrid bilan acetillashdan oldin faollashga to'g'ri keladi. Buning uchun selluloza alohida-alohida tolalargacha titiladi. So'ngra uning ustiga  $40-50^\circ C$  li sirka kislotasi quyiladi.

Acetillash gomogen va geterogen sharoitda olib boriladi. Acetilsellyulozani gomogen sharoitda sintez qilish uchun 1 g sellulozani faollashga  $40-50^\circ C$  haroratli sirka kislotadan 1 ml sarf bo'ladi. Agar acetillash metilxlorid ishtirokida olib borilsa, har 1 g sellulozani faollash uchun 0,4 ml sirka kislotasi sarf bo'ladi.

Acetilsellyulozani geterogen usul bilan sintez qilishda har 1 g sellulozani faollash uchun  $45-50^\circ C$  haroratdagi sirka kislotadan 13 ml sarf bo'ladi. Lekin faollash uchun olingan sirka kislotaning deyarli hammasi sentrifuga yordamida ajratib olinadi va qaytadan faollash jarayoniga ishlatiladi.

Gomogen usulda olingan acetilsellyuloza acetillovchi aralashmada reaksiyaning oxirigacha erigan holda bo'ladi, u turli moddalar ta'sirida cho'ktirib ajratib olinadi.

Geterogen usulda hosil bo'lgan acetilsellyuloza reaksiya muhitida erimay, o'zining dastlabki to'la shaklini saqlab qoladi. Sirka kislotasi ishtirokida selluloza quyidagicha acetillanadi. Faollangan selluloza

acetilyatorga solinadi va ustiga acetillovchi aralashma qo'shiladi hamda yaxshilab aralashtiriladi. Acetillovchi aralashmaning tarkibi: 3 qism sirka anhidrid, 4 yoki 6 qism sirka kislota va 0,01 qism sulfat kislotadan iborat. Sellyuloza bilan acetillovchi aralashma o'zaro 1:10 nisbatda bo'lib, atsetillash jarayoni 35-40<sup>0</sup>C da 47 soat davom etadi. Reaksiya oxirida triacetilsellyuloza hosil bo'ladi. Triacetilsellyuloza aralashmada eriydi va aralashma quyuq qiyomsimon holatga o'tadi. Hosil bo'lgan qiyomsimon eritma 8-10% sirka kislota quyilsa, triacetilsellyuloza cho'kmaga tushadi va u filtrlab ajratib olinadi. Uni yuvib sirka va sulfat kislota qoldiqlaridan tozalanadi.

Odatda, triacetilsellyulozani qisman gidrolizlab, ikkilamchi acetilsellyulozaga aylantiriladi. Buning uchun reaksiya, oxirida olingan triacetilsellyulozaning qiyomsimon eritmasiga suv va sulfat kislota qo'shiladi. Suvni shunday miqdorda qo'shish kerakki, natijada eritmadagi sirka kislota konsentrasiyasi 92-95 foizgacha kamaysin. Sulfat kislota esa dastlabki sellyulozaga nisbatan 15% miqdorda qo'shiladi. Hosil bo'lgan reaksiya aralashma 40-45<sup>0</sup>C atrofida 12-14 soat saqlanadi, bunda triacetilsellyuloza tarkibidagi acetil guruhlarining bir qismi gidrolizlanib, ikkilamchi acetilsellyuloza hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikkilamchi acetilsellyuloza ham reaksiya muhitda erigan holda bo'lib, unga 8-15% sirka kislota eritmasi quyilsa, u cho'kma holda ajralib chiqadi.

Acetillashda erituvchi sifatida metilenxlorid ishlatilsa, 100 g sellyulozaga 300 ml sirka anhidrid, 500-600 ml metilenxlorid va 1 g sulfat kislotadan iborat aralashma qo'shiladi. Bu reaksiya ham po'lat reaktorda 40-50<sup>0</sup>C haroratda 5-6 soat davom etadi. Bu xildagi acetillashda sirka anhidrid va metilenxlorid aralashmasi uch qismga bo'linadi hamda sellyuloza bilan birin-ketin aralashtiriladi. Bu usulda hosil bo'lgan triacetilsellyuloza ham reaksiya oxirida qiyomsimon holatga o'tadi. Undan ikkilamchi acetilsellyuloza olish uchun sirka kislota konsentrasiyasi 87 foizga kelguncha suv quyiladi va sulfat kislota ishtirokida 0,5-0,7 atm. bosimi ostida 57-58<sup>0</sup>C da qizdiriladi. Oradan 3-5 soat o'tgach eritma sovutiladi va sirka kislota konsentrasiyasi 82 foizgacha kamaytiriladi. So'ngra eritma atmosfera

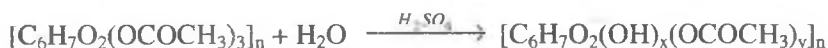
bosimida 50<sup>0</sup>C haroratda yana 6-7 soat qizdiriladi, natijada, ikkilamchi acetilsellyuloza hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikkilamchi acetilsellyulozani ajratib olish maqsadida metilenxlorid bug'latiladi va yig'ib olinadi, qolgan eritma sirka kislotaning, 10-12% eritmasiga quyiladi. Hosil bo'lgan cho'kma-ikkilamchi acetilsellyuloza suv bilan yaxshilab yuviladi va quritiladi.

Ikkala usul bilan sellulozani acetillash reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



Hosil bo'lgan atsetilsellyulozada  $\gamma=300$  bo'ladi.

Triacetilsellyulozaning gidrolizlanib, ikkilamchi acetilsellyulozaga aylanishi quyidagicha ifodalanadi:



Formulada  $x+u=3$  bo'lib, sanoatda ishlab chiqariladigan ikkilamchi acetilsellyuloza uchun  $x=0,6-0,4$  va  $u=2,4-2,6$  ga teng, ya'ni bu efirda  $\gamma=240-260$ .

Oxirgi vaqtda sellulozani keten bilan acetillash usuli ham kashf etildi. Bu usulga muvofiq sirka kislota bilan faollangan sellulozaga keten ta'sir ettirilsa, selluloza efiri hosil bo'ladi:



Bunda keten sirka kislota bilan birikib, sirka angidridga aylanadi. Hosil bo'lgan sirka angidrid sellulozani acetillaydi.

Triacetilsellyuloza va ikkilamchi acetilsellyulozaning muhim xossalari 14- jadvalda keltirilgan.

**Izotrop acetilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va  
elektrik xossalari**

<b>Acetilsellyulozaning xossalari</b>	<b>Triacetilsellyuloza</b>	<b>Ikkilamchi acetilsellyuloza</b>
O'rtacha molekulyar og'irligi	200000-400000	200000-400000
Kristallarining suyuqlanish harorati, °C	200	-
Solishtirma og'irligi, g/sm <sup>3</sup>	1,29-1,30	1,35-1,38
Suyuqlanish harorati, °C	270-290	230-240
Parchalanish harorati, °C	250	250
Issiqqa chidamliligi, °C	200	200
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	500-700	400-500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	15-25	40-50
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	15000-20000	10000-15000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm <sup>2</sup>	20-30	10-15
Dielektrik doimiysi	2,1-2,5	3,5-7,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003	0,02-0,06
Efirlanish darajasi, γ	300	240-260
Bog'langan sirka kislotasi miqdori, %	62,5	54-56

Triacetilsellyuloza fizik-mexanik xossalari jihatidan ikkilamchi acetilsellyulozadan ancha yuqori turadi. Triacetilsellyuloza suvga chidamli hamda yaxshi dielektrik xossalarga ega, shuning uchun ham u elektrotexnika sanoatida keng qo'llaniladi.

Odatda, tola olishda  $\gamma=240-260$ , plastmassalar olishda  $\gamma=220-250$  va kinoplyonkalar olishda  $\gamma=250-270$  bo'lgan acetilsellyuloza efirlari ishlatiladi.

Shuni aytish kerakki, acetilsellyulozaning ko'p xossalari uning olinish usuliga ham bog'liq. Triacetilsellyulozani gidrolizlab olingan ikkilamchi acetilsellyuloza ( $\gamma=220-250$ ) acetonda yaxshi eriydi. Lekin sellulozani geterogen usulda acetillab olingan acetilsellyuloza ( $\gamma=220-250$ ) acetonda aslo erimaydi. Gomogen usulda olingan ikkilamchi

acetilsellyulozaning makromolekulasi tarkibida acetil guruhlarning taqsimlanishi va joylashishi bir tekisda bo'lsa, geterogen usulda olingan efirda acetil guruhlarning polimer zanjiri bo'ylab taqsimlanishi butunlay boshqacha bo'ladi, ya'ni makromolekulaning ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlarning hammasi acetil guruhlarga o'rin almashgan, ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlari esa deyarli almashmay qolgan bo'ladi, shu sababli bunday efirlar acetonda erimaydi.

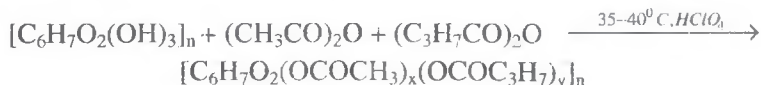
**Acetobutiratsellyuloza**  $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y(OCOC_3H_7)_z]_n$ ;  
bu yerda  $z+x+y=3$ .

Acetobutiratsellyuloza sellyulozaning sirka va yog' (butil) kislotalar bilan hosil qilgan aralash efiridir. Butil kislota kraxmal, qand, gliserinlarning turli bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi. Butil kislota angidridi ham sirka kislota angidridi kabi kislotaga turli suv yutuvchi birikmalar ta'sir ettirib olinadi.

Acetobutiratsellyuloza olishda ham metilenxlorid erituvchi sifatida ishlatiladi, lekin bu reaksiyon muhitda ikki organik kislota ishtirok qilgani uchun reaksiya sharoiti acetillash sharoitidan farq qiladi.

Sellyuloza efirlash oldidan sirka kislota bilan faollanadi. Buning uchun 1 g sellyulozaga 0,5 g sirka kislota qo'shib, 40-50°C da 2 soat aralashiriladi. Acetobutiratsellyuloza uch bosqichda olinadi. Oldin reaktorga faollangan sellyuloza solinadi va uning ustiga metilen xlorid, butil angidrid va perxlorat kislotadan iborat 15°C haroratdagi aralashma qo'shiladi. Aralashmaning tarkibida 275 qism metilen xlorid, 145 qism butilangidrid va 0,15 qism perxlorat kislota (katalizator) bo'ladi. 100 qism sellyulozaga bu aralashmadan 167 qism qo'shiladi. Aralashma 15-17°C da 2 soat qorishtiriladi. So'ngra unga tarkibida 100 qism metilenxlorid, 175 qism butil angidrid va 0,15 qism perxlorat kislota bo'lgan aralashmadan yana 183 qism qo'shiladi va qorish davom ettiriladi, 3 soat o'tgach, reaksiyon aralashma 5-8°C gacha sovitiladi va 105 qism yangi aralashma (aralashmaning tarkibi: 100 qism metilenxlorid, 50 qism butil angidrid, 0,23 qism perxlorat kislota va 75 qism sirka angidrid) qo'shiladi, so'ngra reaksiyon aralashma 35-40°C

gacha qizdiriladi va selluloza tolalari erib, qiyomsimon aralashma hosil bo'lguncha qorishtirish davom ettiriladi. Odatda, reaksiyaning uchala bosqichi 10-11 soat davom etadi. Bu xil acetillashning reaksiya tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Hosil bo'lgan triefirning xossalari yaxshilash maqsadida qisman gidrolizlanadi. Bu jarayon 60 foizli sirka kislotasi ishtirokida 20-25<sup>0</sup>C da olib boriladi. Gidroliz tamomlangandan keyin eritmadagi metilxlorid bug'latiladi va sovuq suv qo'shish bilan acetobutiratsellyuloza cho'ktiriladi. Hosil bo'lgan tola holdagi efir suv bilan yaxshilab yuviladi va quritiladi. Qisman gidrolizlangan acetobutiratsellyulozaning formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Pardalar tayyorlash uchun ishlatiladigan acetobutiratsellyulozada y=1,64; x=0,53; z=0,83 bo'lsa plastmassalarga ishlatiladigan efirda y=0,81; z=0,55; x=0,64 bo'ladi. Acetobutiratsellyulozaning muhim xossalari 15-jadvalda keltirilgan.

### 15-Jadval.

#### Izotrop acetobutiratsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-250000
Solishtirma og'irligi, g/sm <sup>3</sup>	1,20-1,30
Suyuqlanish harorati, <sup>0</sup> C	160-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, <sup>0</sup> C	40-50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	600-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	40-50
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	2000-3000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm <sup>2</sup>	7-10

Dielektrik doimiysi	2,5-3,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003
Suvni shimishi, %	1,0-2,5
Bog‘langan sirka kislota miqdori, %	40-42
Bog‘langan butil kislota miqdori, %	25-26
Sirka kislota bo‘yicha efirlanish darajasi, γ	160-165
Butil kislota bo‘yicha efirlanish darajasi, γ	50-55
Parchalanish harorati, °C	200-230

Acetobutiratsellyuloza o‘zining qator xossalari jihatidan acetatsellyulozadan ancha farq qiladi. U suvni kam shimadi, plastik, turli materiallar sirtiga yaxshi yopishadi va plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Shuning uchun undan tayyorlangan pardalar elektroizolyator sifatida ishlatiladi. Undan olingan plastmassalardan ham turli elektroizolyatorlar tayyorlanadi. Bundan tashqari, atsetobutiratsellyulozadan turli laklar ham tayyorlanadi. Bu laklar suv ta’siriga yaxshi bardosh berishi, metall sirtlariga yaxshi yopishishi tufayli sanoatning turli tarmoqlarida ishlatilmoqda.

**Etilsellyuloza**  $[C_6H_7O_2(OH)_x(OC_2H_5)_y]_n$ ; bu yerda  $y+x=3$ .

Etilsellyuloza sellulozaning oddiy efirlaridan bo‘lib, ishqoriy selluloza bilan etilxloridning o‘zaro ta’sirlanishi natijasida hosil bo‘ladi. Etilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

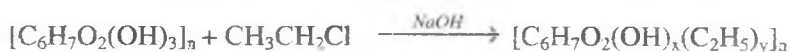
a) etil spirtidan olish. Bu usulga muvofiq etil spirti oldin gaz holdagi vodorod xlorid bilan to‘yintiriladi va avtoklavga solib, rux xlorid ishtirokida qizdiriladi. Natijada etilxlorid hosil bo‘ladi. Uning hosil bo‘lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



b) etilendan olish. Sanoatda etilxlorid etilenga vodorod xlorid birlashtirish bilan olinadi. Reaksiya 150-200°C da temir xlorid ishtirokida sodir bo‘ladi:



Etilsellyuloza odatda yog'och sellulozasidan olinadi. U paxta sellulozasiga nisbatan g'ovak bo'lib, kichikroq molekulyar og'irlikka ega, shuning uchun reaksiya tezroq va bir tartibda sodir bo'ladi. Sanoatda etilsellyuloza selluloza va etilxloriddan quyidagicha olinadi. Oldin sellulozani meriserizasiyalab, ishqoriy selluloza olinadi. Buning uchun tarkibida 8-10% namlik bo'lgan sellulozaga natriy gidroksidning 50% eritmasidan solib, Verner qorgichida aralashiriladi. Odatda 1 g sellulozaga 3 g ishqor eritmasi olinadi. Hosil bo'lgan ishqoriy sellulozani avtoklavga solib, ustiga efirlovchi aralashma quyiladi. Bu aralashma 49-50% etilxlorid va 44-51% benzoldan iborat. Efirlash reaksiyasi ekzotermik reaksiya bo'lib 80-130°C harorat va 14-16 atm bosimda 10-12 soat davom etadi:



Hosil bo'lgan etilsellyulozaning efirlanish darajasi  $\gamma=270-260$ . By reaksiyada sellulozaning bir elementar zvenosiga 11-15 mol etilxlorid olish kerak, chunki selluloza efirining hosil bo'lish reaksiyasi bilan bir qatorda qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Etilxloridning ishqor bilan gidrolizlanib, etil spirt hosil qilishi va etil spirtning etil efirga aylanishi shunday reaksiyalar jumlasidandir.

Hosil bo'lgan laksimon eritma (etilsellyulozaning organik suyuqlikdagi eritmasi) 80-100°C haroratli suvga ohista quyiladi. 1 l etilsellyuloza eritmasiga 20 l issiq suv to'g'ri kelishi zarur. Cho'kmaga tushgan etilsellyuloza ishqor va natriy xloriddan tozalab yuviladi va vakuum ostida 105°C da quritiladi. Etilsellyuloza oq yoki sarg'ish rangli qattiq polimer bo'lib, ko'p xossalari efirlanish darajasi va molekulyar og'irligiga bog'liq. Uning efirlanish darajasi ortgan sari erish qobiliyati ortadi, yumshash harorati esa kamayadi. U sellulozaning boshqa efirlariga nisbatan elektr tokini kam o'tkazadi, sovuqqa va issiqqa yaxshi bardosh beradi, ishqor va kislotalar ta'siriga barqaror va metall, yog'och

hamda gazlamalarga yaxshi yopishadi. Bundan tashqari etilsellyuloza ko'p plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Etilsellyulozaning xossalari 16-jadvalda keltirilgan.

### 16-Jadval.

#### Izotrop etilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-200000
Solishtirma og'irligi, g/sm <sup>3</sup>	1,13-1,15
Suyuqlanish harorati, °C	160-170
Shishalanish harorati, °C	0-20
Parchalanish harorati, °C	170-180
Mo'rtlanish harorati, °C	-10-30
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	60-80
Nisbiy Issiqlik sig'imi, kal/grad gramm	0,4-0,6
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	550-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	2000-2500
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm <sup>2</sup>	8-10
Dielektrik doimiysi	1,5-2,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,005-0,02
Efirlanish darajasi, γ	240-260
Etoksil guruh miqdori, %	29,5-41,0

Etilsellyuloza sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladi. U yaxshi dielektrik hamda suvga chidamli bo'lganligidan undan turli xil radiodetallar va kondensatorlar yasaladi; sovuqa chidamliligi, elastikligi, mustahkamligi tufayli plastmassalar o'rnida ishlatiladi; eruvchanligi va metalli, yog'och hamda gazlamalarga yaxshi yopishadigan bo'lgani uchun undan lak va emallar olinadi.

**Karboksimetilsellyuloza**  $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COOH)_y]_n$ ;

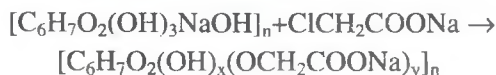
bu yerda  $x+y=3$ .

Karboksimetilsellyuloza ishqoriy sellyulozaga monoxlorsirka kislotaga taʼsir ettirib olinadi. Xlorsirka kislotaga sanoatda toza sirka kislotani xlirlab olinadi:



Na-Karboksimetilsellyuloza olish uchun xlorsirka kislotaning natriyli tuzi va sulfat sellyuloza ishlatiladi. Sanoatda karboksimetilsellyuloza olish uchun oldin sellyuloza 20 foizli ishqor eritmasida odatdagi haroratda merserizasiyalanadi va maydalanadi, tolalarga ajratiladi. Keyin unga 35-40°C haroratda xlorsirka kislotaning natriyli tuzi taʼsir ettirilsa, Na-karboksimetilsellyuloza hosil boʻladi. Reaksiya vaqtida reaksiyon aralashma doimo qorishtirib turiladi.

Na-Karboksimetilsellyulozaning hosil boʻlish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Formulada  $x+y=3$  boʻlib, sanoatda ishlatiladigan efirda  $y=0.5-1.2$ , yaʼni  $\gamma=50-120$  boʻladi. Odatda karboksimetilsellyulozaning natriyli tuzi sintez qilinadi, u oq yoki sargʻish rangli qattiq moddadir. Na-karboksimetilsellyuloza sellyulozaga nisbatan gigroskopik boʻlib, oddiy sharoitda 12 foizgacha suv shimadi. Umuman, Na-karboksimetilsellyulozaning barcha xossalari uning efirlanish darajasiga bogʻliq. Masalan, efirlanish darajasi 50 va undan ortiq boʻlgan karboksimetilsellyuloza ishqorlarning suyultirilgan eritmasida eriydi. Na-karboksimetilsellyuloza neft quduqlarini qazishda ishlatiladigan eritmalar uchun stabilizator sifatida ishlatiladi. Bu efirning tuzi suvda eruvchan boʻlganligi uchun kraxmalning oʻrnida ham ishlatilmoqda. Bu efir tuzining eritmalari toʻqimachilik sanoatida yigirilgan iplarni ohorlashda, qimmatbaho rudalarni metallar bilan boyitishda, yelimlar ishlab chiqarishda juda keng ishlatilmoqda.

**Tayahch iboralar:** tabiiy polimerlar, sellyuloza, sindiotaktik stereoregulyar polimerlar, paxta, rami, jut, kanop, paxta linti,

nitrosellyuloza, acetilsellyuloza, acetobutiratsellyuloza, kraxmal, etilsellyuloza, Na-karboksimetilsellyuloza.

### Test savollari:

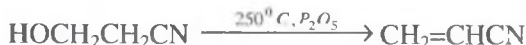
1. Tutunsiz porox olinadigan selliyuloza efirida necha % azot bo'ladi?  
A. 12,5 – 13,5                      B. 11,2 – 12,2  
C. 10 – 11,2                         D. 10,5 - 12
2. Sellyulozaning oddiy efiri berilgan qatorni toping.  
A. Nitrosellyuloza                      B. Metilsellyuloza  
C. Acetilsellyuloza                      D. Glyukoza
3. Sellyulozaning murakkab efirini selliyulozadan farqi qanaqa bo'ladi?  
A. Organik erituvchilarda eriydi.  
B. Anorganik erituvchilarda eriydi.  
C. Yuqori haroratda yumshaydi.                      D. A va C
4. Sellyulozani eritish uchun qanday eritmadan foydalaniladi?  
A. Aceton.                                 B. Xloroform.  
C. Benzol.                                 D. Mis–ammiakli kompleks eritma.
5. Etilsellyulozaning o'rtacha molekulyar massasi qancha bo'ladi?  
A. 100000-1000000.                      B. 150000-200000.  
C. 250000-300000.                      D. 350000-400000.
6. Tibbiyotda qon to'xtatuvchi dori sifatida selliyulozaning qaysi birikmasidan foydalaniladi?  
A. Metallisellyuloza.                      B. H-KMS.  
C. Na-KMS.                                 D. Etilsellyuloza.

## O'ZBEKISTONDA POLIMERLAR VA ULAR ASOSIDAGI MAHSULOTLARNI ISHLAB CHIQRISH\*

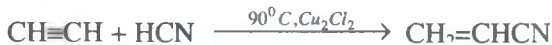
### Poliakrilonitril $[-CH_2-CHCN-]_n$ .

Poliakrilonitril akrilonitrilni polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Akrilonitrilning o'zi esa amalda turli usullarda sintez qilinadi:

a) etilensiangidringa suvni kuchli darajada tortib oluvchi fosfor (V)-oksid kabi moddalar ta'sir ettirilsa, akrilonitril hosil bo'ladi:



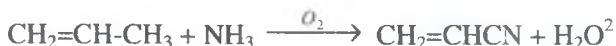
b) agar acetilenga mis (I)-xlorid katalizatorligida va bosim ostida sianid kislota biriktirilsa, u akrilonitrilga aylanadi:



lekin sianid kislota kuchli zahar bo'lgani uchun bu usuldan sanoatda juda kam foydalaniladi;

c) propilen va ammiak asosida ham akrilonitril sintez qilish mumkin.

Bu usulga muvofiq, propilen va ammiak aralashmasi turli katalizatorlar ishtirokida oksidlanadi. Natijada quyidagi reaksiya bo'yicha akrilonitril hosil bo'ladi:



Akrilonitril oddiy sharoitda o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik,  $-82^{\circ}C$  da muzlaydi va  $+78,5^{\circ}C$  da qaynaydi. Toza akrilonitril juda barqaror monomer bo'lib, hatto kislorod ishtirokida  $150-200^{\circ}C$  da ham polimerlanmaydi. Amalda akrilonitril eritmada, emulsiyada va ba'zan blok usulida polimerlanadi.

Akrilonitrilning benzol, toluol kabi organik erituvchilardagi eritmasiga benzoil peroksid qo'shib  $90-100^{\circ}C$  atrofida isitilsa u juda tez polimerlanadi.

Akrilonitrilning suvdagi emulsiyasiga benzoil peroksidini qo'shib  $50^{\circ}C$  atrofida isitilsa ham poliakrilonitril hosil bo'ladi. Reaksiyada

\* Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, T.: O'zbekiston, 2004.

emulgatorlar sifatida turli sovunlar, natriy stearat va yuqori molekulyar spirtlarning sulfoefirlaridan foydalanish mumkin. Agar akrilonitril turli organik peroksidlar ishtirokida 70-100<sup>0</sup>C atrofida blokda isitilsa, juda tez polimerlanib, reaksiya 20-30 minutda tugaydi. Reaksiyaga olingan inisiator miqdori monomer miqdorining 1 foizidan ortiq bo'lsa, polimerlanish paytida portlash yuz berishi ham mumkin.

Bu usullardan tashqari, akrilonitrilni har xil nurlar ta'sir ettirib ham polimerlash mumkin. Agar unga 0,1% miqdorda diacetil benzilglioksal kabi birikmalar qo'shib simob lampasi yoki quyosh nuriga tutilsa, poliakrilonitril hosil bo'ladi.

Poliakrilonitril oq va qattiq polimer bo'lib, ba'zi erituvchilardagina eriydi. Uning molekulyar og'irligi 80000-250000 orasida bo'ladi. Bu polimer faqat dimetilformamid, 1,2-disianetan, dimetilsianamid kabi erituvchilarda va rux xlorid, litiy bromid, natriy rodanid kabi tuzlarning konsentrlangan eritmalarida eriydi. Poliakrilonitril oddiy sharoitda amorf va shishasimon polimer bo'lib, qizdirilganda ham yuqori elastik holatga o'tmaydi. Chunki poliakrilonitrilning yumshash harorati parchalanish haroratidan ancha yuqoridir. U 300-350<sup>0</sup>C atrofida parchalanib, turli gazsimon moddalar hosil qiladi.

Poliakrilonitrildan sanoatda asosan sun'iy jun tolalar olinadi. Bu tolalar sifat jihatidan tabiiy jun tolasidan afzal turadi. Bundan tashqari, akrilonitril butadien, metilmetakrilat, akrolein, akril kislotasi va stirol kabi vinil monomerlari bilan sopolimerlanadi. Bu sopolimerlar issiqqa, turli organik suyuqliklarga (ayniqsa, benzin va yog'lar) ga chidamliligi tufayli texnikada keng ko'lamda q'ollaniladi. Uning butadien bilan olingan sopolimeri sun'iy kauchuklar orasida mineral moylar ta'siriga eng chidamli kauchukdir.

### **Polietilen [-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]-<sub>n</sub>.**

Poliolen birikmalarining eng oddiy vakillaridan biri - polietilen etilenni polimerlash yo'li bilan olinadi. Hozirgi vaqtda sanoatda polietilen ishlab chiqarishda, asosan, quyidagi uch usuldan foydalaniladi:

1. Etilenni yuqori bosim ostida va kislorod katalizatori ishtirokida polimerlash.

2. Etilenni uglevodorodlarda eritib, o'rtacha bosim (40-50 atm) ostida va turli metall oksidlari katalizatori ishtirokida polimerlash.

3. Etilenni atmosfera bosimi yoki past bosim (2-3 atm) ostida va metall-organik kompleks katalizatorlar ishtirokida polimerlash.

Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash uchun katalizator sifatida avvallari etilenga 0,03% kislorod qo'shilar edi. So'ngi yillarda esa kislorod o'rniga erkin radikallarga parchalanuvchi moddalar- benzoil peroksid va uchlamchi butil peroksid, azometan va boshqalardan foydalanish ham mumkinligi aniqlandi.

Etilenni polimerlash uchun avvalo uni kompressorlarda 1200-1500 atm bosim ostida suyuq holatga o'tkaziladi va maxsus reaktorlarga quyiladi. So'ngra suyultirilgan etilenga uning 0,03% miqdorida kislorod qo'shib, aralashma 200°C ga yaqin haroratda qizdiriladi. Natijada etilening bir qismi polimerlanadi, qolgan qismi esa yuqori haroratda suyuq holda turgan polimerdan ajratib olinadi va polimerlanish jarayoniga uchratish uchun qaytadan kompressorlarga yuboriladi. Har bir sikl davomida etilening 15-25% polimerga aylanadi. Bu usulda polimerlanmagan etilenni reaktorga qayta-qayta yuborib uning behuda sarflanishiga aslo yo'l qo'yilmaydi.

Yuqori bosim ostida olingan polietilen o'zining mustahkamligi, suyuqlanish harorati, solishtirma og'irligi, ayniqsa dielektrik xususiyatlari va boshqa fizik-kimyoviy xossalari jihatdan past va o'rtacha bosim ostida olingan polietilendan tamomila farqlanadi.

Etilenni o'rtacha bosim (35-40 atm.) ostida polimerlash sanoatda unchalik ko'p qo'llanilmaydi. Bu usulga muvofiq, xrom angidrid to'ldirilgan reaktorga etilening geksan, geptan yoki uayt-spirtdagi to'yingan eritmasi yuboriladi. Reaktorga yuborilgan etilen 35-40 atm bosim ostida 140-150°C da polimerlanib, cho'kmaga tushadi va uni filtrlab ajratib olinadi. Qolgan erituvchi va etilen yana qaytadan reaktorga yuboriladi.

Normal atmosfera bosimida olingan polietilen molekulyar og'irligining va solishtirma og'irligining kattaligi hamda kristallik

darajasining yuqoriligi, mustahkamligi, erituvchilar ta'siriga barqarorligi jihatidan yuqori va o'rtacha bosimda olingan polietilenlardan anchagina farq qiladi, lekin normal bosimda olingan polietilen, o'zining dielektrik xususiyatlari jihatidan, yuqori bosimda olingan polietilendan keyinda turadi, chunki bunday polietilen tarkibida metall-organik katalizatorlar qolib ketgan bo'lib, ular polimerning dielektrik xossalarini yomonlashtiradi. Quyidagi jadvalda uch xil usul bilan olingan polietilenning eng muhim fizik-mexanik xossalari keltirilgan.

### 17-Jadval.

#### Yuqori, o'rtacha va past bosim ostida olingan izotrop holdagi polietilenning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

Fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari	Yuqori bosim	O'rtacha bosim	Past bosim
O'rtacha molekulyar og'irligi	100000 gacha	200000-300000	700000 gacha
Solishtirma og'irligi, g/sm <sup>3</sup>	0.92-0.93	0.96-0.97	0.94-0.96
Suyuqlanish harorati, °C	110-115	140-150	140-145
Shishalanish harorati, °C	-25	-60	-60
Mo'rtlanish harorati, °C	-65	-75	-75
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50	100	100
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	100-140	290-300	250-270
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	300-700	1000	800
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	200-500	800	600
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	2000	5000	6000
Qattiqligi, Rokuel bo'yicha kg/sm <sup>2</sup>	13	20	16
Dielektrik doimiysi	2.3	2.4-2.8	2.4-2.5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0.0002-0.0005	0.0005	0.0005

Polietilendan yasalgan har xil qalinlikdagi pardalar radiotexnika va elektrotexnikaning barcha tarmoqlarida (radiolokasiyada, yuqori chastotali kabellar, televizion va telemexanik asboblarda yasashda) muhim ahamiyatga ega. Polietilen suv o'tkazmaslik xususiyati jihatidan guttaperchadan qolishmaydi, shuning uchun undan suv ostida ishlatiladigan maxsus kabellar yasashda foydalaniladi. Polietilen ishlatiladigan asosiy sohalardan yana biri undan xilma-xil diametrli trubalar ishlab chiqarishdir. Bunday polietilen trubalar metall trubalarga nisbatan 6-8 marta yengil bo'lib, suv va yemiruvchi suyuqliklarni uzatishda ulardan foydalanish yaxshi natijalar bermoqda. Polietilen tuz, kislota va ishqor eritmalari ta'siriga chidamliligi tufayli undan yasalgan trubalar kimyo sanoatida ham keng ishlatilmoqda. Polietilen pardalardan yasalgan qop va boshqa buyumlar oziq-ovqat mahsulotlarini saqlash va konservalashda tobora ko'proq ishlatilmoqda. Bulardan tashqari, hozir polietilendan g'ovak plastlar ham olinmoqda. Ular po'latdan 700 marta, suvdan 100 va probkadan 30 marta yengil.

So'nggi yillarda esa polietilendan sintetik tola olish usullari ham ishlab chiqildi. Biroq bunday tola namlikni deyarli shimmasligi tufayli, ularni faqat texnika ehtiyojlari uchun ishlatish mumkin.

### **Poliamid, poliuretan va polimochevina**

Bu polimerlar molekularining zanjirlari fazoda joylashishi jihatdan poliuglevodorodlarga o'xshaydi, lekin asosiy zanjirida amid gruppasi bog'lari tufayli, bu gruppada yuqorimolekulyar birikmalar o'ziga xos xususiyatlarga ega. Yuqorida aytib o'tilganidek, poliamidlar tarkibidagi amid guruhining vodorod atomlari qo'shni molekuladagi karbonil guruhlar bilan ta'sirlanib, vodorod bog'lari hosil qiladi. Shuning uchun poliefirlardagi kabi, poliamidlarning ham barcha xossalari elementar zvenodagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga, amid va karbonil guruhlar miqdoriga chambarchas bog'liqdir. Lekin makromolekula tarkibidagi amid guruhlar murakkab efir guruhlariga nisbatan qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi, ya'ni barcha poliamidlar elementar zvenosining tarkibidan qat'iy nazar, polietilenga nisbatan mo'rtroq bo'ladi va yuqoriroq haroratda suyuqlanadi.

Makromolekula tarkibida amid guruhlarining miqdori ortgan sari poliamid va poliuretanlarning amorflanish harorati orta boradi, chunki bu holda amid guruhlardagi vodorod atomlari bilan karbonil gruppada kislorod atomlari orasida hosil bo'ladigan vodorod bog'larining miqdori sekin-asta orta boshlaydi. Natijada faqat polimerning amorflanish va shishalanish haroratigina emas, balki zichligi, kristallanish darajasi, qattiqligi va orientirlanish darajalari ham ortadi. Bu esa, o'z navbatida, polimerning mustahkamligi, elastiklik moduli, Issiqqa chidamliligi, mo'rtligi va qattiqligining ortishiga hamda elastikligi, yumshoqligi va cho'ziluvchanligining kamayishiga sabab bo'ladi.

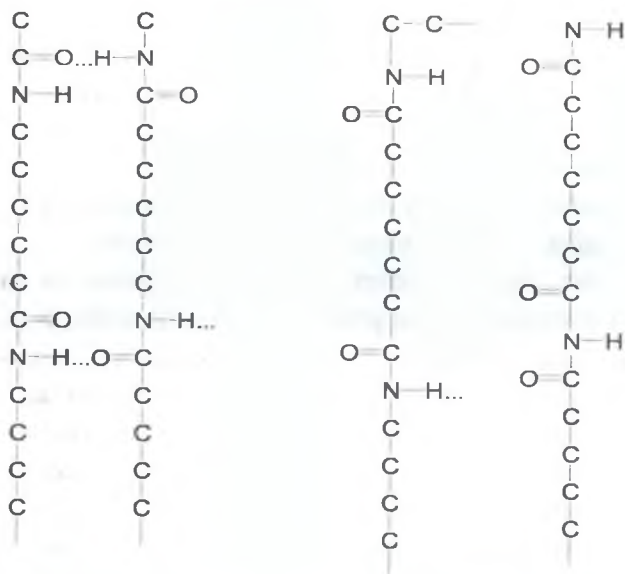
Poliamidlarda hosil bo'ladigan vodorod bog'lari amid guruh miqdori bilan bir qatorda elementar zveno tarkibidagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga ham bog'liq.

Amalda tarkibidagi uglerod atomlari soni juft bo'lgan poliamidlarning shishalanish va kristallanish haroratlari, qattiqligi, mo'rtligi, mustahkamligi, elastiklik moduli hamda xossalari, tarkibida toq uglerod atomlari bo'lgan poliamidlarga qaraganda yuqoriroq va afzalroq bo'ladi. Chunki elementar zvenosida juft uglerod atomlari bor makromolekulalarda barcha amid va karbonil guruhlar bir-biri bilan vodorod bog'lari hosil qilib bog'lanadi. Agar elementar zvenosidagi uglerod atomlari toq bo'lsa, makromolekula tarkibidagi amid va karbonil guruhlarining bir qismi vodorod bog'lari hosil qiladi, ikkinchi qismi esa o'zaro ta'sirlana olmaydi. Buning sababi toq uglerod atomli zvenolarda ba'zi amid va karbonil guruhlar orasidagi masofaning uzoq bo'lishidir.

Poliuretan va polimochevinalar ham xossalari va tarkibidagi qutblangan guruhlarining miqdori jihatidan poliamidlarga o'xshaydi. Ammo poliuretan elementar zvenosidagi oddiy efir bog'lari (-O-CH<sub>2</sub>-O- va -O-C-NH-) xuddi poliefirlardagi kabi, qo'shni uglerod atomlarining o'z o'qi atrofida harakatlanishiga qulaylik tug'diradi. Natijada makromolekulaning qayishoqligi ortib, polimerning amorflanish va shishalanish harorati, mo'rtligi, mustahkamligi hamda boshqa xossalari susayib ketadi. Shuning uchun elementar zvenosida teng miqdorda uglerod atomlari bo'lgan poliuretanlar amorflanish haroratlari jihatidan poliamidlardan pastda va poliefirlardan yuqorida turadi.

Poliuretanlarning xossalari ham elementar zvenosidagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga qarab turlicha bo'ladi. Bu polimerlar makromolekularida o'zaro ta'sirlanuvchi qutblangan guruhlar miqdorini kamaytirib, polimerning xossalari xoxlagancha o'zgartish mumkin. Buning uchun amid gruppadagi vodorod atomlarini qutblanmagan turli radikallarga almashtirish kifoya. Natijada poliamidning amorflanish va shishalanish haroratlari keskin pasayib ketadi. Masalan, agar poliundekanamidning azot atomiga bog'langan vodorod atomlari metil gruppaga almashtirilsa, uning amorflanish harorati  $182^{\circ}\text{C}$  dan  $60^{\circ}\text{C}$  gacha kamayadi. Poligeksametilenadipinamidning azot atomi yonidagi vodorod atomlarining yarmi metil guruhiga almashtirilsa, polimerning amorflanish harorati  $100^{\circ}\text{C}$  ga pasayadi.

Tarkibida toq va juft uglerod atomlari bo'lgan poliamidda makromolekularining o'zaro vodorod bog'lari bilan ta'sirlanishini sxematik ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



juft uglerod atomli poliamid

toq uglerod atomli poliamid

Sxemadan ko'rinib turibdiki, juft uglerod atomli poliamidlarning qutblangan barcha guruhleri o'zaro ta'sirlangan bo'lib, toq uglerod atomli poliamid makromolekularida amid va karbonil guruhlarining faqat yarmi vodorod boqlari hosil qila oladi.

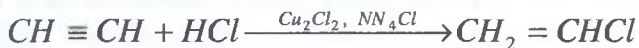
Umuman, amid guruhidagi vodorod atomlarini sekin-asta alkil radikallarga almashtirish bilan shishasimon, kristall polimerlarni kauchuksimon va hatto yelimsimon yopishqoq holatga keltirish mumkin.

Azot atomiga bog'langan vodorod atomlarining metil gruppaga almashishi natijasida bir tomondan, qutblangan atomlar yo'qolib makromolekulalararo vodorod bog'lari kamaysa, ikkinchidan, polimerning zichligi ham kamayadi, chunki metil guruhlar makromolekulalarning bir-biriga yaqin joylashishiga imkon bermaydi. Bu ikkala faktor ham polimerning shishalanish va amorflanish harorati, mustahkamligi, elastiklik moduli hamda boshqa xossalarni yomonlashtiradi va polimer elastik hamda oquvchan bo'lib qoladi.

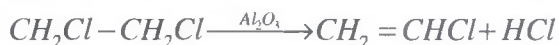
### Polivinilxlorid $[-CH_2-CHCl-]_n$ .

Polivinilxlorid vinilxloridni polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Vinilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

a) acetilenga turli katalizatorlar ishtirokida vodorod xlorid birlashtirilsa vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiyani gaz yoki suyuq fazada olib borish mumkin. Buning uchun oldin katalizatorlarni xlorid kislotada eritib, eritmadan acetilen o'tkaziladi. Katalizator sifatida mis monoxlorid va ammoniy xlorid yoki simob, mis va qalay xloridlar aralashmalari ishlatiladi. Reaksiya 65-100°C haroratda olib boriladi:



b) simmetrik dixloretanni turli katalizatorlar ishtirokida degidroxlorlansa ham vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiya 800-1000°C atrofida alyuminiy oksid, kaolin, pemza kabi moddalar katalizatorligida olib boriladi. Agar katalizator sifatida faollangan ko'mir olinsa dixloretan 250-350°C da degidroxlorlanadi:



Polimerlash uchun ishlatiladigan vinilxloridga boshqa gazlar aralashmagan bo'lishi va u azot atmosferasida saqlanishi kerak. Vinilxlorid oddiy sharoitda rangsiz, xushbo'y hidli gaz bo'lib,  $-14^{\circ}C$  da suyuqlikka aylanadi va  $-115^{\circ}C$  da qotadi. Vinilxlorid yorug'lik, ultrabinafsha nur ta'sirida qizdirilganda katalizatorlar va iniciatorlar ishtirokida oson polimerlanib polivinilxloridga aylanadi.

Sanoatda vinilxlorid emulsiyada turli iniciatorlar ishtirokida polimerlanadi. Iniciatorlar sifatida turli peroksidlar, ozon va kislorod ishlatiladi. Buning uchun monomerni metanol, dioksan, benzol, Aceton kabi suyuqliklarda eritib, reaktorga solinadi. Olingan suyuqlikda monomer yaxshi erishi, polivinilxlorid esa erimasligi shart. So'ngra eritmaga benzoil peroksid qo'shib, aralashma  $10-60^{\circ}C$  da isitiladi. Natijada vinilxlorid polimerlanib kukun holdagi polimer reaktor tubiga cho'kadi.

Vinilxloridni emulsion polimerlash ayniqsa katta ahamiyatga ega, chunki bunda monomer tezda polimerlanib, molekulyar og'irligi katta polimer hosil bo'ladi. Bundan tashqari, bu usulda olingan polivinilxlorid lateks holida bo'lib, uni shu holida qayta ishlash mumkin. Emulsion polimerlash ham  $40-50^{\circ}C$  da turli peroksidlar ishtirokida olib boriladi, bunda emulgator sifatida sovunlar ishlatiladi. Polivinilxlorid oq yoki sarg'ish qattiq polimer bo'lib, kristallana olmaydi. U alanga ta'sirida suyuqlanmaydi va yonmaydi, balki parchalanadi. Polivinilxloridning ko'pgina xossalari 18-jadvalda keltirilgan.

Polivinilxlorid oddiy sharoitda organik erituvchilarda erimaydi. Faqat  $80^{\circ}C$  dan yuqori haroratda benzol, xlorbenzol, ba'zi ketonlar va efirlarda eriydi. Oddiy haroratda u konsentrlangan sulfat kislota, suyultirilgan nitrat kislota va 20% ishqor eritmaları ta'siriga yaxshi bardosh beradi, lekin quyosh nuri va issiqlik ta'siriga chidamli emas. Polivinilxlorid yaxshi dielektrik xossalarga ega, shuning uchun u turli elektr asboblari yasashda, elektr simlari va kabellarning ustini qoplashda qo'llaniladi.

## 18-Jadval.

**Izotrop holdagi polivinilxloridning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari**

O'rtacha molekulyar og'irligi	200000 gacha
Solishtirma og'irligi, kg/sm <sup>3</sup>	1,35-1,45
Shishalanish harorati, °C	85
Parchalanish harorati, °C	140-160
Mo'rtlanish harorati, °C	20
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	70-80
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm <sup>2</sup>	450-500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10
Elastiklik moduli, kg/sm <sup>2</sup>	50000-70000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm <sup>2</sup>	15-16
Dielektrik doimiysi	3-4,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,04-0,08

Polivinilxlorid turli agressiv moddalar ta'siriga chidamli bo'lgani uchun texnikada, asosan, har xil trubalar yasash, reaktorlarning ichki tomonini qoplashda ishlatiladi. Polivinilxloriddan turli laklar va kimyoviy tolalar ham olinadi. Qurilishda ishlatiladigan linoleum ham polivinilxlorid asosida olinadi. Bulardan tashqari, vinilxloridning ko'pgina soplimerlari ham sanoat ahamiyatiga ega.

**Tayahch iboralar:** poliakrilonitril, amorf va shishasimon polimer, polimerlanish reaksiyasi, yuqori, o'rtacha va past bosim, cho'zilishga mustahkamligi, nisbiy cho'ziluvchanlik, shishalanish harorati, polietilen, polivinilxlorid, poliakrilonitril, poliamid, poliuretan, polimochevina.

### **Nazorat savollari:**

1. Poliakrilonitrilni sintez qilish maqsadida qaysi moddalardan foydalaniladi?
2. Yuqori, o'rtacha va past bosim ostida sintez qilingan polietilen bir-biridan qanday farqlanadi?
3. Poliakrilonitril qanday fizik va mexanik xossalarga ega bo'ladi?
4. Polietilendan olinadigan mahsulotlar qanday yuqori afzalliklarga ega bo'ladi?
5. Poliefirlar va poliamidlarning xossalari asosan ularning qaysi xususiyatiga bog'liq bo'ladi?
6. Amid guruhidagi vodorod atomlarini sekin-asta alkil radikallarga almashtirish bilan ularni qanday holatga o'tkazish mumkin bo'ladi?
7. Vinilxlorid asosan qaysi usullar bilan olinadi?
8. Polimerlash uchun ishlatiladigan vinilxloridni qanday holatda saqlash kerak?
9. Polivinilxlorid qanday fizik va mexanik xossalarga ega bo'ladi?
10. Polivinilxloriddan sanoatda qo'llaniladigan qanday mahsulotlar ishlab chiqariladi?

## LABORATORIYA ISHLARI

### 1-Laboratoriya ishi: Monomer konsentratsiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri

**Ishning maqsadi:** Vinil monomerining (masalan, akrilonitril) eritmada polimerlanishini o'rganish va polimerlanish reaksiyasining monomer bo'yicha tartibini aniqlash.

**Reaktivlar:** Akrilonitril (yoki boshqa monomer), iniciator (azobisizobutironitril), erituvchi ( $CCl_4$  yoki boshqa erituvchi).

**Jihozlar:** Dilatometr 1-2 ml hajmli 3 dona, Dyuar kolbasi yoki uzun kapillyarli voronka, katetometr, sekundomer, probirkalar.

**Ishning bajarilishi:** Uchta probirkaga 0,0075 grammdan iniciator solinadi va ustiga 1 ml dan stiroil (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, iniciatorning og'irligi monomerga nisbatan 0,5% ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar nomerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan,  $CCl_4$ ) quyiladi. Monomer 1 mldan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5; 1,0 va 2,0 ml dan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tartib olib, unga eritmalar quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan usulda polimerlanish kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomer konsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

$$[M] = \frac{g \times 100}{M \times V}; \quad \text{mol/l}$$

Bu yerda g- monomer og'irligi, g; M- monomerining molekulyar massasi; V- eritmaning hajmi, ml.

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentratsiyasi mol/l	Vaqt t, min	h	$\Delta h$	$\Delta V, \text{cm}^3$	X, %

**Topshiriq:** Jadvaldagi natijalar asosida polimerlanish tezligi hisoblanadi va  $\lg V$  ning  $\lg[M]$  ga bog'liqlik grafigi chiziladi,  $\lg V = \lg K + m \lg[M]$  tenglamasidan  $m$  qiymati topiladi.

## 2-Laboratoriya ishi: Butilmetakrilatning radikal polimerlanishida inicirlash tezligini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Ingibitor yordamida butilmetakrilat uchun inicirlanish tezligi ( $V_{in}$ )ni aniqlash.

**Reaktivlar:** Ingibitor 2,2',6,6'-tetrametil-4-oksipiperidil-N-oksil (tanan), butilmetakrilat, iniciator- azobisizobutironitril (AIBN).

**Jihozlar:** Dilatometr (3 dona), termostat, katetometr, sekundomer, probirkalar, pipetkalar.

**Ishning bajarilishi:** Uchta probirkaning har biriga 0,01 g (atrofida) dan AIBN solinib, ularni 2 mldan butilmetakrilatda eritiladi. Ikkinchi va uchinchi probirkalarga tananning 0,25% li spirtidagi eritmasidan (avval tayyorlab qo'yilgan) 0,05 va 0,1 ml quyiladi (qo'shilgan eritmada ingibitorning og'irligi 0,000125 va 0,00025 grammga teng). So'ngra probirkalardagi eritmalar yuqorida bayon etilgan usullar asosida dilatometrlarga quyiladi. Berilgan haroratda polimerlanish kinetikasini natijalari asosida hisoblar qilinadi va jadvalga yoziladi.

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentratsiyasi mol/l	Vaqt t, min	h	Δh	ΔV, cm <sup>3</sup>	X, %

Jadvaldagi natijalar asosida polimer unumi (%)ning vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi. Induksion davr deb, dilatometr termostatga tushirilgandan to polimerlanish boshlanishi uchun ketgan vaqtga aytiladi. Bu esa grafikdan topiladi.

$$V_{in} = \frac{\alpha [I_{ing}]}{t_{ind}}$$

Bu tenglama yordamida inicirinish tezligi hisoblanadi. Bu tenglamada  $\alpha$ -stexiometrik koeffisient bo'lib, u ingibitorning bir molekulasi nechta o'sayotgan zanjirning uzilishini ta'minlashini ko'rsatadi (tanani uchun  $\alpha=1$ ).  $t_{ind}$ - induksion davr kattaligi, sek.  $[I_{ing}]$ -ingibitor konsentratsiyasi, mol/l.

Shunday qilib, polimerlanish tezligi (ingibitorsiz pomerlanishdagi qiymat ishlatiladi)  $V$  va  $[M]$ ni bilgan holda  $K_p/K_0^{0.5}$  nisbatning qiymatini quyidagi tenglama asosida hisoblash mumkin:

$$V = V_{im}^{0.5} \frac{K_{o's} [M]}{K_{uz}^{0.5}}$$

**Topshiriq:** Polimerlanishning boshlang'ich tezligi tenglama yordamida hisoblab chiqiladi. Grafikdan induksion davrning kattaligi aniqlanadi.

### 3-Laboratoriya ishi: Akrilonitrilning eritmada polimerlanishi

**Ishning maqsadi:** Poliakrilonitrilning molekulyar massasi va polimer hosil bo'lish unumining polimerlanish vaqtiga bog'liqligini o'rganish.

**Reaktivlar:** haydalgan akrilonitril, benzoil peroksid, benzol, izopropil spirti.

**Jihozlar:** 10 ml sig'imli ampulalar (4 dona), suv termostati, 25 ml sig'imli stakan (4 dona), chinni kosacha (4 dona), yassi tubli 100 ml sig'imli kolba (1 dona), viskozimetr, pipetkalar, sekundomer.

**Ishning bajarilishi:** 4 ml akrilonitril va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga bir xil miqdorda o'lchab quyiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60°C gacha qizdirilgan suv termostatiga quyiladi. Oradan 30 minut o'tgach 1-ampula, 60, 90 va 120 minut o'tgach 2-, 3- va 4-ampulalar ochiladi. Qulaylik uchun ampulalarni kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayoqcha bilan qorishtirilib, 10 ml izopropil spirtli stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmadan silkitish (dekontatsiya) bilan ajratiladi-da, izopropil spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va 60-

80°C haroratda quritgich shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

**Topshiriq:** Hosil bo'lgan polimerlarni tarozida tortiladi va polimerning unumi monomer og'irligiga nisbatan foizda hisoblanadi. Hosil bo'lgan polimerlarni molekulyar massasi viskozimetrik yo'l bilan topiladi. Polimer hosil bo'lishi va uning molekulyar massasini polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafiklari chiziladi.

#### **4-Laboratoriya ishi: Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish iniciatori bilan polimerlanishi**

**Ishning maqsadi:** Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan polimerlanish iniciatorlari bilan tanishish.

**Reaktivlar:** Haydalgan akrilonitril (5 g), ammoniy persulfat (0,15 g), natriy tiosulfat (0,1 g).

**Jihozlar:** 250 ml sig'imli uch og'izli, qaytarma sovutgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi.

**Ishning bajarilishi:** Kolbaga 20 ml distillangan suv, 0,15 g ammoniy persulfat va 0,1 g natriy tiosulfatdan tayyorlangan eritma quyiladi. Eritmaga 5 g akrilonitril qo'shiladi va mexanik aralastirgich bilan eritmani aralastirib turgan holda 60°C li suv hammomida 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan polimer cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlanib, sulfid ioniga nisbatan salbiy reaksiya berguncha iliq suv bilan yuviladi. Hosil bo'lgan polimerni 60°C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va tortiladi.

**Topshiriq:** Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

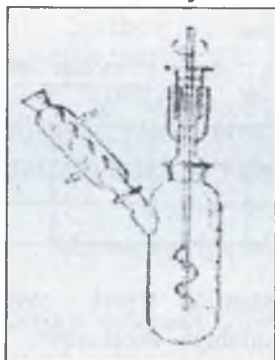
#### **5- Laboratoriya ishi: Akrilonitrilning munchoqsimon (suspension) polimerlanishi**

**Ishning maqsadi:** Munchoqsimon polimerlanish reaksiyasini olib borishni o'rganish.

**Reaktivlar:** Haydalgan akrilonitril (5 g), benzoil peroksid (0,1g), polivinil spirti (0,1 g), distillangan suv (30 ml).

**Jihozlar:** ikki og'izli, uzunligi 150 mm, diametri 40 mm bo'lgan aralastirgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan shisha reaktor, suv hammomi, zarrachalarni fraksiyaga ajratadigan maxsus elakchalar.

**Ishning bajarilishi:** Reaksiyon probirkaga (23-rasm) 30 ml distillangan suv solib, unda 0.1 g polivinil spirti eritiladi. Eritmaning ustiga 5 g stirol va 0.1 g benzoil peroksid qo'shilgach, aralastirgich ishga solinadi, so'ngra reaksiyon idish qaynash darajasigacha isitilgan suv hammomiga joylashtiriladi. Monomer tomchilari suyuqlik hajmiga baravar taqsimlanadigan tezlik bilan reaksiyon muhit aralastiriladi. Suv hammomidagi harorat 80°C ga tushganda qizdirish yana 2 soat davom ettiriladi. Olingan munchoqsimon polimer bo'laklari distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va 30-40°C li quritgich shkafda quritiladi.



**23-rasm. Qaytarma sovutgich va qorgich bilan jihozlangan reaksiyon probirka.**

**Topshiriq:** Chiqqan polimerning miqdori aniqlanadi va poliakrilonitril munchoqlarini fraksiyalarga ajratilib, ularning miqdori topiladi. O'lchamlari bo'yicha taqsimlanish egri chizig'i chiziladi.

### **6-Laboratoriya ishi: Akrilonitrilning massada polimerlanish kinetikasi**

**Ishning maqsadi:** Akrilonitrilni inicatorning turli xil konsentrsiyalarida polimerlanish tezligini o'rganish va inicator bo'yicha reaksiyaning tartibini topish.

**Reaktivlar:** Akrilonitril, azobisisobutironitril, geksan yoki petroley efiri, inert gaz.

**Jihozlar:** Refraktometr, 20° va 70°C li termostat, shlif probkali probirkalar (3 ta), byukslar (3 ta), 100 mlli stakanlar (3 ta), pipetka, uzun ignali shpric, shpatel, soat oynasi.

**Ishning bajarilishi:** Uchta shlifli probirkaga 15 grammdan akrilonitril quyib 0,2, 0,5 va 1% (monomer og'irligiga nisbatan) iniciator qo'shiladi. Iniciator soat oynasiga solib analitik tarozida aniqlik bilan tortib olinadi. Hosil qilingan eritmalar inert gaz bilan 10 minut puflab yuboriladi (tozalangan azot bo'lsa ham bo'ladi). So'ngra probirkalar og'zi berkitilib, 70°C li termostatga joylashtiriladi, har 10 minutda probirkalardan shpric orqali biroz eritma olib refraktometrda sindirish ko'rsatkichi topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Miqdor, g		Iniciator,	Vaqt, min	$n_D^{20}$	Polimer unumi	
Monomer	iniciator	%			g	%

Polimer unumini refraktometr yordamida topish, eritmaning sindirish ko'rsatkichi polimerlanish o'zgarishiga asoslangan, chunki monomerlar va polimerlar uchun sindirish ko'rsatkichi ( $n_D^{20}$ ) har xil qiymatga ega bo'ladi. Sindirish ko'rsatkichi bilan polimer unumi orasidagi bog'lanish jadvalda keltirilgan.

**19-Jadval.**

**Polimer unumini  $n_D^{20}$  ga bog'liqligi**

$n_D^{20}$	polimer unumi, %	$n_D^{20}$	polimer unumi, %
1,5420	0	1,5500	16
1,5429	2	1,5504	17
1,5435	3	1,5508	18

1,5441	4	1,5511	19
1,5446	5	1,5515	20
1,5451	6	1,5518	21
1,5455	7	1,5520	22
1,5461	8	1,5523	23
1,5465	9	1,5525	24
1,5468	10	1,5528	25
1,5475	11	1,5531	26
1,5482	12	1,5534	27
1,5488	13	1,5537	28
1,5492	14	1,5540	29
1,5495	15	1,5543	30

**Topshiriq:** Reaksiya tezligini mol/l\*sekundda 1-ishdagi kabi hisoblanadi. Olingan natijalardan foydalanib  $\lg V$  ni  $\lg [I]$  koordinatalarida grafik chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning  $tg\alpha$  dan reaksiyaning iniciator bo'yicha tartibi topiladi ( $\lg V = \lg K + n \lg [I]$ ).

### 7-Laboratoriya ishi: Stirolning kationli polimerlanishi

**Ishning maqsadi:** Stirolning  $TiCl_4$  ishtirokida polimerlanishini o'rganish.

**Reaktivlar:** Stirol,  $CCl_4$ , dixloretan (obdon quritilgan), metanol,  $TiCl_4$

**Jihozlar:** Uch og'izli kolba (350 ml), zatvorli aralashtirgich, tomchilovchi voronka, termometr, pipetka (2 ml).

**Ishning bajarilishi:** toza quritilgan kolbaga, aralashtirgich, termometr va voronka o'rnatilib, inert gaz bilan puflanadi. 3-5 minut hamma ishlar sistemaga suv (nam) tushmaslik shartida olib boriladi. So'ngra kolbaga 140 ml dixloretan quyilib  $0^\circ C$  gacha uni sovutiladi. Unga quruq pipetka yordamida 2 ml  $TiCl_4$  qo'shilib, voronka orqali tomchilatib 7 ml stirol qo'shiladi. Monomer 30-40 minut davomida

qo'shiladi. Bu vaqtda kolbadagi harorat  $0^{\circ}\text{C}$  dan oshmasligi kerak. Monomer qo'shib bo'lingach reaksiya yana 30 minut davom ettiriladi. Hosil bo'lgan polimer eritmasini 150-180 ml metanolga quyib, cho'kma ajratib olinadi va metanol bilan yuvib, quritiladi.

**Topshiriq:** Ishning yakunida polimerlanish mexanizmi yoziladi, polimerning unumi topiladi va 1 g polimer hosil bo'lishi uchun sarf bo'lgan katalizator miqdori topiladi.

### **8-Laboratoriya ishi: Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi**

**Ishning maqsadi:** Sopolimerlanish konstantalarini Faynman-Ross metodi yordamida aniqlash.

**Reaktivlar:** Metilmetakrilat, metakril kislota, azobisisobutironitril (iniciator).

**Jihozlar:** Ampulalar (4 ta), pipetkalar (2 ta), 100 ml hajmli stakan (4 ta), soat oynasi (4 ta), konussimon kolba (4 ta), termostat, quritgich shkaf.

**Ishning bajarilishi:** 4 ta quritilgan, toza ampulalarga 0,005 g dan iniciator solinadi va 5 mldan metilmetakrilat va metakril kislotasining quyidagi molyar nisbatlarida quyiladi (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Aralashmalar to'la erib ketguncha kutiladi va ampulalarni og'zi kavsharlanib yoki shlifli probkalar bilan berkitilib  $60^{\circ}\text{C}$  li termostatga o'rnatiladi. Sopolimerlanish reaksiyasi 5-10 % polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Keyin ampulalar sovutilib, undagi eritmalar stakandagi cho'ktiruvchiga (HCl ning 5 % eritmasi) sekin asta tomiziladi. Hosil bo'lgan cho'kma ajratilib, yuviladi va quritiladi.

**Topshiriq:** Sopolimerlanish konstantalari  $r_1$  va  $r_2$  hisoblanadi. Olingan natijalar asosida va metilmetakrilatning Q va e qiymatlari asosida (ilovada keltirilgan) metakril kislotasi uchun yuqoridagi faktorlar topiladi.

## 9-Laboratoriya ishi: Adipin kislotasining dietilenglikol bilan polikondensatlanishi

**Ishning maqsadi:** Polikondensatlanish reaksiyasiga haroratning ta'sirini o'rganish.

**Reaktivlar:** Adipin kislotasi, dietilenglikol, p-toluolsulfokislota, xloroform, etil spirti, KOH (0,1 n spirtli eritmasi), fenolftalein, inert gaz (yoki azot).

**Jihozlar:** 100 ml sig'imli 4 og'izli kolba, mexanik aralashtirgich, termometr (200°C li), sovutgich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok, soat oynasi.

**Ishning bajarilishi:** Reaksiyon kolbaga 9,5 ml (0,1 mol) adipin kislotasi va 0,152 g (0,8 mol) p-toluolsulfokislota solinadi. Dastlab qizdirilgan Vud qotishmali hammomga kolba o'rnatiladi. Naychadan inert gaz o'tkazib qo'yiladi va polikondensatlanishni 150°C haroratda olib boriladi. Termometr o'rnatilgan joydan reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna 45 minutda, keyingilari esa har 15 minutda olib turiladi. Shunday ishni 160, 170 va 180°C haroratlarda ham o'tkaziladi. Kolbadan namuna olayotganda aralashtirgich to'xtatib turiladi va kapillyarli rezina noki bilan 1 millilitr namuna olinadi. Olingan namuna juda tezlik bilan avvalo tortilgan stakanga puflab tushiriladi. So'ngra stakanga 10 ml xloroform quyiladi va ustiga 10 ml etil spirti quyilib polimer eritmasi hosil qilinadi. Eritma 0,1 N KOH ning spirtli eritmasi bilan titrlanadi.

Reaksiya uchun balans tenglamasi yozilsa quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$W = SN_0 + (1-P) 18N_0 + 190rN_0$$

W- reaksiyon aralashmadan olingan namunaning og'irligi, g;  $N_0$ - namunadagi zvenolarning mollar soni, P- reaksiyaning tugallanish darajasi, r- katalizatorning mollar sonini zvenoning mollar soniga nisbati, 190 p-toluolsulfokislota molekulyalar massasi,  $r = 0,004$  ga teng, S esa bir efir bog'iga to'g'ri kelgan polimer zvenosining molekulyalar og'irligi:

$$S = \frac{M_a + M_D - 2M_B \cdot H_2O}{2} = 108$$

$M_a$ – adipin kislotasining,  $M_B$ – esa dietilenglikolning molekulyar massasi. Olingan namunani titrlash uchun sarf bo‘lgan ishqornig miqdori B quyidagi ifoda bilan xarakterlanadi:

$$B = (1-P)N_0 + rN_0$$

B ning ma‘lum qiymatlarida polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{S+190 \cdot r - rE}$$

Bu yerda  $E = W/B$ ; tekshirilayotgan sistemaga yuqoridagi ifoda shunday yoziladi:

$$\frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{108,76 - 0,004E}$$

Olingan natijalar asosida  $1/(1-R)$  ni vaqt bilan o‘zgarish grafigi chiziladi. Hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning  $\text{tg}\alpha$  sidan reaksiyaning tezlik konstantasi topiladi. Shu grafik yuqorida qayd etilgan 4 xil haroratta chizilib, har biri uchun tezlik konstantasi topiladi, so‘ngra  $\lg K = f(1/T)$  grafigidan  $E$  (faollanish energiyasi) topiladi. ( $E = \text{tg}\alpha$  kJ/mol,  $E=19,15$   $\text{tg}\alpha$  kJ/mol).

**Topshiriq:** poliefir hosil bo‘lish reaksiyasi yozilsin. Haroratning reaksiyaning tugallanish darajasiga ta’siri tushintirilsin.

## 10-Laboratoriya ishi: Chiziqsimon poliuretanning olinishi

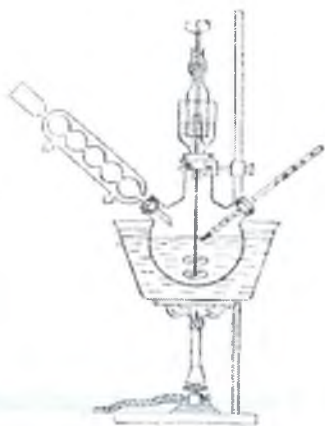
**Ishning maqsadi:** Poliuretanni 2,4-toluilendiizosianat va uchetilenglikoldan olish.

**Reaktivlar:** Haydab olingan 2,4-toluilendiizosianat, uchetilenglikol, xlor benzol.

**Jihozlar:** Uch og‘izli kolba (0,5 l sig‘imli), mexanik aralashtirgich, farfor kosacha, sovutgich, termometr, suv bug‘i bilan haydash uchun moslama, isitgich kolbasi.

**Ishning bajarilishi:** 24-rasmda ko‘rsatilgandek reaksiyon kolbaga avvalo 240 g xlorbenzol, 15 g 2,4-toluilendiizosianat va 15 g

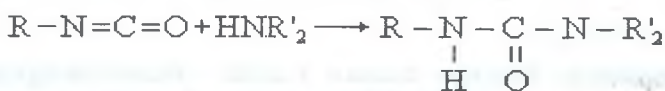
uchetilenglikol quyiladi. Sovutgichni va termometrni kolbaga oʻrnatib reaksiyon aralashmani 6 soat aralashtirilib turgan holda qaynatiladi. Soʻngra reaksiyon aralashma sovutiladi, reaksiyaga kirishmagan moddalar suv bugʻi bilan haydaladi. Qolgan massa farfor kosachasiga oʻtkazilib kondensatni ajratib tashlab, polimer 80<sup>0</sup>C haroratda quritgich shkafida quritiladi.



24-rasm. Poliuretan olish uchun reaktor.

**Topshiriq:** Reaksiyaning sxemasi yoziladi. Polimerning eruvchanligi topiladi va izosianat guruhlarining miqdori topiladi.

Izosianat guruhini aniqlash: Izosianat guruhini topish quyidagi reaksiyaga asoslangan:



100-200 ml sigʻimli kolbaga (2 dona) 0,3-0,4 g polimer (analitik tarozida tortib olinadi) ustiga 10 ml dietilaminning asetonli eritmasi quyiladi. Kolbalarni ogʻzi berkitiladi. Aralashma 40<sup>0</sup>C da shkafda 1 soat qizdirib quyiladi. Soʻngra koʻk rangli bromfenol indikator yordamida 0,5 N HCl eritmasi bilan titrlanadi. Izosianat guruhining miqdori (X, % da) quyidagicha hisoblanadi:

$$X = \frac{(a-b) \cdot K \cdot 0.021 \cdot 100}{g}$$

a-kontrol tajribada sarf bo'lgan 0,5 N HCl eritmasining hajmi, ml; b- namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 N HCl eritmasining hajmi, ml; 0,021-1 ml HCl eritmasiga to'g'ri kelgan izosianat guruhining miqdori; g -polimer namunasining og'irligi, g.

## 11-Laboratoriya ishi: Epoksid smolasining olinishi

**Ishning maqsadi:** Adipin kislota va diglisidil efiridan epoksid smolasini olish.

**Reaktivlar:** Adipin kislota, diglisidil efiri, dioksan, temir xlorid, 0,05 n KOH eritmasi, aceton, heptan, fenoltalein.

**Jihozlar:** uch og'izli kolba, Erlenmeyer kolbasi, byuretk, pipetka.

**Ishning bajarilishi:** Mexanik aralashtirgich, termometr o'rnatilgan uch og'izli kolbaga 2 g (0,01 g/mol) adipin kislota, 3,6 g (0,027 g/mol) diglisidil efiri va 17 ml dioksan solinadi. Reaksiyon aralashma 10 min aralashtiriladi. So'ngra 0,02 g temir xloridi katalizator sifatida (kislota og'irligida 1%) qo'shib, 90°C da kolba 5 soat davomida qizdiriladi. Reaksiyaning kinetikasi o'rganilishi maqsadida vaqti-vaqti bilan reaksiyon aralashmadan 0,1 ml namuna olinib turiladi.

Namunalar eritmasi neytral ekanligiga ishonch hosil qilib, 0,05 N KOH eritmasi bilan titrlanadi. Hosil bo'lgan oligomer heptan yordamida cho'ktirilib, suv oqimili nasos yordamida quritiladi. Reaksiyada yonuvchi moddalar bo'lgani uchun tajriba ventilyacion kimyoviy shkaf ostida olib boriladi.

**Topshiriq:** Reaksiya sxemasi yoziladi. Namunalardagi epoksid guruhining miqdori topiladi. Reaksiya davomida har bir reaksiyaning tugallanish darajasi (P) topiladi. Buning uchun quyidagi ifodadan foydalaniladi:

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100 \%$$

$C_0$  – birinchi bosqichda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml;

$C$  – t vaqtda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Reaksiya boshlangandan o'tgan vaqt, soat	0,05 N KOH miqdori, ml	Reaksiyaning tugallanish darajasi, %	Epoksid guruhining miqdori, %

### Epoksid guruhlarini aniqlash

Epoksid guruhlarining miqdorini topish ularni vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishib xlogidrin hosil qilish xossasiga asoslangan:



Gidroxlorlash reaksiyasini olib borish uchun turli erituvchilar ishlatiladi. Aceton, piridin, xloroform bilan piridin aralashmasi, dioksan, efirlar erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Erituvchilar ishlatilishi oldidan obdon suvdan quritiladi.

Analitik tarozida 0,2-0,6 g atrofida tekshiriladigan polimer tortib olinadi va kolbaga solinadi, so'ngra pipetka yordamida 30 ml HCl ning 0,2 N acetondagi eritmasi quyiladi. Kolbani probka bilan berkitilib 2,5 soat kutiladi. Reaksiya tugagach yana 10 ml aceton kolbaga quyiladi. Kolbadagi eritma aralastirilib 0,1 N NaOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlanadi, shu bilan bir vaqtda kontrol tajriba ham olib boriladi. Epoksid guruhining % miqdori quyidagi ifoda orqali hisoblanadi:

$$X = (V_1 - V_2 \times F \times 0,0043 \times 100/g)$$

$V_1$ - kontrol kolbadagi eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 N NaOH eritmasining hajmi, ml;  $V_2$ - analiz qilinayotgan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 N NaOH eritmasining hajmi, ml; 0,0043- 1 ml 0,1 N NaOH eritmasiga to'g'ri keladigan epoksid guruhining miqdori; g- polimerning og'irligi, g; F- tuzatish koeffisienti. 0,2 N HCl eritmasi toza, haydalgan 1 l acetonda 17 ml konsentrlangan HCl eritib tayyorlanadi.

## 12- Laboratoriya ishi: Polimetakril kislotasini $\epsilon$ -kaprolaktam bilan aminlash

**Ishning maqsadi:** polimetakril kislotasini  $\epsilon$ -kaprolaktam bilan aminlab, metakril kislotasi bilan N-metakriloilkaprolaktam sopolimerini olish.

**Reaktivlar:** polimetarkil kislotasi, dimetilformamid,  $\epsilon$ -kaprolaktam, etil spirti, xlorid kislotasining 5-10% eritmasi, dietil efiri, kaliy gidroksidining 0,1 normalli spirtli eritmasi, fenoltalein.

**Jihozlar:** 250 ml uch og'izli kolba, teskari sovutgich, 250°C termometr, hajmi 200 ml kimyoviy stakan (8 ta), soat shishasi (8 ta), termoregulyatorli moy hammomi, 5 ml pipetka.

**Ishning bajarilishi:** 1) polimetakril kislotasi bilan  $\epsilon$ -kaprolaktam eritmasida aminlashni o'tkazish; 2) reaksiya jarayonida aralashmadagi karboksil guruhlar miqdorini aniqlash; 3) olingan sopolimer va polimetakril kislotasining eruvchanligini aniqlash.

250 ml uch og'izli kolba, teskari sovutgich, termometr va aralastirgich bilan birga yig'ib unga 25,8 g polimetakril kislotasi va 100 ml dimetilformamid quyib, polimer eriguncha aralastiriladi va 70°C da qizdiriladi. Polimer to'liq erigandan so'ng, 34 g  $\epsilon$ -kaprolaktam qo'shiladi, so'ng dimetilformamid (153°C) qaynaguncha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 4-6 soat davomida olib boriladi. Reaksiya jarayonida reaksiyon aralashmadan 5 ml dan olinadi:

birinchisi- komponentlar erigandan so'ng, keyingisi- 30 minutdan keyin va har soatda dimetilformamid qaynayotganda olinadi. Polimerni ajratish uchun kolbadagi aralashmani 5-10% xlorid kislotasi tutgan 200 ml stakanga aralastirib quyiladi, ajralgan polimerni distillangan suv bilan xlor ionlari ( $\text{AgNO}_3$ ) qolmaguncha yuviladi. Polimerni tozalash uchun qayta cho'ktiriladi. Olingan 2- va 3-namunalarni spirtida eritib, dietil efirida cho'ktiriladi, qolganlarini dimetilformamidli eritmadan suv bilan cho'ktiriladi. Polimer avval havoda, so'ng 50-60°C haroratda vakuumda quritgich shkafida quritiladi. Karboksil guruhlarning miqdori aniqlanib, sopolimerning tarkibi aniqlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Reaksiya vaqti, minut	Titrlash uchun olingan polimer og'irligi, g.	Titrlash uchun sarflangan ishqor eritmasining miqdori, ml.	COOH-guruhlar miqdori, % (massa).

Olingan natijalar asosida karboksil guruhlar miqdori o'zgarishining kinetik bog'liqligi chiziladi. So'ngra polimetakril kislotasi va olingan sopolimerning suv, etil spirti, aceton va dimetilformamiddagi eruvchanligi aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

**Topshiriq:** Polimetakril kislotasini  $\epsilon$ -kaprolaktam bilan aminlash reaksiyasini yozing, polimetakril kislotasi va sopolimerning eruvchanligini taqqoslang.

### 13-Laboratoriya ishi: Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi va olingan polimerni xarakterlash

**Ishning maqsadi:** poliakrilamidning suvli eritmasida natriy gidroksidi ishtirokida gidroliz tezligini aniqlash va olingan sopolimerning molekulyar massasini hisoblash.

**Reaktivlar:** poliakrilamidning suvdagi 1% eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5,0 M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1 M eritmasi, natriy xloridning 0,5 va 1,0 M eritmasi.

**Jihozlar:** polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob, elektromexanik aralastirgich, termostat, sekundomer, viskozimetr uchun termostat, kapilyari  $0,56 \cdot 10^{-3}$  m diametrli viskozimetr, uzun ignali 2 mlli shpric mikro- byuretki, shisha va kumush xlor elektrodi, pH metr, 70 ml hajmdagi stakan, 50 ml hajmli o'lchov silindri, 50 ml byukslar (8 ta).

**Ishning bajarilishi:** 1) poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'tkazish; 2) reaksiyon aralashma namunalarning gidroliz darajasini aniqlash; 3) sopolimerning molekulyar massasini uning eritmasi qovushqoqligi orqali aniqlash.

Ishqoriy gidroliz jarayoni maxsus asbobda amalga oshiriladi. 70 mlli reaksiyon idishga 50 ml poliakrilamidning 1% li suvli eritmasidan quyib, 50°C doimiy haroratda aralastiriladi. Shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml natriy gidroksidining 5.0 M eritmasidan qo'shiladi, shunda jarayon boshlangan hisoblanadi. Reaksiya 50°C haroratda 2 soat davomida olib boriladi. Gidroliz kinetikasi potensiometrlik usul bilan nazorat qilinadi. Gidroliz darajasini aniqlash uchun reaksiya boshlangandan so'ng 5 minut o'tgach shpris yordamida namuna (2 ml) olinadi. Keyingi namunalar 1 soat davomida har 15 minut va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi. Polimer gidroliz darajasini aniqlash uchun 50 ml distillangan suv solingan byuksga reaksiyon aralashma solinadi va pH-metr yordamida potensiometrlik titrlanadi.

#### Gidroliz darajasini aniqlash

Polimerning gidrolizlanish darajasini potensiometrlik titrlash asosida gidrolizlangan poliakrilamidning makromolekulasidagi natriy akrilatning miqdori (% , mol) aniqlanadi.

$$h_{dar} = \frac{(V - V_0) \times 71 \times 0.001}{\frac{c \times V_1}{100} - (V - V_0) \times N \times 23 \times 0.001}$$

V va V<sub>0</sub>- analiz va nazorat uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan natriy gidroksidining hajmi, ml; N-natriy gidroksid eritmasining konsentratsiyasi, mol/l; C-polimer namunasi konsentratsiyasi, g; V<sub>1</sub>- olingan namunaning hajmi, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi

Namuna olish vaqti, min.	Qo'shilgan ishqorning miqdori, ml.	Gidroliz darajasi, % mol.

**Natijalarni jamlash:** Olingan natijalar asosida poliakrilamidning gidroliz darajasini kinetik o'zgarish egri chiziladi.

Sopolimerning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi.  $\eta_{\text{sol/C}}-C$  bog'liqlik grafigidan  $[\eta]$  xarakteristik qovushqoqlikni topib, sopolimer molekulyar massasi Mark-Kun-Xauvink foromulasidan  $[\eta]=KM^\alpha$  aniqlanadi, K va  $\alpha$ - konstantalarining qiymati poliakrilamidning gidroliz darajasiga bog'liqligi grafigidan topiladi.

**Topshiriq:** Poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasini yozing. Gidrolizgacha va gidrolizdan keyingi kimyoviy tarkiblarni taqqoslang. Olingan sopolimerning molekulyar massasini aniqlang.

#### 14-Laboratoriya ishi: Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi

**Ishning maqsadi:** polimer va monomerning suvli eritmalarida ishqor ishtirokida gidrolizlanish tezligini aniqlash.

**Reaktivlar:** poliakrilamidning suvdagi 1% eritmasi, akrilamidning suvdagi 1% eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5,0 M eritmaları, xlorid kislotasining 0,1 M eritmasi.

**Jihozlar:** polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob, elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml shpric, shisha va kumush xlor elektrodli pH- metr, 20 ml byuretkka, 70 ml hajmli stakan, 2 mlli mikrobyuretkka, 50 ml byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov clindri.

**Ishning bajarilishi:** 1) poliakrilamid va akrilamidning suvli eritmalarida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) polimer va monomer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash.

Poliakrilamid va akrilamidning gidrolizi 1% eritmasini 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi ishtirokida 2 soat davomida 50°C da olib boriladi. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziqlari bir grafikda chiziladi.

**Topshiriq:** Polimer va monomerning ishqoriy gidrolizlanish kinetik egri chiziqlarini taqqoslang.

## 15-Laboratoriya ishi: Poliakrilamidning gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentrasiyalarida o'rganish

**Ishning maqsadi:** poliakrilamidning gidrolizlanish tezligini ishqor va polimerning turli konsentrasiyalarida aniqlash va gidroliz reaksiyasining gidrolizlovchi agent va polimer bo'yicha tartibini topish.

**Reaktivlar:** poliakrilamidning suvdagi 1% eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5 M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1 M eritmasi.

**Jihozlar:** polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob, elektromexanik aralashtirgich, termostat, uzun ignali 2 mlli shpric, shisha va kumush xlorid elektrodli pH- metr, magnitli aralashtirgich, 70 ml hajmli stakan, 50 ml byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov clindri, 2 ml mikrobyuretk.

**Ishning bajarilishi:** 1) polimerning (ishqorning konsentrasiyasi doimiy) va ishqorning (polimerning konsentrasiyasi doimiy) turli konsentrasiyalarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'rganish; 2) reaksiyon aralashma namunalarda gidroliz mahsulotining kimyoviy tarkibini aniqlash; 3) polimer va ishqor bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibini aniqlash.

Reaksiyon idishga poliakrilamidning 1% eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50°C gacha ko'tariladi va shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi qo'shiladi va shu ondan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50°C da olib boriladi va potensimetrik titrlash uchun 2 mldan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi. Xuddi shunga o'xshash tajribalarni gidrolizlovchi agentning turli konsentrasiyalari bilan olib boriladi. Buning uchun reaksiyon idishga poliakrilamidning 1% li eritmasidan ml dan solib, unga 1,5; 1,0 va 0,5 mldan natriy gidroksidining 5 M eritmasidan qo'shiladi. Har bir tajriba natijalari jadvalga yoziladi. Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidroliz darajasini 4 xil konsentrasiyadagi gidrolizlovchi agentlar uchun kinetik o'zgarishi egri chizig'i chiziladi.

Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning oqish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi  $V$  ning qiymatini beradi, so'ngra  $V$  va natriy gidroksidining konsentratsiyasi qiymatlari logarifmlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	NaOH, mol/l	lg [NaOH]	V, % (mol)/min	lgV

Olingan natijalar asosida  $\lg V - \lg[\text{NaOH}]$  bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensi- natriy gidroksidi bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibi topiladi.

Polimer bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun natriy gidroksidining berilgan konsentratsiyasida polimerning har xil konsentratsiyalarida tajribalar o'tkaziladi. Buning uchun poliakrilamidning 1% eritmasi distillangan suv bilan suyultirilib, 50 ml dan 0,75; 0,5 va 0,25% polimer eritmaları tayyorlanadi va magnit aralashtirgich yordamida aralashtrilib, har biriga natriy gidroksidining 5 M eritmasidan 2,5 ml dan qo'shiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Namuna olingan vaqt	[PAA], mol/l	Qo'shilgan ishqor miqdori, ml	Gidroliz darajasi, % (mol)

Natijalar asosida gidrolizlanish tezligining polimer konsentratsiyasiga bog'liqlik kinetik egri chizig'i grafigi chiziladi. Kinetik egri chiziqdan gidrolizning boshlang'ich tezligi topiladi, logarifmlanadi va natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	[PAA], mol/l	lg[PAA]	V, % (mol)/min	LgV

$\lg V - \lg [\text{PAA}]$  bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensidan poliakrilamid bo'yicha reaksiya tartibi topiladi.

**Topshiriq:** Poliakrilamid gidroliziga polimer va gidrolizlovchi agent konsentratsiyasi ta'sirini tushuntiring.

### 16-Laboratoriya ishi: Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi

**Ishning maqsadi:** turli haroratlarda poliakrilamidning suvdagi eritmalarining ishqoriy gidrolizi tezligini aniqlash va gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

**Reaktivlar:** poliakrilamidning suvdagi 1% eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5 M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1 M eritmasi.

**Jihozlar:** polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob, elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml shpric, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralashtirgich, 20 ml byuretk, 70 ml hajmli stakan, 2 ml mikrobyuretk, 50 ml byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov clindri.

**Ishning bajarilishi:** 1) turli haroratlarda poliakrilamidning suvdagi eritmasida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) reaksiyon aralashmadan olingan polimer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash; 3) gidroliz jarayonining ish faollanish energiyasini hisoblash.

Reaksiyon idishga poliakrilamidning 1 % eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50°C gacha qizdiriladi va shu haroratga yetishgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5 M li natriy gidroksidi qo'shiladi va shu vaqtdan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida

50°C da olib boriladi va potensimetrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi. Xuddi shunga o'xshab tajribalarni 40, 60 va 70°C larda olib boriladi.

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi

№	Namuna olingan vaqt, minut.	Tajriba harorati, °C	Qo'shilgan ishqor, ml.	Gidroliz darajasi, % (mol)

Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini 4 xil harorat uchun kinetik o'zgarish egri chizig'i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning og'ish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Olingan natijalarni quyidagi jadvalga ko'chiriladi.

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi

№	Harorat, K	V, % (mol)/min	LgV	E, kJ/mol

Jadvaldagi natijalar asosida lgV-1/T grafigi chiziladi va absissa o'qiga nisbatan hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning burchak tangensidan poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi faollanish energiyasi aniqlanadi:

$$E = (4,57 \times \text{tg}\alpha) \cdot 4,19$$

**Topshiriq:** Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizlanish kinetikasiga haroratning ta'sirini tushuntiring.

## 17-Laboratoriya ishi: Sellyulozaning murakkab efirlarini olish (ish mo‘rili shkaf ostida bajariladi)

**Ishning maqsadi:** sellulozaning diacetat bilan triacetat efirlarini olish.

**Reaktivlar:** selluloza, konsentrlangan sulfat kislota, suvsiz sirka kislota (muzsimon), sirka anhidridi, metilenzlorid, metanol, benzol, etanol.

**Jihozlar:** 250 mlli keng og‘izli kolba yoki zich bekitiladigan qopqoqli shisha idish, shisha tayoqcha, 200-250 ml hajmli stakan, elektroplitka, 100°C li termometr.

**Ishning bajarilishi:** 1) selluloza diacetat va triacetat efirlarini olish; 2) olingan selluloza hosilalarining xossalarini solishtirish.

2 g maydalangan selluloza ni 250 ml keng og‘izli kolbaga solib, uning ustiga 3 ml konsentrlangan sulfat kislota bilan 7 ml sirka kislota aralashmasi qo‘shiladi. Sellyulozani bir xilda ho‘llash uchun shisha tayoqcha bilan aralashmani aralashtiriladi. Kolba og‘zini shisha yopqich (probka) bilan mahkam berkitib, uy haroratida 15 minut qoldiriladi. Keyin kolbadagi aralashma ustiga 15 ml toza sirka anhidridi bilan 5 ml sirka kislota aralashmasi quyiladi va kolba og‘zini berkitib, 50°C li suv hammomida qizdiriladi. 15 minut o‘ttandan keyin selluloza eriydi va 20 minutdan so‘ng reaksiya tugaydi. Olingan eritmani teng ikki qismga bo‘lib, selluloza diacetati va triacetati olish uchun keyin foydalaniladi.

### 1. Sellyuloza triacetatini olish.

Olingan eritmaning bir qismini ehtiyotkorlik bilan 250 ml stakanga quyib, undagi ortiqcha sirka anhidridini parchalash uchun unga 8 ml 80% sirka kislota (60°C) qo‘shiladi. Bunda selluloza acetatini cho‘ktirmasligiga e‘tibor berish kerak. Eritmani 60°C da 5 minut davomida qizdirilgandan so‘ng selluloza triacetati oson yuviladigan oq g‘ovak cho‘kma holda cho‘kadi. Cho‘kmani filtrlab, 100 ml distillangan suv bilan yuvib, 15 minutdan keyin dekantasiya qilinadi. Oqova suv neytral sharoitga kelguncha yuvish davom ettiriladi. Filtrlash yo‘li bilan polimerni suvdan ajratiladi va 150°C da doimiy og‘irlikka kelguncha quritiladi.

## 2. Sellyuloza diacetatini olish.

Sellyuloza diacetatini olish uchun eritmani ikkinchi qolgan qismiga 60°C da isitilgan 10 ml 70 % sirka kislotasi bilan 3-4 tomchi sulfat kislotaga aralashmasi sekin-asta aralastirib quyiladi. Reaksiyon aralashmani berkitilgan holda 1-1,5 soat davomida 80°C da ushlab, xuddi 1-qismda ko'rsatilganidek ishlanadi.

Topshiriq: a) sellyuloza diacetatini olish reaksiyasini yozing; b) sellyuloza diacetati miqdorini foizlarda aniqlang; v) sellyuloza diacetatining metilenzlorid va metanol (9:1) aralashmasi va acetonda eruvchanligini kuzating.

## 3. Acetil guruhlar miqdorini aniqlash.

3 ta 250 mlli konussimon kolbalarga sellyulozaning monoacetat, diacetat va triacetat efilrlaridan 0,2 g dan olib, har birini 20 ml erituvchida (2 ml distillangan suv bilan 18 acetona aralashmasi) eritib, 20 ml 0,5 N natriy gidroksid eritmasidan quyib, 45 minut qoldiriladi. Eritmani filtrlab, 0,5 N sulfat yoki xlorid kislotaga eritmasi bilan titrlanadi. Bir vaqtning o'zida polimer namunasiz tajriba o'tkaziladi. Namunasiz o'tkazilgan tajribada acetonga yutilgan ishqor uchun kerakli tuzatma aniqlanadi.

**Hisoblash:** bog'langan sirka kislotaga miqdorini foiz hisobida (X) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$X = \frac{0,03 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot 100 = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot K$$

bunda:  $V_1$ - namunasiz eritmani titrlash uchun ketgan 0,5 N sulfat kislotaga hajmi, ml;  $V_2$ - acetatlarni titrlash uchun ketgan 0,5 N sulfat kislotasi hajmi, ml; K- sulfat kislotaga eritmasi konsentratsiyasini aniq 0,5 normalga keltirish uchun kerakli tuzatma koeffitsiyenti; q- sellyuloza acetatining og'irligi, g; 0,03- 1 ml 0,5 N sulfat kislotaga to'g'ri kelgan sirka kislotaning og'irlik miqdori, g. Acetil guruhlar miqdorini topish uchun bog'langan sirka kislotaga miqdori (X) ni 0.7167 ga ko'paytiramiz:

$$\text{Acetil guruhlar \% miqdori} = X \times 0,7167$$

## 18-Laboratoriya ishi: Karboksimetilsellyuloza olish

**Ishning maqsadi:** tarkibida karboksil guruh tutgan sellyuloza olish.

**Reaktivlar:** ishqoriy sellyuloza, natriymonoxloracetat, metil spirti.

**Jihozlar:** 250 ml sig'imli, og'zi mahkam yopiladigan kolba 1 dona, chayqatish asbobi, Byuxner voronkasi, chinni kosacha, Sokslet asbobi, 1 litrli stakan.

**Ishning bajarilishi:** Sellyulozaga konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, ishqoriy sellyuloza hosil bo'ladi. Natijada sellyulozaning kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari o'zgaradi. Tarkibida 30% atrofida  $\alpha$ -sellyuloza bo'lgan ishqoriy sellyulozadan 10 g va natriymonoxloracetatdan 8 g chinni kosachada shisha tayoqcha bilan 20 minut davomida yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma 250 mlli kolbaga solinib, chayqatish asbobi yordamida 1 soat chayqatiladi. Shundan keyin kolba oldin 45°C li termostatda 4 soat, so'ngra uy haroratida bir necha soat saqlanadi. Hosil bo'lgan modda 60 ml suvda eritilib, 1 litrli stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta-sekin metil spirti quyilsa, karboksimetilsellyuloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, hovonchada ozgina metil spirti bilan aralashtiriladi-da, yana filtrlanadi. Karboksimetilsellyuloza tarkibidagi osh tuzini yo'qotish uchun u Sokslet asbobiga solinib, metil spirti bilan 20-24 soat ekstraksiya qilinishi kerak.

**Topshiriq:** a) Hosil bo'lgan karboksimetilsellyulozaning miqdori aniqlansin; b) karboksimetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

### Karboksimetilsellyuloza (KMS) ning efirlanish darajasini aniqlash.

Bu usul KMS ning misli tuzini hosil qilib, undagi mis miqdorini aniqlashga asoslangan. KMS ning misli tuzi quyidagicha hosil qilinadi: KMS ning natriyli tuzidan 8 g olib. 1 litrli stakanda 800 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1 normalli eritmasi yordamida fenolftalein ishtirokida neytrallanadi. Eritmada kuchsiz kislot muhiti hosil qilinishi uchun unga 0,1 normalli sulfat kislot eritmasidan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis

sulfatning 0,25 normalli eritmasidan byuretkada yordamida 150 ml quyiladi. Karboksimetilsellyulozaning misli tuzi to'la cho'kishi uchun u uy haroratida 20 minut saqlanadi. So'ngra KMS ning cho'ktirilgan misli tuzi chinni hovonchaga oxistalik bilan olinadi. Hovonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirti solib aralastiriladi va spirtning 20 % li eritmasi bilan bir necha marta dekantasiya qilinadi. So'ngra tuzga yana 30 ml spirt qo'shib, u yana 3-4 marta yuviladi. Natijada tuz tarkibidagi sulfat ionlari yuvilib ketadi. KMS ning tozalab yuvilgan misli tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuboriladi-da, tuzning o'zi soat shishasiga solinib, 40°C da 20 minut quritiladi. KMS ning hosil bo'lgan tuzi maydalanib, undagi misning miqdori va namligi aniqlanadi. Mis miqdorini aniqlash asosida KMS ning efirlanish darajasi topiladi.

Misning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

250 mlli konussimon kolbaga KMS ning misli tuzidan 0,5-0,6 g va distillangan suvdan 100 ml solinadi. Natijada tuzning suvdagi suspenziyasi hosil bo'ladi. Uning ustiga ammiakning 5% li eritmasidan 5-8 ml tomiziladi. Agar suspenziya tinmasa, ammiak eritmasidan 2-3 ml quyiladi. Bunda eritma oqara boshlaydi. So'ngra eritma ustiga sirka kislotaning 6 N li eritmasidan 5 ml va 15 g kaliy yodid solinadi. Oradan 2 minut o'tgach, eritma natriy tiosulfatning 0,1 normalli eritmasi bilan titrlanadi. KMS dagi mis miqdori quyidagicha topiladi:

$$\text{Mis miqdori} = a \cdot 0.006357 \cdot 100/b$$

bunda: a- 0,1 N li natriy tiosulfat eritmasining titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida; v- KMS ning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g; 0,006357 - natriy tiosulfatning 0,1 normalli eritmasidagi 1 mlga to'g'ri kelgan misning miqdori, g.

So'ngra KMS ning efirlanish darajasi ( $\gamma$ ) quyidagi formula bilan hisoblab topiladi:

$$\gamma = \frac{Cu \cdot 100}{12.67}$$

bunda: Cu- misning miqdori, %; 12,67- KMS ning monoefiridagi mis miqdori.

## 19-Laboratoriya ishi: Yog‘och qipig‘idan sellyuloza olish

**Ishning maqsadi:** yog‘och qipig‘idan sellyuloza olish.

**Reaktivlar:** yog‘och qipig‘i, 3% li nitrat kislota eritmasi, natriy gidroksidining 3% li eritmasi.

**Jihozlar:** 200 mlli stakan, Byuxner voronkasi.

**Ishning bajarilishi:** 200 mlli stakanga 60 ml 3 % li nitrat kislotasi eritmasi va 3 g yog‘och qipig‘i solinib, aralashma 1 soat davomida qaynatiladi. So‘ngra stakandagi kislota eritmasi to‘kib tashlanib, sellyuloza bor namuna Byuxner voronkasidan o‘tkaziladi va 50 ml qaynoq distillangan suv bilan 4-5 marta yuviladi. Keyin u yana stakanga solinib, ustiga natriy gidroksidining 3% li eritmasidan 60 ml quyib, 1 soat davomida qaynatiladi. Keyin ishqor eritmasi to‘kib tashlanib, olingan sellyuloza qaynoq distillangan suv bilan elyuat neytral muhitga kelguncha yuviladi va 105°C da doimiy og‘irlikka kelguncha quritiladi. Ko‘pincha olingan sellyulozaning miqdori dastlabki namuna miqdorining 40-43% ini tashkil qiladi.

**Topshiriq:** Olingan sellyulozaning mis-ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniqlansin.

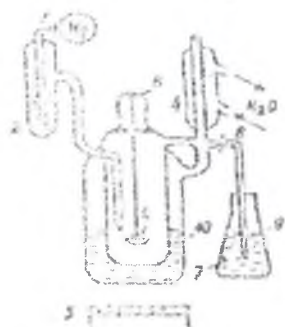
## 20-Laboratoriya ishi: Polivinilxloridning termik destruksiyasi

**Ishning maqsadi:** polivinilxlorid (yoki perxlorvinil)ning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida tekshirish.

**Reaktivlar:** polivinilxlorid (yoki perxlorvinil), NaOH va HCl ning 0,05 N eritmasi.

**Jihozlar:** polivinilxloridni termik destruksiyalash uchun ishlatiladigan uskuna, elektr plitkasi, azotli gaz balloni, 6 dona 250 mlli konussimon kolba.

**Ishning bajarilishi:** 1) polivinilxlorid (perxlorvinil)ning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida o‘tkazish; 2) destruksiya natijasida hosil bo‘lgan xlorid kislotasi orqali destruksiya darajasini aniqlash.



**25-rasm. Termik destruksiyani o‘tkazish uchun foydalaniladigan jihoz.**

25-rasmda ko‘rsatilgan jihozning germetikligi tekshiriladi. Buning uchun (2) quritgich orqali gaz ballonidan 1 sekunda 1 ta pufakcha hosil bo‘ladigan o‘zgarimas tezlikda azot yuboriladi. O‘zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 mli konussimon kolba (7) orqali gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach (2) va (7) idishlardagi gazning burkishi tenglashadi va (5) kran berkitiladi. Elektr plitkani (3) tokka, sovitgichni (4) esa suvga ulab, (10) suvni qaynaguncha qizdiriladi. NaOH ning 0,05 N li eritmasidan 5 ta 250 ml li konussimon kolbaga 15 ml dan quyiladi. Kolbalarni navbat bilan ajralib chiqayotgan vodorod xlorid gazini yuttirish uchun (9) naychani kolbaga tushiriladi, (8) qalpoqsimon qopqoqni olib (1) kosachaga (0,12-0,20 g) polivinilxlorid (perxlorvinil) namunasini (1) kosachaga joylashtirib, maxsus ilgichga osiladi va kolbaga tushiriladi. Asta-sekinlik bilan (6) kran ochiladi. O‘tayotgan vodorod xlorid gazining o‘tishi sekundiga 1 ta pufakcha bo‘lishi kerak. Gazning yutilishini 10, 15, 20, 25 va 30 minut davomida o‘tkaziladi va har bir kolbadagi ortiqcha NaOH eritmasini vodorod xloridning 0,05 nli eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	0,05 n li NaOH miqdori ml	Gazning yutilish vaqti, minut	Titrlash uchun ketgan HCl miqdori, ml	Ajralgan HCl miqdori, ml	Reaksiya boshlanishidan ajralgan HCl miqdori, ml
	15	0			

	15	10			
	15	15			
	15	20			

**Topshiriq:** a) ajralgan HCl ning miqdorini destruksiya vaqtiga bog'liqlik grafigini chizing; b) destruksiya mexanizmini yozing; v) qoldiqning eruvchanligini tekshiring.

## 21-Laboratoriya ishi: O'zgarmas haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi

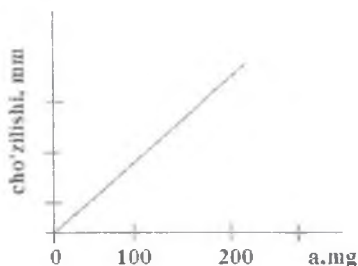
**Ishning maqsadi:** polimetilmetakrilat (yoki polistirol)ning vakuumda termik destruksiyasini tekshirish.

**Reaktivlar:** polimetilmetakrilat, polistirol, poli- $\alpha$ -metilstirol.

**Jihozlar:** polimerning termik destruksiyasini o'tkazish uchun ishlatiladigan Mak-Ben tarozisi, katetometr, 350°C li termometr, namuna uchun shisha tayoqcha, suyuq azotli Dyuar idish.

**Ishning bajarilishi:** polimetilmetakrilat (polistirol)ning termik destruksiyasini vakuumda o'tkazish:

1. Mak-Ben tarozisida ishlash qoidalari bilan tanishish.
2. Katetometrni sozlash.
3. 3 g polimerni volfram spiraliga ilingan kosachaga joylashtiriladi.
4. Mak-Ben tarozisining pastki qismini yuqori qismi bilan birlashtirib sistemani vakuum nasosga ulanadi. Sistemani 15 minut davomida havosi so'rib olingandan so'ng, qizdirgich (elektr plitka)ni harorati ko'tariladi.
5. Qizdirish boshlangandan 5 minut o'tgandan keyin katetometr yordamida birinchi kuzatish natijasi yoziladi va uni boshlang'ich sifatida qabul qilinadi. O'lchash vaqtida kranlarni yopish tavsiya etiladi. Keyin o'lchash 10-15 minut o'tgandan keyin davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 8-10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikni volfram spiralining darajalash grafigidan hisoblanadi.



26-rasm. Mak-Ben tarozisi spiralining og'irlik ta'sirida cho'zilish darajasi (shartli ravishda berilgan).

Masalan:  $r = \frac{a}{l} = 12$ , mg/mm; yo'qotilgan og'irlik:  $\% = \frac{r \cdot \Delta l}{q} \cdot 100$ .

r- spiralning sezgirligi;  $\Delta l$ - spiralning cho'zilishi, mm; q- namunaning og'irligi, mg;  $\alpha$ - darajalash uchun qo'yilgan yuk, mg.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Vaqt, minut	Katetomerning ko'rsatkichi	Yo'qotilgan og'irlik, g.	Yo'qotilgan og'irlik, %.	Boshlang'ich tezlik, %/minut
0				

**Topshiriq:** a) polimerning termik destruksiyanish mexanizmini yozing va tushuntiring; b) yo'qotilgan og'irlik (%) ni vaqtga bog'liqlik grafigini chizing.

## 22-Laboratoriya ishi: Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi

**Ishning maqsadi:** stabillangan va stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlanish reaksiyasini tekshirish.

**Reaktivlar:** lakmus qog'oz, polivinilxlorid namunalari, qo'rg'oshin stearat.

**Jihozlar:** ikkita issiqqa chidamli probirka, 170-175°C gacha qizdiriladigan moy hammomi.

**Ishning bajarilishi:** turli xil polivinilxloridlarni termik destruksiyasini o'tkazish.

Birinci probirkaga 0,5 g polivinilxlorid, ikkinchi probirkaga 0,5 g polivinilxlorid bilan 0,05 g qo'rg'oshin stearat aralashtirib solinadi. Probirkalarning pastki qismiga suv bilan ho'llangan lakmus qog'ozini joylashtirib, astagina yog'och (po'kak) yopqich bilan yopiladi. Probirkalarni moy hammomi tushirib 10-15 minut davomida qizdirib destruksiya davomida indikator va polimer rangining o'zgarishi kuzataladi.

**Topshiriq:** 1) stabilanmagan polivinilxloridning degidroxlorlash reaksiyasi mexanizmini tushuntiring va yozing; 2) stabilizatorning roli qanday?

### **23-Laboratoriya ishi: Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi**

**Ishning maqsadi:** gravimetrik usul bilan polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi kinetikasini o'rganish.

**Reaktivlar:** polimetilmetakrilat, polistirol.

**Jihozlar:** torsion tarozi, havo sovutgichi bilan termostat, 350°C li termometr, shisha tayoqcha, kosachani osishga mo'ljallangan shisha ilmoqcha.

**Ishning bajarilishi:** gravimetrik usul bilan polimetilmetakrilat (polistirol) ning termooksidlanish kinetikasini o'rganish.

1. Torsion tarozisiga bo'sh kosacha ilinadi va unga 0,2 polimer namunasini joylashtirib, taroziga tortiladi va ko'rsatkichlar farqidan polimer namunasining og'irligi topiladi.

2. Tortilgan namunani shisha ilmoqcha bilan birgalikda olinadi. Gaz gorelkasi yordamida tezda termostat harorati 280-282°C gacha qizdiriladi va alanga balandligi shunday sozlanadiki, bunda Issiqlik saqlagich bir me'yorda qaynasin.

3. Tortilgan namuna bilan kosachani termostatga joylashtiriladi va 5 minut o'tgandan so'ng birinchi o'lchash boshlanadi. Destruksiya davomida torsion tarozining arretiri yopiq holatda turadi.

4. Keyingi o'lchashlar har 10-15 minutda o'tkaziladi. Hammasi bo'lib 8-10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikning (%) vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Reaksiya vaqti, minut	Tarozi ko'rsatkichi	Yo'qotilgan og'irlik, mg	Yo'qotilgan og'irlik, %
5			
10			
15			
20			

**Topshiriq:** a) polimetilmetakrilat (polistirol)ning termooksidlanish destruksiyasi mexanizmini yozing; b) yo'qotilgan og'irlik (%) vaqt grafigini chizing; v) destruksiyaning boshlang'ich holatdagi tezligini (%/min) hisoblang.

#### 24-Laboratoriya ishi: Polivinilspirtning oksidlanish destruksiyasi

**Ishning maqsadi:** viskozimetrik usul bilan polivinilspirti (PVS)ning oksidlanish destruksiyasining kinetikasini tekshirish.

**Reaktivlar:** PVS ning 3% li suvli eritmasi, peryodat kislotaning ( $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 3,2% li eritmasi, distillangan suv.

**Jihozlar:** Ostvald viskozimetri (kapillyarining diametri 0,4-0,6 mm), suv termostati, 5 mlli pipetka 2 dona, sekundomer, rezina nok.

**Ishning bajarilishi:** 1) Viskozimetrik usul bilan polivinilspirtning oksidlanish destruksiyasi kinetikasi o'rganish; 2) Oksidlangan PVS ning molekulyar massasini aniqlash.

1. Suvli termostatning haroratini  $25^\circ\text{C}$  ga to'g'rilanadi.

2. Eritma tayyorlash: 5 ml 3,2% peryodat kislota eritmasiga 5 ml distillangan suv qo'shib  $25^\circ\text{C}$  da 10-15 minut saqlaganidan keyin Ostvald viskozimetri yordamida eritmaning oqib o'tish vaqti aniqlandi va  $\tau_0$ -deb belgilanadi. Eritmani aynan viskozimetrlning o'zida tayyorlanadi.

3. Viskozimetr ehtiyotlik bilan distillangan suv bilan yuviladi, buning uchun kapillyar orqali bir necha marta suv tortib quyib yuboriladi va suvni to'kib tashlab, uning o'rniga 5-10 ml acetona quyib yuviladi. Keyin viskozimetrini noksimon rezina orqali puflab quritiladi.

4. 5 ml 3% PVS eritmasiga 5 ml suv qo'shib, eritmaning oqish tezligining o'rtacha qiymati, ya'ni  $t_1$  aniqlanadi.

5. 5 ml 3% PVS eritmasiga 5 ml 3,2% peryodat kislotaga qo'shib aralashiriladi va eritmaning o'rtacha oqish vaqti 3-6 marta aniqlanadi. PVS eritmasi va peryodat kislotasi 1 minut davomida termostatda ushlanadi va aralashmaning oqish vaqti  $t_2$  ni 4-5 marta o'lchab, o'rtachasi olinadi.

6. Keyingi o'lchashlar har 5 minutda davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 6-7 marta o'lchash kerak bo'ladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Tekshirilayotgan eritma konsentraciyasi, g/100 ml	Oqish vaqti, $\tau$ , sek	Solishtirma qovushqoqlik		Xarakteristik qovushqoqlik, $[\eta]$ , dl/g	Molekulyar massa	Konstanta (o'zgarma s)	
		$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta'_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$			$K_m$	$\alpha$

Xarakteristik qovushqoqlik Shuls-Blashke tenglamasi orqali hisoblanadi:

$$[\eta] = \frac{\eta_c}{1 + K_2 \times \eta_c};$$

bunda:  $K_c$  — 0,27 ga teng deb olinadi.

Molekulyar massa Kun-Xauvink tenglamasidan topiladi:

$$\lg[\eta] = \lg K_m + \alpha \lg M$$

bunda  $K_M = 3 \times 10^{-4}$ ,  $\alpha = 0.50$  ga teng.

**Topshiriq:** a) PVS molekulyar massasining destruksiya davomida o'zgarish grafigini chizing; b) destruksiya mexanizmini yozing.

## 25-Laboratoriya ishi: Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi

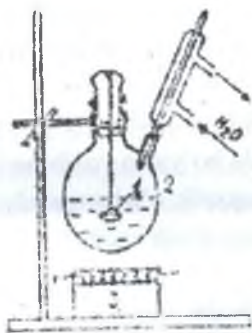
**Ishning maqsadi:** gravimetrik usul bilan poliamidlarning gidrolitik destruksiyasining kinetikasini sulfat kislota eritmasida tekshirish.

**Reaktivlar:** poliamid (kapron, neylon) donachalari; 15, 20 va 30% li sulfat kislota eritmaları, distillangan suv.

**Jihozlar:** gidroliz olib borishga mo'ljallangan asbob, teskari sovutgich, elektr plitka (27-rasm).

**Ishning bajarilishi:** gravimetrik usul bilan kapron (neylon) ning gidrolitik destruksiyasi kinetikasini sulfat kislotasi eritmalarida o'tkazish.

1. Asbobning butunligi va sovutgichda suv borligi tekshiriladi. 2. 0,1 g kapron donachalarini analitik tarozida tortib, uni maxsus chashka (2)ga joylashtiriladi. 3. Kolba (2)ga namuna botadigan bo'lguncha sulfat kislota eritmasi quyib, asbob ichiga polimerli kosacha (1)ni joylashtiriladi va kislota eritmasi qaynaguncha elektr plitka (3) sida tez qizdiriladi. 4. Reaksiya davomida har 10 minutda polimerli kosachani olib namunani filtr qog'oz orasiga quyib siqiladi va namunani analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6-8 marta takrorlanadi.



27-rasm. Gidrolitik destruksiya o'tkazadigan jihoz.

**Topshiriq:** a) poliamidning kislotali gidrolizlanish mexanizmini yozing va tushuntiring; b) namuna og'irligining vaqtga bog'liqlik grafisini chizing va uning yo'nalishini tushuntiring.

## 26-Laboratoriya ishi: Poliakrilamidning eritmada destruksiyanishi

**Ishning maqsadi:** Kaliy persulfat ta'sirida poliakrilamidni destruksiyanishida molekulyar massasining o'zgarishini tekshirish.

**Reaktivlar:** Poliakrilamidning ( $M > 10^6$ ) 0,1% li suvli eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat, osh tuzining 0,5 M va 1 M eritmalari.

**Jihozlar:** destruksiya o'tkazish uchun uskuna, viskozimetr- VPJ-3 (kapilyar diametri  $0,56 \cdot 10^{-3}$  m), termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 mlli uzun ignali shpric, 2 mlli mikrobyuretk, soat oynasi, shtativ, 50 mlli o'lchov slindri.

**Ishlash tartibi:** 1) Kaliy persulfat ishtirokida poliakrilamidni destruksiyalash; 2) destruksiya davomida poliakrilamid eritmasining qovushqoqligini o'lchash; 3) destruksiyadan oldin va keyin poliakrilamidning molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash.

**Ishning bajarilishi:** 70 ml hajmli reaksiyon idishga 50 ml poliakrilamidning 0,1% suvli eritmasi quyilib,  $50^{\circ}\text{C}$  da aralashtirilib turgan holda eritmani termostatda saqlanadi.

Reaksiyon aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilanib olinadi. Reaksiyani  $50^{\circ}\text{C}$  da 3 soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 minut o'tgach va bir soat davomida, har 15 minutda viskozimetr yordamida eritmaning oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng, har 30 minutda eritmani viskozimetrdagi oqish vaqti o'lchanib boriladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi. Jadvaldagi  $t = t_1 + t_2/2$  ifoda bo'yicha yozib boriladi.  $t_1$ - destruksiya boshlangan vaqtdan to qovushqoqlik o'lchanguncha ketgan vaqt;  $t_2$ - viskozimetr kapilyaridan eritmaning o'tish vaqti.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	Eritmani olish vaqti t, min.	Polimer konsentratsiyasi, g/ml	$\eta_{\text{nisb}}$	$\eta_{\text{sol}}$	$\eta_{\text{sol}} / C$

Olingan natijalardan foydalanib poliakrilamid eritmasining keltirilgan qovushqoqligini vaqt bilan o'zgarishi egrisi chiziladi. Poliakrilamidning molekulyar massasining o'zgarishini aniqlash uchun viskozimetrik usul bilan destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalar topiladi. Viskozimetrik usul bilan molekulyar massani topish uchun eritmada 5 ml shpric bilan olinib, toza viskozimetrga quyiladi va ustiga 5 ml 1 M NaCl eritmasidan quyiladi. Qovushqoqlik 25°C o'lchanadi. So'ngra 0.76; 1.00; 1.25; 2; 4 mldan 0,5 M NaCl eritmasidan quyib turib, ketma-ket qovushqoqlik o'lchanadi. Keltirilgan qovushqoqlik hisoblanib, uni konsentratsiya bilan o'zgarish grafigi chiziladi va xarakteristik qovushqoqlikning qiymati topiladi. Mark-Kun-Xauvnik tenglamasidan molekulyar massa hisoblanadi

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}$$

**Topshiriq:** Poliakrilamidning destruksiyalanish sxemasini yozish; keltirilgan qovushqoqlikning jarayon davomida o'zgarishini tushuntirish va destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalarni solishtirish.

## **27-Laboratoriya ishi: Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o'rganish**

**Ishning maqsadi:** Poliakrilamidning suvli eritmada kaliy persulfat ishtirokida destruksiyalanishiga haroratning ta'sirini o'rganish va jarayonning faollanish energiyasini topish.

**Reaktivlar:** Qisman gidrolizlangan poliakrilamidning 0,4% li eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat.

**Jihozlar:** reaktor, viskozimetr va yuqoridagi ishda ko'rsatilgan jihozlar.

**Ishlash tartibi:** 1) turli xil haroratlarda poliakrilamidning eritmasini kaliy persulfat yordamida destruksiyalash; 2) qisman gidrolizlangan poliakrilamidni va uni destruksiyadan keyingi eritmalarini qovushqoqligini o'lchash; 3) destruksiyani faollanish energiyasini qiymatini topish; 4) polimerining viskozimetrik usulda molekulyar massasini topish.

**Ishning bajarilishi:** Destruksiyani 40, 50, 60, 70°C da 2 soat davomida olib boriladi. Destruksiya jarayoni reaksiya boshlangandan so'ng 5 minutda va 2 soat davomida har 15 minutda viskozimetrik usulda eritmaning qovushqoqligi o'lchab boriladi. Oldingi ishda keltirilgan jadval bo'yicha natijalar yozib boriladi.

Ishni bajargandan so'ng har bir haroratda keltirilgan qovushqoqlikning qiymatini vaqt bilan o'zgarish grafigi chiziladi.

Grafikdan chiziqlarni boshlang'ich to'g'ri chizikli qismidan tga hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So'ngra  $lgV$  ni  $1/T$  ga bog'liqlik grafigi chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning tga dan faollanish energiyasini qiymati hisoblanadi:

$$E = 19,15 \cdot tga$$

**Topshiriq:** Qisman gidrolizlangan poliakrilamidning eritmalarini turli haroratda destruksiyadan oldingi va keyingi qovushqoqliklari va polimerning molekulyar massalari solishtiriladi.

## 28-Laboratoriya ishi: To'rsimon polimerning bo'kish tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri

**Ishning maqsadi:** Vulqonlangan natriy butadien kauchugi (rezina)ning toluol va etilacetatda bo'kish tezligi va bo'kish koeffitsientini o'lchash.

**Reaktivlar:** SKV-2 rezinasi, toluol, etilacetat.

**Jihozlar:** nabuxometr (2 dona), sekundomer, rezina nok, analitik tarozi.

**Ishning bajarilishi:** Bo'kish tezligi nabuxometrda hajmiy usul bilan o'lchanadi. 0,1-0,2 g atrofida 2 ta rezina bo'laklarini analitik tarozida tortib biriga toluol, ikkinchisiga etilasetat solingan, avvaldan darajalangan, nabuxometrlarga tushiriladi. Rezinaning bo'kishini har ikki erituvchida parallel holda har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan suyuqlik miqdorini o'lchash orqali kuzatiladi.

### Natijalarni yozish shakli:

Tekshirilayotgan sistemalar:

Shartli belgilar: t– tajriba boshlanishidan o'lchanayotgan vaqt, daqiqa; h– nabuxometr naychasidagi suyuqlik balandligi (darajalangan

naychadagi bo‘linishlarga to‘g‘ri keladigan suyuqlik miqdori nabuxometrda ko‘rsatilgan);  $V_1$ - yutilgan suyuqlik hajmi, ml;  $m_0$ - rezinaning dastlabki og‘irligi, g;  $q_\infty$ - maksimal bo‘kish darajasi,  $\rho$ - suyuqlikning zichligi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

t	h	$V_1$	$q = V_1 \cdot \rho / m_0$	$\lg(q_\infty - q)$

Olingan natijalar asosida bo‘kish darajasi  $q$  va  $\lg(q_\infty - q)$  larning vaqtga bog‘liqlik grafiklarini ikkala erichuvchi uchun ham chiziladi. Rezinning toluol va etilasetatdagi bukish doimiylarini tenglama asosida topiladi:

$$\lg(q_\infty - q) = \lg q_\infty - k \cdot t$$

$\lg(q_\infty - q)$  ning vaqtga bog‘liqlik grafigidagi to‘g‘ri chiziq og‘ishining tangens burchagi (bo‘kish doimiysi)ning qiymatini beradi.

**Topshiriq:** Rezinning ikkala erituvchida bo‘kish tezliklari har xil bo‘lishini tushuntiring.

## **29-Laboratoriya ishi: Choklangan polimer to‘rining ba‘zi bir strukturaviy parametrlarini muvozanatli bo‘kish darajasi bo‘yicha baholash**

**Ishning maqsadi:** Choklanish darajasi bilan farqlanuvchi natriy butadien kauchugi asosida olingan ikkita rezina namunasining toluolda bo‘kish tezligini o‘lchash va fazoviy to‘rning qo‘shni tugunlari orasidagi zanjir bo‘laklarining o‘rtacha molekulyar massasini hisoblash.

**Reaktivlar:** Choklanish darajasi har xil bo‘lgan SKB-2 va SKB-8 rezinalari, toluol.

**Jihozlar:** Nabuxometr (2 ta), sekundomer, analitik tarozi.

**Ishning bajarilishi:** Bo‘kish tezligini hajmiy usul bilan nabuxometrda o‘lchanadi. Choklanish darajasi har xil bo‘lgan rezinadan uncha katta bo‘lmagan ikkita bo‘lak (0,2 g) ni analitik tarozida tortib olib, toluol solingan nabuxometrga joylashtiriladi. Namunalarning

bo'kish darajasini parallel ravishda har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan toluol miqdorini o'lchash orqali aniqlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

t	h	$V_1$	$q=V_1 \cdot \rho/m_0$

Bu yerda, t - tajriba boshlanishidan o'lchangan vaqt, (daqiq); h- nabuxometr nayidagi toluol sathining balandligi;  $V_1$ - yutilgan toluolning hajmi, ml (nabuxometr nayining har bir darajasi necha ml.ga to'g'ri kelishi o'qituvchi tomonidan beriladi);  $m_0$ - rezina namunasining bo'kishgacha bo'lgan dastlabki massasi,  $\rho$ - suyuqlikning zichligi.

**Natijalarni hisoblash:** Olingan natijalar asosida ikkala rezina namunasi uchun bo'kish darajasi q ning t vaqt bo'yicha o'zgarish grafigi chiziladi.

Polimer fazoviy to'rining qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'lagining molekulyar massasi  $M_C$  ni hisoblash uchun muvozanatli bo'kish qiymatidan foydalaniladi. Bo'kkan geldagi dastlabki polimerning hajmiy ulushini quyidagi formula orqali hisoblab topiladi:

$$\varphi_2 = \frac{m_0/\rho_2}{m_0/\rho_2 + V_{1x}}$$

Bu yerda,  $V_{1x}$ - muvozanat vaqtida yutilgan suyuqlik (toluol) ning hajmi;  $\rho_2$ - SKB asosidagi rezinaning zichligi (0,91 g/sm<sup>3</sup> deb olinadi). Suyuqlikning molyar hajmi toluolning molekulyar massasi (92,1) va zichligi (0,87 g/ml) orqali hisoblanadi. SKB asosida olingan rezina-toluol sistemasi uchun Flori-Xaggins parametri 0,40 ga teng deb olinadi.

$M_C$  ning qiymati quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$\overline{M_C} = \frac{\rho_2 \cdot \overline{V_1} (\varphi_2^{\frac{1}{2}} - \varphi_2/2)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + x\varphi_2^2}$$

$\overline{M_C}$  ma'lum bo'lgach rezinaning choklanishgacha bo'lgan elastomerning bitta makromolekulasiga to'g'ri keladigan fazoviy to'r tugunlari o'rtacha soni  $\gamma$  hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{M_0}{M_C}$$

$M_0$ - choklanishgacha bo'lgan rezinaning molekulyar massasi, natriybutadien kauchugi uchun  $(0,85-2,0) \cdot 10^5$ . Bunda vulqonlash dastlabki polimerda destruksiya jarayoni sodir bo'lmaydi, deb olinadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Sistema	$F_2$	$\bar{M}_c$	$\gamma$
I rezina - toluol			
II rezina - toluol			

**Topshiriq:** Choklangan polimer to'ring strukturaviy parametrlarini aniqlash nimaga asoslanganligini tushuntiring.

### 30-Laboratoriya ishi: Polimerning erish kritik haroratlaridan $\theta$ -haroratni aniqlash

**Ishning maqsadi:** Polistirol fraksiyalarining fazaviy diagrammasini hosil qilish va polimerning siklogeksandagi  $\theta$ -haroratini aniqlash.

**Reaktivlar:** har xil molekulyar massali polistirol fraksiyalarining siklogeksandagi turli konsentratsiyali eritmaları.

**Jihozlar:** havo termostati, T-16 xilidagi termostat, eritmalar solingan ampulalar.

**Ishning bajarilishi:** Fazaviy diagrammalarni har xil tarkibli aralashmani ketma-ket qizdirish va sovitish orqali loyqalanish haroratini nuqtalaridan hosil qilinadi. Polistirol fraksiyalari va siklogeksanning har xil tarkibli aralashmalari solib kavsharlangan ampulalarni  $40-50^\circ\text{C}$  gacha qizdirilgan havo termostatiga kiritib shu haroratda gomogen tiniq eritmalar hosil bo'lguncha vaqti-vaqti bilan ampulalardagi aralashmalarni aralash tirgan holda 30 daqiqa ushlab turiladi.

So'ngra ampulalarni  $35^\circ\text{C}$  suvli termostatga ko'chiriladi. Ampulalarni shu haroratda 6 minut davomida ushlab turib, keyin ularni sovuta boshlanadi. Buning uchun termostat haroratini  $5^\circ\text{C}$  ga kamaytiriladi va h.k. Suvli termostatning harorati har 10 minutda  $1-2^\circ\text{C}$  ga kamayishi kerak. Ampulalardagi eritmalarining loyqalanishini oddiy

ko'z bilan kuzatiladi. Fazaviy bo'linish harorati  $T_{f.b.}$  deb, termostatdagi ampulalar orqasiga joylashtirilgan gazetadagi bosma matnni eritma orqali o'qib bo'lmaydigan darajadagi loyqalanish harorati olinadi. Haroratni suvli termostatga joylashtirilgan nazorat termometri bo'yicha belgilanadi. Barcha ampulalardagi eritmalar loyqalanib bo'lgach termostat haroratini oshirish orqali ularni qizdira boshlanadi. Eritmalar orqasidagi gazeta matnni o'qish mumkin bo'lgan holdagi haroratni belgilab olinadi. Polimer - erituvchi aralashmasini qizdirilgandagi va sovugandagi fazalarga bo'linish haroratlari  $0,5^{\circ}\text{C}$  dan ko'pga farq qilishi kerak emas. Har bir aralashma uchun o'rtacha  $T_{f.b.}$  topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Fraksiyaning molekulyar massasi	Ampulalar tartib raqami	Konsentratsiya, g/dl	$T_{f.b.}$		
			Sovutgandagi	Qizdirgandagi	o'rtacha

Natijalarni hisoblash uchun olingan natijalar asosida ordinata o'qiga  $T_{f.b.}$  absissa o'qiga esa eritma konsentraciyasi  $C$  ni qo'yib polimerning barcha fraksiyalari uchun fazaviy diagrammalar chiziladi. Siklogeksandagi har xil molekulyar massali polistirolning erish kritik haroratlari  $T_{kr}$  aniqlanadi.  $\theta$ - haroratni topish uchun  $1/T_{kr}=f(1/M^{0.5})$  bog'lanishda grafik chiziladi. Bunda  $M$ - polimerning molekulyar massasi. Hosil bo'lgan chiziqni  $1/M^{0.5}=0$  gacha ekstrapolyasiya qilib  $1/\theta$  ning qiymati topiladi va natijalar jadvalga yoziladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

$M$	$1/M^{0.5}$	$T_{kr}, K$	$1/T_{kr}$	$\theta, K$	$\theta, ^{\circ}\text{C}$

**Topshiriq:** Polistirol-siklogeksan sistemasining fazaviy diagrammasini tahlil qiling va tushuntiring.

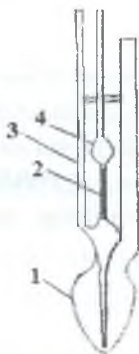
### 31-Laboratoriya ishi: Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan aniqlash

**Ishning maqsadi:** Turli xil konsentratsiyali polimer eritmalari qovushqoqligini aniqlab, molekulyar massani hisoblash.

**Reaktivlar:** poliakrilamid, polivinilpirrolidon, polistirol, polimetilmetakrilat yoki boshqa polimerlarni (o'qituvchi tomonidan beriladi) 0,2 g/100 ml konsentratsiyali eritmalari.

**Jihozlar:** termostat, modifikatsiyalangan Ubbelode viskozimetri (28-rasm), sekundomer, pipetka (10 mlli), rezina naycha, rezina nok.

**Ishning bajarilishi:** Ishning bajarilishi uchun polimer, erituvchi va harorat kitobning ilova qismida keltirilgan jadvalga asosan tanlanadi. Bu jadvalda tajriba sharoiti uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasining K va  $\alpha$  qiymatlari ham keltirilgan.



28-rasm. Kapilyarli viskozimetr.

Avvalo toza quritilgan viskozimetr (1) erituvchi quyiladi va (4) sharchaning yuqori qismigacha, (3) naycha berkitilib turgan holda, rezina nok bilan ko'tariladi, naychani ochilganda erituvchi sharchadan viskozimetrning pastki qismiga oqib tusha boshlaydi. Sharchaning tepasiga qo'yilgan belgisidan to (2) kapillyarning yuqori qismidan oqib o'tish vaqti 3-4 marta sekundomer yordamida o'lchanadi.

Shundan so'ng toza, quritilgan viskozimetr (1) birinchi eritma quyiladi. Eritmaning hajmi (odatda 7-8 ml) viskozimetrning kapilyar, yuqori va pastki sharchalarining to'lishiga yetarli bo'lishi kerak. Polimer eritmasi pipetka orqali aniq o'lchanishi lozim.

Birinchi quyilgan eritmani ham xuddi erituvchi bilan ishlangan tartibda viskozimetr sharchasidan o'tish davri o'lchanadi. Polimer eritmalarini suyultirish shu viskozimetrning o'zida bajariladi. Buning uchun dastlab olingan eritmaning ustiga teng hajmda pinetka orqali erituvchi quyiladi. 15-20 minut eritmani muvozanatga kelguncha va uning harorati termostat haroratiga tenglashguncha kutib turiladi. Eritmani suyultirish kamida 3 marta amalga oshiriladi. Eritmaning har bir konsentratsiyasida bajariladigan ishlar xuddi yuqorida bayon etilganidek bajariladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

No	Eritmaning konsentratsiyasi	Toza erituvchini ng oqish vaqti, sek, $\tau_0$	Eritmaning oqish vaqti, sek, $\tau_1$	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau_1}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{\tau_1}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\eta_{\text{sol.}}}{C}$
1						

**Topshiriq:** Olingan natijalardan  $\eta_{\text{kel}}$  qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi. Grafikdan xarakteristik qovushqoqlik topiladi va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi  $[\eta]=KM^\alpha$  dan foydalanib polimerning molekulyar massasi hisoblanadi. K va  $\alpha$  larning qiymatlari ilovada keltirilgan jadvaldan olinadi.

### 32-Laboratoriya ishi: Makromolekulaning bo'kish koefitsientini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Polimer zanjirining qo'zg'almagan o'lchamlarini, polistirol makromolekularining yaxshi erituvchida bo'kish koefitsientini va makromolekulaning statistik segment o'lchamini aniqlash.

**Reaktivlar:** 0,5 g/dl konsentratsiyali polistirol fraksiyalarining siklogeksanli eritmaları.

**Jihozlar:** T-16 xildagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 mlli pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

**Ishning bajarilishi:** Ushbu ishda siklogeksandagi polistirol eritmasining xarakteristik qovushqoqligini  $\theta$ -haroratda (polistirol-siklogeksan sistemasi uchun  $34^{\circ}\text{C}$ ) va  $44^{\circ}\text{C}$  da aniqlash. Har ikkala haroratda toza erituvchi va undan keyin polimer eritmasining oqish vaqtini o'lchanadi. Buning uchun xona haroratida bir-biridan ajralib qavatlanib qoladigan polistirol va siklogeksan aralashmasini magnitli aralashtirgichda qizdirib turib eritma holiga keltiriladi.

Ishni Ubbelode viskozimetrida (28-rasm) amalga oshiriladi. Viskozimetрни termostatga ( $34^{\circ}\text{C}$ ) o'rnatib undagi toza erituvchini oqish vaqtini kamida 3 marta o'lchanadi. Bunda sekundomerda o'lchangan vaqt 0,4 sekunddan ko'pga farq qilmasligi kerak. Viskozimetrdagi erituvchini to'kib tashlab uni quritib polimer eritmasidan 7 ml quyiladi va uning ham kapillyardan oqib o'tish vaqtini o'lchanadi. Eritmani suyultirishni bevosita viskozimetrding o'zida avval 7, keyin 14 va oxirgi suyultirishda 28 ml toza erituvchi qo'shib amalga oshiramiz, va har suyultirishdan so'ng eritmaning oqish vaqti aniqlanadi. Har bir harorat uchun alohida jadval tuziladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritma hajmi, ml	Eritma konsentratsiyasi, g/dl	Eritmaning oqish vaqti, sek	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\eta_{\text{sol.}}}{C}$

Natijalarni hisoblash uchun olingan natijalar asosida keltirilgan qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigi ikkala harorat ( $34$  va  $44^{\circ}\text{C}$ ) uchun chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni ordinata o'qigacha davom ettirib xarakteristik qovushqoqlikni har bir harorat uchun topiladi. Polistirolning qo'zg'almagan makromolekulasining o'lchamini quyidagi formula orqali hisoblaymiz:

$$[\eta] = F \cdot \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

bunda  $(\bar{h}^2)$ - zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa; F-doimiy qiymat,  $2,84 \cdot 10^{23}$ ; M- monomer zvenosining molekulyar massasi.

Polistirol makromolekulalari o'ramasining yaxshi erituvchidagi ( $44^\circ\text{C}$  da siklogeksanda) bo'kish koeffisientini quyidagi formula orqali

aniqlanadi:  $\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0}\right)^{2/3}$  polistirol statistik segmentining o'lchami, karbozanjirli vinil polimerlar uchun C-C bog'ining uzunligi 0,154 va valent burchagi  $\nu=109,5^\circ$  ( $\sin \nu/2=0,816$ ) ekanligini hisobga olgan holda

quyidagi formula yordamida hisoblanadi: 
$$b = \frac{\bar{h}_0^2}{n \cdot l \cdot \sin \nu/2}$$

Bular asosida segmentdagi monomer zvenolari sonini hisoblash mumkin:

$$n_s = \frac{b}{2l \cdot \sin \nu/2}$$

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

$(\bar{h}^2)_0^{1/2}, \text{nm}$	$\alpha_{4+}^0$	b, nm	$n_s$

**Topshiriq:** Haroratning erituvchi sifatiga va makromolekula o'lchamlariga ta'sirini; polimerning statistik segmenti va uning o'lchami nimalarga bog'liq ekanligini tushuntiring.

### 33-Laboratoriya ishi: Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va $\alpha$ parametrlarini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Polistirol-siklogeksan sistemasi uchun  $34^\circ\text{C}$  da Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va  $\alpha$  doimiylarni aniqlash.

**Reaktivlar:** siklogeksan va konsentratsiyasi 0,5 g/dl bo'lgan polistirol 3 ta fraksiyasining siklogeksandagi eritmalari.

**Jihozlar:** T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 mlli pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

**Ishning bajarilishi:** 31-laboratoriya ishida ko'rsatilgan usul bilan polistirolning 3 ta fraksiyasi xarakteristik qovushqoqligi 34°C da aniqlanadi. Xona haroratida polistirol va siklogeksan aralashmasi qavatlariga ajralishi sababli uni qizdirib magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirib eritma holiga keltiriladi.

O'lchash ishlarini Ubbelodening kapillyar viskozimetrida (31-laboratoriya ishiga qarang) amalga oshiriladi. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va undan polistirol 3 ta fraksiyasi uchun xarakteristik qovushqoqlik topiladi. Molekulyar massa va xarakteristik qovushqoqlikni bilgan holda  $\lg[\eta]$  ning  $\lg M$  ga bog'liqlik grafigi chiziladi Undan foydalanib  $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  tenglamasidagi  $K$  va  $\alpha$  aniqlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Fraksiyalarning molekulyar massasi	$\lg M$	$\lg[\eta]$	$K$	$\alpha$

**Topshiriq:** eritmada polistirol makromolekulasipipt shakli haqida xulosa qiling; polistirolni hamma fraksiyalari uchun qo'zg'alman o'lchamlar va segmentni hisoblang; polimer molekulyar massasi bilan segmentning o'lchami orasida bog'liqlik bor yoki yo'qligini tushuntiring.

### 34-Laboratoriya ishi: Polimer makromolekulalarining polidispersligini viskozimetrik usulda baholash

**Ishning maqsadi:** Polistirol molekulyar massasini yaxshi va yomon erituvchilarda aniqlash hamda polimer polidisperslik darajasini baholash.

**Reaktivlar:** polistirolning toluoldagi 1 g/dl konsentrasiyalari eritmasi, toluol, etil spirti.

**Jihozlar:** T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 mli pipetka, 50 mli tubi yassi kolba.

**Ishning bajarilishi:** Yaxshi erituvchi sifatida toluol, yomon erituvchi sifatida esa tarkibida 25 hajm (%) etanol tutgan toluol-etanol aralashmasi ishlatiladi. O'lchash 25°C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi (31-laboratoriya ishiga qarang). Dastlab polistirolning yaxshi erituvchidagi xarakteristik qovushqoqligi aniqlanadi.

Yomon erituvchida polistirol eritmasini tayyorlash uchun polistirolning toluoldagi 5 ml eritmasiga ( $C=1$  g/dl) 2,5 ml toluol va 2,5 ml etanol qo'shiladi. Eritma tiniq qolishi uchun etanolni eritmaga aralastirib turib asta-sekinlik bilan qo'shiladi. Natijada polistirolning toluol va etanol aralashmasidagi 10 ml eritmasi ( $S=0,5$  g/dl) hosil bo'ladi. O'lchashlarni bajarish vaqtida suyultirish uchun 30 ml toluol va 10 ml etanoldan iborat aralashma tayyorlab olinadi. So'ngra yomon erituvchidagi polistirol eritmasining xarakteristik qovushqoqligi aniqlanadi.

Natijalarni hisoblash uchun polistirolning yaxshi va yomon eritmalari uchun  $\eta_{kel}=f(C)$  bog'liqlik grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni nolinci konsentrasiyagacha ekstrapolyasiya qilib xarakteristik qovushqoqlik qiymati topiladi va yaxshi, yomon erituvchilarda polistirolning molekulyar massalari ( $\overline{M}_{\eta_1}$  va  $\overline{M}_{\eta_2}$ ) hisoblanadi. Molekulyar massalarni  $[\eta]=KM^\alpha$  formulasi yordamida hisoblanadi.

## 20-Jadval.

### Mark-Kun-Xauvink tenglamasi doimiylari

Polimer-erituvchi sistemasi	$K \cdot 10^{-4}$	$\alpha$	T. °C
Polistirol-toluol	1,1	0,72	25
Polistirol-toluol (75%) + etanol(25%)	10,80	0,50	25

Yaxshi va yomon erituvchilarda topilgan molekulyar massalar qiymatlarining nisbati hisoblanadi.

Polimer-erituvchi	$[\eta]$	$M_p$	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$

**Topshiriq:** Polimerlar eritmasining qovushqoqligiga erituvchi tabiatining ta'sirini tushuntiring.

### 35-Laboratoriya ishi: Polimer makromolekulalari polidispersligini turbidimetrik titrlash usuli bilan baholash

**Ishning maqsadi:** Polimer eritmalarining turbidimetrik titrlash integral va differensial egri chiziqlarini olish.

**Reaktivlar:** polimetilmetakrilatning acetondagi 0,01% eritmasi, aceton, suv.

**Jihozlar:** fotoelektrik kolorimetr (FEK), 18x50 mml 3 dona kyuveta, magnitli aralashtirgich, 25 mlli byuretka, 50 mlli yassi tagli kolba.

**Ishning bajarilishi:** Polimetilmetakrilatning acetonli eritmasini cho'ktiruvchi (suv) yordamida turbidimetrik titrlash xona haroratida FEK da bajariladi. Dastlab qo'pol titrlash amalga oshiriladi. Buning uchun yassi tagli kolbaga 15 ml polimetilmetakrilatning acetonli eritmasidan quyib magnitli aralashgirgichning tayoqchasi tushiriladi va kolbani magnitli aralashgirgich ustiga qo'yib eritmada sezilar-sezilmas loyqa hosil bo'lguncha suv bilan titrlanadi. Titrlashga sarf bo'lgan cho'ktiruvchining hajmi aniqlanadi.

Shundan so'ng kyuvetada aniq titrlash o'tkaziladi. Kyuvetaga polimer eritmasidan 15 ml quyib, eritmaga magnitli aralashtirgich tayoqchasi tushiriladi va to'xtovsiz aralashtirib turib kyuvetaga tezlik bilan suv qo'shiladi. Boshqa ikkita kyuvetaga toza erituvchi quyiladi. Bunda kyuvetalarning nur o'tayotgan devorlari toza bo'lishiga alohida ahamiyat berish kerak. Kyuvetalarni FEK ning maxsus qismiga joylashtirib polimer eritmasining optik zichligi o'lchanadi. So'ngra eritmali kyuvetani magnitli aralashtirgichga quyib asta-sekinlik bilan cho'ktiruvchi qo'shib borib titrlash davom ettiriladi. Har 0,3 ml cho'ktiruvchi qo'shgandan so'ng eritmaning optik zichligi o'lchanadi.

Bu optik zichlik o'zgarmay qolguncha davom ettiriladi. Natijalar jadvalga yozib boriladi.

Natijalarni yozish shakli:

Tekshirilayotgan sistema:

Eritmaning dastlabki konsentrasiyasi va hajmi:

Qo'pol titrlashga sarflangan cho'ktiruvchining hajmi:

Shartli belgilar: V- qo'shilgan cho'ktiruvchining hajmi; D- polimer eritmasining optik zichligi; D<sub>0</sub>- cho'kish bo'sag'asigacha bo'lgan optik zichlik, ya'ni eritmadan polimer ajralib chiqishi boshlanguncha bo'lgan tiniq eritmaning optik zichligi; γ-cho'ktiruvchining hajmiy qismi; D<sub>1</sub>- polimer ajrab chiqqandagi eritmaning optik zichligi; D<sub>2</sub>-eritmani cho'ktiruvchi bilan suyultirilganda kiritilgan tuzatmali optik zichligi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	1 - γ	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Natijalarni hisoblash uchun absissa o'qiga γ ning, ordinata o'qiga esa D<sub>2</sub> ning qiymatlarini yo'yib turbidimetrik titrlashning integral egri chizig'i chiziladi. γ bo'yicha hosil qilingan egri chiziqni grafik differensiallab titrlash differensial egrisi olinadi. Buning uchun absissa o'qidan bir-biridan bir xil masofada bo'lgan nuqtalar olinadi, shu nuqtalar orqali egri chiziq bilan kesishadigan perpendikulyar chiziqlar o'tkaziladi va shu kesishgan nuqtalardan absissa o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi. Har bir tanlangan nuqta uchun ΔD<sub>2</sub>/Δγ o'sish nisbati hisoblanadi. Absissa o'qiga uni, ordinata o'qiga ΔD<sub>2</sub>/Δγ ning qiymatlarini qo'yib differensial egri chiziq chiziladi. Integral va differensial egri chiziqlar bitta grafikka chiziladi.

**Topshiriq:** Turbidimetrik titrlashning integral va differensial egri chiziqlarini va turbidimetrik titrlash egri chiziqlaridan molekulyar massaviy taqsimlanish egri chiziqlariga qanday o'tish mumkinligini tushuntiring.

### 36-Laboratoriya ishi: Polimerning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash

**Ishning maqsadi:** Har xil konsentratsiyali polimer eritmasining muzlash haroratini aniqlash va uning molekulyar massasini hisoblash.

**Reaktivlar:** polimer, erituvchi, sovutuvchi aralashma.

**Jihozlar:** krioskop, suv hammomi, 25 ml pipetka, shpatel, soat oynasi.

**Ishning bajarilishi:** Krioskop yacheikasini tortib olib, unga 25 ml tozalangan erituvchi quyiladi va erituvchili krioskopni analitik tarozida tortib erituvchining og'irligi ( $P_0$ ) aniqlanadi. Krioskop yacheikasini kriostatga joylashtirib, erituvchini aralashtirgan holda (kriostatdagi sovutuvchi aralashmaning harorati erituvchining muzlash haroratidan  $12^\circ\text{C}$  past bo'lishi kerak) muzlash harorati aniqlanadi. Bekman termometri yordamida yacheikadagi erituvchi haroratining o'zgarishi kuzatiladi.

Erituvchining o'ta sovutilganligi natijasida avvaliga harorat kristallanish haroratidan pastga tushib ketadi, so'ngra kristallanish issiqligi hisobiga harorat ko'tarilib keyinchalik o'zgarmay qoladi. Shu harorat erituvchining kristallanish haroratiga to'g'ri keladi.

Yacheykani krioskopdan olib iliq suvli suv hammomiga tushiriladi (suv hammomining harorati erituvchi kristallarining suyuqlanish haroratidan  $2-5^\circ\text{C}$  yuqori bo'lishi kerak). Erituvchi kristallari suyuqlangandan keyin uning kristallanish harorati yana qaytadan aniqlanadi. Ikkala tajribada aniqlangan kristallanish haroratlarining o'rtachasi erituvchining kristallanish harorati ( $T_0$ ) sifatida olinadi.

Analitik tarozida polimer namunasi 0,05 g atrofida tortib olinib ( $P_1$ ) erituvchili krioskop yacheikasiga solinadi va to'liq eritiladi. So'ngra eritmaning kristallanish harorati ( $T_1$ ) aniqlanadi. Suv hammomida yacheikadagi eritma eritilib, tajriba yana qaytariladi. Xuddi shunday tajribalar shu erituvchidagi polimerning uch xil konsentratsiyali eritmasi bilan ham bajariladi. Bunda polimerning qolgan namunalari ham yacheikadagi erituvchiga solinaveradi ( $\Delta p^I = \Delta p^{II} = \Delta p^{III} = 0,05 \tau$ ).

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

№	Polimer miqdori, g	Polimer eritmasi konsentratsiyasi, %	Eritmaning kristallanish harorati, °C	Myzlash haroratining pasayishi, °C
1	$P_1$	$C_1=(P_1 \cdot 100)/P_0$	$T_1$	$\Delta T_1 = T_0 - T_1$
2	$P_1 + \Delta p^I = P_2$	$C_2=(P_2 \cdot 100)/P_0$	$T_2$	$\Delta T_2 = T_0 - T_2$
3	$P_2 + \Delta p^{II} = P_3$	$C_3=(P_3 \cdot 100)/P_0$	$T_3$	$\Delta T_3 = T_0 - T_3$
4	$P_3 + \Delta p^{III} = P_4$	$C_4=(P_4 \cdot 100)/P_0$	$T_4$	$\Delta T_4 = T_0 - T_4$

**Topshiriq:** Natijalarni hisoblash uchun olingan natijalar asosida polimer eritmasining bir konsentratsiyasi uchun  $\Delta T/C$  hisoblanadi va  $\Delta T/C$  ning  $C$  bo'yicha grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyasiya qilib  $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$  topiladi. Topilgan  $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$  qiymati va erituvchining krioskopik doimiysi (ilovadagi jadvalga qarang)dan foydalanib polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\bar{M}_n = \frac{K_K}{(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}}$$

### 37-Laboratoriya ishi: Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash

**Ishning maqsadi:** poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblash.

**Reaktivlar:** poliamid namunasi, HCl ning 0,1 normalli spirtidagi eritmasi, KOH ning 0,1 normalli spirtidagi eritmasi, metiloranj.

**Jihozlar:** hajmi 250 ml shlifli konussimon kolbalar, byuretkalar.

**Ishning bajarilishi:** Poliamidlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra yuqorimolekulyar aminokislotalar deb qaralishi mumkin:



1 g polimerga to'g'ri keladigan karboksil guruhlar soni uning molekulyar massasiga bog'liq. Bu aminoguruhlariga ham tegishli.

Qator poliamidlar oddiy organik erituvchilarda erimaydi, ammo krezol va fenolda oson eriydi. Shunday poliamidlar (masalan, ba'zi sonolimerlar va N- o'rindosh poliamidlar) ham borki, ular spirtlarda yaxshi eriydi. Poliamidlar tahlili uchun ularning eruvchanligiga qarab tayyorlash usulini tanlash lozim. Spirtida erimaydigan poliamidni avval maydalab, so'ng krezol yoki dimetilformamidda eritiladi. Shu eritmani juda tez aralashtirgan holda spirtga quyiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlanib erituvchi batamom chiqib ketguncha spirt bilan yuviladi va havoda sovutiladi. Spirtida eriydigan poliamidning spirtli eritmasidan suvda cho'ktiriladi. Byuxner voronkasida cho'kma filtrlanib, issiq suv bilan ko'p marta yuviladi va vakuum eksikatorida sulfat kislota ustida quritiladi.

Amin sonini aniqlash. Ikkita aniq tortilgan (0,5-1,0 g) poliamid namunasini shlifli yopqichi bo'lgan konussimon kolbaga solinadi va ustiga 25 ml 0,1 normalli HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajribasi quyiladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kalsiy gidroksidning spirtidagi 0,1 N eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1 g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (A.S.) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$A.S. = \frac{(aT - bT') \cdot 100 \cdot 2.5}{g}$$

by epda, a- nazorat tajribasida sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori, ml; b- KOH 0,1 normalli eritmasining polimerli tajribada sarf bo'lgan miqdori, ml; g- namuna massasi, g; T- HCl titri, g/ml; T' – KOH ning HCl bo'yicha titri, g/ml. Spirtida eriydigan polimerlarning amin sonini polimerning spirtli eritmasini HCl 0,1 N spirtli eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin.

Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{A.S.}$$

Makromolekula ikkala uchidagi guruhlar bo'yicha molekulyar massani hisoblash uchun amin sonini 1 g moddaga to'g'ri kelgan KOH

ning miqdori (mg) bilan ifodalash maqsadga muvofiq bo'ladi. Shuning uchun 0,1 N kislota ning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo'yicha olingan 0,1 N kislota eritmasi titriga ko'paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + A.S.}$$

Poliamidlar kislota sonini poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi.

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmalarini potensiometr titrlash usuli bilan (bu ayniqsa, kuchsiz asos xususiyatiga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega), yoki polimer eritmalarini xlorid kislota bilan bevosita tayyorlagandagi elektr qarshilikni o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

### 38-Laboratoriya ishi: Epoksid smolalarning molekulyar massasini aniqlash

**Ishning maqsadi:** Epoksid smolasidagi epoksid sonini aniqlash orqali uning molekulyar massasini hisoblash.

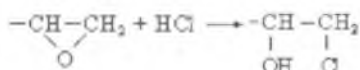
**Reaktivlar:** epoksid smolasi, HCl ning 0,2 N acetondagi eritmasi, aceton, 0,1 N NaOH eritmasi, fenolftalein.

**Jihozlar:** 250 ml li konussimon kolbalar, pipetka, byuretk.

**Ishning bajarilishi:** Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar tutadi. Epoksid guruhlar miqdorini (E) aniqlash orqali chiziqsimon epoksid smolalar molekulyar massasini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin:

$$M_n = \frac{(43 \times 2 \times 1000)}{3}$$

Epoksid guruhlarni aniqlash usuli makromolekuladagi epoksid guruhlarining vodorod xlorid biriktirib olib xlogidrin hosil qilish qobiliyatiga asoslangan:



Ko'pincha epoksid guruhlar foizi emas, balki "epoksid ekvivalent" yoki "epoksid soni" aniqlanadi.

Epoksid ekvivalent-grammlarda ifodalangan bir gramm ekvivalent massadir. Epoksid soni- 100 g oligomerdagi epoksid guruhlar sonidir. Epoksid sonini 100 ga bo'lib epoksid ekvivalent qiymatini topiladi. 0,0002 g aniqlikda tortilgan oligomer namunasini (0,2-0,6 g) konussimon kolbaga solib ustiga HCl ning acetondagi 0,2 normalli eritmasidan pipetkada 30 sm<sup>3</sup> quyamiz. Kolbani yopqich bilan yonib 2,5 soatga o'z holicha qoldiriladi 10 ml atseton qo'shiladi (titrlash vaqtida eritma loyqalanishini oldini olish uchun). Kolbadagini aralashtirib keyin ortiqcha HCl fenolftalein ishtirokida 0,1 normalli NaOH eritmasi bilan titrlanadi. Ikkita namuna tahlil qilinadi. Natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. Parallel ravishda polimer namunasizis tajriba qo'yiladi.

Epoksid guruhlar miqdori X ni (% da) quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$X = (V_1 - V_2) \times F \times 0,0043 \times 100 / g$$

Bunda, V<sub>1</sub>- polimersiz eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 N li NaOH eritmasining hajmi, sm<sup>3</sup>; V<sub>2</sub>- tahlil qilinayotgan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 normalli NaOH eritmasining hajmi, ml; F- 0,1 n li NaOH eritmasining tuzatma koeffisienti; 0,0043-0,1 normalli NaOH eritmasining 1 sm<sup>3</sup> ga to'g'ri kelgan epoksid guruhlar miqdori, g- namuna miqdori, g.

**Eslatma:** 1) HCl ning atsetondagi 0,2 n li eritmasini tayyorlash uchun haydalgan quruq acetondagi 1000 mlga 17 ml konsentrlangan HCl (d=1,18-1,9 g/sm<sup>3</sup>) qo'shiladi.

2) tahlil qilishdan avval polimerning kislotali yoki ishqorligini aniqlanadi (0,1 n li ishqor yoki kislota eritmasi bilan titrlanadi) va hisoblash vaqtida tegishli tuzatma kiritiladi.

### 39-Laboratoriya ishi: Polielektrolitning suvli va tuzli eritmalarining gidrodinamik xossalari

**Ishning maqsadi:** Qisman neytrallangan poliakril kislotasining eritmasini izoion suyultirish sharoitini topish va makroionlar tomonidan qarama-qarshi ionlarning bog‘lanish darajasini aniqlash.

**Reaktivlar:** neytrallanish darajasi 0,5 ga teng konsentrasiyasi 0,1 g/dl bo‘lgan poliakril kislotasining suvli eritmasi; NaCl ning 0,005 M; 0,0025 M; 0,00125 M; 0,000625 M eritmaları.

**Jihozlar:** termostat, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 10 mlli slindr, 10 mlli pipetka.

**Ishning bajarilishi:** ish Ubbelode viskozimetrida 25°C da bajariladi.

Toza termostatga o‘rnatilgan viskozimetrga 7 ml distillangan suv solinadi va suvning oqish vaqti o‘lchanadi. Suvni to‘kib, polielektrolit eritmasidan 7 ml solinadi va oqish vaqti o‘lchanadi. So‘ng eritmani ketma-ket 7 ml, 7 ml, 14 ml suv bilan bevosita viskozimetr ichida suyultirilib har bir hosil bo‘lgan yangi konsentratsiyali eritmaning oqish vaqti o‘lchanadi. Hap bir o‘lchash to bir-biridan 0.2 s farq qiladigan uchta natija olingunga qadar bajariladi. O‘lchashlar tugaganidan so‘ng viskozimetr yaxshilab toza suvda yuviladi.

Izoion suyultirishning sharoitini topish uchun polielektrolit eritmasi olinadi va ikki qator suyultirishlar olib boriladi. Suyultirish o‘qituvchi ko‘rsatgan  $C_1$  va  $C_2$  konsentratsiyalarga ega bo‘lgan NaCl ning suvli eritmasi bilan olib boriladi. 7 ml poliakril kislotaningning eritmasi toza viskozimetrga solinadi, oqish vaqti o‘lchanadi, keyin  $C_1$  konsentratsiyali NaCl eritmasi bilan suyultiriladi. Suyultirish 3,5 ml; 7 ml; 7 ml eritma miqdori bilan olib boriladi va yuqorida aytib o‘tilganidek, hosil bo‘lgan yangi polielektrolit eritmalarining oqish vaqti o‘lchanadi. O‘lchashlarni tugatib viskozimetr yuviladi.

Yana 7 ml poliakril kislotaning dastlabki eritmasi olinadi, toza viskozimetrga solinadi va yuqorida ko‘rsatilgan o‘lchashlar olib boriladi. Faqat suyultirish uchun osh tuzining  $C_2$  konsentratsiyali eritmasidan foydalaniladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

S-PAK eritasining konsentratsiyasi, g/da	$\tau$ – eritmaning oqish vaqti, sekund	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\tau_{\text{sol.}}}{C}$

Olingan natijalarni hisoblash uchun polielektrolit eritmasini suv va tuzli eritmalar bilan suyultirish jarayonida keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liq bo'lgan uchta egri chiziq bitta rasimga chiziladi. To'g'ri chiziq ko'rinishidagi bog'lanishni polielektrolitning nolga teng bo'lgan konsentratsiyasiga ekstrapolyatsiya qilib berilgan ion kuchidagi polielektrolitni xarakteristik qovushqoqligi topiladi. Polielektrolitni dastlabki konsentratsiyasidagi bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning ulushi ( $\phi$ ) va qarama-qarshi ionlarning bog'lanish darajasi ( $1-\phi$ ) topiladi. Shuni ham eslatmoq zarurki, ko'rilayotgan holatda polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi sifatida, to'la suvli eritmada ionlarga ajray oladigan tuz guruhlarning konsentratsiyasini hisobga olish zarur.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

PAK ning dastlabki konsentratsiyasi (mol/l)	$[\eta]$	$I_{\text{KME}}$	$\phi$	$1-\phi$

**Topshiriq:** Makroion tomonidan qarama-qarshi ionlarni bog'lanish sabablarini va bog'lanish nimaga bog'liqligini tushuntiring; polielektrolitning bo'kish va uning kelib chiqish sabablarini tushuntiring.

#### 40-Laboratoriya ishi: Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

**Ishning maqsadi:** potensiometrlik titrlash yordamida, kuchsiz polielektrolitlar bo'lgan poliakril kislotasi (PAK) va polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA) orasidagi reaksiyaning muvozanatini o'rganish.

**Reaktivlar:** 0,01 N poliakril kislotaning suvli eritmasi; 0,01 N poliakril kislotasining natriyli (PAK-Na) tuzining suvli eritmasi; 0,01 N polidimetilaminoetilmetakrilatning gidrokslorid bilan (PDMAEMA-HCl) suvli eritmasi; HCl va NaOH 0,1 N eritmasi.

**Jihozlar:** pH-metr; 10 mlli slindr; 50 mlli stakanlar; 2 ta 2 mlli mikrobyuretk.

**Ishning bajarilishi:** Poliasos va polikislotaning eritmalarini titrlash. 20 ml PAK (yoki PDMAEMA) 0,01 N suvli eritmasi olinib pH=11 bo'lgungacha 0,1 N NaOH bilan (yoki poliasos pH=3 bo'lgungacha 0,1 N HCl eritmasi bilan) titrlanadi.

Polielektrolit aralashmalarini titrlash. 20 ml (PAK+PDMAEMA+HCl) eritmalarining ekvimolyar aralashmasini 0,1 N NaOH eritmasi bilan to pH=8,5 bo'lguncha titrlanadi. Shunga o'xshash 20 ml (PAK-Na+PDMAEMA) ekvimolyar aralashmasi pH=3 bo'lguncha 0,1 N HCl eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

v-NaOH yoki HCl ning qo'shilgan miqdori, ml	Eritmaning pH

Olingan natijalarni hisoblash. Bitta chizmaga olingan to'rtala potensiometrlik titrlash egri chiziqlari chiziladi. Kislotali muhitda boradigan almashinuv reaksiyasining tugallanish darajasi ( $\theta$ ) ni (6.8 yoki 6.9) tenglama bo'yicha hisoblanadi. Hisoblash uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, lekin bu nuqtalar dastlabki aralashmaning pH bilan PAK ning pH ga to'g'ri keladigan qiymatlari oralig'ida olinishi lozim.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

pH	[H <sup>+</sup> ], mol/l	NaOH			θ, C <sup>0</sup>	θ
		l	mol	mol/l		

Ishqoriy muhitda boradigan reaksiyaning tugallanish darajasini (6.11) tenglamadan hisoblanadi va pK<sub>PA</sub>=6,7 deb qabul qilinadi. Hisoblash uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, bu nuqtalar dastlabki aralashma va poliasos eritmalarining pH oralig'ida bo'lishlari lozim.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

pH	OH, mol/l	HCl			θ, C <sub>0</sub>	θ
		l	mol	mol/l		

Olingan θ-pH bo'lgan egri chiziqlar grafik ravishda bitta rasmda ifodalanadi.

**Topshiriq:** Kuchsiz polikislota (poliasos) va kuchli dissosilangan poliasos (polikislota) tuzi orasidagi almashinuv reaksiyasining borish sabablarini tushuntirib bering. θ ni pH ga bog'liq bo'lgan egri chiziqlardan qanday xulosa qilish mumkin?

Hisob uchun tenglamalar:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{PK}$$

q<sub>NaOH</sub><sup>-</sup> qo'shilgan ishqorning miqdori, mol; V<sub>0</sub>- aralashmaning hajmi, l; [H<sup>+</sup>]- eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; [H<sup>+</sup>]<sub>PK</sub> reaksiyaga kirisha olmagan polikislota eritmaga chiqarayotgan protonlarining konsentratsiyasi, [H<sup>+</sup>]<sub>PK</sub> = √K<sub>var.PK</sub> · C<sub>0</sub>, PAK uchun K<sub>xar.PK</sub>=3.7

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

$q_{KCl}$ – qo‘shilgan kislotaning miqdori, mol;  $[OH^-]$ – aralashmadagi gidroksid ionlarining konsentratsiyasi, mol/l;  $V_0$ – aralashmaning hajmi, l;  $[OH^-]_{PAK}$ – reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlarining konsentratsiyasi,

$$[OH^-]_{PA} = \sqrt{K_w \cdot C_0 / K_{xar,PA}} \quad K_{xar,PA}=6.7; K_w=10^{-16}$$

#### 41-Laboratoriya ishi: Matrisa-oligomer turidagi molekullararo ta’sirlashuvni o‘rganish

**Ishning maqsadi:** matrisa-polimetakril kislotasi-oligomer har xil molekulyar massali polietilenglikolning ta’sirlashishini viskozimetrik usulda tekshirish.

**Reaktivlar:** konsentratsiyasi 0,2 g/dl bo‘lgan yuqori molekulyar polimetakril kislotasi (PMAK) ning suvdagi eritmasi; har xil molekulyar massali polietilenglikolni konsentratsiyasi 0,1 g/dl bo‘lgan eritmaları.

**Jihozlar:** termostat, Ubbelode viskozimetri, rezinali nok, sekundomer, 2 dona 5 ml pipetka.

**Ishning bajarilishi:** Ish 15–60°C oralig‘ida olingan ikki xil haroratda Ubbelode viskozimetri yordamida olib boriladi. Toza termostatga joylashtirilgan viskozimetr ichiga 7 ml distillapgan suv erituvchi sifatida quyiladi va uning oqish vaqti ham o‘lchanadi. So‘ng suv to‘kiladi va viskozimetrga 7 ml polimetakril kislotasining 0,1 g/dl konsentratsiyadagi eritmasi quyiladi va uning oqish vaqti o‘lchanadi. Polikislotaning eritmasi viskozimetrdan to‘kiladi.

PMAK va PEG ning har xil molekulyar massali eritmalarini ekvimolyar nisbatida tayyorlanadi; buning uchun 0,2 g/dl bo‘lgan PMAK ning eritmasidan 3,5 ml va konsentratsiyasi 0,1 g/dl bo‘lgan PEG ning har xil molekulyar massali eritmalaridan 3,5 ml aralashtiriladi. Har bir aralashmadan 7 ml olinib viskozimetrga solinadi va oqish vaqti o‘lchanadi. Yuqoridagi o‘lchashlar boshqa haroratda ham bajariladi.

So‘ng ikki xil harorat uchun aralashmalarining keltirilgan qovushqoqligini PEG molekulyar massasiga bog‘liq bo‘lgan egri chiziqlari chiziladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritma	$\tau$ – eritmaning oqish vaqti, sekund	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{C_{\text{PMAK}}}$

**Topshiriq:** Aralashmalar qovushqoqligining o‘zgarishini tushuntiring; oligomerning molekulyar massasini matrisa bilan bog‘lanishiga ta‘sirini tushuntiring; PMAK-PEG polikomplekslarini barqarorligiga haroratning ta‘sirini tushuntiring.

#### 42-Laboratoriya ishi: Kuchsiz kationitning sintezi

**Ishning maqsadi:** karboksil guruhlar tutgan kuchsiz kationit olish.

**Jihozlar:** Uch og‘izli tubi dumaloq kolba, mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich, tomizgich voronkasi, suv hammomi, elektroplitka, shishali filtr.

**Reaktivlar:** metakril kislotasi, benzoil peroksid, divinilbenzol, osh tuzining 10 va 20% eritmalari, HCl 2 N eritmasi, polivinilspirtining 2% suvdagi eritmasi.

**Ishning bajarilishi:** tomizgich voronka, teskari sovutgich va mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan uch og‘izli tagi dumaloq kolbaga osh tuzining 20% eritmasidan 50 ml, polivinilspirtining 2% eritmasidan 0,5 ml quyiladi. Aralashmani suv hammomida aralashtirib turib 80°C darajagacha qizdiriladi (unda hammomning darajasi 90°C ni tashkil qiladi). So‘ng tomizgich voronkadan asta sekin 0,1 g benzoil peroksid va 0,1 ml divinilbenzol qo‘shilib eritilgan metakril kislotasidan 5 ml qo‘shiladi. Eritmani 2 soat ko‘rsatilgan darajada qizdiriladi va reaksiya to‘xtatiladi. Hosil bo‘lgan mayda donador polimer eritmadan ajratiladi va shisha filtrda to‘liq N- ko‘rinishga o‘tkazish uchun 200 ml 2 n HCl bilan ishlanadi va oqib tushayotgan suvda neytral muhit hosil bo‘lguncha distillangan suvda yuviladi. Polimer filtr qog‘oz ustida, havoda bir necha soat doimiy vaznga ega bo‘lguncha quritiladi.

**Topshiriq:** Mahsulotning chiqimini aniqlang. Hosil bo'lgan ionitning tuzilishini yozib ko'rsating.

#### 43-Laboratoriya ishi: Kationitning statik almashinuv sig'imini aniqlash

**Ishning maqsadi:** kationitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

**Reaktivlar:** kationit, 0,1 N NaOH va HCl eritmasi, aralash indikator (8 mg metil qizili va 160 mg metilen kukini 100 ml 50% etil spirtida eritib tayyorlanadi).

**Jihozlar:** hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretka, 25 ml va 100 ml.li pipetkalar.

**Ishning bajarilishi:** Hajmi 250 ml bo'lgan tubi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g H- ko'rinishdagi (\*Kationitni H- ko'rinishga o'tkazish 6.6- ishga qaralsin) kationit solinadi, unga 200 ml 0,1 N NaOH ning eritmasidan quyiladi va 24 soat qoldiriladi. Ertasiga kationit suyuq fazadan filtrlanib ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib bir necha tomchi aralash indikator qo'shilib 0,1 N xlorid kislotasi bilan titrlanadi. Titrlash 3 marotaba olib boriladi va hisoblar uchun o'rtacha qiymat olinadi.

**Topshiriq:** Kationitni statik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K- NaOH konsentratsiyasini 0,1 normalga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti;  $K_1$ - HCl konsentratsiyasini 0,1 N ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti; a- titrlanishga ketgan HCl ning hajmi; g- kationitning massasi.

#### 44-Laboratoriya ishi: Anionitning statistik almashinuv sig'imini aniqlash

**Ishning maqsadi:** anionitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

**Reaktivlar:** anionit, 0,1 va 2 N NaOH eritmasi, 0,1 N NaCl eritmasi, fenoltalein eritmasi.

**Jihozlar:** Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretka, 25 va 100 mlli pipetkalar, shisha filtr.

**Ishning bajarilishi:** Anionitni to'liq OH- ko'rinishiga o'tkazish uchun 1,0 grammini hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga solinadi va ustiga 50 ml 2 N NaOH eritmasi quyilib 3 soatga qoldiriladi, so'ng shisha filtrga olinib, to oqib tushayotgan suv neytral muhit bermaguncha (indikator qog'oz yordamida aniqlanadi) distillangan suv bilan yuviladi va filtr qog'oz ustida eksikatorida vakuumda quritiladi. So'ng hajmi 250 ml bo'lgan tubi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g OH-ko'rinishdagi anionit, 200 ml 0,1 N HCl solinadi va 1 sutka qoldiriladi. Ertasiga anionit suyuq fazada ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib fenoltaleindan bir necha tomchi qo'shib 0,1 N NaOH yordamida titrlanadi. Titrlash uch marotaba olib boriladi va hisoblar uchun o'rtacha qiymat olinadi.

**Topshiriq:** Anionitni statistik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_2 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K- HCl ning konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti,  $K_1$ - NaOH ni konsentratsiyasini 0,1N keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti, a- titrlanishga ketgan 0,1 N NaOH hajmi, g- anionitning massasi.

#### 45-Laboratoriya ishi: Polimerlarning termomexanik xossalari o'rganish

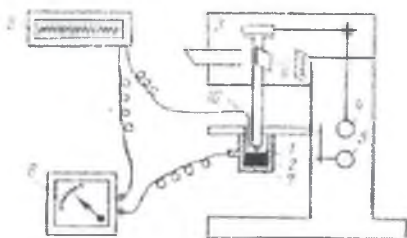
**Ishning maqsadi:** polimerning termomexanik xossalari o'rganish, bir fizik holatdan boshqasiga o'tish haroratini aniqlash.

**Reaktivlar va namunalar:** polietilenterefalat, polikarbonat, tabiiy va butadien kauchuklaridan olingan rezinaning 2 mm qalinlikdagi namunalari, polietilen, polipropilen, polikaproamid, polivinilxlorid (kukuni), suyuq azot.

**Jihozlar:** Kargin tarozisi, isitgich elementlari bo'lgan Dyuar idishi, kriostat, metronom, chopqich pichoq, isitgichli zichlama qolip (press forma), gidravlik o'quv pressi, termoparali elektron potensimetri.

**Ishning bajarilishi:** Diametri 10 mm va qalinligi 2 mm bo'lgan doira shaklidagi polimer namunalari kukunlarini presslab yoki yaxlit polimerni chopqich pichoq bilan kesib tayyorlanadi. Kukunlarni qoliplash zichlama qolipda polimerning oqish yoki suyuqlanish haroratidan 20-30°C yuqori haroratlarda gidravlik press bilan 0,3-0,4 MPa bosim berish orqali olib boriladi. Suyuqlangan massa qolipdan oqib ketmasligi uchun politetraftoretillen pardasi bilan yopilishi kerak.

Termomexanik egri chizig'i olish uchun Kargin tarozisidan foydalanish qulay (29-rasm).



**29-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqlarini olishda ishlatiladigan Kargin tarozisining ko'rinishi.**

Asbobning asosiy qismi bo'lgan puanson (1) polimer namunasi (2)ga murvat (4)ni burash bilan tushiriladigan yuk (tosh) bilan ta'sir qiladi, ya'ni bosadi. O'lchashni boshlashdan avval murvat(5)ni burab namuna puansonga tegiziladi. Puanson bilan yuk ta'siridagi namuna deformatsiya puansonga biriktirilgan optik moslama (6) yordamida aniqlanadi. Tajriba turli haroratlarda 10 s davomida doimiy kuch ta'sirida bo'lgan namuna deformatsiyasini o'lchashdan iborat. Namuna isitish pechi (7) bilan qizdiriladi. Haroratni termopara (8) yordamida minutiga 1,5°C tezlik bilan ko'tarish kerak. Manfiy haroratlarda rezinalarni tekshirish uchun suyuq azot oqimi yuboriladigan kriostatdan foydalaniladi. Suyuq azot oqimining tezligi Dyuar idishiga tushirilgan isitgich elementlariga beriladigan tok kuchini o'zgartirib boshqariladi. Deformatsiya har 10°C harorat oralig'ida namunaga kuch ta'sir etish daqiqasida metronomning 10 zarbi (10 s) o'tish bilan o'lchanadi. O'lchashlar tutagach puanson dastlabki holatiga keltiriladi.

Shundan so'ng, doimiy kuch ta'sirida turli haroratlardagi deformatsiyani o'lchash natijalari jadvalga yoziladi.

Yuqorida keltirilgan Kargin tarozisi bo'lmagan taqdirda tarozi yelkalari bir-biriga teng oddiy analitik tarozidan yasalishi mumkin.

Natijalarni yozish shakli:

Polimer namunasi	Yuk massasi	Harorat, °C	Deformatsiya

Analitik tarozining bir pallasini olinib silindrsimon yuk o'rnatiladi va uning ikkinchi pallasiga yuk qo'yish orqali muvozanatga keltiriladi. Yuk ta'sirida puansonga polimer namunasi joylashtiriladi. Puansonning diametri 3 mm bo'lsa kifoya. Har xil haroratda o'lchashlarni olib borish maqsadida suyuq azot yoki termopechdan foydalanish mumkin. Sistemadagi haroratni termopara yordamida o'lchanadi. Namunaning deformatsiyasi gorizontal mikroskop yoki oynadan yasalgan qurilma orqali kuzatilib boriladi. Qolgan hisoblashlarni yuqoridagidek davom ettiriladi.

**Topshiriq:** 1. Jadvaldagi natijalar asosida deformatsiyaning haroratga bog'liqlik grafigini chizing; 2. Polimerning termomehanik egri chizig'ini o'rganib uning shishalanish va oquvchanlik haroratlarini aniqlang.

**46-Laboratoriya ishi: Dinamometriya usuli bilan kristall va amorf polimerlarning mexanik xossalari o'rganish**

**Ishning maqsadi:** Turli haroratlar va kuch qo'yilishining turli tezliklarida kristall va amorf polimerlarning kuch- deformatsiya egri chiziqlarini chizish, qayta kristallanish kuchlanishi yoki majburiy-elastiklik chegarasi hamda ularning haroratga va cho'zilish tezligiga bog'liqligini aniqlash.

**Namuna va asboblari:** Polietilen (PE), polietilentereftalat (PETF), polivinilxlorid (PVX) larning qalinligi 0,1- 0,15 mm bo'lgan pardalari, cho'zilish egri chiziqlarini yozadigan Polyani turidagi dinamometr, mikrometr, chopqichli pichoq, gidravlik o'quv pressasi.

**Ishning bajarilishi:** Tekshirish uchun namunalar gidravlik pressda chopqich pichoq bilan kerakli shaklda kesib olinadi. Mikrometr bilan kurakchanning ishlatiladigan kesimining uzunligi, kengligi va qalinligi o'lchanib uning ko'ndalang kesim yuzi hisoblanadi.

Namunalar dinamometr qisqichlariga mustahkam o'rnatiladi va turli haroratlarda hamda kuch qo'yilishining turli tezliklarida cho'ziladi. Namunalarning dinamometr isitgichida doimiy haroratga kelishi 15 minut, PETF uchun esa 140°C da 60 minut davom etishi kerak.

Quyida tajriba o'tkazish sharoitlari keltirilgan:

Namuna	Fazaviy holati	Harorat, °C	Cho'zilish tezligi, mm/min
PE	Kristall	20, 40, 60, 80	6
PETF	Amorf	70, 80, 90, 140	9
PVX	Amorf	20, 30	8, 15, 30

Har bir tajriba bir xil egri chiziqlar olinguncha 3 marta takrorlanadi. Diagramma tasmasida chiqqan egri chiziqlarni  $\sigma$ - $\epsilon$  koordinatalar sistemasiga o'tkaziladi.  $\sigma$ - kattaligi qo'yilgan yuk ( $f$ ) namunasining ko'ndalang kesim yuzi  $S_0$  ga nisbatiga teng bo'lgan shartli kuchlanish;  $\epsilon$ - nisbiy uzayish;  $u$  namuna uzunligining o'zgarishini namunaning dastlabki uzunligi  $l_0$  nisbatiga teng.

Grafiklarni chizishda diagramma tasmasidagi vertikal bo'yicha  $M_1$  ning va gorizontal bo'yicha  $f$  ning yozilish masshtabini, shuningdek ularning turli cho'zilish tezliklarida o'zgarishini hisobga olish kerak. Kuch- deformatsiya egri chiziqlaridan kristall polimerlarning qayta kristallanish kuchlanishi.  $\sigma_K$  va amorf polimerlarning majburiy-elasticlik chegarasi  $\sigma_M$  aniqlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Namuna	Tajriba harorati, °C	Namunaning cho'zilish tezligi V, mm/min	$\sigma_K, \sigma_M$

Jadvaldagi natijalar asosida har bir cho‘zilish tezligi uchun  $\sigma_K$  yoki  $\sigma_M$  ning haroratga bog‘liqlik grafigi chiziladi.

#### **Topshiriq:**

1. Har xil polimerlarning  $\sigma$ - $\varepsilon$  egri chiziqlarini o‘rganing,  $\sigma_K$  va  $\sigma_M$  larning haroratga bog‘liqlik egri chiziqlarini izohlab bering.

2. Olingan egri chiziqlardan foydalanib berilgan cho‘zilish tezligida amorf polimerlar uchun  $T_{Sh}$  kristall polimerlar uchun  $T_S$  aniqlang.

### **47-Laboratoriya ishi: Polimerlar deformatsiyalanishida gisterezis hodisasini o‘rganish**

**Ishning maqsadi:** Yuqori elastik polimerlarda cho‘ziluvchanlik deformatsiyasini kuchlanishga bog‘liqligini o‘rganish va mexanik yo‘qotishlar koeffitsientini hisoblash.

**Namuna va asboblari:** Polibutilmetakrilat, turli darajada choklangan butadiennitril kauchuklari asosidagi rezina bo‘laklari (qalinligi 5 mm), kuch deformatsiya egri chiziqlarini yozadigan KSJ-33 turidagi uzuvchi mashina, chopqichli pichoq, gidravlik o‘quv pressi, planimetr.

**Ishning bajarilishi:** Gidravlik pressda chopqichli pichoq bilan namunalar kurakcha shaklida kesiladi va uzuvchi mashinaning qisqichlariga mahkamalanadi. Mashinani avval to‘g‘ri- namunani cho‘zish, keyin teskari- namunani qisqartirish yo‘nalishida ishlatiladi. Bu vaqtda yozuvchi qurilmaning diagramma tasmasida kuch qo‘yish-deformatsiya va kuch olish-deformatsiya egri chiziqlari yoziladi.

Gisterezis halqasi bilan chegaralangan maydon yuzasi namunani cho‘zishda sarflangan ish  $A_1$  bilan namuna qisqarishida bajarilgan ish  $A_2$  orasidagi farqni ifodalaydi. Gisterezis halqasining yuzasi planimetr bilan o‘lchanadi. Mexanik yo‘qotishlar koeffitsienti  $k$  quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$k = \Delta A / A_1$$

**Topshiriq:** Turli darajada choklangan rezinalarning mexanik yo‘qotishlar koeffitsientlarini solishtiring.

#### 48-Laboratoriya ishi: Polimerlarning kristallanish kinetikasi

**Ishning maqsadi:** Polietilening kristallanish izotermasini olish va uning kristallanishida tezlik doimiysini aniqlash.

**Namunalar:** Yuqori zichlikdagi polietilen.

**Asboblari:** slindrsimon isitgich, EPV-2 tipidagi elektron potenciometr, laboratoriya avtotransformatori, T-16 tipidagi termostat, simobli shisha dilatometr, sekundomer.

**Ishning bajarilishi:** 30-rasmda ko'rsatilgan simobli shisha dilatometrga namunani joylab, oldindan 160-180°C gacha qizdirilgan slindrsimon isitgichga o'rnatiladi. Tajriba davomida haroratni elektron potenciometr va avtotransformator yordamida doimiy ushlab turiladi. O'qituvchi tomonidan berilgan (15-30 min) vaqt tugashi bilan, 122-126°C ga keltirilgan silikon moyi to'ldirilgan termostatga tushiriladi.

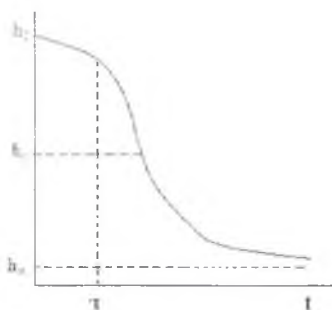
Izotermik kristallanish davrini kuzatishda dilatometrda simobni balandligi (h) har 5 minut ichida yozib boriladi. Olingan natijalarni jadvalga yoziladi.



30-rasm. Shisha dilatometr. 1-  
namuna, 2- simob.

Shundan so'ng olingan natijalar asosida h va t orasidagi bog'lanish-kristallanish izotermasi chiziladi. 31-rasmda ma'lum bir induksion vaqt t dan keyin S-simon kristallanish kinetikasi keltirilgan.

Dilatometrni isitgichdan olib pastroq haroratli muhitga tushirilganligi sababli kristallanishning boshlang'ich davri hisobga olinmaydi.



31-rasm. Kristallanish izotermasi.  $h_0$ -boshlang'ich davrdagi simobning balandligi,  $h_\infty$ -kristallanish oxiridagi,  $h_t$ - t vaqt oralig'idagi balandligi.

Vaqt oralig'idagi polimer qotishmasi hajmiy miqdori quyidagi nisbatdan topiladi:  $\alpha = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$ ; Olingan natijalarni  $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = e^{-kt^n}$  ga qo'yib,

$k$  va  $n$  ning qiymati aniqlanadi. Buning uchun  $\lg \left[ -\lg \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right] - \lg t$   $\lg$

orasidagi bog'lanish chizmasi chiziladi. Ordinata chizig'ini kesishgan qismi tezlik konstantasi  $k$  va to'g'ri chiziq burchak tangensi esa, struktura parametri-  $n$  ni ko'rsatadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

t	lgt	$h_t$	$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$	$\lg \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right)$	$\lg \left[ -\lg \left( \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right]$

**Topshiriq:** Kristallanish induksion vaqtini aniqlash;  $1^\circ\text{C}$  ga farq qiladigan 2 ta kristallanish haroratiga tegishli  $K$  ning qiymatini solishtirish; quyimolekulyar moddalarning kristallanishida ham tezlik doimiysining shu kabi o'zgarishi kuzatiladimi? Gomogen va geterogen kristallanish murtagining hosil bo'lishida paydo bo'ladigan struktura morfologiyasini ta'riflab bering.

## 49-Laboratoriya ishi: Polimerlarning tuzilishini fizik-mexanik xossallariga ta'sirini o'rganish

**Ishning maqsadi:** Zarb qovushqoqligini polikaproamid sferolitlari o'lchamiga bog'liqligini o'rganish.

**Namunalar va reaktivlar:** 4x6x60 mm o'lchamli polikaproamid namunalari, fenolning suvdagi 6% li eritmasi.

**Asboblar:** MIM-7 metallograf mikroskopi, MK-0,5-1 Koper mayatnigi, havo termostati, nafis silliqlovchi aylana moslama.

**Ishning bajarilishi:** Bu ishda polikaproamidni kuydirish natijasida sferolit o'lchamlari va zarb qovushqoqligini o'zgarishlari o'rganiladi. Sferolit tuzilishi polimerning amorf va kristall qismlarini eruvchanligi turlicha bo'lishiga asoslangan zaharlash (qisman eritish) usuli bilan aniqlanadi. Uchta namunani ( $T=150^{\circ}\text{C}$ ) bir soatga termostatga qo'yiladi va xuddi shunday uchta namunani koper mayatnigi yordamida parchalanishini aniqlaymiz. Zarb qovushqoqligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$a_q = A/ab$$

bunda a- namunaning kengligi, b- namunaning balandligi,  $a_q$ - zarb qovushqoqligi.

Xuddi shu namunalarda struktura o'rganiladi. Buning uchun namunalarning egilishi (bukilishi) yoki sinishidan holiroq qismlari tanlab olinadi va ularning sirtlari nafis silliqlovchi moslama yordamida silliqlanadi. Shundan so'ng 25-30 minut davomida fenol eritmasiga tushirilib, belgilangan vaqt tugashi bilan namunalar suvda yaxshilab yuvib, so'ng quritiladi. Keyin mikroskop yordamida ushbu polimer strukturasi morfologik turi aniqlanadi. Polimer strukturasi o'lchamlari mikroskop ko'zgasida yozilgan masshtab orqali hisoblanadi va uchta namunaning eng yaxshi morfologik ko'rinishlarini o'rtachasi olinadi. Shunga o'xshab kuydirilgan polimer namunalari ham o'rganiladi.

**Topshiriq:** 1) Sferolit o'lchamlarining kuydirishdan keyin o'zgarishini ko'rsating 2) Dastlabki va qizdirilgan namunalarning zarb qovushqoqligini solishtiring va kuzatish natijalarini tushuntiring.

## ILOVALAR

## 1-Jadval

Ba'zi monomerlarning fizik-kimyoviy xossalari

T/r	Monomer	Formulasi	Molekul yar massasi	Zichligi $d, g/cm^3$	$T_m, ^\circ C$	$T_q, ^\circ C$	Sindirish ko'rsat- kichi, $n_D^{20}$	Suvda eruvchanli g	Organik erituvchi- lari
1	Akrilamid	$CH_2=CHCONH_2$	71.08	1.122 <sup>30</sup>	84-85	215	-	yaxshi eriydi	sp., met. as.
2	Akriil kislota	$CH_2=CHCOOH$	72.06	1.0511	12.3	141	1.4224	yaxshi eriydi	sp., e.
3	Akriilomitril	$CH_2=CHCN$	53.06	0.8060	-83	77.3	1.3911	eriydi	sp., e.
4	Alilakrilat	$CH_2=CHCOOCH_2=CH_2$	112.13	1.0452	-	122	1.4390 <sup>9</sup>	q. eriydi	sp., e., as.
5	Alil spirti	$CH_2=CHCH_2OH$	58.08	0.855	-129	96	1.4135	yaxshi eriydi	sp., e.
6	Vinilasetat	$CH_2=XHC(=O)OCH_3$	86.09	0.932	-84	75	1.3953	eriydi	sp., e.
7	Vinilxlorid	$CH_2=CHCl$	62.49	0.9195 <sup>15</sup>	-153.8	-13.4	-	qiyin eriydi	sp., e., xlf., dxe
8	2-vinilpiridin	$CH_2=CHC_4H_4N$	105.13	0.9985 <sup>0</sup>	-	80 <sup>39</sup>	1.5494	q. eriydi	sp., e., xlf.
9	N- vinilpirrolidon	$CH_2=CHN(CH_2)_3CO$	109.12	1.04 <sup>25</sup>	-	214	1.5120 <sup>23</sup>	-	sp., e., as., bz.
10	Glisidil spirti	$CH_2(O)CHCH_2OH$	74.08	1.1143 <sup>25</sup>	-	162 (parch)	-	yaxshi eriydi	sp., e., bz.
11	e- kaprolaktam	$(CH_2)_5CONH$	113.6	-	70	139 <sup>12</sup>	-	-	sp., e.

12	Metakrilamid	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COONH}_2$	85.10	-	110	-	-	yaxshi eriydi	sp., e.
13	Metakril kislota	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	86.09	1.0153	16	163	1.4314	eriydi	sp., e.
14	Metilmetakrilat	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	100.12	0.936	-48.2	100	1.413	q. eriydi	sp., e.
15	Metilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	86.09	0.956	-75	80	1.3984	q. eriydi	sp., e.
16	Butilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	128.17	0.8896	-	70 <sup>60</sup>	1.4150	-	sp., e.
17	Stirol	$\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_5$	104.15	0.9060	-36	145.2	1.5468	-	sp., e., CS <sub>2</sub>
18	Formaldegid	HCHO	30.03	0.8153 <sup>20</sup>	-118 (m <sup>3</sup> )	-19	-	eriydi	e., xlf.
19	Epixlorgidrin	$\text{CH}_2(\text{O})\text{CHCH}_2\text{Cl}$	92.52	1.1801	-25.6	118	1.4359 <sup>25</sup>	-	tol., as.
20	Etilakrilat	$\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	100.12	0.924	-75	99.5	1.4054	q. eriydi	sp., e.
21	Etilen	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28.05	0.566 <sup>102</sup>	-169.15	-103.7	1.363 <sup>100</sup>	-	sp., e.

## Radikal sopolimerlanishda monomerlarning sopolimerlanish konstantalari

Monomer		Sopolimerlanish konstantasi		T °C
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	r <sub>1</sub>	r <sub>2</sub>	
Akril kislota	n-butilakrilat	0.58±0.01	1.07±0.095	50
	n-butilmetakrilat	0.29±0.01	3.67±0.02	50
	vinilasetat	2.0±0.03	0.1±0.01	70
	stirol	0.025±0.02	0.15±0.01	60
Akrilonitril	akril kislota	0.35±0.01	1.15±0.02	50
	allilxlorid	3.0±0.2	0.05±0.01	60
	vinilasetat	4.05±0.3	0.061±0.013	60
	vinilxlorid	3.28±0.06	0.02±0.02	60
	n-butilakrilat	1.2±0.1	0.89±0.08	60
	metilakrilat	1.4±0.1	0.95±0.05	60
	metilmetakrilat	0.13±0.05	1.16±0.22	60
	stirol	0.2±0.02	0.3±0.08	40
Vinilxlorid	metilmetakrilat	0.08±0.01	9.0±0.2	70
	vinilasetat	1.68±0.08	0.23±0.02	60
	n-butilmetakrilat	0.05±0.2	13.5±0.05	45
	stirol	0.045±0.01	12.4±0.04	60
Vinilasetat	metakril kislota	0.01±0.01	20.0±2.2	70
	metilmetakrilat	0.035±0.03	28.6±1.1	30
	stirol	0.01±0.01	55±10	60
	tetraxloretilen	6.8±0.5	0	60
	kroton kislota	0.33±0.02	0	68
4- Vinilpiridin	akrilonitril	0.41±0.09	0.113±0.005	60
	metilakrilat	1.7±0.2	0.22±0.01	60
	metilmetakrilat	0.79±0.05	0.574±0.004	60
	stirol	0.7±0.1	0.54±0.03	60
Stirol	allilasetat	90±2.0	0.01±0.01	60
	allilxlorid	31.5±4	0.016±0.016	70
	itakon kislota	0.3±0.1	0.2±0.2	70
	malein angidridi	0.01±0.01	0	60
	metakril kislota	0.15±0.11	0.7±0.05	60
	metilakrilat	0.75±0.07	0.18±0.02	60
	metilmetakrilat	0.52±0.026	0.46±0.026	60

	tetraxloretilen	185±20	0	60
	trixloretilen	16±2	0	60
	N-vinilkarbazon	5.5±0.8	0.012±0.02	70
	N-vinilpirrolidon	15.7±0.5	0.045±0.05	50
β- xloretilen	Allilasetat	5.5±1.0	0	60
	Metilakrilat	0.9±0.1	0.9±0.1	60
	stirol	0.10±0.01	0.54±0.01	60
Metakrilamid	Metakril kislota	0.30±0.02	2.5±0.1	70
	Metilakrilat	0.22±0.01	2.0±0.1	65
	Metilmetakrilat	0.47±0.04	1.5±0.02	65
Metakril kislota	Dietilaminoetil-metakrilat (pH 1.5)	0.98±0.16	0.90±0.23	70
	2-vinilpirridin	0.58±0.5	1.55±0.1	70
Akrilamid	Akril kislota	1.38±0.03	0.36±0.01	60
	akrilonitril	1.35±0.02	0.87±0.03	30
	metilakrilat	1.30±0.05	0.05±0.05	60
	2-metil-5-vinilpirridin	0.56±0.09	0.01±0.09	60

### 3-Jadval

#### Ba'zi monomerlarning Q va e qiymatlari

T/r	Monomer	e	Q
1	Akrilamid	1.30	1.18
2	Akril kislota	0.77	1.15
3	Akrilonitril	1.20	0.60
4	Allil spirti	0.29	0.052
5	1,3-Butadien	-1.05	2.39
6	n-butilakrilat	1.06	0.50
7	n-butilmetakrilat	-0.23	0.72
8	Vinilasetat	-0.22	0.026
9	Vinilkarbazol	-1.40	0.41
10	2-vinilpirridin	-0.50	1.30
11	4-vinilpirridin	-0.20	0.82
12	N-vinilpirrolidon	-1.14	0.14
13	Glisidilmetakrilat	0.10	0.85
14	M-divinilbenzol	-1.77	3.35
15	Itakon kislota	0.64	0.76
16	Metakrilamid	1.24	1.46

17	Metakril kislota	0.65	2.34
18	Metakrilat	0.60	0.42
19	2-metil-5-vinilpirridin	-0.58	0.99
20	Metilmetakrilat	0.40	0.74
21	Stirol	-0.80	1.00
22	Tetraftoretilen	1.22	0.049
23	$\beta$ -xloretilakrilat	0.54	0.41
24	Etilakrilat	0.22	0.52
25	Etilen	-0.20	0.015
26	Etilmetakrilat	0.17	0.56

#### 4-Jadval.

#### Ba'zi polimerlarning asosiy erituvchilari

T/r	Polimerlar	Erituvchilar
1	Poliakrilamid	Suv, suvli bufer eritmalar
2	Poliakril kislota	Suv, ishqorlarning suvli eritmaları
3	Poliakrilonitril	Dimetilformamid, dimetilsulfoksid, etilen karbonat, nitrobenzol
4	Polivinilasetat	Murakkab efiirlar, metanol, aseton, xlorli uglevodorodlar
5	Polivinilspirt	Suv, suvli aseton
6	Polivinilxlorid	Siklogeksanol, nitrobenzol, tetragidrofuran, xlorli uglevodorodlar
7	Polimetilmetakrilat	Murakkab efiirlar, aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar
8	Polipropilen	Ksilollar, o-dixlorbenzol, kerosin
9	Polistirol	aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar, butilketon, dekalin
10	Polietylen	Tetralin, xlorinaftalin, ksilollar, toluol (100-135°C da)
11	Polietylentereftalat	Fenollar, benzil spirti, nitrobenzol (qizdirish yordamida)
12	Triasetatsellyuloza	Murakkab efiirlar, ketonlar
13	Sellyuloza (gidrat sellyuloza)	Mis-ammiak kompleksi, diaminlarning rux xlorid va kalsiy xlorid bilan komplekslari
14	Etilsellyuloza	Metilasetat, benzol va metanol aralashmasi, dioksan, dixloretan, sirka kislota
15	Polivinilbutiral	Xloroform, izopropil spirti, siklogeksanol

5-Jadval.

Polimerlar uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasining K va  $\alpha$  qiymatlari

Polimer	Erituvchi	$K_n \cdot 10^4$	$\alpha$	T, °C	M $\cdot 10^{-3}$
Karboksimetil-sellyuloza	Osh tuzi (2% suvli eritmasi )	2.33	1.28	25	-
Nitrosellyuloza	aceton	2.53	0.795	25	68-224
	siklogeksan	2.24	0.810	25	68-224
Poliakrilamid	suv	0.631	0.80	25	10-5000
Poliakrilonitril	dimetilsulfoksid	3.21	0.75	20	90-400
	dimetilformamid	3.0	0.767	35	20-400
Polibutilakrilat	aceton	0.715	0.75	25	50-300
Polibutilmetakrilat	aceton	1.84	0.62	25	1000-6000
	xloroform	0.29	0.78	20	40-8000
Polivinilasetat	aceton	1.90	0.66	25	42.8-1300
	benzol	5.63	0.62	30	26-860
Polivinil spirti	suv	5.95	0.63	25	11.6-195
Poli-4-vinilpiridin	suv	2.2	0.657	25	100-1850
Poli-N-vinilpirrolidon	suv	6.45	0.58	20	10.6-86
	suv	1.4	0.70	25	10-20
Polivinilxlorid	siklogeksan	20.4	0.56	25	19-150
Polietilenglikol adipinat	aceton	16.2	0.50	20	0.4-2
Poliizobutilen	toluol	8.7	0.56	25	110-340
Poliizopren	benzol	5.02	0.675	25	0.4-1500
Polikarbonatlar	metilxlorid	1.11	0.82	20	8-270
Polimetilakrilat	aceton	2.82	0.52	30	40-450
Polimetilmetakrilat	toluol	3.105	0.5798	30	51.5-473
	metiletiketone	5.907	0.5716	30	51.5
	xloroform	3.221	0.678	30	51.5
	benzol	0.835	0.73	30	100-1000
Polimetakril kislota	metanol	24.2	0.51	26	40-200
	0.002 n HCl	6.6	0.50	30	18-21
Polistirol	benzol	2.7	0.66	25	1-200
	dixloretan	2.1	0.66	25	-

	toluol	1.18	0.72	25	100-600
	xloroform	0.716	0.76	25	120-2800
Polietilen- tereftalat	m-krezol	0.077	0.95	25	0.4-1.2
	fenol:dixloretan (40:60)	0.92	0.85	20	9-35
Etilsellyuloza	benzol	2.29	0.81	25	40-140
	metiletiketona	1.82	0.84	25	40-140
	etilatsetat	1.07	0.89	25	40-140

6-Jadval.

Turli erituvchilarning krioskopik doimiyliklari

T/r	Erituvchi	$T_{\text{suyuql.}}^{\circ}\text{C}$	$K^{\circ}\text{C/mol}$
1	Benzol	5.5	5.1
2	Suv	0	1.85
3	Dimetilsulfoksid	18.4	4.8
4	Dioksan	11.7	4.7
5	Nitrobenzol	5.82	6.9
6	Xloroform	-63.2	4.9
7	Siklogeksan	6.5	20.2
8	Tetraxlorometan	-23	29.8
9	Kamfara	178.4	39.7

## Xulosalar

Ushbu o'quv qo'llanmada hozirgi zamon polimerlar kimyosi fanining yutuqlari, sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan eng muhim polimerlarni sintez qilish uchun zarur bo'ladigan polimerlanish jarayonlarining nazariy asoslari hamda amalga oshirish imkoniyati keng bo'lgan laboratoriya mashg'ulotlari batafsil yoritildi.

Demak, polimerlar deb makromolekulasi zanjirsimon tuzilishga ega bo'lgan, ko'p marta qaytariluvchi atomlar guruhlaridan tashkil topgan yuqorimolekulali birikmalarni tushunish mumkin ekan. Polimerlarning xossalari ularni tashkil qilgan makromolekulalarning kimyoviy tuzilishi va molekulyar massasining katta ekanligi bilan belgilanadi.

Hozirgi vaqtda sintetik polimerlar va ulardan olinadigan mahsulotlarga bo'lgan qiziqish juda yuqoriligi sababli o'quv qo'llanmaning 1-qismida sintetik polimerlarning kimyoviy tuzilishi, sintez qilish usullaridan radikal va ionli polimerlanish reaksiyalari, sopolimerlanish va polikondensatlanish jarayonlari hamda ularning muhim jihatlariga e'tibor qaratildi.

O'quv qo'llanmaning 2-qismi polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari, ya'ni polimer eritmalarining xossalari, quyimolekulali birikmalarda uchramaydigan polimerlarning bo'kish jarayonlari, ularning hosil bo'lishi, polimerlarning molekulyar massasi va uni aniqlashning zamonaviy usullari, makromolekulyar reaksiyalar va ularning ahamiyati shuningdek tabiiy polimerlardan biri bo'lgan selluloza, uni hosilalarining olinishi va amaliy ahamiyatiga qaratildi.

Mustaqil vatanimiz O'zbekistonda ham keng qo'llaniladigan polimerlarni ishlab chiqarish korxonalari mavjudligi bois ularni sintez qilish usullari va ulardan olinadigan mahsulotlarni ishlab chiqarilishiga ham urg'u berildi.

Umuman olganda ushbu o'quv qo'llanma kimyogar yoshlarimizning polimerlar to'g'risidagi bilimlarini yanada kengayishi va mustahkamlanishiga yaqindan yordam beradi degan umiddamiz.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Мир. 1974. 614 с.
2. Семчиков Ю.Д., Жильцов С.Ф., Кашаева В.Н. Введение в химию полимеров. М.: Высшая школа. 1988. 150 с.
3. Энциклопедия полимеров. Т. 1-3, М., 1972-1978.
4. С.Ш.Рашидова, Т.И.Усманов, Э.Н.Назиров. Полимерлар соҳасидаги русча-ўзбекча-инглизча атамалар луғати. Т.: “Фан”. 2001. 193 б.
5. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1976. 437 с.
6. Асқаров М.А., Ойхўжаев Б.И., Аловиддинов А.Б. Полимерлар химияси. Т.: “Ўқитувчи”. 1981. 470 б.
7. Кирш Ю.Э. Поливинилпирролидоны и другие поли N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 256 с.
8. Бозоров Н.И. Радиальная полимеризация N-винилкапролактама в алифа-тических спиртах. Дисс... канд. хим. наук. Т.: ИХФП АНРУз. 2004. -111 с.
9. Асқаров М.А., Исмоилов И.И. Полимерлар кимёси ва физикаси. Т.: Ўзбекистон. 2004. 416 б.
10. Asqarov M., Ismoilov R., Ro‘ziyev R., Toshev I. Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkent, TURON-IQBOL, 2006.
11. Исмоилов И.И., Рафиқов А.С. Полимерланишни донор-акцептор механизми. Тошкент, ТКТИ, 2003.
12. Рашидова С.Ш., Наджимутдинов Н.Н., Усмонов Т.И. Полимерлар кимёсига кириш. Тошкент. 2003. 63 бет.
13. Мусаев У.Н., Бобоев У.М., Курбонов Ш.А., Хақимжонов Б.Ш., Мухамадиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошкент, Университет, 2001.
14. Практикум по высокомолекулярным соединениям. / Под ред. В.А.Кабанова. М.: Химия. 1985. 224 с.
15. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasidan amaliy mashg‘ulotlar. Toshkent, Yangi asr avlodi, 2006.

## MUNDARIJA

So'zboshi .....	3
Kirish .....	4
Polimerlarning kimyoviy tuzilishi .....	8
Polimerlar sintezining umumiy uslublari .....	11
1-Qism. Sintetik polimerlarning olinishi .....	19
I Bob. Radikal polimerlanish reaksiyalari .....	19
Monomerlarning kompleks-radikal polimerlanishi .....	25
II Bob. Ionli polimerlanish reaksiyalari .....	35
III Bob. Polikondensatlanish reaksiyalari .....	42
3.1. Polikondensatlanishning turlari .....	43
3.2. Polikondensatlanish termodinamikasi .....	44
3.3. Polikondensatlanish kinetikasi .....	45
3.4. Polikondensatlanish tezligi va polimer molekulyar massasiga haroratning ta'siri .....	47
3.5. Karozers tenglamasi .....	48
3.6. Polikondensatlanishning destruktiv reaksiyalari .....	52
3.7. Polikondensatlanishning amaliy usullari .....	54
IV Bob. Sopolimerlanish reaksiyalari .....	57
2-Qism. Polimerlarning fizik-kimyoviy xossalari .....	66
V Bob. Polimer eritmaları .....	66
5.1. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi .....	70
5.2. Polimer eritmalarining xossalari. Bo'kish va erish .....	75
5.3. Polimerlarning bo'kishi va erishga ta'sir etuvchi omillar .....	79
5.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi .....	81
5.5. Polimerlarning erish termodinamikasi .....	85
5.6. Erishning integral va differensial issiqliklari, aralashishning Flori-Xaggin nazariyasi .....	89
5.7. Polimerlar uchun "yaxshi", "yomon" va "teta" erituvchilar haqida tushuncha .....	92
VI Bob. Polimerlarning molekulyar massasi va molekulyar-massaviy taqsimlanishi .....	96
6.1. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari .....	96
6.2. Polimerlarni fraksiyalash .....	115
VII Bob. Makromolekulyar reaksiyalar .....	119
7.1. Polimeranalogik o'zgarishlar .....	119
7.2. Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan makromolekulyar reaksiyalar .....	123

7.3 Polimerlanish darajasining pasayishi bilan boradigan makromolekulyar reaksiyalar – Destruksiya .....	127
7.4. Polimer va oligomer antipirenlari .....	137
VIII Bob. Tabiiy polimerlar .....	143
Sellyuloza va uning hosilalari .....	143
O'zbekistonda polimerlar va ular asosidagi mahsulotlarni ishlab chiqarish .....	160
1-Laboratoriya ishi. Monomer konsentratsiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri .....	171
2-Laboratoriya ishi. Butilmetakrilatning radikal polimerlanishida inicirlash tezligini aniqlash .....	172
3-Laboratoriya ishi. Akrilonitrilning eritmada polimerlanishi .....	173
4-Laboratoriya ishi. Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish iniciatori bilan polimerlanishi .....	174
5-Laboratoriya ishi. Akrilonitrilning munchoqsimon (suspensiy) polimerlanishi .....	174
6-Laboratoriya ishi. Akrilonitrilni massada polimerlanish kinetikasi.....	175
7-Laboratoriya ishi. Stirolning kationli polimerlanishi .....	177
8-Laboratoriya ishi. Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi .....	178
9-Laboratoriya ishi. Adipin kislotasini dietilenglikol bilan polikondensatlanishi .....	179
10-Laboratoriya ishi. Chiziqsimon poliuretanning olinishi .....	180
11-Laboratoriya ishi. Epoksid smolasining olinishi .....	182
12-Laboratoriya ishi. Polimetakril kislotasini $\epsilon$ -kaprolaktam bilan aminlash .....	184
13-Laboratoriya ishi. Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi va olingan polimerni xarakterlash .....	185
14-Laboratoriya ishi. Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi....	187
15-Laboratoriya ishi. Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentratsiyalarida o'rganish .....	188
16-Laboratoriya ishi. Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi .....	190
17-Laboratoriya ishi. Sellyulozaning murakkab efilrlarini olish (ish mo'rili shkaft ostida bajariladi) .....	192
18-Laboratoriya ishi. Karboksimetilsellyuloza olish .....	194
19-Laboratoriya ishi. Yog'och qipig'idan sellyuloza olish .....	196
20-Laboratoriya ishi. Polivinilxloridning termik destruksiyasi .....	196

21-Laboratoriya ishi. O'zgarmas haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi .....	198
22-Laboratoriya ishi. Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi .....	199
23-Laboratoriya ishi. Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi.....	200
24-Laboratoriya ishi. Polivinilspirtning oksidlanish destruksiyasi .....	201
25-Laboratoriya ishi. Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi .....	203
26-Laboratoriya ishi. Poliakrilamidni eritmada destruksiyanishi .....	204
27-Laboratoriya ishi. Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o'rganish .....	205
28-Laboratoriya ishi. To'rsimon polimerning bo'kish tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri .....	206
29-Laboratoriya ishi. Choklangan polimer to'rining ba'zi bir strukturaviy parametrlarini muvozanatli bo'kish darajasi bo'yicha baholash .....	207
30-Laboratoriya ishi. Polimerning erish kritik haroratlaridan $\theta$ - haroratini aniqlash .....	209
31-Laboratoriya ishi. Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan aniqlash .....	211
32-Laboratoriya ishi. Makromolekulaning bo'kish koeffisientini aniqlash .....	212
33-Laboratoriya ishi. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va $\alpha$ parametrlarini aniqlash .....	214
34-Laboratoriya ishi. Polimer makromolekularining polidispersligini viskozimetrik usulda baholash .....	215
35-Laboratoriya ishi. Polimer makromolekulari polidispersligini turbidimetrik titrlash usuli bilan baholash .....	217
36-Laboratoriya ishi. Polimerning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash .....	219
37-Laboratoriya ishi. Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash....	220
38-Laboratoriya ishi. Epoksid smolalarning molekulyar massasini aniqlash .....	222
39-Laboratoriya ishi. Polielektrolitni suvli va tuzli eritmalarining gidrodinamik xossalari .....	224
40-Laboratoriya ishi. Polielektrolit makromolekulari orasidagi kooperativ reaksiyalar .....	226
41-Laboratoriya ishi. Matrisa-oligomer turidagi molekulararo ta'sirlashuvni o'rganish .....	228
42-Laboratoriya ishi. Kuchsiz kationitning sintezi .....	229

43-Laboratoriya ishi. Kationitning statik almashinuv sig'imini aniqlash .....	230
44-Laboratoriya ishi. Anionitning statistik almashinuv sig'imini aniqlash .....	230
45-Laboratoriya ishi. Polimerlarning termomexanik xossalarini o'rganish .....	231
46-Laboratoriya ishi. Dinamometriya usuli bilan kristall va amorf polimerlarning mexanik xossalarini o'rganish .....	233
47-Laboratoriya ishi. Polimerlarning deformatsiyalanishida gisterezis hodisasini o'rganish .....	235
48-Laboratoriya ishi. Polimerlarning kristallanish kinetikasi .....	236
49-Laboratoriya ishi. Polimerlarning tuzilishini fizik-mexanik xossalariga ta'sirini o'rganish .....	238
Ilovalar .....	239
Xulosalar .....	246
Foydalanilgan adabiyotlar .....	247

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	4
Химическое строение полимеров.....	8
Общая методика синтеза полимеров.....	11
1. Часть. Получение синтетических полимеров.....	19
Глава I. Реакции радикальной полимеризации.....	19
Комплексно-радикальная полимеризация мономеров.....	25
Глава II. Реакции ионной полимеризации.....	35
Глава III. Реакции поликонденсации.....	42
3.1. Виды поликонденсации.....	43
3.2. Термодинамика поликонденсации.....	44
3.3. Кинетика поликонденсации.....	45
3.4. Влияния температуры на скорость поликонденсации молекулярную массу полимера.....	47
3.5. Уравнение Карозерса.....	48
3.6. Деструктивная реакция поликонденсации.....	52
3.7. Практические методы поликонденсации.....	54
Глава IV. Реакции сополимеризации.....	57
Част 2. Физико-химические свойства полимеров.....	66
Глава V. Растворы полимеров.....	66
5.1. Конформация цепи полимеров. Сгибаемость цепи.....	70
5.2. Свойства растворов полимера. Набухание и растворение.....	75
5.3. Факторы влияющие на набухаемость и растворимость полимеров	79
5.4. Применение правила фаз к растворам полимера.....	81
5.5. Термодинамика растворение полимеров.....	85
5.6. Интегральные и дифференциальные теплоты растворения, теория смешивания Флори-Хагинса.....	89
5.7. Понятие о «хороших», «плохих» и «тета» растворителей для полимеров.....	92
Глава VI. Молекулярно-массовое распределение и молекулярная масса полимеров.....	96
6.1. Методы определения молекулярная масса полимеров.....	96
6.2. Фракционирование полимеров.....	115
Глава VII. Макромолекулярные реакции.....	119
7.1. Полимераналогичные превращения.....	119
7.2. Макромолекулярные реакции, приводящие к увеличению степени полимеризации.....	123

7.3. Макромолекулярные реакции, приводящие к уменьшению степени полимеризации – Деструкция.....	127
7.4. Полимерные и олигомерные антицирены.....	137
Глава VIII. Естественные полимеры.....	143
Целлюлоза и его производные.....	143
Полимеры в Узбекистане и производство продуктов на их основе.....	160
1-Лабораторная работа. Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации.....	171
2-Лабораторная работа. Определение скорости инициирования радикальной полимеризации бутилметакрилата.....	172
3-Лабораторная работа. Полимеризация акрилонитрила в растворе.....	173
4-Лабораторная работа. Полимеризация акрилонитрила с окислительно-восстановительным инициатором.....	174
5-Лабораторная работа. Суспензионная полимеризация акрилонитрила.....	174
6-Лабораторная работа. Кинетика полимеризации акрилонитрила в массе.....	175
7-Лабораторная работа. Катионная полимеризация стирола.....	177
8-Лабораторная работа. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой.....	178
9-Лабораторная работа. Поликонденсация адипиновой кислоты с диэтиленгликолом.....	179
10-Лабораторная работа. Получение линейного полиуретана.....	180
11-Лабораторная работа. Получение эпоксидного смолы.....	182
12-Лабораторная работа. Аминирование метакриловой кислоты с $\epsilon$ -капролактамом.....	184
13-Лабораторная работа. Характеристика полимера полученного щелочным гидролизом полиакриламида.....	185
14-Лабораторная работа. Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида.....	187
15-Лабораторная работа. Изучение гидролиз полиакриламида при различных концентрациях щелочи полимера.....	188
16-Лабораторная работа. Щелочной гидролиз полиакриламида при различных температурах.....	190
17-Лабораторная работа. Получение сложных эфиров целлюлозы (выполняется под вытежным шкафом).....	192
18-Лабораторная работа. Получение карбоксиметилцеллюлозы.....	194
19-Лабораторная работа. Получение целлюлозы из древесной опилки.....	196

20-Лабораторная работа. Термическая деструкция поливинилхлорида.....	196
21-Лабораторная работа. Термическая деструкция полтметилметакрилата при постоянной температуре.....	198
22-Лабораторная работа. Термическая деструкция стабилизационная поливинилхлорида.....	199
23-Лабораторная работа. Термоокислительная деструкция полимеров.....	200
24-Лабораторная работа. Окислительная деструкция поливинилспирта.....	201
25-Лабораторная работа. Гидролитическая деструкция полиамидов.....	203
26-Лабораторная работа. Деструкция полиакриламидов в растворе.....	204
27-Лабораторная работа. Изучение деструкция полиакриламида в растворе при различных температурах.....	205
28-Лабораторная работа. Влияние приподы растворителя на скорость набухания сеточных полимеров.....	206
29-Лабораторная работа. Оценка по степени равновесного набухания некоторых структурных параметров сшитых полимерных сеток.....	207
30-Лабораторная работа. Определение $\theta$ - температуры по критической температуре растворения полимера.....	209
31-Лабораторная работа. Определение молекулярная масса полимеров вискозиметрическом методом.....	211
32-Лабораторная работа. Определение коэффициента набухания макромолекул.....	212
33-Лабораторная работа. Определение параметров $K$ и $a$ по уравнению Марка-Куна-Хаувинка.....	214
34-Лабораторная работа. Оценка полидисперсности макромолекулы полимера по вискозиметрическом методом.....	215
35-Лабораторная работа. Оценка полидисперсности макромолекулы полимера по турбидиметрическому титрованию.....	217
36-Лабораторная работа. Определение молекулярной массы полимера на криоскопическим методом.....	219
37-Лабораторная работа. Определение молекулярной массы полиамидов.....	220
38-Лабораторная работа. Определение молекулярной массы эпоксидных смол.....	222
39-Лабораторная работа. Гидродинамические свойства водных и солевых растворов полиэлектролита.....	224

40-Лабораторная работа. Кооперативные реакции макромолекулы полиэлектролита.....	226
41-Лабораторная работа. Изучение взаимодействия матрица-олигомер межмолекулярного типа.....	228
42-Лабораторная работа. Синтез слабых катионитов.....	229
43-Лабораторная работа. Определение статическо обменного объема катионита.....	230
44-Лабораторная работа. Определение статическо обменного объема анионита.....	230
45-Лабораторная работа. Изучение термомеханических свойств полимеров.....	231
46-Лабораторная работа. Изучение механических свойств кристаллических и аморфных полимеров динамометрическим методом.....	233
47-Лабораторная работа. Изучение явления гистерезиса при деформации полимеров.....	235
48-Лабораторная работа. Кинетика кристаллизации полимеров.....	236
49-Лабораторная работа. Изучения влияние строения полимеров на физико-механические свойства.....	238
Приложение.....	239
Выводы.....	246
Использованная литература.....	247

## CONTENT

Foreword.....	3
Introduction.....	4
Chemical structure of polymers.....	8
General technique of polymers synthesis.....	11
Part I. Receipt of synthetic polymers.....	19
Chapter I. Reactions of radical polymerization.....	19
Complex-radical polymerization of monomers.....	25
Chapter II. Reactions of ionic polymerization.....	35
Chapter III. Polycondensation reaction.....	42
3.1. Kinds of Polycondensation.....	43
3.2. Thermodynamics of Polycondensation.....	44
3.3. Kinetics of polycondensation.....	45
3.4. Influences of temperature on the speed of polycondensation and molecular weight of polymers.....	47
3.5. Carothers equation.....	48
3.6. Destructive reaction of polycondensation.....	52
3.7. Practical methods of polycondensation.....	54
Chapter IV. Copolymerization reactions.....	57
Part 2. Physical and chemical properties of polymers.....	66
Chapter V. Solutions of polymers.....	66
5.1. Conformation of polymers chain. Flexibility of the chain.....	70
5.2. Properties of polymer solutions. Swelling and dissolution.....	75
5.3. Factors influencing on swelling and solubility of polymers.....	79
5.4. Application of phase rule to the polymer solution.....	81
5.5. Thermodynamics of polymers dissolution.....	85
5.6. Integrated and differential warmth of dissolution, Flory-Huggins theory of mixing.....	89
5.7. The concept of "good", "bad" and "theta" solvents for polymers.....	92
Chapter VI. Molecular weight distribution and molecular weight polymers	96
6.1. Methods of determining molecular weight polymers.....	96
6.2. Fractionation of polymers.....	115
Chapter VII. Macromolecular reactions.....	119
7.1. Polymer-making.....	119
7.2. Macromolecular reactions leading to an increase in the degree of polymerization.....	123
7.3. Macromolecular reactions leading to decrease the degree of polymerization –Destruction.....	127

7.4. Polymeric and oligomeric antiperins.....	137
Chapter VIII. Natural polymers.....	143
Cellulose and its derivatives.....	143
Polymers in Uzbekistan and production based on them.....	160
Laboratory work 1. Effect of monomer concentration on polymerization rate.....	171
Laboratory work 2. To determine the rate of radical polymerization of butyl methacrylate initialization.....	172
Laboratory work 3. Polymerization of acrylonitrile in solution.....	173
Laboratory work 4. Polymerization of acrylonitrile with the redox initiator.....	174
Laboratory work 5. Suspension polymerization of acrylonitrile.....	174
Laboratory work 6. The kinetics of polymerization of acrylonitrile in bulk.....	175
Laboratory work 7. Cationic polymerization of styrene.....	177
Laboratory work 8. Copolymerization of methyl methacrylate and methacrylic acid.....	178
Laboratory work 9. Polycondensation of adipic acid with diethyleneglycol.....	179
Laboratory work 10. Obtaining a linear polyurethane.....	180
Laboratory work 11. Getting the epoxy resin.....	182
Laboratory work 12. Amination of methacrylic acid with $\epsilon$ -caprolactam....	184
Laboratory work 13. Characteristics of the polymer obtained by alkaline hydrolysis of polyacrylamide.....	185
Laboratory work 14. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and acrylamide.....	187
Laboratory work 15. Study of hydrolysis of polyacrylamide at different concentrations of alkaline polymer.....	188
Laboratory work 16. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide at different temperatures.....	190
Laboratory work 17. Obtaining cellulose esters (runs under hood).....	192
Laboratory work 18. Getting carboxymethylcellulose.....	194
Laboratory work 19. Obtaining pulp from wood chips.....	196
Laboratory work 20. Thermal degradation of polyvinylchloride.....	196
Laboratory work 21. Thermal degradation of polymethylmethacrylate at constant temperature.....	198
Laboratory work 22. Thermal degradation of polyvinylchloride stabilization.....	199
Laboratory work 23. Thermooxidative degradation of polymers.....	200
Laboratory work 24. Oxidative degradation of polyvinyl alcohol.....	201
Laboratory work 25. Hydrolytic degradation of polyamides.....	203
Laboratory work 26. Degradation of polyacrylamide in solution.....	204

Laboratory work 27. Study of degradation of polyacrylamide solution at different temperatures.....	205
Laboratory work 28. The influence of solvent nature on the rate of swelling of net polymers.....	206
Laboratory work 29. Evaluation of the degree of equilibrium swelling of some structural parameters of stitched polymer nets.....	207
Laboratory work 30. Determination of $\theta$ -temperature in critical temperature dissolution of the polymer.....	209
Laboratory work 31. Determination of molecular weight polymers viscosimetric method.....	211
Laboratory work 32. Determination of the swelling of macromolecules....	212
Laboratory work 33. Determination of the parameters K and $\alpha$ in the equation of Mark-Kuhn-Houwink.....	214
Laboratory work 34. Estimation of polydispersity of macromolecule polymer by viscosimetric method.....	215
Laboratory work 35. Estimation of polydispersity of macromolecule polymer by turbidimetric titration.....	217
Laboratory work 36. Determination of the molecular weight of polymer by the cryoscopic method.....	219
Laboratory work 37. Determination of molecular weight polyamides.....	220
Laboratory work 38. Determination of molecular weight epoxy resins.....	222
Laboratory work 39. Hydrodynamic properties of water and salt solutions of polyelectrolyte.....	224
Laboratory work 40. Cooperative reaction of polyelectrolyte macromolecules.....	226
Laboratory work 41. Study of the interaction matrix of intermolecular oligomer-type.....	228
Laboratory work 42. Synthesis of weak cation exchangers.....	229
Laboratory work 43. Determination of static exchange of cation.....	230
Laboratory work 44. Determining the static anion exchange volume.....	230
Laboratory work 45. Study of thermomechanical properties of polymers...	231
Laboratory work 46. The mechanical properties of crystalline and amorphous polymers dynamometer.....	233
Laboratory work 47. Studying the phenomenon of hysteresis in the deformation of polymers.....	235
Laboratory work 48. Crystallization kinetics of polymers.....	236
Laboratory work 49. The effect of polymer structure on physical and mechanical properties.....	238
Appendix.....	239

Conclusions.....	246
References.....	247

*O'quv-uslubiy nashr*

## **POLIMERLAR KIMYOSI**

O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi pedagogika oliy o'quv yurtlarining kimyo ixtisosligi bo'yicha ta'lim olayotgan bakalavriat talabalari uchun o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etgan

Muharrir: *A.Abdudzizov*  
Texnik muharrir: *Ya.T.Yusupov*  
Musahhih: *S.X.Abdullayeva*

Nashriyot litsenziyasi AI № 170. 23.12.2009  
Bosishga ruxsat etildi 07.02.2013.  
Qog'oz bichimi 60×84 1/16.  
Times New Roman garniturasida terildi.  
Ofset uslubida oq qog'ozda chop etildi.  
Nashriyot hisob tabog'i 15, shartli b.t. 17. Adadi 500.  
Buyurtma №64. Bahosi kelishuv asosida

“NAVRO'Z” nashriyoti  
Toshkent, A.Temur ko'chasi, 19.

“Shams ASA” Mas'uliyati cheklangan jamiyat bosmaxonasida chop etildi.  
Toshkent shahri, Bunyodkor shox ko'chasi, 28.



**Mirkomilov Shavkat Miromilovich** – texnika fanlari doktori, professor. 1946 yilda Toshkent shahrida tavallud topgan. 1968 yilda Nizomiy nomidagi Toshkent Davlat Pedagogika institutini “Kimyo–biologiya” bo‘limini muvaffaqiyatli tamomlab, shu institutning “Kimyo” kafedrasida ish boshladi. Uning kimyo va uni o‘qitish metodikasiga oid 200 dan ortiq ilmiy ishlari, jumladan 15 dan ortiq darslik, o‘quv qo‘llanma va metodik qo‘llanmalari chop etilgan hamda 15 ta mualliflik guvohnomalarini olgan. Hozirgi kunda TDPU “Kimyo va uni o‘qitish metodikasi” kafedrasida professor lavozimida faoliyat ko‘rsatmoqda.



**Bozorov Nurad Ismatovich** – kimyo fanlari nomzodi. 1976 yilda Buxoro viloyatining G‘ijduvon tumanida tavallud topgan. 1999 yilda Buxoro davlat universitetining “Kimyo” bo‘limini muvaffaqiyatli tamomlab, O‘zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining “Istiqbolli polimerlar sintezi” laboratoriyasida ish boshladi. Hozirgi kunda TDPU “Kimyo va uni o‘qitish metodikasi” kafedrasida dotsent lavozimida faoliyat ko‘rsatmoqda.



**Ismoilov Isroil Ismoilovich** - kimyo fanlari doktari, professor. 1950 yilda Toshkent shahrida tavallud topgan. 1971 yilda Toshkent politexnika institutining kimyo-texnologiya fakultetini tamomlagan. Uning polimerlar kimyosiga oid 400 dan ortiq ilmiy ishlari, shulardan 25 dan ortiq darslik, o‘quv qo‘llanma va monografiyalari chop etilgan. Hozirgi kunda TDPU “Kimyo va uni o‘qitish metodikasi” kafedrasida professor lavozimida faoliyat ko‘rsatmoqda.