

OXB.2
541
YU-94

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanidan laboratoriya mashg'ulotlari



O'QUV QO'LLANMA

T.M. Babayev, M.G. Muxamediyev,
D.A. Gafurova, D.N. Shaxidova, M. Maxkamov

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA
O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**

**T.M. Babayev, M.G. Muxamediyev,
D.A. Gafurova, M. Maxkamov, D. N. Shaxidova**

**YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR
KIMYOSI FANIDAN LABORATORIYA
MASHG'ULOTLARI**

O'quv qo'llanma

5140500-Kimyo



Toshkent – 2022

UO'K 544(075.8)

KBK 24.1ya73

Yu 99

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanidan laboratoriya mashg'ulotlari [Matn]: o'quv qo'llanma / T.M. Babayev [va boshq.]. – Toshkent: Spectrum Media Group, 2022. – 384 b.

Mazkur o'quv qo'llanma respublikamiz universitetlarining kimyo fakultetlarida 5140500-“Kimyo” ta'lim yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalari uchun “Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” fanidan laboratoriya mashg'ulotlarini bajarishda qo'llanma sifatida foydalanishga mo'ljallangan. Qo'llanma fan umumiy kursining o'qitish tamoyillariga mos ravishda tuzilgan. O'quv qo'llanmaning asosiy vazifasi talabalarga kursning umumiy nazariy qismida beriladigan polimerlar sintezi, ularning kimyoviy o'zgarishlari, fizik-kimyoviy hamda mexanik xossalari, tuzilishi kabi bo'limlarini chuqurroq anglash va o'zlashtirishga yordam berishdan iborat. Har bir bo'lim bo'yicha nazariy qism va laboratoriya ishlarini olib borish bo'yicha izohlar berilgan.

Taqrizchilar:

kimyo fanlari doktori, professor G. A. Ixtiyarova va kimyo fanlari doktori, professor X. I. Akbarov.

ISBN 978-9943-8499-3-8

© T.M.Babayev, M.G.Turgunbayev, D.A.Gafurova,
M.Maxkamov, D.N.Shaxidova, 2022
© «Spectrum Media Group», 2022

Аннотация

Данное учебное пособие предназначено как пособия для проведения лабораторных занятий по предмету «Химия высокомолекулярных соединений» для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 5140500-«Химия» на химических факультетах университетов Республики. Пособие разработано в соответствии с принципами преподавания общего курса предмета. Основная задача учебника помочь студентам глубже понять и усвоить из общей теоретической части курса таких отделов как синтез полимеров, их химические изменения, физико-химические и механические свойства, структура. Каждый раздел имеет теоретический часть и пояснения по проведению лабораторных работ.

Рецензенты: доктор химических наук, профессор Г. А. Ихтиярова и доктор химических наук, профессор Х. И. Акбаров.

Annotation

This textbook is intended as a manual for laboratory studies on the subject "Chemistry of high-molecular compounds" for undergraduate students studying in the direction 5140500-"Chemistry" at the chemical faculties of the universities of the Republic. The manual has been developed in accor-

dance with the principles of teaching the general course of the subject. The main task of the textbook is to help students better understand and learn from the general theoretical part of the course such departments as polymer synthesis, their chemical changes, physicochemical and mechanical properties, and structure. Each section has a theoretical part and explanations for laboratory work.

Reviewers: Doctor of Chemistry, Professor G. A. Ikhtiyarova and Doctor of Chemistry, Professor Kh. I. Akbarov.

SO‘ZBOSHI

Mazkur o‘quv qo‘llanmaning maqsadi respublikamiz universitetlari kimyo fakultetlarida 5140500-“Kimyo” ta‘lim yo‘nalishi bo‘yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalarini, keyinchalik qanday mutaxassislikni olishdan qat‘iy nazar, kimyogar-bakalavr bilishi lozim bo‘lgan yuqori molekulyar birikmalar kimyosi asoslari va uning muhim amaliy xususiyatlari bilan tanishtirishdan iborat.

Umumiy kursni o‘qishda asosiy e‘tibor yuqori molekulyar birikmalar makromolekulalarining katta o‘lchami va zanjirsimon tuzilganligi sababli quyi molekulyar birikmalardan farqlanuvchi xossalarini tushuntirishga qaratilgan.

“Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” umumiy nazariy kursi talabalar tomonidan laboratoriya ishlarini bajarish bilan olib boriladi.

Qo‘llanma Mirzo Ulug‘bek nomidagi O‘zbekiston Milliy universiteti Kimyo fakultetining Polimerlar kimyosi kafedrasida bir necha yil davomida ishlab chiqilgan amaliy mashg‘ulotlar bo‘yicha uslubiy qo‘llanmalar hamda xorijiy mamlakatlarda tajribalari asosida yaratilgan bo‘lib, hozirgi zamon polimerlar kimyosi va fizik kimyosining eng asosiy bo‘limlarini o‘z ichiga qamrab olgan. Qo‘llanmada 100 ga yaqin laboratoriya mashg‘ulotlarini bajarish uchun izohlar berilgan va bu ishlar asosida oliy o‘quv yurtlari uchun tanlov asosida

qori molekulyar birikmalar kimyosidan labora-
riya mashg'ulotlari rejasini tuzish imkoniyatini
eradi.

Qo'llanmada keltirilgan nazariy va amaliy
materiallar universitetlarning 5140500-"Kimyo" ta'-
lim yo'nalishi bo'yicha tahsil olayotgan baka-
lavriatura talabalari malakasiga qo'yilgan talablar
va mazkur dasturlarga mos ravishda tuzilgan,
ammo tavsiya etilayotgan kitob kimyo texnologiya
institutlarida va boshqa mutaxassisliklarda o'qi-
tilayotgan polimerlar kursi uchun ham qo'llanma
sifatida xizmat qilishi mumkin.

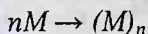
Uslubiy qo'llanmani texnikaviy va nashrga
tayyorlash ishlari polimerlar kimyosi kafedrasida
o'qituvchisi B. Orziqulov tomonidan bajarilgan.

I BOB. POLIMERLAR SINTEZI

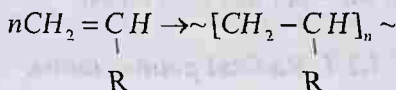
1.1. POLIMERLANISH REAKSIYALARI

Polimerlanish deb qo‘shimcha mahsulotlar ajralib chiqmaydigan va reaksiyaga kirishayotgan moddalarning elementar tarkibi o‘zgarmaydigan bir qancha molekulaning birikish reaksiyasiga aytiladi.

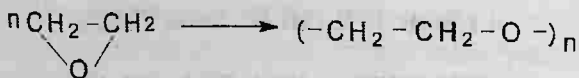
Polimerlanish reaksiyasini umumiy holda quyidagicha tasvirlash mumkin:



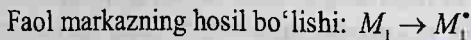
Odatda monomer sifatida tarkibida qo‘shbog‘ bo‘lgan moddalar xizmat qiladi.



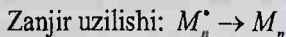
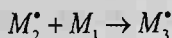
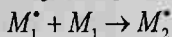
Polimerlar hosil bo‘lish reaksiyalarini qatnashayotgan monomerlar soniga qarab, gomopolimerlanish (bitta monomer) va sopolimerlanish (ikki yoki undan ko‘p monomerlar) deb farqlanadi. Ba’zi hollarda tarkibida qo‘shbog‘ bo‘lmagan monomerlar asosida ham polimerlanish sodir bo‘lishi mumkin:



Zanjirli polimerlanish uchta elementar reaksiyadan iborat:



Zanjir rivojlanishi:

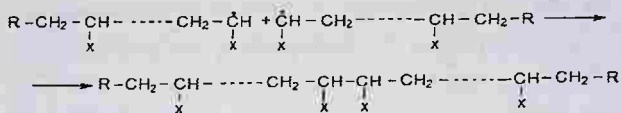


bu yerda, M_1 – monomer molekulasi; M^* – faol markaz; $M_2^*, M_3^*, \dots, M_{n-1}^*, M_n^*$ – rivojlanayotgan radikallar; M_n – polimer molekulasi.

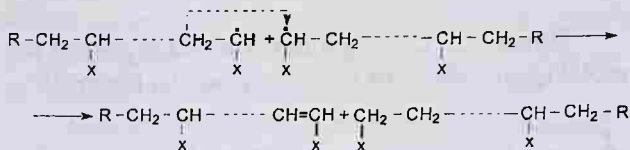
1.1.1. Radikal polimerlanish

Zanjir rivojlanishi natijasida π – bog' σ – bog'ga aylanadi. Bu reaksiya π – va σ – bog'lar energiyalari farqi hisobiga issiqlik chiqishi bilan boradi. Juftlashmagan elektron yo'qolishi bilan reaksiya zanjir uziladi (o'sishdan to'xtaydi). Shu sababli ikki radikalning o'zaro ta'siri zanjir uzilishiga olib keladi.

Bunday jarayonning eng oddiy misoli bo'lib erkin radikallarning o'zaro birlashish-rekombinatsiyalanish:



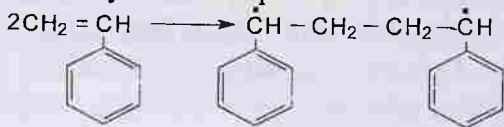
yoki disproporsilanish reaksiyasi hisoblanadi:



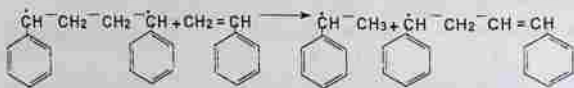
Radikal polimerlanishni initsirlash usullari

Polimerlanishni boshlash uchun zarur initsirovchi erkin radikallar quyidagi usullar bilan olinadi:

Termik initsirlash. Erkin radikallar manbai bo'lib monomerlarning o'z molekulari, masalan, stiro, metilmetakrilat va etilen xizmat qiladi. Termik polimerlanishni ba'zan monomerning ikki molekulasi to'qnashishida bog'lar uzilishi natijasida avvaliga biradikal hosil bo'lishidan iborat bimolekulyar reaksiya deb ham qaraladi:

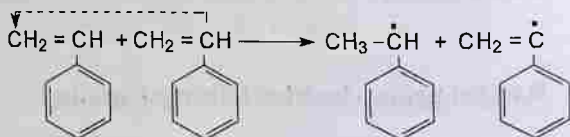


Hosil bo'lgan biradikal monomer molekulasi bilan to'qnashib initsirlovchi radikal hosil qiladi:



Initsirlovchi radikal

Bunda Ch. Uolling tomonidan taklif etilgan bi-molekulyar initsirlash mexanizmi ancha ishonchli:



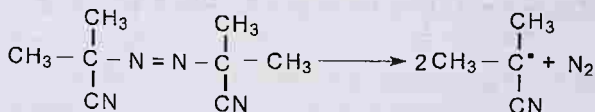
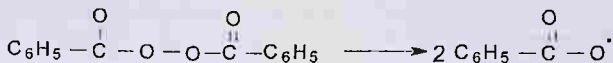
Fotopolimerlanish. Yorug'lik kvanti yutilganda molekularlar qo'zg'olgan holatga keladi. Fotoinitsirlash haroratga bog'liq bo'lmagani uchun bu jarayonning faollanish energiyasi nolga yaqin. Fotopolimerlanish tezligi qo'shimcha faol radikal-lar hosil qiluvchi manba-*sensibilizatorlar* (peroksidlar, erituvchilar) ishtirokida ortishi mumkin. Fotopolimerlanish reaksiyasining tezligi yorug'likning intensivligiga bog'liq bo'lib, yorug'lik intensivligining kvadrat ildizi qiymati bilan belgilanadi:

$$V = K\sqrt{I} \quad \text{yoki} \quad V = K \cdot I^{0.5}$$

Elektrokimyoviy initsirlash. Bunda polimerlanishni boshlovchi faol markazlar (erkin radikallar, kation va anionlar, ion-radikallar) elektr toki ta'sirida vujudga keladi.

Radiatsion polimerlash – monomerlarni α -, β -, γ -nurlari, rentgen nurlari, tezlatilgan elektronlar va boshqa yuqori energiyali zarrachalar bilan nurlantirilganda ham polimerlanish reaksiyasini initsirlovchi erkin radikallar hosil bo'ladi. Kichik unumli o'zgarishlarda radiatsion polimerlanish fotokimyoviy polimerlanish qonuniyatlariga bo'ysunadi.

Moddiy initsiatorlar yordamida polimerlash-sanoatda va ilmiy tadqiqot amaliyotida eng ko'p ishlatiladigan usuldir. Initsiatorlar sifatida peroksidlar va diazobirikmalar radikallar manbai sifatida ko'proq ishlatiladi. Keng miqyosda ishlatiladigan peroksidlarga benzoil peroksidni va diazobirikmalar vakili sifatida azo-izo-moy kislotasining dinitrili (DAK)ni ko'rsatish mumkin:

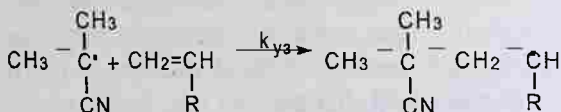


Initsiatorning parchalanishi haroratni ko'tarish yoki initsiator bilan reaksiyaga kirishadigan maxsus moddalar – **promotorlar** qo'shish bilan tezlatiladi.

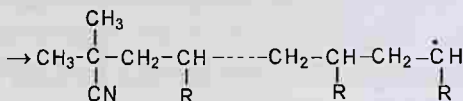
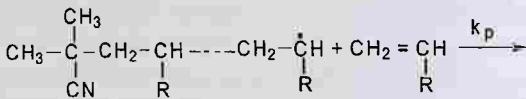
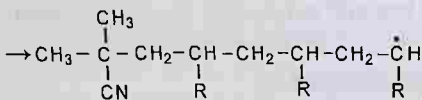
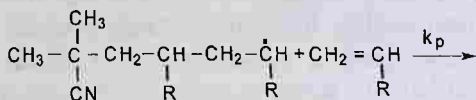
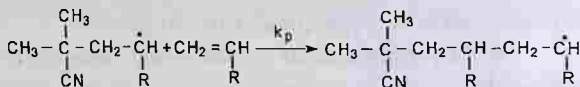
Radikal polimerlanish reaksiyasini quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:

I. Initsirlash reaksiyasi (initsiator – DAK)

Hosil bo'lgan dimetilsianmetil monomer molekulasi bilan birikib reaksiyon zanjirni boshlaydi:



II. Zanjirning rivojlanishi

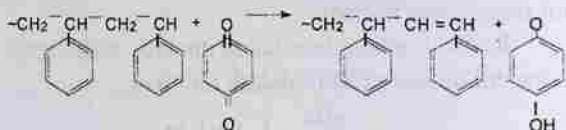


Reaksiyada faol markazlarning hosil bo'lishi bilan ularning sarf bo'lish tezligi teng bo'lsa, bu *statsionar holat* deyiladi. Amalda statsionar holatning vujudga kelishi ancha qiyin, ammo unga yaqin holatni vujudga keltirish mumkin. Bu *kvazistatsionar holat* deb ataladi.

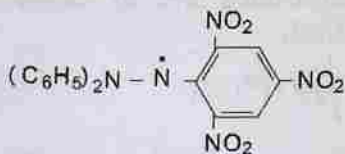
Yuqorida ko'rilgan radikal polimerlanish usullarida initsirlash tezligining pastligi, kam unumligi, destruksiya va zanjir uzatilish kabi qo'shimcha jarayonlar sodir bo'ladi.

Qator moddalar ishtirokida monomerlar polimerlanishi to'xtaydi. Samaradorligi bo'yicha bunday moddalar *ingibitorlar* va *sekinlatuvchilarga* bo'linadi. Ingibitorlar sistemadagi barcha radikalarni o'chiradi. Sekinlatuvchilar ishtirokida polimerlanish to'xtamaydi, ammo juda past tezlikda boradi.

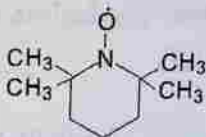
Misol sifatida stiro'l polimerlanishining gidroksinon bilan ingibirlanishini keltirish mumkin. Bunda haqiqiy ingibitor bo'lib gidroksinonning oksidlanish mahsuloti – initsirlovchi va rivojlanayotgan radikallar bilan semixinon radikalini hosil qiluvchi benzoxinon xizmat qiladi.



Ingibitorlar qatoriga polimerlanishni initsiray olmaydigan, ammo radikallar bilan reaksiyaga kirisha oladigan barqaror radikallarni kiritish mumkin. Bunday radikallardan difenilpikrilgidrazin va 2,2',6,6'-tetrametilpiperidin-oksil-1 larni keltirish mumkin.



difenilpikrilgidrazin

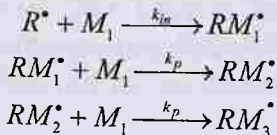


2,2,6,6-
tetrametilpiperidin-
oksil-1 (TANAN)

Radikal polimerlanishda hosil bo'lgan bitta faol markaz hisobiga to'g'ri kelgan monomer molekularining o'rtacha soniga *kinetik zanjir uzunligi* (ν) deb aytiladi.

Polimerlanish kinetikasi va unga ta'sir qiluvchi omillar

Radikal polimerlanishning har bir bosqichi o'zining tezlik konstantasi bilan tavsiflanadi:



yoki umumiy ko'rishda



bunda, k_{in} – initsirlash reaksiyasining tezlik konstantasi; k_p – zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi.

Polimerlanish reaksiyasining umumiy tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = k_{in}^{0,5} \cdot \frac{k_p}{k_{ys}^{0,5}} [I]^{0,5} [M]$$

ammo ko'pchilik hollarda polimerlanish tezligining monomer va initsiator konsentratsiyalariga bog'liqligi quyidagi empirik tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = K [I]^n [M]^m$$

bu yerda $K = k_p \cdot \left[\frac{k_{in}}{k_{ys}} \right]^{0,5}$; n va m ning qiymatlari

sharoitga qarab 0,5 dan va 1 dan chetlanishi mumkin.

Demak, radikal polimerlanish tezligi monomer va initsiator konsentratsiyalariga bevosita bog'liq ekan.

Haroratning kimyoviy reaksiya tezligiga ta'siri Arrenius tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.5)$$

bu yerda, k – reaksiyaning tezlik konstantasi; A – predeksponentsial ko'paytiruvchi, u sterik omil

deb ham yuritiladi; E – reaksiyaning faollanish energiyasi.

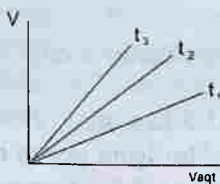
Polimerlanish jarayonlari uchun faollanish energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E_r + \frac{E_{in}}{2} - \frac{E_{uz}}{2}$$

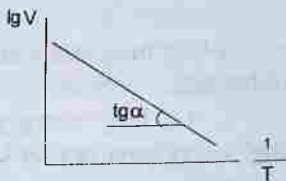
yoki

$$E = \frac{E_{in}}{2} + (E_r - \frac{E_{uz}}{2}) \quad (1.6)$$

Ma'lumki, E_r ning qiymati ko'pchilik monomerlar uchun 29 kDj/molga yaqin, E_{uz} 12–21 kDj/mol atrofida, $E_r - E_{uz}/2$ esa 18,8–23 kDj/molga teng. Agar $E_{in} = 125$ kDj/mol (benzoil peroksidi yoki azobirikmalar bilan initsirlaganda ko'pchilik hollarda uchraydigan faollanish energiyasi) deb olsak, umumiy faollanish energiyasi E uchun 84 kDj/mol qiymatni olamiz.

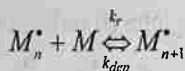


1-rasm. Polimerlanish tezligining haroratga bog'liqligi.



2-rasm. Polimerlanishning faollanish energiyasini aniqlash grafigi.

Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir haroratda qaytar bo'lib qoladi, ya'ni polimerlanish bilan depolimerlanish muvozanatga keladi:

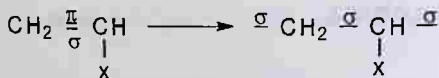


bu yerda, k_r – zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi; k_{dep} – teskari reaksiyaning (depolimerlanish) tezlik konstantasi.

Muvozanat vaqtidagi harorat yuksak harorat (T_{yuk}) deb ataladi.

Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

To'yinmagan uglevodorodlar polimerlanganida bitta qo'shbog' uzilib ikkita oddiy C–C bog' hosil bo'ladi va issiqlik ajralib chiqadi.



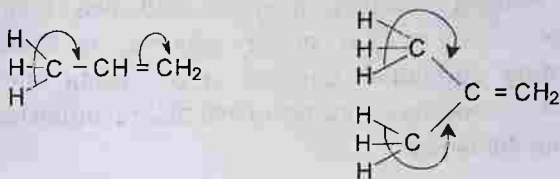
π -bog'ning uzilishi hisobiga ikkita σ -bog' hosil bo'ladi.

C = C bog' energiyasi 145,5 kkal/mol va C–C bog' energiyasi esa 84 kkal/mol bo'lgani uchun bu-larning farqi reaksiyaning issiqlik effekti qiymatini belgilaydi:

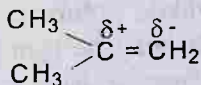
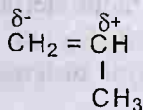
$$84 \cdot 2 - 145,2 = 22,5 \text{ kkal/mol}$$

Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish is-siqligi bu qiymatdan kichik. Masalan, propilen va

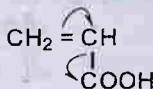
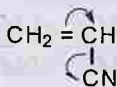
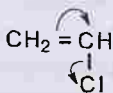
izobutilendagi metil guruhi elektrondonor o'rindosh bo'lgani uchun elektronlarni metilen guruhning o'rindoshi bo'lmagan uglerod atomi tomon yo'naltirishi oqibatida qo'shbog' qutblanadi:



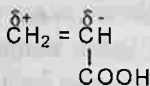
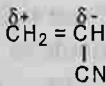
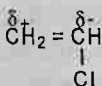
Qutblanish oqibatida o'rindoshli etilen molekulasida bitta uglerod atomi elektron buluti yuqori zichlikka, ikkinchisi esa past zichlikka ega bo'ladi:



Etilen yoki butadien molekulasiga galloid, nitril yoki karboksil kabi qutbli guruhlar kiritilishi ulardagi qo'shbog'ning qutblanganlik darajasini kuchaytiradi. Bu guruhlar elektron aktseptor o'rindoshlar bo'lgani uchun elektronlarni o'ziga tomon tortadi:



Natijada elektronlar zichligi o'rindoshli uglerod atomi tomon siljiydi:



Polimerlanishning initsirlash reaksiyasi tezligi monomerning reaksiyon qobiliyatiga bog'liq. Monomerning qutblanish darajasi ortishi bilan uning reaksiyon qobiliyati va polimerlanishni initsirlash tezligi kuchayadi.

1.1.2. Radikal sopolimerlanish reaksiyalari

Ikki va undan ortiq turli xil monomerlarni birgalikda polimerlash *sopolimerlash* deyiladi va bunda hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar *sopolimerlar* deb nomlanadi.

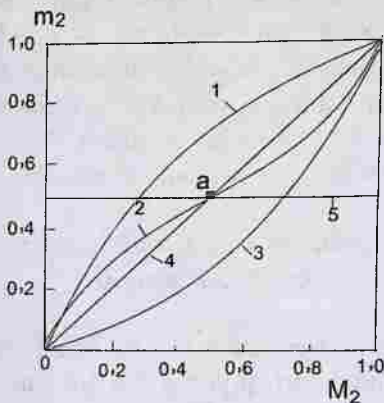
Ko'p hollarda sopolimer tarkibi shu sopolimer uchun olingan dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qiladi.

Mayo va Lyuis sopolimerlanish reaksiyasida monomerlar reaksiyon qobiliyatini ifodalash uchun quyidagi *sopolimerlanish differentsial tenglamasini* taklif qilganlar:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

r_1 va r_2 kattaliklar sopolimerlanish konstantalari yoki monomerlarning nisbiy faolligi deyiladi va sopolimerlanayotgan sistemaning muhim tavsiflaridan hi-

soblanadi. Bu kattaliklarga «monomer tarkib-polimer tarkib» egrisining ko‘rinishi bog‘liq bo‘ladi (3-rasm). $r_1, r_2 = 1$ bo‘lgan hollarda “ideal” sopolimerlanish deyiladi, yani bunda sopolimer tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibiga mos keladi.



3-rasm. Sopolimer tarkib diagrammasi:

- 1 - $r_1 = 0,1; r_2 = 1,0$; 2 - $r_1 = r_2 = 0,135$;
 3 - $r_1 = 1,0; r_2 = 0,1$; 4 - $r_1 = 1,0; r_2 = 1,0$;
 5 - $r_1 = 0; r_2 = 0$

Reaksiyaga kirishayotgan monomerlar tuzilishigagina bog‘liq bo‘lgan kattaliklarni r_1 va r_2 bilan muvofiqlashtirish maqsadida T. Alfrey va Prays har bir zanjir o‘sish konstantasi to‘rt parametr orqali ifodalanadigan «Q-e sxema» deb ataluvchi sistemani taklif qildilar:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (1.8)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (1.9)$$

bu yerda r – o‘sayotgan radikalning reaksiya qobiliyatini ifodalovchi kattalik; Q – qo‘shbog‘ning o‘rindosh bilan tutashganlik darajasiga mutanosib parametr; e_1 va e_2 – radikal va monomer qutblanganligini ko‘rsatuvchi kattaliklar bo‘lib musbat (+) yoki manfiy (-) ishoralanishi mumkin.

Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 larni hisoblash usullari

Berilgan monomerlar jufti uchun sopolimerlanish konstantalari quyidagicha aniqlanadi: M_1 va M_2 monomerlar aralashmasini har xil tarkibda boshlang‘ich konversiyalarda (reaksiya davomida reaksiya aralashma tarkibini o‘zgartirmay saqlash maqsadida, odatda reaksiya unumi 10% dan kam bo‘lgan darajada) olib boriladi, hosil bo‘lgan sopolimer ajratib olinib ikkala M_1 va M_2 komponentlar miqdori (sopolimer tarkibi)ni aniqlanadi.

Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 lar quyidagi usullar bilan hisoblanadi.

Mayo-Lyuis; Faynemann-Ross; Abkin-Gindin-Medvedev; Ezrielev-Broxina-Roskin; Kelen-Tyudesh usullari shular jumlasidandir.

1.1.3. Ionli polimerlanish

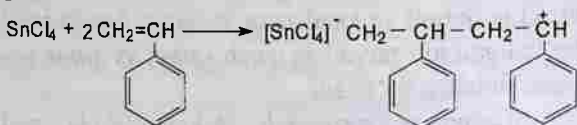
Yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishiga olib keluvchi ionli polimerlanish ham, radikal polimerlanishdek, zanjirli reaksiyadan iborat, ammo bunda rivojlanuvchi erkin radikal emas, kation yoki anion bo'ladi. Ionli polimerlanish katalizatorlar ishtirokida boradi va katalizator xarakteri hamda hosil bo'ladigan ion zaryadiga qarab *kation* va *anion* polimerlanishga bo'linadi.

Kation polimerlanish. Makromolekula hosil bo'lishida rivojlanayotgan faol markaz musbat zaryadga ega bo'lgan jarayonlar kation (elektrofil) polimerlanish deyiladi. $C = C$ qo'shbog'li to'yinmagan monomerlar kation polimerlanishining asosiy mezoni bo'lib qo'shbog'ning nukleofilligi hisoblanadi.

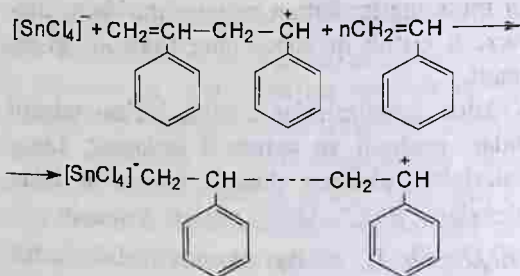
Odatda katalizatorlar sifatida kislota tabiatli moddalar: protonli va aprotonli kislotalar, Lyuis kislotalarining elektron donorli birikmalar bilan komplekslari, $Ph_3C^+ \cdot SbCl_6^-$ turdagi karboniy tuzlari, $Et_3O^+ \cdot SbCl_6^-$ xilidagi oksoniy tuzlari xizmat qiladi.

Lyuis kislotalari – $AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $ZnCl_2$, $TiCl_4$ va boshqalardan yuqori molekulyar polimerlar hosil bo'lishiga olib keluvchi alkenlarning past haroratli kation polimerlanishi uchun foydalaniladi.

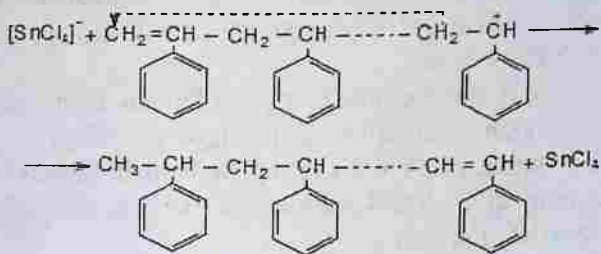
Olefinlarning metall galogenidlari ta'sirida polimerlanish mexanizmini stirolning qalay to'rt-xlorid ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin. Stirolni $SnCl_4$ bilan ta'sirlashib, avvalo kompleks hosil qiladi va u navbatdagi stirol molekulasini bilan birikib faol markaz-karboniy ioni hosil qiladi:



Zanjir rivojlanish reaksiyasi karboniy ionining zanjir uchida tiklanishi bilan monomer molekulasining birikishidan iborat:

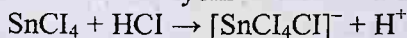
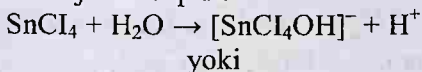


Bunda rivojlanayotgan ion qarama-qarshi uchlarning to'qnashishi natijasida katalizatorning ajrab chiqishi va makromolekula uchlaridagi zveno-larning birida qo'shbo'g' hosil bo'lishi bilan zanjir uziladi:

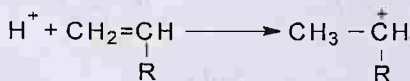


Ba'zi hollarda katalizator kiritishning o'zi polimerlanishning boshlanishiga etarli bo'lmaydi. Sistemaga nam havoning kiritilishi ham tezda polimerlanishning boshlanishiga sabab bo'ladi. Bunday reaksiyada suv *sokatalizator* vazifasini bajaradi.

Kation polimerlanishda suv bilan bir qatorda kislotalar ham sokatalizator vazifasini o'taydi. Sokatalizator katalizator molekulasini bilan ta'sirlashganda proton ajrab chiqadi:



Ajralib chiqqan proton monomer molekulasini bilan ta'sirlashib faol markaz – karboniy ioni hosil qiladi:



Ko'pincha kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi manfiy qiymatga ega bo'ladi.

Demak, ionli polimerlanishning faollanish energiyasi radikal polimerlanish faollanish energiyasidan kam bo'ladi.

Ionli polimerlanishning faollanish energiyasi quyidagicha ifoda qilinadi: $E = E_{in} + (E_r - E_{uz})$

Bunda zanjir o'sishining faollanish energiyasi E_r ning qiymati 5 kkal/mol dan 10 kkal/mol gacha o'zgarishi mumkin.

Monomolekulyar mexanizmli zanjir uzilishda kation polimerlanish elementar reaksiyalarining tezliklari quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

Faol markazning hosil bo'lishi:

$$V_{in} = K_{in} [M][K]$$

Zanjirning rivojlanishi:

$$V_r = K_r [M][M_n^+]$$

Zanjirning uzilishi:

$$V_{uz} = K_{uz} [M_n^+]$$

bu yerda $[M_n^+]$ – faol markaz konsentratsiyasi; $[K]$ – katalizator konsentratsiyasi; $[M]$ – monomer konsentratsiyasi.

Polimerlanish darajasi (\bar{P}) bilan monomer konsentratsiyasi orasida quyidagicha bog'lanish bor:

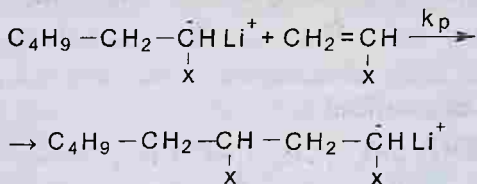
$$\bar{P} = \frac{V_r}{V_{uz}} = \frac{K_r [M][M_n^+]}{K_{uz} [M_n^+]}$$

yoki

$$\bar{P} = K[M]$$

Demak, kation polimerlanishda mahsulotning polimerlanish darajasi katalizator konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmas ekan.

Anion polimerlanish. O'sayotgan zanjir uchida faol markaz anion bo'lsa, bunday zanjirli polimerlanish *anion polimerlanish* deyiladi. Zanjir o'sish bosqichi monomerning β -uglerod atomiga anionning nukleofil hujumi natijasida sodir bo'lib, natijada yangi σ -bog' hosil bo'ladi, π -bog'ning juft elektronlari oxirgi α -uglerod atomiga ko'chadi:



Anion polimerlanish I va II guruhlar metallari, ularning alkilari, arillari, amidlari, alkoksidlari, kuchsiz asoslar-gidroksidlar, aminlar va fosfinlar hamda ionlatuvchi nurlatish usuli bilan initsirlanadi.

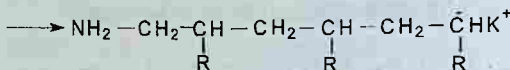
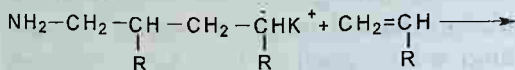
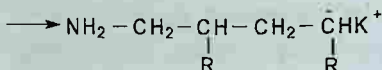
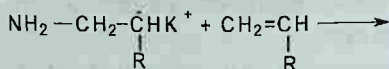
Anion polimerlanish mexanizmini to'yinmagan birikmalarning kaliy amidi (KNH_2) ammiak muhitida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin:

Faol markazning hosil bo'lishi

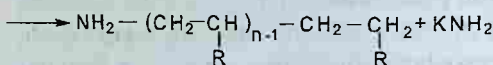
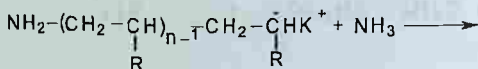


K^+ bu yerda qarshi ion vazifasini o'taydi.

Zanjir rivojlanishi

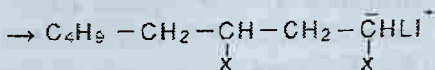
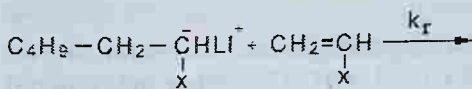
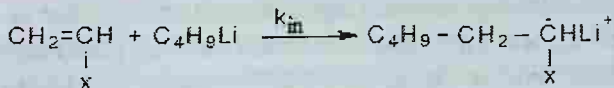


Zanjir uzilishi



Bu misolda zanjir erituvchi, ya'ni ammiak ta'sirida uziladi. Polimerlanish tezligi monomer konsentratsiyasi kvadratiga va katalizator konsentratsiyasining kvadrat ildiziga mutanosib.

Ishqoriy metallar, ularning amidlari bilan akril kislota hosilalari-akrilonitril, metakrilonitril, metil-metakrilat yaxshi polimerlanadi. Ko'pincha, ayniqsa, sanoatda anion polimerlanish katalizatorlari sifatida metallorganik birikmalar, masalan, n-butillitidiydan foydalaniladi:



Polimerlanish litiy organik birikmalar ishtirokida inert erituvchilar (uglevodorodlar) muhitida anion koordinatsionli mexanizmida borib stereotartibli polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi.

Ma'lum sharoitlarda, erituvchi yoki monomerga zanjir uzatilish bo'lmaganda va boshqa uzilish reaksiyalarida anion mexanizmida polimerlanuvchi ba'zi tizimlarda, «jonli» polimerlanish deb ataluvchi, polimer zanjirlar hosil bo'ladi va ular uzoq vaqt (1–2 haftagacha) saqlanib polimerlashni boshlash xususiyatini saqlab turadi.

Stereospesifik polimerlanish. Taktik strukturalar (izotaktik yoki sindiotaktik) hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan polimerlanish reaksiyalari *stereospesifik polimerlanish*, bunday polimerlar *esa-stereotartibli polimerlar* deb ataladi.

Koordinatsion polimerlanish katalizatorlari orasida *stereospesifik* nomini olgan Tsigler-Natta kompleks katalizatorlari alohida ahamiyatga ega.

qari initsirlash mexanizmini aniqlash uchun yana qaysi tajriba usullaridan foydalanish mumkin?

2. Radikal polimerlanishning elementar bosqichlarini yozing.

3. Radikal polimerlanishning asosiy inisirlash usullarini sanab bering

4. Polimerlanish reaksiyasini termodinamika nuqtai nazaridan tushuntiring.

5. Ingibitorlar nima? Ingibirlanish mexanizmini yozing.

6. «Gel-effekt» nima? U qanday sharoitlarda hosil bo'ladi?

7. Ionli polimerlanish bilan radikal polimerlanishning qanday umumiy tomonlari bor?

8. Ionli polimerlanish reaksiyalariga katalizator tanlash nimaga asoslangan?

9. Kation polimerlanish mexanizmi va uning qonuniyatlari.

10. Stirolning $SnCl_4$ ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

11. Akrlonitrilning $NaNH_2$ ishtirokida anion polimerlanish reaksiyasi mexanizmini yozing.

12. Ion-koordinatsion polimerlanish nima?

13. Butadienning butillitiy ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

14. Initsirlash tezligi va uni aniqlashning qanday usullarini bilasiz?

15. Zanjir o'sish va uzilish tezliklari konstantalari va ularni aniqlash usullari nimadan iborat?

16. Stereotartibli polimerlarga misollar keltiring.

17. Na-naftalin bilan initsirlanadigan metilmetakrilatning polimerlanishi suvli, tetragidrofuranli va nitro-benzolli eritmalarda olib borilgan. Polimerlanish tezligi qaysi erituvchida maksimal bo'ladi?

18. Katalizator sifatida $TiCl_4$ va sokatalizator sifatida H_2O ishtirokida izobutilenni benzolda kation polimerlanish reaksiyasini tahlil qiling. Reaksiyaning ma'lum sharoitlarida aniqlanishicha polimerlanishning tajriba tezligi

$$V_r = [TiCl_4][izobutilen][H_2O]^0$$

tenglama bilan ifodalanadi. Zanjir uzilishi rivojlanayotgan zanjir va katalizator-sokatalizator kompleksining qayta guruhlanishi natijasida to'yinmagan so'nggi guruhga ega polimer hosil bo'lishi bilan boradi.

Shu polimerlanish mexanizmini yozing va polimerlanish tezligi hamda polimerlanish darajasi tenglamalarini chiqaring.

20. Radikal sopolimerlanish reaksiyasida qanday omillar sopolimer tarkibiga ta'sir ko'rsatadi?

21. Sopolimerlanish konstantalarining fizik ma'nosi nima?

22. Nima uchun sopolimer tarkibi reaksiya davomida o'zgarib boradi?

23. Sopolimerlanishning kompozitsion xilmaxilligi nima? Qanday sharoitda sopolimer tarkibi bilan dastlaki monomerlar tarkibi bir xil bo'ladi?

24. «Q-e» sxema nimani anglatadi?

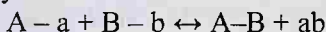
1.2. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

Polikondensatsiya reaksiyasi uchun amaliyotda $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ funksional guruhli monomerlardan foydalaniladi. Polikondensatlash reaksiyasi bo'yicha olingan polimerning elementar zvenosi tarkibi dastlabki monomer tarkibiga mos kelmaydi. Quyi molekulyar birikmalar sifatida suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va boshqalar ajrab chiqadi.

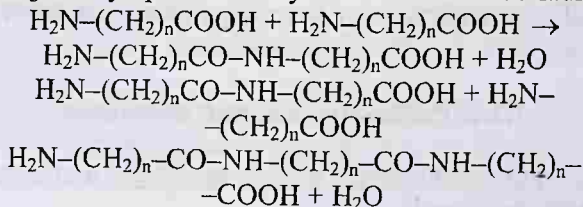
Polikondensatlanish reaksiyalari asosidagi kimyoviy jarayonlar xarakteriga ko'ra muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanishga bo'linadi.

Odatiy muvozanatli kondensatsiyaga eterifikatsiya reaksiyasi misol bo'la oladi:

$\text{CH}_3-\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
yoki umumiy holda



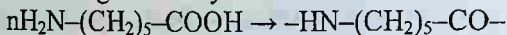
Bu yerda A va B – reaksiyaga kirishayotgan molekulalar qoldiqlari; a va b funksional guruhlar; ab – quyi molekulyar qo'shimcha mahsulot. Qayta-qayta kondensatlanish yoki *polikondensatlanish* natijasida yuqori molekulyar birikma hosil bo'ladi:



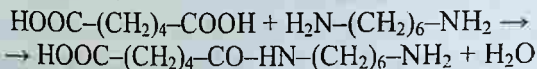
Umumiy holda $H-[NH-(CH_2)_n-CO]_n-OH$ shaklida yozish mumkin.

Bir tur monomerning kondensatlanishi *gomopolikondensatlanish* deyiladi.

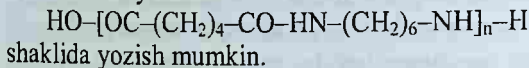
Polikondensatlanish reaksiyasining amalga oshishi funksional guruhlar orasidagi masofaga bog'liq. Agar $-CH_2$ guruhlar soni 5 tadan ortiq bo'lsa, funksional guruhlar orasidagi masofa uzayib, polikondensatlanishga sharoit yaratiladi:



Dastlabki monomerlarning har biri ikkitadan kam bo'lmagan bir turdagi funksional guruhlar tutgan bo'lsa, bular orasidagi reaksiya *geteropolikondensatlanish* deyiladi. Bunga adipin kislotasi bilan geksametilendiaminning o'zaro polikondensatlanib *neylon* hosil qilish reaksiyasini misol qilib ko'rsatish mumkin:



Umumiy holda



Polikondensatlanish reaksiyasi yordamida chi-ziqli, tarmoqlangan va fazoviy polimer olish mumkin.

1.2.1. Polikondensatlanish kinetikasi

Polieterifikasiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

$$V_r = -\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = k_3[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{OH}]$$

bu yerda $[\text{COOH}]$, $[\text{OH}]$ va $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ karboksil, gidroksil va protonlangan karboksil guruhlar konsentratsiyasi.

Reaksiya tezligi uchun eng qulay ifodani protonlanish reaksiyasi muvozanat konstantasidan foydalanib $[\text{C}^+(\text{OH})_2]$ ni aniqlab hosil qilish mumkin:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{C}^+(\text{OH})_2][\text{A}^-]}{[\text{COOH}][\text{HA}]}$$

Bundan quyidagi hosil qilinadi:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{HA}]}{k_2 [\text{A}^-]}$$

Bu tenglamani quyidagi ko‘rinishda yozish mumkin:

$$-\frac{d[\text{COOH}]}{dt} = \frac{k_1 k_3 [\text{COOH}][\text{OH}][\text{H}^+]}{k_2 \cdot K_{HA}}$$

bu yerda, K_{HA} – HA kislotaning dissosilanish konstantasi. Katalizator sifatida kuchli HA kislota, masalan sulfat kislota qo‘shilishi yoki qo‘shilmasligidan qat’iy nazar, reaksiya kinetikasi ancha o‘zgaradi.

Karozers tenglamasi

Hosil bo‘ladigan polimerlarning tabiati funksional guruhlar soni va tabiatiga bog‘liq. Monomer-dagi bunday guruhlar soni uning *funksionalligi*

deyiladi; shunga ko'ra bifunksional, trifunksional, polifunksional monomer turlariga bo'linadi.

Polimerlanish darajasi x va reaksiya unumi (chuqurligi) p orasida U. Karozers tomonidan taklif qilingan matematik bog'liqlik mavjud:

$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{\bar{x}f}$$

\bar{x} – kattalikni o'rtacha polimerlanish darajasi deb qarash mumkin, chunki polikondensat polimer-gomologlar aralashmasidan iborat. Karozers tenglamasini quyidagi shaklga keltirib

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

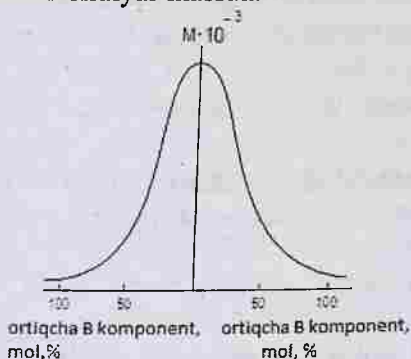
polikondensatlanish qancha oxirigacha borsa, polimerlanish darajasi shuncha yuqori bo'lishini ko'ramiz.

Adipin kislotali bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishida monomerlardan birining hatto 0,09% ortiqcha olinishi polimer molekulyar massasining 10 marta kamayib ketishiga olib keladi (4-rasm).

V. V. Korshak bunday reaksiyalarni sinchkovlik bilan tahlil qilib, polimerning molekulyar massasi (\bar{M}) va mol %da olingan monomerlardan birining ortiqchaligi (q) orasidagi quyidagi miqdoriy bog'liqlikni aniqladi.

$$\bar{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{ab}] + M_B$$

Bu V. V. Korshakning funksional guruhlar noekvivalentlik qoidasi deb ataladi. Bu yerda M_B , M_A va M_{ab} ortiqcha olingan komponentning, ikkinchi komponentning va reaksiyaning qo'shimcha mahsuloti molekulyar massalari.

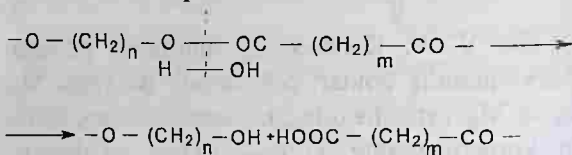


4-rasm. Polikondensat molekulyar massasining monomerlar aralashmasi nisbatiga bog'liqligi.

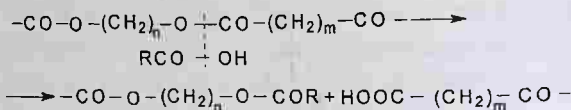
1.2.2. Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar

Polikondensatlanishda turli xil destruktiv reaksiyalar sodir bo'ladi. Destruksiya reaksiyalarining eng keng tarqalgani gidrolizdir. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruksiya jarayoniga uchraydi va polimerning mole-

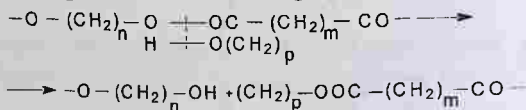
kulyar massasi kamayib ketadi. Poliatsetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:



Kislota ta'sirida asidoliz reaksiyasi ketadi:



Spirit ta'sirida esa alkagoliz 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.

1.2.3. Polikondensatlanishning amaliy usullari

Polikondensatlanish reaksiyasini monomerlarining suyuqlamasida, eritmasida, fazalarga ajralish chegarasida (fazalararo polikondensatlanish) hamda qattiq holatida olib borish mumkin.

Suyuqlamada polikondensatlash polimerlarni bosqichli sintez qilishning yuqori darajada o'rganilgan usullaridan biri bo'lib, u hosil bo'ladigan polimer suyuqlanish haroratidan 15–20 °C dan yuqorida jarayonni amalga oshirish bilan ajralib turadi.

Eritmada polikondensatlash. Erituvchilar ishtirokida polikondensatlanish reaksiyasini amalga oshirish reaksiya sistemaning qovushqoqligini keskin pasaytirish imkonini beradi va jarayonning so'nggi bosqichlarida funksional guruhlar ta'siridagi yuqorida ko'rsatilgan diffuzion chegaralanishlarni barta-raf etadi (yoki juda pasaytiradi). Bu ham polikondensatlanish tezligining oshishiga, ham yuqori unumda sezilarli darajada yuqori molekulyar mahsulot hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan tashqari, suyuqlamadagi reaksiyaga nisbatan issiqlik almashishi yaxshilanadi, reaksiya aralashmada joylarda o'ta qizib ketish kuzatilmaydi va bu bilan bog'liq bo'lgan destruktiv reaksiyalarning oldi olinadi.

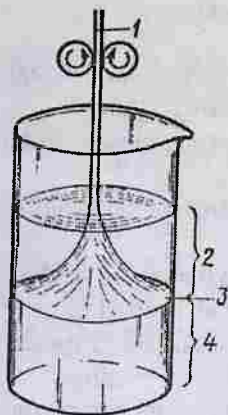
Eritmada polikondensatlash orqali hosil bo'lgan polimer eritma holda bo'lgani uchun (loklar, bo'yoqlar, pardalar, yigiruv eritmalari va h. k.) sanoatda katta ahamiyatga ega.

Emulsion polikondensatlanish. Bu reaksiya ikki fazali sistemalarda boradi, bulardan biri fazalardan birining hajmi reaksiya zona bo'lsa, ikkinchisi makromolekulalar hosil qiluvchi jarayonning so'nggi bosqichi kimyoviy reaksiya. Geterogen sistema bo'li-

shiga qaramay, polikondensatsiya eritmadagi kabi, fazalardan birining tomchilarida boradi.

Emulsion polikondensatlash qaytmas hisoblanadi (muvozanat konstantasi K_r ning qiymati katta), lekin bu usul bilan qaytar polikondensatlash reaksiyalarini ham amalga oshirish mumkin.

Fazalararo polikondensatlash. Fazalararo polikondensatlash ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik chegarasida sodir bo'ladi. Fazalararo polikondensatlanish geterogen qaytmas jarayon bo'lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig'idagi sirtga diffuzlanishi bilan xarakterlanadi. Dastlabki reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita suyuqlikda eritiladi. Fazalarga ajralish chegarasida yupqa polimer pardasi hosil bo'ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo'ladi. Odatda fazalararo polikondensatlash xona haroratida olib boriladi. Usulning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidir. Bundan tashqari, bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintez qilish qiyin bo'lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi.



5-rasm. Fazalar orasidagi sirtidan hosil bo'lgan poliamid tolasini uzluksiz chiqarib olish:

1-yassi parda; 2-diamin va asosning suvli eritmasi; 3-fazalar orasida hosil bo'lgan polimer parda; 4-dixlorangidridning organik erituvchidagi eritmasi.

Qattiq fazada polikondensatlash. Qattiq fazada polikondensatlash va sopolikondensatlash suyuqlanish jarayonida parchalanadigan monomerlardan polimerlar olish uchun katta ahamiyatga ega.

Qattiq fazada polikondensatlaganda monomer yoki oligomer uzoq vaqt davomida yuqori haroratlarda, lekin polimer (ba'zan monomer)ning suyuqlanish haroratidan pastda qizdiriladi. Polikondensatlash 150–400 °C oralig'ida amalga oshiriladi. Qattiq fazada polikondensatlashda monomerlar sifatida ko'pincha alifatik aminokislotalar, aminlar va dikarbon kislotalar tuzlari, dikarbon kislotalar dixlorangidridlari va diaminlarning qattiq aralashmalari, ba'zan oksikislotalar hosilalari (masalan, n – atsetoksibenzoy kislotasi) ishlatiladi.

Nazorat savollari

1. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining asosiy farqlari nimalardan iborat?

2. Polikondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi qanday mezonlarga bog'liq?

3. Muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish tushunchalari.

4. V. V. Korshakning noekvivalentlik qoidasi.

5. Karozers tenglamasining ahamiyati nimada?

6. Polikondensatlanish reaksiyasida qanday destruktiv reaksiyalar mavjud? Ularni yozing.

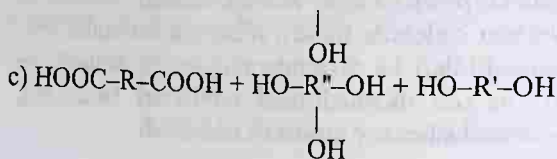
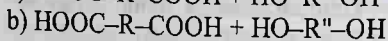
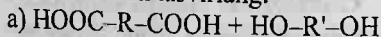
7. Polikondensatlanish reaksiyasiga harorat qanday ta'sir qiladi?

8. Eng ko'p tarqalgan polikondensatsion polimerlarning olinishini yozing.

9. Bosqichli (migratsion) polimerlanish va uning polikondensatlanishdan farqi.

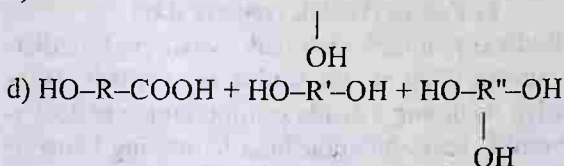
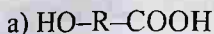
10. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasi qanday omillarga bog'liq?

11. Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan murakkab poliefirlarning strukturalarini tasvirlang:

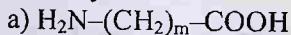


12. Har bir polimerning strukturasi reaksiyon aralashmadagi reagentlarning nisbiy miqdoriga bog'liqmi? Agar bog'liq bo'lsa, farq nimadan iboratligini tushuntiring.

13. Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan murakkab poliefirlarning strukturasi tasvirlang:



14. Quyidagi monomerlarning polikondensatlanish jarayonida $m = 2$ qiymatlarida sikllanish imkoniyatini fikrlab ko'ring:



Reaksiyaning qaysi bosqichi (yoki bosqichlari)da sikllanish imkoniyati bor?

LABORATORIYA MASHG'ULOTLAR

Yuqori molekulyar birikmalar sintezi bo'yicha bajariladigan amaliy ishlar uch qismga bo'lingan: polimerlanish, sopolimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari. Har bir talaba shu qismlarda keltirilgan vazifalardan birini bajaradi. Yulduzcha bilan belgilangan ishlar esa maxsus praktikumga mo'ljallangan.

a) Polimerlanish reaksiyalari

Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetikasi ko'pincha dilatometrik usulda o'rganiladi. Dilatometriya usulining asosida polimerlanish reaksiyasi davomida reaksiya aralashma hajmining kamayishi yotadi. Hajmning kamayishini o'lchash orqali hosil bo'layotgan polimerning miqdori va polimerlanish reaksiyasi tezligini aniqlash mumkin.

DILATOMETRDA ISHLASH METODIKASI

6-rasmda dilatometrning umumiy ko'rinishi tasvirlangan. Dilatometr polimerlanish jarayoni bo'radigan rezervuar va kapillyardan iborat bo'lib, katometr yoki gorizontal mikroskop yordamida kapillyardagi suyuqlik sathini pasayishi, ya'ni sistemaning siqilishi aniqlanadi. Buning uchun avvalo dilatometrning kapillyarini radiusi



6-rasm. Polimerlanish kinetikasini o'rganishda ishlatiladigan dilatometr.

o'lchanadi. Quruq dilatometrda ignali shpris orqali (yoki kapillyarli voronka orqali) distillangan suvni pastki rezervuardan 1 sm cha yuqoriroq sathgacha quyiladi. Suvning bu sathi belgilanib olinadi va dilatometr analitik tarozida tortib olinadi. So'ngra dilatometrda kapillyarning teparoq qismi to'lguncha yana suv quyiladi, buni ham sathi belgilanib olingach, dilatometr yana tarozida tortiladi. Suvning ikki sathi orasidagi masofa o'lchanib, kapillyarning radiusi topiladi. Dilatometrning radiusi topilgach, suvni to'kib tashlab, uni quritiladi va tarozida ogirligi tortib olinadi.

Dilatometrni monomer bilan to'ldirish va uning dastlabki hajmini aniqlashni quyidagicha amalga oshirish mumkin. Dastlab, bo'sh dilatometrni, keyin monomer yoki uning eritmasi bilan to'ldirilgan di-

latometrni ogirligi aniqlanadi. Dilatometrni to'ldirish rezervuarni suyuq azot yordamida sovutish yoki kapillyar voronkachalar yordamida bajariladi. To'ldirilgan dilatometrda suyuqlik meniski kapillyar tepasidan 2–3 sm pastda turishi kerak. To'ldirilgan dilatometr termostatga o'rnatiladi va 10 daq. o'tgach katetometr yordamida suyuqlik sathi belgilanadi. Suyuqlik hajmining kamayishi vaqti – vaqti bilan (1–2 daq. da) 20–30 daq. davomida o'lchab boriladi.

Monomerning polimerga aylanishi foiz miqdori quyidagi ifoda bilan aniqlanadi.

$$\bar{X} = \frac{\Delta V}{VK} \cdot 100$$

bunda: ΔV – reaksiyon sistemaning hajmining o'zgarishi,

$\Delta V = \pi r^2 \Delta h$ (r – dilatometr kapilyarini radiusi)

V – reaksiyon sistemaning dastlabki hajmi, sm^3 ,
(tajriba haroratda)

K – kontraksiya faktori (polimer va monomerning zichliklarini farqidan kelib chiqadi.)

$$K = \frac{V_{\text{sol.}(mon)} - V_{\text{sol.}(pol)}}{V_{\text{sol.}(mon)}} = \frac{d_n - d_m}{d_n}$$

$V_{\text{sol.}(mon)}$, $V_{\text{sol.}(pol)}$ – monomer va polimerlarning solishtirma hajmlari; d_n , d_m – polimer va monomerning zichligi.

Polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagi ifoda orqali hisoblanadi.

$$V_p = \frac{\Delta V}{V(V_{sol.(mon)} - V_{sol.(pol)})} \cdot \frac{1}{m \cdot \Delta t}$$

bunda,

m – monomerning molekulyar massasi;

Δt – hajmning ΔV ga o'zgarishi uchun ketgan vaqt.

Ko'pincha dilatometrni to'lg'izayotganda reaksiya aralashmaning hajmi uy haroratida o'lchanadi, reaksiya sharoitiga keltirish uchun monomerning termik kengayishini e'tiborga olib tuzatma kiritiladi.

$$K^* = K[1 + \alpha_m(T_1 - T_2)]$$

K^* – tuzatilgan kontraksiya faktori;

α_m – monomerning termik kengayish koefitsienti;

T_1, T_2 – tajriba va monomerning hajmini o'lchashdagi haroratlar.

Misol tariqasida metilmetakrilatning polimerlanishini ko'rib chiqaylik. (polimerlanish 60°C da, $V = 1$ ml).

1.1-jadval

Δt , soat	kontraksiya, ml.	polimer miqdori, %.
0,35	0,003	1,21
0,75	0,010	4,05
1,55	0,021	8,50
2,15	0,030	12,1

Δt ni daqiqalarda o'lchash amalda qulayroq.
 Polimer unumini hisoblash, $\Delta t = 2,15$ soat
 uchun:

$$X = \frac{0,030 \cdot 100}{1,00 \frac{1,115 - 0,8399}{1,115}} = \frac{0,030 \cdot 100}{1,00 \cdot 0,2468} = 12,1\%$$

Shu xol uchun polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagicha hisoblanadi:

$$\begin{aligned} V_p &= \frac{\Delta V}{V(V_{sol.(mon)} - V_{sol.(pol)}) \cdot m \cdot \Delta t} = \\ &= \frac{0,030}{1,00 \cdot (1,115 - 0,8399) \cdot 100 \cdot 2,15} = \\ &= 0,506 \cdot 10^{-3} \text{ mol / ml} \cdot \text{soat} = \\ &= 0,506 \text{ mol / l} \cdot \text{soat} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol / l} \cdot \text{soniya} \end{aligned}$$

Jadval 1.2 da metilmetakrilat uchun K va K^* qiymatlari keltiridgan.

1.2-jadval

Metilmetakrilat uchun K va K^* faktorlarining qiymatlari

t °C	$V_{SOL.(M)}$	$V_{SOL.(P)}$	K	K^*
20	1,063	0,8203	0,2252	0,2282
40	1,089	0,8304	0,2379	0,2440
60	1,115	0,8399	0,2468	0,2594
80	1,141	0,8497	0,2552	0,2750

Ba'zi bir monomerlar uchun bunday qiymatlar kitobning ilovasida keltirilgan.

1.1-ISH. METILMETAKRILATNING INISIATORNI TURLI KONSENTRASIYALARIDA POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad. Metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga initsiator miqdori ta'sirini o'rganish va reaksiyaning initsiator bo'yicha tartibini topish.

Reaktivlar: Metilmetakrilat, benzoil peroksidi, bidistillat, inert gaz.

Jihozlar: Dilatometr, shpris, termostat, shlifli kolba (50 ml), katetometr, sekundomer, shpatel, soat shishasi.

Ishning bajarilishi: Uchta kolbachada 15 ml dan benzoil peroksidning metilmetakrilatdagi 0,2; 0,5; 0,7 %li eritmaları tayyorlab olinadi. So'ngra dilatometrni inert gaz bilan puflab olgach, uzun ignali shpris orqali eritmalaridan birinchisini dilatometrning kapillyarini pastki qismigacha quyiladi. Dilatometrni endi monomer eritmasi bilan birga tortiladi va 70 °C haroratli termostatga o'matib, 5 daqiqadan keyin kapillyardagi suyuqlik sathi o'lchanadi (h_0), sekundomerni yurgizib, har 2–3 daqiqada suyuqlik sathining o'zgarishi yozib boriladi. Katetometr yordamida suyuqlik sathini o'zgarishi 30 daqiqalar davomida o'rganiladi. Shu ishni qolgan eritmalar bilan ham bajariladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yozib boriladi.

Inisiatorning konsentratsiyasi mol/l	
Polimerlanish vaqti (t), daq.	
$h_t = h_t - h_0$	
Δh	
$\Delta V \text{ cm}^3$	
Polimer unumi, %	

Inisiatorning konsentratsiyasi quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

$$[I] = \frac{g \cdot 1000}{V_m \cdot M_{in}} \text{ mol/l}$$

g – inisiatorning miqdori, gr; M_{in} – inisiatorning molekulyar massasi; V_m – monomerning dilatometrdagi hajmi, cm^3

$$V_m = \frac{g_m}{d_m t^0};$$

g_m – monomerning og'irligi, g; $d_m t^0$ – monomerning reaksiya sharoitidagi zichligi.

Hisoblash natijalaridan foydalanib, uch xil eritmadagi polimerning unumini vaqt o'tishi bilan o'zgarish grafigi chiziladi.

Grafikdan vaqt birligida polimerning unumi X hisoblanib, polimerlanishning tezligi topiladi.

$$V = \frac{X \cdot d_m \cdot 1000}{\tau \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100} \text{ mol/l·soniya}$$

τ – reaksiya vaqti, daq; M_m – monomerning molekulyar massasi;

X – t vaqtdagi polimer unumi, %.

Olingan natijalardan $\lg V - \lg [I]$ koordinatalarida grafik chizib, hosil bo'lgan chiziqning tga'sidan inisiator bo'yicha tartibi topiladi.

1.2-ISH. MONOMER KONSENTRASIYASINING POLIMERLANISH TEZLIGIGA TA'SIRI

Ishdan maqsad: Vinil monomerini (masalan, stirol) eritmada polimerlanishini o'rganish va polimerlanish reaksiyasini monomer bo'yicha tartibini aniqlash.

Reaktivlar: Stirol (yoki boshqa monomer), initsiator (azo-izomoy kislotasining dinitrili), erituvchi (CCl_4 yoki boshqa erituvchi).

Jihozlar: Dilatometr (1–2 ml hajmli) – 3 dona, Dyuar kolbasi yoki uzun kapillyarli voronka, kate-tometr, sekundomer, probirkalar.

Ishning bajarilishi: Uchta probirkada 0,0075 g dan inisiator solinadi va ustiga 1 ml dan stirol (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'p-roq olinadigan bo'lsa, initsiatorning og'irligi monomerga nisbagan 0,5 %ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar nomerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan, CCl_4) quyiladi. Monomer 1 ml dan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5; 1,0 va 2,0 ml dan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tortib olib, unga eritmalar quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termo-

statda yuqorida (1.1 ishda) bayon etilgan usulda polimerlanishni kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning konsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

$$[M] = \frac{g \cdot 1000}{M \cdot V} \text{ mol/l}$$

g – monomer og'irligi, g; M – monomerning molekulyar massasi;

V – eritmaning hajmi, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.4-jadval

Eritmaning konsentratsiya, mol/l	
Baqt (t), daq.	
h	
Δh	
$\Delta V, \text{sm}^3$	
X, %	

Jadvaldagi natijalar asosida polimerlanish tezligi V hisoblanadi va $\lg V$ ning $\lg [M]$ ga bog'liqlik grafigi chiziladi. $\lg V = \lg K + m \lg [M]$ tenglamasidan m ning qiymati topiladi. Bu reaksiyaning monomer bo'yicha tartibidir.

1.3-ISH. BUTILMETAKRILATNING RADIKAL POLIMERLANISHIDA INISIRLASH TEZLIGINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Ingibitor yordamida butilmetakrilat uchun initsirlanish tezligi (V_{in}) ni aniqlash.

Reaktivlar: Ingibitor-2,2, 6,6-tetrametil-4-oksi-piperidil-N-oksil (tanan), butilmetakrilat, initsiator (azoizomoy kislotasining dinitrili) (AIMK).

Jihozlar: Dilatometrlar (3 dona), termostat, katetometr, sekundomer, probirkalar, pipetkalar.

Ishning bajarilishi: Uchta probirkanipg har biriga 0,01 g dan AIMK solinib, ular 2 ml dan butilmetakrilatda eritiladi. Ikkinchi va uchinchi probirkalarga tananning 0,25 %li spirtdagi eritmasidan (avvaldan tayyorlab qo'yilgan) 0,05 va 0,1 ml quyiladi (qo'shilgan eritmada ingibitorning og'irligi 0,000125 va 0,00025 g ga teng). So'ngra probirkalardagi eritmalar yuqorida bayon etilgan usullar asosida dilatometrlarga quyiladi. Berilgan haroratda polimerlanish kinetikasini natijalari asosida hisoblar qilinadi va jadvalga yoziladi (natijalarni hisoblash yuqorida bayon etilgan).

Jadvaldagi natijalar asosida polimer unumi-ning (%) vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi. Polimerlanishning boshlangich tezligi tenglama yordamida hisoblab chiqiladi. Grafikdan induksion davrning kattaligi aniqlanadi. Induksion davr deb, dilatometr termostatga tushirilgandan polimerlanish bosh-

languncha ketgan vaqtga aytiladi. Bu esa grafikdan topiladi.

$$V_{in} = \frac{\alpha [I_{ing}]}{t_{ind}}$$

Bu tenglama yordamida inisirlanish tezligi hisoblanadi. Bu tenglamada α – stexiometrik koefitsient bo‘lib, u ingibitorning bir molekulasini nechta o‘sayotgan zanjirni uzilishini ta‘minlashini ko‘rsatadi (tanam uchun $\alpha = 1$). t_{ind} – induksion davr kataligi, soniya; I_{ing} – ingibitor konsentratsiyasi, mol/l.

Shunday qilib, polimerlanish tezligi (ingibitorsiz polimerlanishdagi qiymat ishlatiladi) V va $[M]$ ni bilgan holda $K_r/K_o^{0,5}$ nisbatning qiymatini quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin:

$$V = V_{in}^{0,5} \frac{K_r}{K_{in}^{0,5}} [M]$$

1.4-ISH. STIROLNI ERITMADA POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Polistirolning molekulyar massasini va polimer hosil bo‘lish unumini polimerlanish vaqtiga bog‘liqligini o‘rganish.

Reaktivlar: stirol, 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 stirol va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga teng bo'lib quyiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60 °C gacha qizdirilgan termostatiga quyiladi. Oradan 30 daqiqa o'tgach 1-ampula, 60, 90, 120 daqiqa o'tgach 2, 3 va 4 ampulalar termostatdan olib ochiladi. Qulaylik uchun ampulalar kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayoqcha bilan qorishtirib, 10 ml izopropil spirti (cho'ktiruvchi) quyilgan stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmadan silqitish (dekontasiya) bilan ajratiladi va yana izopropil spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va 60–80 °C da quritgich shkafida og'irligi o'zgar olmay qolguncha quritiladi. Hosil bo'lgan polimerlar tortiladi va polimerni 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.

1.5-ISH. AKRILONITRILNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH INISIATORI BILAN POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan polimerlanish inisiatorlari 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, aralashtirgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksion 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 aralashtirgich bilan eritmani aralashtirib turilgan holda 60 °C haroratli 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 massasi aniqlanadi. Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

1.6-ISH. STIROLNING MUNCHOQSIMON (SUSPENZION) POLIMERLANISHI

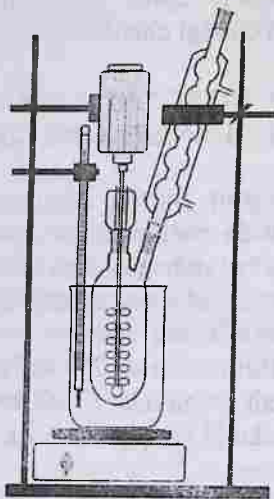
Ishdan maqsad: Munchoqsimon polimerlanish reaksiyasini olib borishni o'rganish.

Reaktivlar: Stiroil (5 g), benzoil peroksid (0,1 g), polivinil spirti (0,1 g), distillangan suv (30 ml).

Jihozlar: ikki og'izli, uzunligi 150 mm, diametri 40 mm bo'lgan aralashtirgich va qaytarma so-

vutgich bilan jihozlangan shisha reaktor, suv hammomi. Zarrachalarni fraksiyaga ajratadigan maxsus elakchalar.

Ishning bajarilishi: Reaksiyon idishga (7-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, aralashtirgich ishga solinadi,



7-rasm. Teskari sovutgich va aralashtirgich bilan jihozlangan reaksiyon idish.

so'ngra reaksiyon idish qaynash darajasigacha isitilgan suv hammomiga joylashtiriladi. Monomer tomchilari suyuqlik hajmiga baravar taqsimlanadigan

tezlik bilan reaksiyon muhit aralashtiriladi. Suv ham-momidagi harorat $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ga tushirib, qizdirish yana 2 soat davom ettiriladi. Olingan munchoqsimon po-limer bo'laklari distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va $30\text{--}40\text{ }^{\circ}\text{C}$ haroratli quritgich shkaf-da quritiladi. Chiqqan polimerning miqdori aniqla-nadi va polistirol munchoqlarini fraksiyalarga ajra-tib, ularning miqdori topilib o'lchamlari bo'yicha taqsimlanish egri chizigi chiziladi.

1.7-ISH. STIROLNI MASSADA POLIMERLANISH KINETIKASI

Ishdan maqsad: Stirolni inisiatorning turli xil konsentratsiyalarida polimerlanish tezligini o'rga-nish va inisiator bo'yicha reaksiya tartibini topish.

Reaktivlar: Stirol, azo-bis-izo-butironitril, gek-san yoki petroley efiri, inert gaz.

Jihozlar: Refraktometr, 20° va $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ li termo-stat, shlif probkali probirkalar (3 ta), byukslar (3 ta), 100 sm^3 li stakanlar (3 ta), pipetka, uzun ignali shpris, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uchta shlifli probirkaga 15 g dan stirol quyib 0,2; 0,5; va 1% (monomer og'ir-ligiga nisbatan) inisiator qo'shiladi. Inisiator soat shishasida analitik tarozida aniqlik bilan tortib oli-nadi. Hosil qilingan eritmalar inert gaz bilan 10 da-qiqa puflab yuboriladi (tozalangan azot bo'lsa ham bo'ladi). So'ngra probirkalar ogzi berkitilib, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$

haroratli termostatga joylashtiriladi. Har 10 daqiqada probirkalardan shprijas orqali biroz eritma olib refraktometrda sindrish ko'rsatkichi topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.5-jadval

Miqdor, g	monomer	
	inisiator	
Inisiator, %		
Vaqt, daq.		
n_D^{20}		
Polimer unumi	g	
	%	

Polimer unumini refraktometr yordamida topish, eritmaning sindirish ko'rsatkichini polimerlanish bilan o'zgarishiga asoslangan, chunki monomer va polimer uchun n_D har xil. Sindirish ko'rsatkichi bilan polimer unumi orasidagi bog'lanish jadvalda keltirilgan.

1.6-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

n_D^{20}	polimer unumi, %	n_D^{20}	polimer unumi, %
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

Reaksiya tezligi 1.1-ishdagi kabi hisoblanadi. Olingan natijalardan foydalanib $\lg V - \lg [I]$ koordinatlarida grafik chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning tg α dan reaksiyaning inisiator bo'yicha tartibi topiladi.

1.8-ISH. ZANJIR UZATISH AGENTI ISHTIROKIDA STIROLNING MASSADA POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Stirolni difenildisulfid ishtirokida polimerlanishini o'rganib, zanjirni uzatish konstantasini topish.

Reaktivlar: Stirol, difenildisul'fid (yoki boshqa agent), etil spirti, benzol, inert gaz yoki azot.

Jihozlar: Shlif probkali ampuladan 4 ta, 100 sm³ li stakan 4 ta, termostat, viskozimetr, refraktometr, byukslar (4 ta), shpatel, soat shishasi.

Ishning bajarilishi: 4 ta shlifli probirkaga (yoki ampulaga) 10 g dan stiroi quyiladi va har biriga 0,2; 0,15; 0,1 va 0,05 g digidrooksidifenil-disulfid solinadi. Eritma hosil qilingach, probirkalardan 0,8 sm³ ga yaqin eritma olinib n_D^{20} topiladi. Eritmalardan inert gaz o'tkazib yuborib, 99±5 °C li termostatga joylashtiriladi. 2 soatdan keyin har bir probirkadan byuksiarga namuna olinib, yana n_D^{20} o'lchanadi. Eritmada polimer miqdori quyidagi ifodadan hisoblanadi:

$$X = 1,73 \cdot 10^3 \Delta n_D^{20}$$

Ampuladagi eritmalaridan etil spirti bilan polistiroi cho'ktiriladi. Cho'kmalar ajratib olinib quritiladi. Olingan polimerlar uchun viskozimetrik usul bilan xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ topiladi. So'ngra quyidagi formuladan M_n hisoblanadi:

$$M_n = 184000 \cdot [\eta]^{1,4}$$

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.7-jadval

[S] mol/l	
[M] mol/l	
$[\eta]$	
M_n	

Polimerlanish darajasi \overline{P}_n	
$\frac{1}{\overline{P}_n}$	
$[S]/[M]$	

Jadvaldagi natijalar asosida $\frac{1}{\overline{P}_n} - [S]/[M]$ koordinatarida grafik chiziladi. Bu yerda $[S]$ – dihidroksidifenildisulfadni konsentratsiyasi, $[M]$ – stirolni (yoki boshqa monomerni) konsentratsiyasi. Chizilgan to‘g‘ri chiziqni absissa o‘qi bilan bergan burchak tangensi zanjirni uzatish konstantasi qiymatini beradi. C_s qiymatini Mayo tenglamasidan ham topsa bo‘ladi. Buning uchun yuqoridagi grafikdan to‘g‘ri chiziqni ordinata o‘ki bilan kesishguncha ekstropolyatsiya qiymati va undan $1/P_0$ ni qiymati topilib C_s hisoblanadi:

$$C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{\overline{P}_n} - \frac{1}{P_0}$$

1.9-ISH. METILMETAKRILATNI TURLI ERITUVCHILARDA POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Erituvchi tabiatini polimerlanish reaksiyasiga, polimerning hosil bo‘lish miqdoriga ta‘sirini o‘rganish.

Reaktivlar: metilmetakrilat, azobisizobutironitril, CCl_4 , benzol, petroley efiri, xloroform.

Jihozlar: 100 sm³ li tagi yumaloq kolba (3 ta), sovutgichlar (3 ta), 100 sm³ va 250 sm³ hajmli stakanlar, farfor chashkalari (3), viskozimetr, sekunder, termostat, quritgich shkaf.

Ishning bajarilishi: Stakanga 30 g metilmetakrilat va 0,3 g initsiator solinadi. Olingan eritmani teng uch hajmga bo'lib, kolbalarga quyiladi. Har bir kolbaga 40 g dan erituvchilardan birortasi quyiladi (CCl₄, benzol, aseton). Kolbalar sovutgichga ulanib 70 °C li termostatga o'rnatiladi. Reaksiya 3 soat olib boriladi. Har bir eritmadan stakanda petrolej efiriga polimer cho'ktirib olinadi. Polimerlarni farfor chashkalarida quritilib, eritma tayyorlanadi va vizkozimetrik usul bilan polimerlarni molekulyar massasi topiladi.

1.10-ISH. 2-METILSTIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: 2-metilstirolni sulfat kislota ishtirokida polimerlash.

Reaktivlar: 2-metilstirol, sulfat kislota, metilnaxlorid, benzol, etil spirti, quruq muz, distillangan suv, inert gaz.

Jihozlar: Uch ogizli kolba (100 sm³), elektromexanik aralashtirgich, suv hammomi, 200 va 500 sm³ hajmli stakan, pipetka, Byuxner voronkasi, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uch og'izli kolba tozalani obdon quritiladi. Kolbaga aralashtirgich, termometr va inert gaz kirishi va chiqishiga naylar o'rnatilib, 30 daqiqa chamasida kolbadan inert gaz puf-lab qo'yiladi. Kolba 70 °C gacha sovutiladi. So'ng-ra kolbaga 10 sm³ kuritilgan va tozalangan α -metal-stirolni 50 sm³ metilenzloridda eritilib quyiladi. Pipetka orqali 0,1 sm³, 0,4 sm³ konsentrlangan H₂SO₄ ni aralashtirib turib asta-sekin quyiladi. Nati-jada eritma eriy boshlaydi. Bu esa polimerlanish boshlanganidan dalolat beradi. 3 soatdan so'ng po-limer eritmasi 500 sm³ hajmii stakanga quyiladi. Stakanga esa dastlab 400 sm³ etil spirti quyilgan bo'-ladi. Hosil bo'lgan cho'kmani yuvib, benzolda eri-tib, etil spirtida qayta cho'ktiriladi. So'ngra polimer vakuumda quritiladi (50 °C da).

Polimerni molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi. Ishning yakunida polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

1.11-ISH. METILMETAKRILATNI MASSADA TURLI HARORATLARDA POLIMERLANISHI

Ishdan maqsadi: Reaksiya tezligiga harorat ta'-sirini o'rganish va umumiy faollanish energiyasini topish.

Reaktivlar: Metilmetakrilat, benzoil peroksid, toluol, petroley efiri yoki heptan, inert gaz.

Jihozlar: Shliflangan probkali probirkalar (8 dona), termostatlar, 100 sm³ sig‘imli stakan (8 dona), pinetka, Byuxner voronkasi, shisha tayoqchalar, quritgich shkaf.

Ishning bajarilishi: 30 g metilmetakrilatni stakanga quyib, unda 0,09 g benzoil peroksidi eritiladi. Hosil bo‘lgan eritmadan 3 sm³ dan 8 ta probirkaga quyiladi va har biriga 3 sm³ dan toluol solinib og‘zi berkitiladi. 60, 65, 70 va 75 °C haroratli termostatga 2 tadan probirkalarni joylashtirilib 10–15% polimer hosil bo‘lguncha ushlab turiladi. Probirkadagi eritmalar siropga o‘xshab quyilib qolganda probirkalarni termostatdan olib, eritmasi petroleiy efir quyilgan stakanlarga tomchilatib quyiladi. Hosil bo‘lgan cho‘kmalarni ajratib olinadi va quritiladi. (Polimerlanish olib borilayotganda himoya qiluvchi niqob kiyib olish tavsiya etiladi.)

Polimer hosil bo‘lish tezligini quyidagi ifodadan hisoblaymiz:

$$V = \frac{X \cdot d_M \cdot 1000}{\tau \cdot M_M \cdot 60 \cdot 100} \text{ mol/l. soniy}$$

X – polimerni vaqt birligida hosil bo‘lgan miqdori, %; τ – vaqt, daq.; d_M – monomerning zichligi, g/sm³; M_M – monomerning molekulyar massasi.

Har bir harorat uchun reaksiyaning tezlik konstantasini quyidagi ifodadan topiladi. Buning uchun [K], [I], [M] larni quyidagicha hisoblanadi:

$$K = \frac{V}{[I]^{0.5} \cdot [M]}$$

[I] va [M] larni ma'lum formulalardan foydalanib hisoblab olinadi.

$$[I] = \frac{g_u \cdot 1000}{V \cdot M_u};$$

[I] va [M] – initsiator va monomerning konsentratsiyasi, mol/l; g_u va g_M – initsiator va monomerning probirkadagi og'irligi; M_u va M_M – initsiator va monomerning molekulyar massalari.

So'ngra $\lg K - (1/T) \cdot 10^3$ koordinatalarida grafik chizilib, hosil bo'lgan chiziqning $\lg \alpha$ sidan E/R, ya'ni $E = \lg \alpha \cdot R \cdot 2,303$ topiladi. ($R = 8,3$ J/mol, K).

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.8-jadval

g_M		
T °C		
Polimerlanish vaqti, daqiqa		
Polimerlarni miqdori	$\frac{g}{\%}$	
K		
$\lg K$		
$1/T \cdot 10^3$		

1.12-ISH. STIROLPING KATIONLI POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Stirolni $TiCl_4$ ishtirokida polimerlanishini o'rganish.

Reaktivlar: Stirol, CCl_4 , dixloretan (obdon quritilgan), metanol, sovutgich aralashma.

Jihozlar: Uch og'izli kolba (350 sm^3), zatvorli aralashtirgich, tomchilovchi voronka, termometr, pipetka (2 sm^3)

Ishning bajarilishi: Toza quritilgan kolbaga, aralashtirgich, termometr, voronka o'rnatilib, inert gaz bilan (3–5 daqiqa) puflanadi. Hamma ishlar tizimga suv (nam) tushmaslik sharoitida olib boriladi. So'ngra kolbaga 140 ml dixloretan quyilib 0°C gacha sovutiladi. Unga quruq pipetka yordamida 2 ml TiCl_4 qo'shib, voronka orqali tomchilatib 7 ml stiroil qo'shiladi. Monomer 30–40 daqiqa davomida qo'shiladi. Bu vaqtda kolbadagi harorat 0°C dan oshmasligi kerak. Monomer qo'shib bo'lingach reaksiya yana 30 daqiqa davom ettiriladi. Hosil bo'lgan polimer eritmasini 150–180 ml metanolga quyib, hosil bo'lgan cho'kma ajratib olinadi va metanol bilan yuvilib, quritiladi.

Ishning yakunida polimerlanish mexanizmi yoziladi, polimerni unumi va 1 g polimer hosil bo'lish uchun sarf bo'lgan katalizator miqdori topiladi.

1.13-ISH. MONOMER MOLEKULASIDAN ZANJIR UZATILISH KONSTANTASINI TOPISH

Ishdan maqsad: Erituvchi ishirokisiz olib boriladigan polimerlanish reaksiyasida monomerdan zanjir uzatilish reaksiyasining konstantasini topish.

Reaktivlar: Stiroi, initsiator (benzoil peroksi-di yoki azo-izo-moy kislotasining dinitrili), polimer erituvchilari.

Jihozlar: Termostat, polimerlanish uchun ampulalar, stakanlar (kamida 4 dona, 50 sm³ sig'imli), viskozimetr, sekundomer, pipetkalar.

Ishning bajarilishi: Polimerlanish reaksiyasi-ni olib borishga mo'ljallangan stiroi miqdoriga nis-batan (odatda 1 ml yoki 2 ml monomer olsa bo'-'ladi) 0,1; 0,3; 0,5; 1,0% og'irlikdagi initsiatorlar analitik tarozida tortilib 4 ta nomerlangan ampulaga solinadi. Hammasiga berilgan bir xil miqdorda mo-nomer quyiladi. Ampulalardagi initsiator monomer-da erigach ularni og'zi yopiladi. (Shlifli ampulalar bo'lsa berkitiladi). Termostatdagi harorat 60 °C bo'l-gach unga ampulalar o'rnatilib polimerlanish olib boriladi. Ampulalardagi monomer quyuqlashgach (odatda 0,5 soatda) ular ochilib reaksiya aralashma-dan alohida olingach spirt yoki boshqa cho'ktiruv-chi quyilgan stakanlarda polimer cho'ktiriladi. Cho'kmani ajratib olib, quritgich shkafda quritiladi. hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi visko-zimetrik usul bilan topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.9-jadval

[I] mol/l	V mol/l·soniya	\overline{M}_n	\overline{P}_n	$\frac{1}{\overline{P}_n}$	C_M

V – (1.1 ish.) va M_n – (1.8 ish.) qiymatlari yuqoridagi ishlarda keltirilgan ifoda bilan hisoblanadi. $V - \sqrt{[I]}$ koordinatalarida grafik chiziladi. Agar ish to‘g‘ri olib borilgan bo‘lsa reaksiya tezligi inisiator konsentratsiyasini kvadrat ildiziga to‘g‘ri proporsional bo‘ladi. U holda

$$\frac{1}{P_n} = \frac{K_0}{K_p^2} \frac{V}{[M]^2} + C_m$$

ifodasidan C_m topiladi.

Buning uchun $\frac{1}{P_n} - \frac{V}{M^2}$ koordinatalarida grafik chiziladi.

Hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqni ordinata o‘qi bilan ($1/R$) kesishgan qiymati C_m ga teng bo‘ladi.

b) SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI

1.14-ISH. STIROLNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Sopolimerlanish konstantalarini aniqlash.

Reaktivlar: Stiro, metakril kislota, initsiator, dimetilformamid.

Jihozlar: ampulalar (3 ta), pipetkalar (2 ta), 100 sm³ hajmli stakan (3 ta), Petri kosachasi (3 ta), konussimon kolba (3 ta), termostat.

Ishning bajarilishi: Uchta toza ampulaga 0,015 g dan inisiator solinadi va ulardan birinchisiga 4 ml stirol (CT) va 1 ml metakril kislotasi (MAK) quyiladi. Ikkinchi ampulaga 2,5 ml CT va 2,5 ml MAK, uchinchi ampulaga esa 1 ml CT va 4 ml MAK quyiladi. Har bir ampulaga 5 ml dan DMF yoki toluol quyiladi. Suyuqliklar inisiator erib ketguncha aralastiriladi va ampulalar og'zi berkitiladi (gaz bilan kavsharlanadi yoki shlifli probka bilan berkitiladi). Ampulalar termostatga o'rnatilib 60 °C da 20–30 daqiqa ushlab turiladi. Reaksiya o'tkazilgach eritmalar stakanlardagi cho'ktiruvchi (geptan) ustiga tomchilatib quyiladi. Cho'kma filtrlanadi, yuviladi va quritiladi. Hosil bo'lgan sopolimerlarda karboksil guruhini miqdori va undan foydalanib sopolimer tarkibi topiladi. Karboksil guruhlarni miqdorini topish uchun sopolimer DMF da eritilib KOH ning spirtidagi 0,1M eritmasi bilan titrlanadi:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0045 \cdot 100}{g}$$

α – karboksil guruhning miqdori, %; V_1 va V_2 – polimer eritmasini va kontrol eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml; g – polimerni og'irligi.

Karboksil guruhning miqdoridan foydalanib MAK ning sopolimerdagi miqdori topiladi:

$$X_2 = \frac{\alpha \cdot M_{MAK}}{M_{f.g.}}$$

X_2 – MAK ning sopolimerdagi miqdori, %;
 M_{MAK} – MAK ning molekulyar massasi;
 $M_{\text{f.g}}$ – funksional guruhning molekulyar massasi.

Stirolning sopolimerdagi miqdori $X_1 = 100 - X_2$ dan topiladi. Yuqoridagi qayd etilgan monomerlarning dastlabki aralashmadagi miqdoridan va MAK ning sopolimer tarkibidagi miqdoridan foydalanib M_1, M_2, m_1, m_2 ya'ni dastlabki aralashmadagi monomerlarning molyar qismi va sopolimer tarkibidagi monomer zvenolarining molyar qismlari hisoblanib jadvalga yoziladi.

M_1 va M_2 larni konsentratsiyasini molyar qismga o'tkazish uchun reaksiyaga olingan hajmiy nisbatlarni avvalo zichligi orqali og'irlik qismi o'tkaziladi. m_1 va m_2 lar esa quyidagicha topiladi:

$$m_1 = \frac{X_1 / A_1}{X_1 / A_1 + X_2 / A_2} \quad m_2 = \frac{X_2 / A_2}{X_1 / A_1 + X_2 / A_2}$$

X_1, X_2 -lar monomerlarning sopolimerdagi miqdori, % (og'irl.); A_1, A_2 -lar esa M_1 va M_2 monomerlarning molekulyar massasi.

1.10-jadval

Monomer aralashmasining tarkibi	hajm nisbatida	M_1	
		M_2	
	molyar qismda	M_1	
		M_2	
Sopolimer miqdori	g		
	%		
Sopolimer tarkibi	og'irligi bo'yicha, %	m_1	
		m_2	
	molyar qism	m_1	
		m_2	

Jadvaldagi natijalar asosida Mayo-Lyuis va Faynman-Ross usullari bilan r_1 va r_2 hisoblanadi. Vazifa sifatida Q va e larni ham hisoblash topshiriladi.

1.15-ISH. METILMETAKRILATNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Sopolimerlanish konstantalarini Faynman-Ross usuli bilan aniqlash.

Reaktivlar: Metilmetakrilat, metakril kislota-si, azo-izo-moy kislotasining dinitrili (initsiator).

Jihozlar: Ampulalar (4 ta), pipetkalar (2 ta), 100 sm³ hajmli stakan (4 ta), soat oynasi (4 ta), konnussimon kolba (4 ta), termostat, quritgich shkaf.

Ishning bajaralishi: 4 ta quritilgan, toza ampulalarga 0,005 g dan initsiator solinadi va 5 ml dan 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 °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 ajratiladi, yuviladi va quritiladi.

Karboksil guruhning miqdori, MAK ning miqdori va boshqa hisoblar 1.14 ishdagi kabi bajariladi.

Vazifa: Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 hisoblanadi. Olingan natijalar asosida va metilmetakrilatning Q va e qiymatlari asosida (ilovada keltirilgan) metakril kislota uchun ushbu faktorlar topiladi.

1.16-ISH. TARKIBI BO'YICHA BIR JINSLI SOPOLIMERLARNING OLINISHI

Ishdan maqsad: Kompensatsion yo'l bilan tarkibi bo'yicha bir jinsli bo'lgan sopolimerlarning olinishini o'rganish.

Peaktivlar: Monomerlar (kamida ikki monomer o'qituvchi tomonidan ko'rsatiladi), initsiator (vazifaga qarab belgilanadi), erituvchi (olinadigan sopolimer uchun umumiy erituvchi).

Jihozlar: Teskari sovutgich, aralashtirgich. termometr bilan ta'minlangan uch og'izli kolba (sig'imi 250–500 ml), termostat, pinetkalar, stakanlar.

Ishning bajaralishi: Avvalo berilgan monomerlar uchun turli xil nisbatda (1.13, 1.14 ishlarda ko'rsatilgandek) sopolimerlanish reaksiyasini boshlang'ich bosqichlarda olib boriladi va r_1 hamda r_2 larni qiymatlari topiladi. Berilgan tarkib uchun sopolimerlanish tezligi aniqlanadi.

Kompensatsion usul bilan tarkibi bo'yicha bir jinsli bo'lgan sopolimerni olish sopolimerlanishda faolroq reaksiyaga kirishadigan monomerni vaqti-vaqti bilan (yoki uzluksiz) reaksiya aralashmaga qo'shib turishga asoslangan. Natijada reaksiya davomida monomer konsentratsiyalarini nisbati turg'unlikka erishadi. Bu esa sopolimer tarkibi bir xil bo'lishiga olib keladi.

Buning uchun monomerlarni berilgan nisbatda uch og'izli kolbaga quyiladi, monomerlarning og'irligiga nisbatan 1% miqdorda inisiatorni erituvchida eritilib kolbaga quyiladi. Kolbaga sovutgich, termometr, aralashtirgich o'rnatilib termostatga joylashtiriladi. Berilgan haroratda sopolimerlanish reaksiyasi olib boriladi. Reaksiya davomida ma'lum vaqt oraliq'ida (masalan, reaksiya unumi har 10% ta oshganda) faolroq monomerning hisoblangan miqdori qo'shib boriladi. Reaksiya davomida reaksiya aralashmadan ma'lum miqdorda olinib, hosil bo'layotgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Namuna qu-

ritilib, har bir tizim uchun o'ziga xos usul bilan sopolimerning tarkibi topiladi.

Qo'shiladigan monomerni miqdori quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

$$M_k = \frac{Q \cdot (M_1 + M_2)}{C - Q}$$

Bu yerda Q – reaksiya unumi, %da; M_1 – faolroq monomerning dastlabki aralashmadagi miqdori, g; M_2 – ikkinchi monomerning miqdori, g; C-ni qiymati quyidagi ifoda bilan topiladi:

$$C = \frac{1 + KP}{P(K - 1)}$$

$$K = \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}$$

$$P = \frac{(A - 1) + \sqrt{(A - 1)^2 + 4r_1r_2}}{2r_1}$$

Bu tenglamalarda $[M_1]$, $[M_2]$ – lar dastlabki aralashmadagi monomerlarning konsentratsiyasi (molyar qismda), $A = [m_1]/[m_2]$ bo'lib, m_1 va m_2 – sopolimer tarkibidagi monomerlarni konsentratsiyasi (molyar qismda).

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.11-jadval

Reaksiyani olib borish vaqti, daq.	Reaksiya unumi, %	Qo'shilayotgan monomerning miqdori, g	Olingan sopolimerning tarkibi, (mol. qism)

Vazifa: Berilgan tizim uchun oddiy va kompensasion usul bilan olingan sopolimerlarning tarkibi solishtiriladi.

1.17-ISH. STIROL BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI ERITUBCHILAR ISHTIROKIDA SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Erituvchi tabiatini sopolimerlanish reaksiyasiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: Stirol, metakril kislotasi (yoki akril kislotasi), dioksan, dimetilformamid piridin, toluol, azobisizobutironitril, KOH ning 0,1n spirtli eritmasi, inert gaz.

Jihozlar: Termostat, shlif probkali ampulalar (5 dona), qopqoqli stakan (100 sm^3), 100 sm^3 lik kimyoviy stakanlar (5 dona), Petri koshachasi (5 dona), konussimon kolba (250 sm^3) (5 dona).

Ishning bajarilishi: 100 sm^3 sig'imli stakanda 30 sm^3 2:1 molyar nisbatda tayyorlangan stirol bilan metakril kislotasining aralashmasi quyiladi. Monomer aralashmasining og'irligiga nisbatan 0,5% miqdorda inisiator tortib olib, unga qo'shiladi. Inisiator erib ketgandan so'ng 5 ta ampulaga shu eritmadan tashqari qolgan ampulalarga 5 sm^3 dan toluol, dioksan, dimetilformamid va piridin quyiladi. Ampulalar inert gaz bilan puflab yuboriladi va og'izlari berkitilib $60 \text{ }^\circ\text{C}$ li termostatga o'rnatiladi. Ampula-

lardagi eritmalar biroz quyuqlashguncha sopolimerlanish reaksiyasini davom ettiriladi. So'ngra ampulalar sovutilib reaksiya aralashmalardan birma-bir alohida stakanlarda hosil bo'lgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Dioksan va dimetilformamidli eritmalar uchun cho'ktiruvchi qilib suv olinadi. Toluol va piridinli eritmalar esa petroley efiri cho'ktiruvchi qilib olinadi. Cho'kmalar ajratib olinadi, yuviladi va quritiladi. Quritish ishlari Petri kosachalarida, og'irligi o'zgarib qolguncha vakuumli shkafda olib boriladi. Sopolimerlarning tarkibi 1.14-ishdagi kabi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.12-jadval

№		
Dastlabki aralashma tarkibi mol, %	M_1	
	M_2	
Sopolimerlanish vaqti, daq.		
Polimerning unumi	g	
	%	
Erituvchi		
Sopolimer tarkibi mol, %	m_1	
	m_2	
Sopolimerlanish tezligi, %/daq.		

M_1, M_2 – stiroi va metakril kislotasining dastlabki aralashmadagi konsentrasiyasi, molyar %; m_1, m_2 – stiroi va metakril kislotasini sopolimerdagi miqdori, molyar %.

Vazifa: Sopolimer tarkibining erituvchi tabiatiga bog'liqligini izohlang. Metakril kislotasining faolligiga erituvchilarni ta'sirini tushuntiring.

1.18-ISH. METILMETAKRILAT BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI DARAJADA SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Sopolimer hosil bo'lish darajasini uning tarkibiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: Metilmetakrilat (MMA), metakril kislotasi (MAK), inisiator, dimetilformamid (DMF), petroley efiri yoki geksan, inert gaz, KOH ning 0,1N spirtli eritmasi.

Jihozlar: Shlif probkali ampulalar (6 ta), pipetkalar (2 ta), qopqoqli 100 sm³ sig'imli stakan, 100 sm³ sig'imli stakan (6 ta), soat oynasi (3 ta), termostat, konussimon kolba (3 ta).

Ishning bajarilishi: Qopqoqli stakanda 0,1 mol MMA va 0,1 mol MAK aralastirilib, ularning umumiy og'irligiga nisbatan 0,2% miqdorda initsiator eritiladi. Hosil qilingan eritmada 6 ta ampulalarga 3 sm³ dan quyiladi. Ampulalardan inert gaz o'tkaziladi va ularning og'izlari berkitiladi. Ampulalar 60 °C li termostatga o'rnatilib har 30 daqiqada ter-

mostatdan bitta ampula olinadi. Ampula uy haroratigacha sovutilib og'zi asta ochiladi va undagi aralashma DMFda eritiladi. Hosil bo'lgan eritmadan polimer geptan yoki petroley efirida stakanlarda cho'ktiriladi. Cho'kma ajratib olinadi, tortilgan soat oynasiga qo'yib 30–40 °C larda og'irligi o'zgar olmay qolguncha quritiladi.

Sopolimer tarkibi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi (1.13-ishga qarang). Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.13-jadval

Dastlabki aralashmani tarkibi, mol/%		M ₁	
		M ₂	
Polimerlanish vaqti, daqiqa			
Sopolimer unumi		g	
		%	
Sopolimer tarkibi	og'irligi, g	m ₁	
		m ₂	
	molyar, %	m ₁	
		m ₂	

Vazifa: Sopolimerlanish reaksiyasining turli darajada, unumiga qarab uning tarkibini o'zgarishini tushuntiring.

c) POLIKONDENSATLANISH REAKSIYASI

1.19-ISH. GEKSAMETILENDIAMINPING ADIPIN KISLOTASI BILAN POLIKONDENSATLANISHI

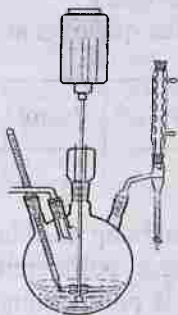
Ishdan maqsad: Poligeksametilenadipamid (neylon 6,6) olish va uni tavsiflash.

Reaktivlar: Adipin kislota, geksametilendiamin, etil spirti, distillangan suv, inert gaz.

Jihozlar: Shisha stakan (3 dona), Byuxner voronkasi, tomchilovchi voronka, 100 sm³ sigimli uch og'izli kolba, termometr (300 °C lik), Vud qotishmasi, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Polimer hosil qilish jarayoni 2 bosqichdan iborat bo'lib, dastlab geksametilendiamin-adipat-diamin bilan kislota tuzi tayyorlanadi (AG-Tuz). Keyin tuz eritilgan holda yoki erituvchi muhitida polikondensatlanadi. AG tuzi hosil qilish uchun reaksiya kolbaga 21,9 g (0,192 mol) adipin kislota, 170 ml etil spirt eritilib, eritma Byuxner voronkasida filtrlanadi. Eritma 250 sm³ sigimli uch og'izli kolbaga quyiladi. Alohida stakanda 17,4 g geksametilendiamin (0,15 mol) 45 sm³ spirt va 16,5 sm³ distillangan suvda eritilib 15 daqiqa davomida asta-sekin yuqorida aytilgan kolbaga qo'shiladi. Kolbadagi eritma doimo aralash-tirilib turiladi. 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan kristallar filtrlanib yuviladi va havoda quritiladi. Nihoyat,

olingan AG tuzining polimerini hosil qilish uchun 33 g geksameten-diaminadipat reaksiyon kolbaga (100 sm^3 sig'imli) solinadi (8-rasm). Ustiga 5 sm^3 suv va 0,75 g adipin kislotasi qo'shiladi. Reaksiyon massadan inert gaz (yoki azot) o'tkaziladi. Shundan so'ng reaksiyon eritma aralashtirilib turgan holatda Vud qotishmasi hammomida $250\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$ 4 soat davomida qizdiriladi. Reaksiya tamom bo'lgach reaksiyon suyuqlanma farfor kosachasiga o'tkazilib uy haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan polimer toriladi va undagi qoldiq karboksil guruhlarini miqdori, eruvchanligi va polimerning molekulyar massasi aniqlanadi. Karboksil guruhlarini miqdorini tavsiflash uchun kislotasi soni (KS) qabul qilingan bo'lib u 1 g polimerdagi karboksil guruhlarini neytrallashtirish uchun sarf bo'lgan KOH ning mg da belgilangan miqdorini ko'rsatadi.



8-rasm. To'rt og'izli, teskari sovutgich, nay, Din-Stark tutgich va termometr bilan jihozlangan kolba.

KS ni topish uchun kolbaga ma'lum miqdorda polimerdan tortib olinadi va ustiga KOH ning 0,1N spirtli eritmasidan 25 ml quyiladi. Polimer erib ketgandan so'ng eritma HCl ning 0,1N eritmasi bilan fenolftalein indikatoriyordamida neytral holatgacha titrlanadi. KS ni qiymati quyidagi ifoda bilan topiladi:

$$K.S. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot 10^3}{g}$$

V_1 – 25 ml KOH ning 0,1N spirtli eritmasini (kontrol eritma) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1N HCl eritmasini hajmi, ml;

V_2 – polimer eritmani titrlaganda sarf bo'lgan 0,1N HCl eritmasining hajmi, ml;

T – HCl eritmasining KOH bo'yicha titri, g/ml

G – polimerning ogirligi, g

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.14-jadval

Reaksiya vaqti, daq.	V_1 , ml	V_2 , ml	g, g	M_n	P_n

Vazifa: Poliamidning hosil bo'lish reaksiyasini yozish, hosil bo'lgan polimerning eruvchanligini aniqlash, KS asosida polimerning molekulyar massasini hisoblash. O'qituvchi tomonidan reaksiya davomida KS ni qiymatini o'zgarib borishini tekshirish ham vazifa sifatida tavsiya etish mumkin.

1.20-ISH. FAZALARARO CHEGARADA ADIPIN KISLOTASI DIXLORANGIDRIDINI BILAN GEKSAMETILENDIAMINNING POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Aralashmaydigan erituvchilarning chegara sirtida polikondensatlash reaksiyasini o'rganish.

Reaktivlar: Geksametilendiamin, adipin kislotasining dixlorangidridi, KOH, benzol, distillangan suv.

Jihozlar: 100 sm³ sig'imli stakan (2 dona), shisha tayoqcha, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: 100 sm³ sig'imli stakanda 1,16 g geksametilendiamin, 50 sm³ suvda eritilgan 2,24 g KOH aralashtiriladi. Ikkinchi stakanda 50 sm³ benzolda 1,83 g adipin kislotasining dixlorangidridini eritiladi. Reaksiya uy haroratida 15 daqiqa davomida olib boriladi. Buning uchun ikkinchi stakandagi eritmani shisha tayoqcha orqali asta-sekin birinchi stakandagi eritmaga quyiladi. Chegara sirtida hosil bo'layotgan polimerni shisha tayoqcha orqali ajratib olinadi. Polimerni suv bilan neytral muhitgacha (lakmus qog'ozi bilan tekshiriladi) yuviladi. Tortilgan soat oynasida 50–60 °C da polimer quritilib, reaksiya unumi hisoblanadi.

Hosil bo'lgan polimerda qoldiq amin guruhlarining soni (AS) topiladi. AS 1 g polimerdagi amin-guruhlarini neytrallash uchun sarf bo'lgan

HCl ning mg da ifodalangan miqdorini ko'rsatadi. AS ni topish uchun poliamid maydalanib krezolda (suv hammomida qizdirish orqali) eritiladi. Iliq eritmaga oz-ozdan spirt qo'shiladi. Kolbadagi eritma sovutilib, cho'kmasi filtrlanadi. Ajratib olingan polimer spirt bilan yuviladi va 30–40 °C da havoda quritiladi. Tayyorlangan polimer og'zi berk idishga solib quyiladi.

AS ni topish uchun polimerdan 0,2–0,5 g atrofida aniq qilib namuna tortib olinadi va ustiga 0,01N ishqor eritmasidan 10–20 ml quyiladi. 2 soatdan so'ng kolbadagi cho'kma filtrlanib, filtrat probirkaga yig'iladi. Filtrdagi polimer 3–4 marta oz miqdordagi suv bilan yuviladi. Filtrat va yuvilgan suvlar hammasi kolbaga yig'ilib 2 tomchi metiloranj ishtirokida 0,01N HCl eritmasi bilan titrlanadi. Analizga ikki xil namuna olinadi va kontrol eritma ham titrlanadi. Hisoblash quyidagi ifoda yordamida bajariladi:

$$A.S. = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,00036 \cdot 1000}{g}$$

V_1 – kontrol tajribada sarf bo'lgan 0,01N HCl eritmasining hajmi, ml; V_2 –namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan HCl ni hajmi, ml; f – tuzatma koeffitsienti; 0,00036–0,01n HCl eritmasini titri; g – polimer namunasini og'irligi, g.

Vazifa: Reaksiya mexanizmini yozing. Poli-mer eruvchanligi tekshiriladi va molekulyar massa-si topiladi (V – bobga qarang).

1.21-ISH. ADIPIN KISLOTASINI DIETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Polikondensatlanish reaksiya-siga haroratning ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: Adipin kislota, dietilenglikol p – toluolsulfokislota, xloroform, etil spirti, KOH (0,1n spirtli eritmasi), fenolftalein, inert gaz (yoki azot).

Jihozlar: 100 sm³ sig'imli 4 og'izli kolba, me-xanik aralashtirgich, termometr (200 °C li), sovut-gich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Reaksiya kolbaga (9-rasm) 9,5 ml (0,1 mol) adipin kislota va 0,152 g (0,8 mol) p – toluolsulfokislota solinadi. Dastlab qizdirilgan Vud qotishmali hammomga kolba o'rnatiladi. Nay-chadan inert gaz o'tkazib qo'yiladi va polikonden-satlanishni 150 °C da olib boriladi. Termometr o'r-natilgan joydan reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna 45 daqiqada, keyingilari esa har 15 daqiqada olib turiladi. Shunday ishni 160°, 170° va 180 °C larda ham o'tkaziladi. Kolba-dan namuna olayotganda aralashtirgich to'xtatib

turiladi va kapillyarli rezina noki bilan 1 ml cha namuna olinadi. Olingan namuna juda tezlik bilan avvaldan tortilgan stakanga puflab tushiriladi. So'ng stakanga 10 ml xloroform quyiladi va ustiga 10 ml etil spirti kuyilib polimer eritmasi hosil qilinadi. Eritma 0,1n KOH ning spirtli eritmasi bilan titrlanadi.

Reaksiya uchun balans tenglamasini yozilsa quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$W = SN_0 + (1 - P) 18N_0 + 190rN_0$$

W – reaksiya aralashmadan olingan namuna-ning og'irligi, g; N_0 – namunadagi zvenolarning mollar soni, P – Reaksiyaning tugallanish darajasi, r – katalizatorni mollar sonini zvenoning mollar soniga nisbati.; 190-n-toluolsulfokislotaning molekulyar massasi; r = 0,004 ga teng, S esa bir efir bog'iga to'g'ri kelgan polimer zvenosining molekulyar og'irligi:

$$S = \frac{M_a + M_b - 2M_B \cdot H_2O}{2} = 108$$

M_a – adipin kislotasining, M_b – esa dietilenglikolning molekulyar massasi. Olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqorni miqlori B quyidagi ifoda bilan harakterlanadi:

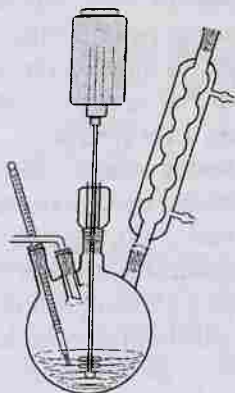
$$B = (1 - P)N_0 + rN_0$$

B ning ma'lum qiymatlarida polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$\overline{P}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{S+190 \cdot r - rE}$$

Bu yerda $E = W/B$; tekshirilayotgan tizimga yuqoridagi ifoda shunday yoziladi:

$$\frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{108,76 - 0,004E}$$



9-rasm. Polikondensatlanish reaktori

Olingan natijalar asosida $1/(1-P)$ ni vaqt bilan o'zgarish grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $tg\alpha$ sidan reaksiyaning tezlik konstantasi topiladi. Shu grafik yuqorida qayd etilgan 4 xil haroratga chizilib, har biri uchun tezlik konstantasi topiladi. So'ng $IgK = f(1/T)$ grafigidan E (aktivlanish energiyasi) topiladi. ($E = tg\alpha R$ kJ/mol, $E = 19,15$ tg α kJ/mol).

Vazifa: Poliefir hosil bo'lish reaksiyasi yozilsin. Haroratni reaksiya tugallanish darajasiga ta'siri tushuntirilsin.

1.22-ISH. FTAL ANGIDRIDINI GLITSERIN BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Ftal angidrid va glitserin asosida tarmoqlangan poliefir olish, poliefirni eruvchanligini aniqlash va molekulyar massasini topish.

Reaktivlar: Ftal angidridi, glitserin (suvsiz), aseton, KOH ning 0,1N eritmasi.

Jihozlar: Farfor stakan, shisha voronka, Vud qotishmali hammom, tigellar (6 dona), termometr, Erlenmeyer kolbasi (3 ta), shpatel, soat oynachasi.

Ishning bajarilishi: Farfor stakanga 22,0 g ftal angidridi va 13,3 g glitserin solinib shisha voronka qopqoq qilib yopiladi. Stakan tezda Vud qotishmali hammomda 180 °C gacha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 2 soat davomida olib boriladi. So'ngra haroratni 200–220 °C ga ko'tarib yana reaksiya davom ettiriladi. Reaksiya asetonda qiyin eriydigan polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Reaksiya davomida reaksiya aralashmadan kislota sonini topish uchun namuna olib turiladi. Namuna stakandagi moddalar suyuqlangandan so'ng 15, 30, 45 daqiqada va 1, 2, 3 soatda olinadi. Ftal angidridi yuqori haroratda stakan qopqog'i vazifasini bajarayotgan shisha varonkada yig'ila boshlaydi. Shu-

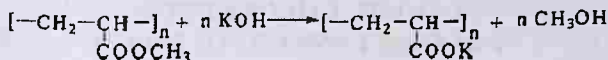
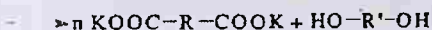
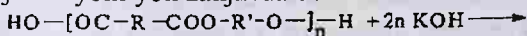
ning uchun reaksiyon aralashmadan namuna olishda o'sha yig'ilgan ftal anhidridning kristallarini qirib stakanga tushiriladi, aralastirgach namuna olinadi; Reaksiya davomida olingan namunalarni eruvchanligi tekshiriladi va ulardagi efir soni (ES) topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

1.15-jadval

Reaksiya boshlangandan ketgan vaqt, soat	Titrlash uchun ketgan 0,1n KOH eritmasini hajmi, ml.	Namuna og'irligi, g	ES	\overline{M}_n

Efir sonini aniqlash

Karboksil guruhi bo'lmagan polieflarlarda kislotasi soni (KS) efir soni (ES) ga teng bo'lib, 1 g polimerdagi guruhlarini neytrallashtirish uchun sarf bo'lgan KOH ning mg bilan o'lchangan miqdorini belgilaydi. Murakkab efir guruhi polimerning asosiy zanjirida yoki yon zanjirida bo'lishi mumkin.



Efir soni polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'ladi.

ES ni topish uchun ikki konussimon kolbaga teskari sovutgich o'rnatilib polimer namunasidan ma'lum miqdorda (0,5–1 g) aniq tortilgan holda solinadi. Har bir kolbaga 25 ml dan KOH ning 0,5N spirtli eritmasidan ko'shilib suv hammomida 3 soat (ba'zi – bir polimerlar uchun 12 soat) qizdiriladi. So'ngra kolbadagi eritma sovutilmasdan turib 0,5N HCl eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlanadi.

ES quyidagi ifoda bilan topiladi:

$$ES = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

a – kontrol tajribada (polimer namunasisiz) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5N HCl eritmasining hajmi, ml; b – polimer namunasi solingan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5N HCl eritmasining hajmi, ml; T – kislotaning titri, KOH ning mg bilan belgilangan miqdorida, g – polimer namunasining og'irligi, g.

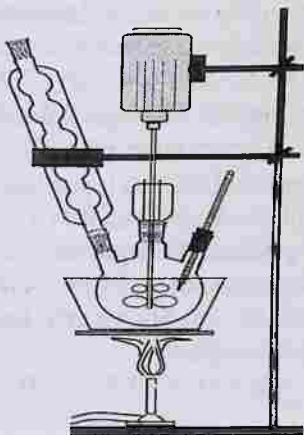
Vazifa: Reaksiyaning sxematik mexanizmi yozilsin. Polikondensatlanish reaksiyasida tarkibning va polimerning molekulyar massasini o'zgarishi ko'rsatilsin.

1.23-ISH. CHIZIQSIMON POLIURETANNING OLINISHI

Ishdan maqsad: Poliuretanning 2,4-toluilen-diizotsianat va trietilenglikoldan olish.

Reaktivlar: Haydab olingan 2,4-toluilendiizotsianat, trietilenglikol, xlor benzol.

Jihozlar: Uch og'izli kolba (0,5 l sig'imlik), mexanik aralashtirgich, farfor kosacha, sovutgich, termometr, suv pari bilan haydash uchun moslama, isitgich kolbasi.



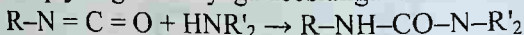
10-rasm. Poliuretan olish uchun reaktor

Ishning bajarilishi: 10-rasmda ko'rsatilgandek reaksiyon kolbaga avvalo 240 g xlorbenzol, 15 g 2,4-toluilendiizotsianat va 15 g trietilenglikol quyiladi. Sovutgichni, termometrni kolbaga o'rnatib reaksiyon aralashmani 6 soat aralashtirib turgan holda qaynatiladi. So'ngra reaksiyon aralashma sovutiladi, reaksiyaga kirishmagan moddalar suv pari bi-

lan haydaladi. Qolgan massa farfor kosachasiga o'tkazilib, kondensatni ajratib tashlab, polimer 80 °C da quritgich shkafida quritiladi.

Vazifa: Reaksiya sxemasi yoziladi. Polimer eruvchanligi topiladi va izosianat guruhlarini miqdori topiladi.

Izosianat guruhini aniqlash. Izosianat guruhini topish quyidagi reaksiyaga asoslangan:



100–200 ml sig'imli kolbaga (2 dona) 0,3–0,4 g polimer (analitik tarozida tortib olinadi) ustiga 10 ml dietilaminning asetonli eritmasi quyiladi. Kolbalar-ni og'zi berkitiladi. Aralashma 40 °C da shkafda 1 soat qizdirib quyiladi. So'ngra ko'k rangli brom fenol indikator yordamida 0,5N 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 0,5n HCl eritmasining hajmi, ml; b – namunali eritmalar-ni titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5n HCl eritmasining hajmi, ml; 0,021–1 ml HCl eritmasiga to'g'ri kel-gan izosianat guruhining miqdori; g – polimer na-munasining og'irligi, g.

1.24-ISH. EPOKSID SMOLASINI OLINISHI

Ishdan maqsad: Adipin kislotasi va diglitsidil efiridan epoksid smolasini olish.

Reaktivlar: Adipin kislotasi, diglitsidil efiri, dioksan, temir xlorid, 0,05n KOH eritmasi, aseton, geptan, fenolftalein.

Jihozlar: Uch og'izli kolba, Erlemeyer kolbasi, byuretka, pipetka.

Ishning bajarilishi: Mexanik aralashtirgich, termometr o'rnatilgan uch og'izli kolbaga 2 g (0,01 g/mol) adipin kislotasi, 3,6 g (0,027 g/mol) diglitsidil efiri va 17 ml dioksan solinadi. Reaksiyon aralashma 10 daqiqa 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 turadi.

Namunalar eritmasi neytral ekanligiga ishonch hosil qilinib, 0,05n KOH eritmasi bilan titrlanadi. Hosil bo'lgan oligomer geptan yordamida cho'ktirilib, suv oqimli nasos yordamida quritiladi. Reaksiyada yonuvchi moddalar bo'lgani uchun tajriba ventilyasion kimyoviy shkaf ostida olib boriladi.

Vazifa: Reaksiya sxemasi yoziladi. Namunalarda epoksid guruhini miqdori topiladi. Reaksiya davomida har bir bosqichdagi reaksiyaning tugal-

lanish darajasi (P) topiladi. Buning uchun quyidagi ifodadan foydalaniladi: $P = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%$

C_0 – birinchi bosqichda olingan namunani titrlash uchun sarf bo‘lgan ishqor eritmasining miqdori, ml;

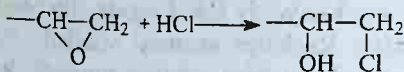
C – t vaqtda olingan namunani titrlash uchun sarf bo‘lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

1.16-jadval

t – reaksiya boshlangandan o‘tgan vaqt, soat	
0,05n KOH ning miqdori, ml	
P – reaksiyaning tugallanish darajasi, %	
Epoksi guruhining miqdori, %	

Epoksid guruhlarini aniqlash. Epoksid guruhlarni miqdorini topish ularni vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishib xloridrin hosil qilish xossasiga asoslangan:



Gidroxlorlash reaksiyasi olib borish uchun turli erituvchilar ishlatiladi. Aseton, piridin, xloroform

bilan piridin aralashmasi, dioksan, efirlar erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Erituvchilar ishlatilishi oldidan suvdan quritiladi.

Analitik tarozida 0,2–0,6 g atrofida tekshiriladigan polimer tortib olinadi va kolbaga solinadi. Soʻngra pipetka yordamida 30 ml HCl ning 0,2n li asetonidagi eritmasi quyiladi. Kolbani probka bilan berkitilib 2,5 soat kutiladi. Reaksiya tugagach yana 10 ml aseton kolbaga quyiladi. Kolbadagi eritma aralashtirilib 0,1n NaOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlanadi. Shu bilan barobar kontrol tajriba ham olib boriladi. Epoksid guruhning % miqdori quyidagi ifoda orqali hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

V_1 – kontrol kolbadagi eritmani titrlash uchun sarf boʻlgan 0,1n NaOH eritmasini hajmi, ml;
 V_2 – analiz qilinayotgan eritmani titrlash uchun sarf boʻlgan 0,1n NaOH eritmasini hajmi, ml; 0,0043–1 ml 0,1n NaOH eritmasiga toʻgʻri keladigan epoksid guruhini miqdori; g – polimerning ogʻirligi, g;
 f – tuzatish koeffitsienti.

0,2n HCl ni eritmasi toza, haydalgan 1 l asetonida 17 ml konsentrlangan HCl ni eritib tayyorlanadi.

1.25-ISH. FTAL ANGIDRIDNING ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Poliefir olish bilan tanishish.

Reaktivlar: ftal angidridi, etilenglikol;

Jihozlar: shisha voronka, qum hammomi, chin-ni kosachalar, konussimon kolbalar, tigellar.

Ishning bajarilishi: 8,05 g ftal angidridi va 3,4 g etilenglikol chinni stakanga solinib ustini shisha voronka bilan jips qilib berkitiladi. Aralashmani vaqti-vaqti bilan aralashtirib turgan holda 180–185 °C gacha qizdiriladi. Suyuq holdagi reaksiyon aralashma reaksiya davomida quyusqlashib, elimsimon ko‘rinishga o‘ta boshlaydi va nihoyat, uy haroratigacha sovutilganda (3–4 soatdan keyin) shishasimon ko‘rinishga keladi. Reaksiya kinetikasini o‘rganish maqsadida reaksiyon aralashmadan tigellarga namunalar olinib, reaksiyaga kirishmagan kislotalarning miqdori titrlash bilan aniqlanadi. Buning uchun birinchi namuna ftal angidridi erishi bilanoq olinadi, so‘nggi namunalar 15, 30, 45, 60, 90 daqiga va 2 soatda olinadi. Ftal angidridi qizdirish natijasida sublimatlanadi va natijada shisha voronka devorlariga kristall holda turib oladi. Shuning uchun namuna olinishidan oldin voronka devorlaridagi kristallar reaksiyon aralashmaga qirib tushirilib aralashtirilishi kerak bo‘ladi. Namunalarda titrlash

yordamida kislota soni yoki efir soni topiladi. (1.19 va 1.22-ishga qarang).

Vazifa: Ftal anhidridi bilan etilenglikol orasida boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

Reaksiya davomida olingan namunalarning kislota va efir sonlari aniqlanib, vaqt birligidagi o'zgarish grafigi chizilsin.

1.26-ISH. MOCHEVINANING FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Mochevina-formaldegid smolasini olish.

Reaktivlar: mochevina, 40 %li formaldegid, 25 %li ammiak, etil spirti.

Jihozlar: dumaloq tubli, teskari sovutgich o'rnatilgan kolba, termometr, suv hammomi.

Ishning bajarilishi: Formalinning 40 %li eritmasidan 26,5 g olib, unga 25 %li ammiakdan 0,65 g qo'shiladi va teskari sovutgich o'rnatilgan dumaloq tubli kolbada yarim soat davomida qizdiriladi. Shundan so'ng eritma qaynoq holida filtrlanib, uning pH tekshiriladi. Eritmaning pH – 7,6–7,8 dan kam bo'lgan taqdirda, eritmaga biroz ammiak qo'shiladi. So'ngra filtratga mochevinadan dastlab 3,75 g solinib, aralashma yarim soat davomida qizdiriladi va yana aralashma ustiga 3,75 g mochevina bilan birga 5 ml etil spirti qo'shiladi. Eritmaning pH muhiti

4,6–5,0 ga yetguniga qadar aralashma 80 °C da qizdiriladi. Odatda aralashmaning pH qiymati 4,6–5,0 ga 2–3 soatdan keyin keladi. Tiniq qiyomsimon reaksiya mahsulotini chinni kosachaga solib, 50–70 mm bosimda 70–80 °C atrofida vakuum shkafda bug‘latiladi. Mahsulot quyuc qiyom darajasiga etganda 45 °C da shishasimon holatga kelgunga qadar quritiladi.

Vazifa:

- ✓ reaksiya tenglamasini yozing;
- ✓ polimerning eruvchanligini aniqlang;
- ✓ polimerning suyuqlanish haroratini aniqlang.

1.27-ISH. FENOLNI FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Fenol-formaldegid smolalarini kislota muhitida (1-variant) va ishqoriy muhitda (2-variant) olish.

Reaktivlar: Fenol, formaldegid, xlorid kislota (1n eritma), urotropin.

Jihozlar: Yumaloq tubli kolba, Libix sovutgichi, Vyurts kolbasi, chinni kosacha, termometr.

Ishning bajarilishi: *Variant 1.* 200 ml sig‘imli kolbaga (sovutgich va termometr bilan jihozlangan) 9,4 g (0,1 mol) fenol solib 40–50 °C gacha qizdiriladi. Fenol suyuqlangach 8,5 ml (0,085 mol) 36% formalin quyiladi. Aralastirib bo‘lingach 1n

HCl eritmasidan 5 ml (0,005 mol) quyiladi. So'ngra aralashma 80 °C da 10–15 daq. teskari sovutgich o'rnatilgan holda, kolbada qizdiriladi. 10–15 daqiqadan so'ng kolbadagi aralashma loyqalanadi va qavatlanadi. Shundan so'ng kolbani yana 0,5 soat davomida qizdiriladi. Kolbadan tepaga ajralib chiqqan qavatini ajratib olib, qolgan qismidan vakuumda (100 mm. simob ust.) suvni haydab olinadi. Suvni haydab olinganda kolbani harorati 50 °C dan pastga tushmasligi kerak. Reaksiya tugagach kolbadan smolasini farfor kosachasiga to'kib olinadi. Ishning bajarilishida o'qituvchi tomonidan olingan smolani urotropin yordamida qotirish vazifasi ham berilishi mumkin. Buning uchun 2 g smola olinib hovonchada 0,2 g urotropin bilan eziladi. 150 °C gacha qizdirilgan pipetkaga temir plastinka qo'yib 45×45 mm. maydonchada metall belkurakcha yordamida hosil bo'lgan aralashma yoyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng smola qotadi.

Vazifa: Reaksiya sxemasini yozish, smolani suyuqlanish haroratini aniqlash, eruvchanligini tekshirish.

Variant 2. Bu variantda smola olish uchun 30 %li ammiak eritmasi, stearin kislotasi va etil spirti kerak bo'ladi.

Ishning bajarilishi: Kolbaga 9,4 g (0,1 mol) fenol solinib ustiga 9,2 ml (0,11 mol) 36% formalin eritmasi qo'yiladi. Aralastirilgan massaga 0,8 ml (0,01 mol) 30 %li ammiak eritmasi quyiladi. So'ng-

ra kolbani asbest setkasiga joylashtirilib 40 daqiqa davomida qaynaguncha isitiladi. Bu holda ham kolbadagi suyuqlik loyqalanadi va qavatlanadi. Hosil bo'lgan suvni bu usulda ham vakuumda haydab olinadi. Kolbadagi harorat 80°C ga etganda suvni haydash to'xtatiladi. Hosil bo'lgan smola chinni kosa-chasiga solib olinadi.

II BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI

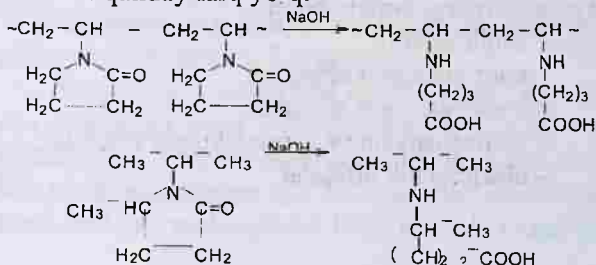
Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlarga qobiliyati makromolekulaning asosiy va yon zanjirlarini hosil qiluvchi bog'lar tabiati hamda ular tarkibida u yoki bu funksional guruhlar mavjudligi bilan belgilanadi. Polimerlar kimyosi ushbu bo'limning amaliy ahamiyati quyidagi uch asosiy sabablar bilan belgilanadi.

1. Polimerlanish darajasi o'zgarmasdan kuzatiladigan reaksiyalar-polimeranalogik o'zgarishlar va ichki molekulyar reaksiyalar;

2. Polimerlanish darajasi ortishi bilan boradigan reaksiyalar-choklanish, payvand va blok-sopolimerlar;

3. Polimerlanish darajasi kamayishi bilan boradigan reaksiyalar-destruksiyanish.

Polimer funksional guruhlarining reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan quyi molekulyar birikmalarning reaksiyaga kirishish qobiliyati orasida tabiatan hech qanday farq yo'q.



N-izopropil- γ -valerolaktam

Xuddi shuningdek, polivinilatsetat va vinilatsetatning gidrolizlanish tezlik konstantalari ham bir xil qiymatga ega.

2.1. Polimerlarning kimyoviy xossalarini o'ziga xosligi

Yuqorida polimerlarning kimyoviy reaksiyalari tabiati jihatidan quyi molekulyar birikmalar reaksiyasidan keskin farq qilmasligini ko'rdik, ammo makromolekulaning katta o'lchami va uning polifunksionalligi polimerlarning kimyoviy reaksiyalariga faqat polimerlarga xos bo'lgan qator xususiyatlarni kiritadi. Avvalo, polimer zanjiridagi funksional guruhlar sterik noqulayliklari tufayli reaksiya oxirigacha bormaydi.

Polimer zanjiridagi kimyoviy o'zgarish makromolekula va undagi funksional guruhlarning kimyoviy reaksiyaga kirishish qobiliyati bilan bog'liq.

Makromolekulalargagina xos bo'lgan xususiyatlar quyidagilardan iborat:

- zanjir effekti;
- konfiguratsion effektlar;
- konsentratsion effektlar;
- konformatsion va ustmolekulyar effektlar;
- elektrostatik effektlar.

2.2. Polimerlanish darajasi o'zgarmasdan sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar

Polimeranalogik o'zgarishlar. Polimerlarda zanjir uzunligi va tuzilishi o'zgarmasdan yon funksional guruhlarining quyi molekulyar birikmalar bilan almashinishi hisobiga boradigan reaksiyalar polimeranalogik o'zgarishlar deyiladi. Bunday reaksiyalar natijasida yon funksional guruhlar tabiati o'zgaradi. Bu reaksiyalar tufayli quyi molekulyar birikmalarning atom yoki atomlar guruhi polimer tarkibida o'zgaradi.

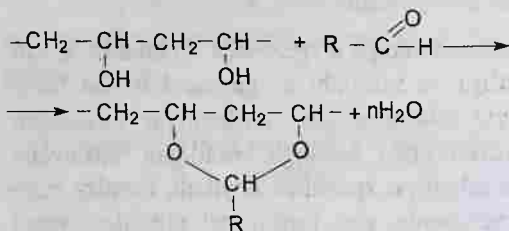
Bu reaksiya quyidagi hollarda katta ahamiyatga ega:

Monomerlardan sintez qilinishi mumkin bo'lmagan polimerlar olish, ya'ni monomeri ma'lum bo'lmagan yoki beqaror birikma bo'lgan yoxud polimerlanish reaksiyasiga uchramaydi. Masalan, polivinil spirti (PVS)ni polivinilatsetatdan (PVA), polivinilaminni polivinilsuksinimiddan yoki polivinilftalimiddan ishqor ishtirokida gidrolizlab olish mumkin.

Bu reaksiyalar jarayonida makromolekulaning polimerlanish darajasi P o'zgarmaydi.

Kimyoviy o'zgarishlar tufayli yangi xossaga ega polimerlar olish. Polimeranalogik o'zgarishlar reaksiyasiga, ikki funksional guruhning o'zaro birkib siklik strukturaga ega bo'lgan makromolekula hosil bo'lish reaksiyasini ham kiritish mumkin.

Masalan, polivinil spirtini asillash shular jumlasidan.



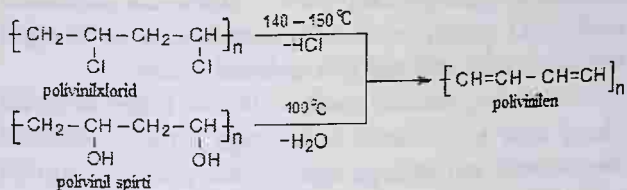
Ko'pchilik polimeranalogik o'zgarishlar sanoatda keng qo'llaniladi, masalan, sellulozaning oddiy va murakkab efirlarini, polivinil spirtini olish, polietilen va polivinilxloridni xlorlash reaksiyalari shular jumlasidan.

Ichki molekulyar reaksiyalar kimyoviy reaksiyalar qatoriga kirib, unda makromolekulalar qayta guruhlanishi yoki bir makromolekulaning atomlari yoki funksional guruhlari o'zaro birikishi sodir bo'ladi va reaksiya uchun olingan polimerlarning polimerlanish darajasi esa o'zgarmay qoladi. Bu reaksiyalar fizikaviy va kimyoviy omillar ta'sirida sodir bo'ladi. Polimer zanjirining tuzilishiga qarab ichki molekulyar reaksiyalarni ikki guruhga bo'lish mumkin:

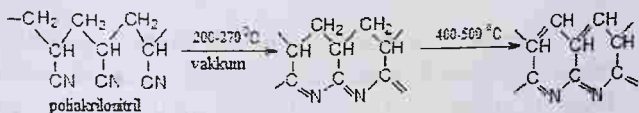
a) o'zida to'yinmagan bog' tutuvchi makromolekulalar hosil bo'lishi quyi molekulyar birikmalarning ajralishi bilan kuzatiladi va bunday reaksiyalar qatoriga issiqlik, yorug'lik, radiasion nurlar

va har xil katalizatorlar (ishqor, kislota, tuz) ishtirokida boradigan reaksiyalar kiradi.

Polivinilxlorid va polivinil spirtini qizdirib o'zida juftlanmagan bog'lar tutuvchi yarim o'tkazgich va magnit xossalriga ega bo'lgan polivinilenlar olish mumkin:



b) o'zida siklik guruhlar tutgan makromolekularning hosil bo'lishi; bularga o'zida qisqa bog'li yon o'rinbosarlar tutgan va uning ochilishi natijasida zanjirdagi qo'shni guruhlar bilan yangi kimyoviy bog'lar hosil qilib hech qanday quyi molekulyar birikmalar ajralib chiqmaydigan reaksiyalar kiradi.

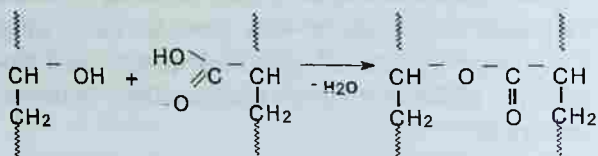


Bunday siklik tuzilishga ega bo'lgan polimerlar yuqori issiqlikka chidamli bo'lib, poliakrilonitril asosida olingan tola "qora orlon" nomi bilan yuritiladi va u yonmaydigan xususiyatga ega.

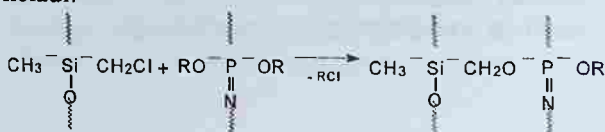
2.3. Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar

Makromolekulalarning kimyoviy o'zgarishlari natijasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi mumkin, bunda chiziqli zanjirion molekular sistemasi erish yoki suyuqlanish qobiliyatiga ega bo'lmagan uch o'lchamli polimer to'rini hosil qiladi.

Har xil polimerlarning bir-biri bilan ta'sirlashuvi agar ular o'zaro reaksiyaga kirisha oladigan funksional guruhlarga ega bo'lsa amalga oshishi mumkin. Masalan, vinil spirtning poliakril kislota-si bilan ta'sirlashuvi natijasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi mumkin:



Shunga o'xshash, yon xlormetil guruhlar tutuvchi polisiloksanlarning polidialkoksifosfazenlar bilan ta'sirlashuvidan alkilxlorid ajrab chiqadi va bu oksimetilen ko'priklar bilan bog'langan siloksan va fosfazen zanjirli birikmalar hosil bo'lishiga olib keladi:



bu yerda R – quyi alkil (C₁₋₄).

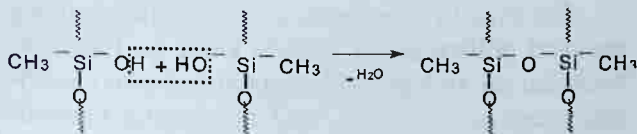
Makromolekulararo reaksiyalar. Makromolekulararo reaksiyalar ikki yoki undan ortiq makromolekulalarning kimyoviy bog'lar ishtirokida choklanishi natijasida sodir bo'ladi va mazkur reaksiyalar qo'shimcha birikma kiritmasdan yoki kiritish yo'li bilan olib boriladi.

Makromolekulararo reaksiyalarga kauchuklarni vulkanlash misol bo'ladi.

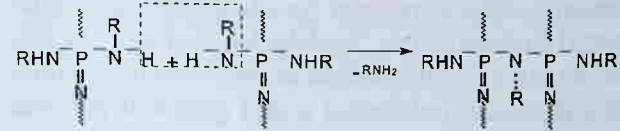
Polimer funksional guruhlarining molekulararo birikishi tufayli ham to'rsimon polimer hosil bo'ladi:



Ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishida ishtirok etadigan funksional guruhlar, masalan, polisiloksanlardagi gidroksil guruhlar kabi, bir xil bo'lishi mumkin:



yoki polifosfazendagi amin guruhlarining deaminoliz reaksiyasi bo'yicha vulkanlash:



Payvand va blok polimerlanish polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash va xossalarini takomillashtirish maqsadida keng qo'llaniladi. Payvand polimer kimyoviy tarkibi jihatidan rasmiy sopolimerga o'xshamasa ham makromolekulasida ketma-ket qaytariladigan uzun bir xil zvenolar tutadi. Blok polimer esa yaxlit qaytariladigan chiziqsimon zanjirlardan iborat bo'ladi.

—AAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBAAAAAAAA—

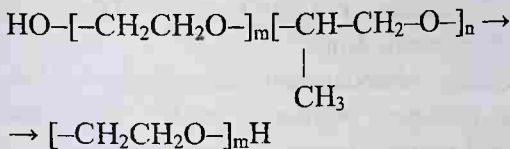
Payvand polimerning makromolekulalari tarmoqlangan tuzilishga ega bo'ladi. Asosiy zanjirni tashkil etuvchi A zvenolar yon tarmoqlarini tashkil etuvchi B monomer zvenolaridan iborat bo'ladi:



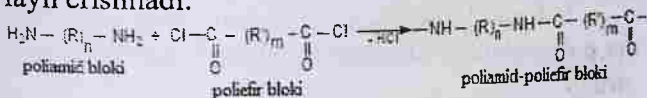
Bu usul to'yinmagan bog'li polimerlarning payvand polimerlarini olishda keng qo'llaniladi, jumladan har xil kauchuklarning xossalarini modifikatsiyalash uchun ularga vinil monomerlari (metilmetakrilat, stirol, akrilonitril) payvand qilinadi.

Blok polimerlar olishda zanjir oxiridagi inisirovchi vazifasini polimer va oligomerning bifunksional birikmalaridan foydalanish mumkin. Etilenoksidning polimerlanishida initsirovchi bo'lib poli-propilenoksidi tarkibidagi oxirgi gidroksil guruhlar

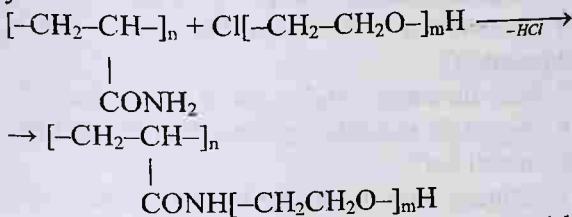
xizmat qiladi, natijada quyidagi tuzilishli blok-sopolimer hosil bo'ladi:



Polimerlar yoki makromolekulalarning o'z-o'zi bilan ta'sirlashishi. Bu usul asosida payvand va blok polimer olishga polimer va oligomer tarkibidagi funksional guruhlarining kondensatlanishi yoki turli tarkibli makromolekulalarning rekombinatsiyasi tufayli erishiladi:



yoki



Polimerlarga turli mexanik kuchlar (ekstruziya, valtslash, ultratovush ta'siri, elektrogidravlik urilish va boshqalar) ta'sir ettirilganda makromolekulaning parchalanishi oqibatida faol radikal tabiatli zanjir bo'lakchalari hosil bo'ladi.

Nazorat uchun savollar

1. Polimerlar kimyoviy xossalarning asosiy turlari nimalardan iborat?

2. Nima sababdan polimerlar funksional guruhlarining reaksiya qobiliyati oddiy moddalarning funksional guruhlari xossalariidan farqlanadi?

3. Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlariga elektrostatik, konfiguratsion, konformatsion va strukturaviy samaralar qanday ta'sir ko'rsatadi?

4. Eng ko'p tarqalgan polimerlarning kimyoviy xossalariiga misollar yozing.

5. Faqat kimyoviy o'zgarishlar natijasida boshqa polimerlardan olinadigan polimerlarga misol keltiring.

6. Makromolekulalardagi "qo'shni zvenolar effekti" kimyoviy o'zgarishlarga qanday ta'sir ko'rsatishi mumkin?

7. Sellyulozaning qanday hosilalarini bilasiz?

8. Payvandli va blok sopolimerlanishning qanday ahamiyati bor?

9. Qanday reaksiyalar makromolekulalarning choklanishiga olib keladi?

10. Quyidagi polimerlarni choklash uchun qaysi reaksiyalardan foydalanish mumkin?

a) etilenglikol va malein anhidridi asosidagi murakkab poliefir;

b) etilenglikol, ftal kislota va olein kislota asosidagi murakkab poliefir;

c) 1,4-poliizopren; g) polietilen; d) polidimetil-siloksan.

11. Ko'rsatilgan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

12. Quyidagi polimerlarni hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

a) sellyuloza atsetati; b) sellyuloza nitrati;
c) metilsellyuloza; d) polivinilformal.

13. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing

a) polietilenni xlrlash; b) 1,4-poliizoprenni xlrlash; c) polietilenni sulfoxlrlash; d) 1,4-poliizoprenning KBr ta'sirida sikllanishi;

14. Quyidagilarning formulalarini yozing:

a) propilen va stirolning blok-sopolimeri;
b) stirol va metilmetakrilatning payvand sopolimeri;

c) metilmetakrilat va stirolning payvand sopolimeri;

d) metilmetakrilat va stirolning takroriy sopolimeri.

Mazkur sopolimerlarning hosil bo'lish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

2.1-ISH. POLIVINILASETATNING

ALKOGOLIZI

Ishning maqsadi: polivinilasetatni ishqoriy (kislotali) muhitda alkogolizlab, polivinil spirti olish.

Reaktivlar: polivinilasetat, etil spirti, natriy gidroksidining spirtidagi 20 %li eritmasi (ishqoriy usul) yoki $d = 1,84 \text{ g/sm}^3$ li sulfat kislotasi (kislotali usul), aseton, uglerod (IV) xlorid.

Jihozlar: 250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronka, 100 °C li termometr, suv hammomi, Byuxner voronkasi, Bunzen sklyankasi, 2 ta 500 ml li stakan, 250 ml li yumaloq kolba, shpatel, soat shishasi, 6 ta probirka.

Ishning bajarilishi:

1) Polivinilasetatning ishqoriy (yoki kislotali) alkogolizini o'tkazish;

2) Olingan sopolimerning tarkibini gidroksil guruhlarning miqdori orqali topish;

3) Olingan sopolimerni va polivinilasetatning eruvchanligini aniqlash.

Ishqoriy usul. 250 ml li uch og'izli kolbani tomchilatgich voronka, teskari sovutgich va aralashtirgich bilan birga yig'ib, 15 g polivinilasetat va 100 g etil spirtini solib, 60–70 °C da suv hammomida qizdirib eritiladi. Olingan eritmani 30–35 °C gacha sovutib, eritmani aralashtirilgan holda natriy gidroksidning spirtidagi 20 %li eritmasi qo'shiladi.

Ishqorning miqdori polivinilasetatga nisbatan 1:5 miqdorida hisobga olinadi. Polivinilasetatni gidrolizi davomida hosil bo'lgan polimer iviq holda cho'kmaga tushadi. Reaksiya 2–3 soat davomida boradi. Iviqsimon mahsulotni shiddat bilan aralash-tirib, unga 30 ml sovutilgan etil spirti qo'shiladi, natijada talqonsimon mahsulot hosil bo'ladi. Shun-dan so'ng aralashmani qaynaguncha qizdirib, gidro-liz reaksiyasini 20–30 daqiqa davomida aralash-mani qaynatib davom ettiriladi.

Olingan polimerni Byuxner voronkasida filtr-lab, uni oz-ozdan qo'shilgan aseton yoki etil spirti bilan muhit neytral bo'lguncha yuviladi va 50–60 °C da vakuum quritgich shkafida quritiladi. Filtrlangan polimerni tozalash uchun 60–70 °C li issiq distillangan suvda eritilib, 5–7 hissa (hajmiy) aseton yoki etil spirt bilan cho'ktiriladi. Cho'ktirib filtrlangan polimerni doimiy og'irlikka kelguncha vakuum quritgich shkafda quritiladi.

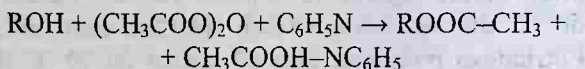
Kislotali usul. 250 ml li uch og'izli kolbani tomchilatgich voronka va teskari sovutgich, aralash-tirgich, termometrni birga yig'ib, 10 g poli-vinilasetat va 100 g etil spirtini solib, 60–70 °C da eritiladi. Polimer erib bo'lgandan so'ng, eritmani 30 °C gacha sovutilib, uning ustiga tomchilatgich voronkasidan 15 ml etil spirtida eritilgan 3,5 ml sulfat kislotasi qo'shiladi. So'ngra eritmani 4 soat davomida aralash-tirgan holda qaynatiladi. Reaksiya tamom bo'lgandan keyin kolbadagi aralashmani

sovutiladi. Hidroliz natijasida choʻkkan polimer filtrlanadi va yuqorida ishqoriy gidroliz usuli uchun koʻrsatilganidek ishlanadi.

Topshiriq: Olingan polimerning foiz miqdorini, polivinilasetat va hosil boʻlgan polimer eruvchanligini aseton, suv va uglerod (IV) xloridda 0,5–1,0 soat davomida aniqlanadi va jadvalga yoziladi. Gidroksil guruhining miqdorini topib, olingan polimer tarkibi hisoblanadi.

Gidroksil guruhi miqdorini topish

Bu usul gidroksil guruhlar bilan sirka angidridini oʻzaro birikib, murakkab efir hosil boʻlishiga asoslanadi.



Asetillash uchun sirka angidridi va piridin aralashmasi ishlatiladi. Piridin ajralayotgan sirka kislotasini bogʻlaydi, suv qoʻshilganda parchalanadi va ajralayotgan sirka kislotasini ishqor bilan titrlanadi.

0,2–0,5 g maydalangan va quritilgan gidroksil guruhi tutgan birikma kolbaga solinadi (0,0002 g aniqlikda tortilgan), unga 20 ml atsetillovchi aralashmasini qoʻshib, kolbaning bir uchi xlorkalsiyli nay tutgan havo sovutgichiga biriktirib, 1–2 soat davomida qaynayotgan suv hammomida qizdiriladi. Kolbani sovutgandan soʻng sovutgichning yuqori tomonidan 50 ml distillangan suv qoʻshiladi va aralashma 2–3 soat uy haroratida ushlagandan keyin 10 daqiqa suv hammomida qizdiriladi. Sovutilgan

aralashmani ishqor bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang paydo bo'lguncha titrlanadi. Ikki analiz natijasidan o'rtachasi olinadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi.

Gidroksil guruhining miqdori (%) X quyidagi ifodadan hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot 0,0085 \cdot 100}{q}$$

V_1 va V_2 – nazorat va tahlil uchun olingan namunani 0,5n natriy gidroksidi eritmasi bilan titrlash uchun sarflangan miqdori, ml; K – 0,5n natriy gidroksidi eritmasi uchun tuzatish koeffitsient; 0,0085–1 ml 0,5n natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan OH^- guruhining miqdori, g; q – polimerning og'irligi, g.

Gidroksil soni 1 g moddadagi gidroksil guruhlari bilan reaksiyaga kirishgan anhidridni neytrallashtirish uchun sarf bo'ladigan KOH ni mg da hisoblangan miqdorini ko'rsatadi.

Gidroksil sonini topish uchun poliefirni yuqorida bayon etilgan usul bilan atsetillash reaksiyasiga uchratiladi. 1–2 g atrofda tortib olingan gidroksil guruhli polimer namunasini 60°da 2 soat davomida atsetillovchi aralashma bilan qizdiriladi.

Gidroksil soni (GS, mg KOH, g) quyidagi ifoda bilan hisoblanadi;

$$GS = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0028 \cdot 100}{g}$$

V_1 va V_2 lar nazorat va tajriba namunalarini titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5n KOH eritmasini hajmi, ml;

f – 0,5n KOH eritmasi uchun tuzatma koef-fisienti;

0,0028-KOH eritmasini titri, g/ml; g – namu-nani og'irligi, g;

Gidroksil guruhining miqdoridan foydalanib, polimer tarkibi hisoblanadi: $m_1 = \frac{X \cdot A_1}{A_2}$

m_1 – polimerdagi gidroksil guruh tutgan zve-nolarning miqdori, % (og'irligi);

X – gidroksil guruhlarning miqdori, %;

A_1 – gidroksil guruhli zvenoning (monomer) molekulyar massasi;

A_2 – gidroksil guruhning molekulyar massasi.

2.2-ISH. POLIVINIL SPIRTINI SIRKA ANGIDRIDIDI BILAN ETERIFIKASIYALASH

Ishning maqsadi: polivinil spirtini sirka an-gidridi bilan eterifikasiyalab polivinilasetat olish.

Reaktivlar: polivinil spirt, sirka angidridi, natriy asetati (suvsiz), 0,5n natriy gidroksid erit-masi, fenoltalein, 0,5n xlorid kislotasi eritmasi.

Jihozlar: 100 ml li yumaloq tagli kolba, teska-ri sovutgich, 2000 ml hajmli stakan, shisha tayoq-cha, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri chash-

kasi, 100 ml li stakanlar, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, elektr plitkasi.

Ishning bajarilishi:

1) Polivinil spirtini sirka angidridi bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini o'tkazish;

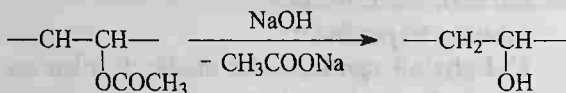
2) Olingan sopolimerning tarkibini asetat guruhlar miqdori orqali topish;

3) Olingan sopolimerni va polivinil spirtining eruvchanligini aniqlash.

100 ml li kolbani teskari sovutgichga ulab, 4,5 g polivinil spirti, 60 g sirka angidridi, 4,5 g natriy asetati solinadi va 1,5–2 soat davomida suv hammomida, so'ngra elektropolitka yordamida polimer eriguncha qizdiriladi. Olingan eritmani 3/4 qismini issiq suv to'ldirilgan stakanga (2000 ml hajmli) oz-ozdan aralashtirib solinadi. Cho'ktirilgan polimer Petri chashkasiga olinadi. Stakandagi issiq suvni almashtirib, polimerning keyingi qismi yuqoridagidek ajratiladi. Polimer Byuxner voronkasi yordamida neytral muhitgacha (metiloranj yordamida) yuviladi. Yuvilgan polimerdagi sirka kislotasini to'la yo'qotish uchun oz miqdordagi asetonda eritiladi va yuqoridagidek issiq suvda cho'ktiriladi. Olingan polimer maydalanadi va 50–60 °C da quritish shkafida quritiladi. So'ngra olingan sopolimer va polivinil spirtining eruvchanligi va sopolimerdagi asetat guruhining miqdori aniqlanadi.

Asetat guruhlar miqdorini aniqlash. Ushbu usul polimerdagi asetat guruhlarning ishqoriy gidroli-

ziga asoslanadi va ortiqcha ishqorning miqdori xlorid kislotasi bilan titrlanadi.



Aniqlash usuli. Maydalangan va quritilgan 0,3–1,0 g (asetat guruhining miqdoriga qarab) polivinilasetat (0,0002 g aniqlikda tortilgan) tagi yumaloq kolbaga joylashtiriladi va byuretkadan 50 ml 0,5n natriy gidroksidi qo‘shiladi. Yuqori qismi xlor-kalsiyli nayga biriktirilgan sovutgichni kolbaga biriktirib, 5–6 soat davomida qaynayotgan suv hammomida yoki qum hammomda qizdiriladi. Sovutilgan kolbadagi aralashmani 0,5n xlorid kislotasi eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang yo‘qolguncha titrlanadi. Parallel nazorat tajribasi o‘tkaziladi. Ikki tajriba natijasidan o‘rtacha qiymat olinadi.

Asetat guruhlar miqdori X(%) quyidagi formuladan topiladi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0295 \cdot 100}{q}$$

V_1 va V_2 – nazorat va analiz uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5n xlorid kislotasining hajmi, ml;

f – 0,5n xlorid kislotasi uchun tuzatish koefitsienti;

0,0295 – 1 ml 0,5n xlorid kislotasi eritmasiga to‘g‘ri kelgan asetat guruhining miqdori, g; q – so-polimerning og‘irligi, g.

Analiz natijalaridan foydalanib, sopolimerdagi vinilasetat zvenolari miqdori X (%) ni hisoblanadi.

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0,0043}{q}$$

0,043—1 ml 0,5n xlorid kislotasi eritmasiga to'g'ri kelgan vinilasetat miqdori.

Sopolimer tarkibi yuqorida (2.1-ish) keltirilgan usulda aniqlanadi. Eterifikasiyalanish darajasi α (%) quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\alpha = \frac{\Delta m_{\text{amal}}}{\Delta m_{\text{naz}}} \cdot 100$$

Δm_{amal} — polimer massasining eterifikasiya natijasida tajribada o'zgarishi; Δm_{naz} — polimer massasining to'liq kimyoviy o'zgarishidan keyingi o'zgarishi.

Topshiriq: Polivinil spirtining sirka anhidridi bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini yozing, polivinil spirti va olingan sopolimer eruvchanligini taqqoslang va asetat guruhlarning miqdori va eterifikatsiyalash darajasini toping.

2.3-ISH. POLIVINIL SPIRTINI FORMALDEGID BILAN ASETALLASH*

Ishning maqsadi: Polivinil spirtini formaldegid bilan spirtli eritmada asetallab, polivinilformal olish.

Reaktivlar: Polivinil spirti, etil spirti, sulfat kislotasi (1 = 1,84), 37% formalin eritmasi, 10 %li bariy xlorid eritmasi, 1n gidroksilaminning xlorid kislotali tuzi eritmasi, bromfenol ko'ki (zangori).

Jihozlar: 250 ml uch og'izli kolba, teskari sovutgich, 100 °C li termometr, Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, Petri tovoqchasi, 50 ml hajmli stakan, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, 500 ml li yumaloq tagli kolba, 8 ta probirka.

Ishning bajarilishi:

1) Polivinil spirtini formaldegid bilan asetallashni o'tkazish;

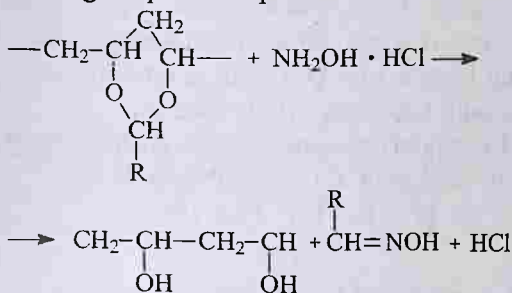
2) Olingan sopolimerdagi atsetil va gidroksil guruhlar miqdorini aniqlash;

3) Polivinil spirti va polivinilformalning eruvchanligini aniqlash.

Reaksiyon kolbaga 45 g etil spirti, 37 %li formalin eritmasi (uning miqdori 4,1 g formaldegidga teng bo'lishi kerak), 0,15 g sulfat kislotasi (katalizator)ni solib, uning ustiga 10 g polivinil spirtini aralashtirib solinadi. Suspenziyani bir necha daqiqa aralashtirilgandan so'ng, sekin-asta suv hammomida 70–75 °C da qizdiriladi va shu haroratda tiniq eritma hosil bo'lguncha asetallashni davom ettiriladi. Olingan polivinilformalni sovutgandan so'ng, suvda aralashtirib cho'ktiriladi va SO_4^- ionlari qolmaguncha ($BaCl_2$ bilan sinash) yuviladi. Sopolimerni 40–50 °C da vakuum quritgich shkafida doi-

miy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ng polivinil spirti va hosil bo'lgan sopolimerni suvda, asetonda, etil spirtida va ugderod (IV) xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natajalar jadvalga ko'chiriladi. Shundan so'ng sopolimerdagi gidroksil (2.1-ishga qarang) va asetal guruhlarining miqdori aniqlanadi.

Asetal guruhlarni aniqlash. Bu usul gidroksilamining xlogidрати va asetalning o'zaro birikib, xlorid kislotasi hosil bo'lishi va uning ishqor bilan titrlanishiga asoslangan. Sarflangan ishqorning miqdoridan asetal guruhlarining yoki vinilasetat zvenolarining miqdori aniqlanadi.



Aniqlash yo'li. 1,5–2 g (0,0002 g aniqlikda tortilgan) maydalangan va quritilgan polivinilasetalni tagi yumaloq kolbaga solib, ustiga 50 ml etil spirti quyib, teskari sovutgichga ulab, suv hammomida polimer eriguncha yoki juda bo'kkuncha qizdiriladi. Tahlil uchun olingan polimer spirtida erimasa, u holda erituvchi sifatida spirt-suv aralash-

masi ishlatiladi. Spirt-suv nisbatini tajriba yo'li bilan topiladi. So'ngra 25 ml 1n li gidroksilaminning (spirt yoki suvdagi) eritmasidan solinadi va 1,0–1,5 soat davomida teskari sovutgich bilan yengil qaynaguncha qizdiriladi. Polivinil spirti qoldig'ini eritish uchun teskari sovutgichning yuqori qismlaridan 100 ml suv quyiladi. Aralashmani aralash-tirib, yana polivinil spirti eriguncha 10–15 daq. qizdiriladi. Eritma sovutiladi va 0,5n li natriy gidroksidi bilan 4–5 tomchi bromfenol ko'ki ishtirokida sariqdan kulrangga o'tguncha titrlanadi. Parallelnazorat tajribasi o'tkaziladi.

Tahlil uchun ikkita namuna olinadi va ulardan o'rtacha natijalari qabul qilinadi. Oldindan polivinilasetaldagi kislota soni (1.19-ishga qarang) aniqlanadi va kerakli tuzatma (V_3) kiritiladi.

Tahlil natijalariga qarab asetal guruhlarning $[-O-CHR-O-]$ tarkibini X (%) hisoblanadi.

$$X = \frac{(V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot k \cdot 100}{q}$$

V_1 va V_2 – nazorat va tahlil uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5n li natriy gidroksid eritmasining hajmi, ml; V_3 – asetalning kislotali tuzatmasi, ml; f – 0,5n li natriy gidroksidi eritmasining tuzatish koeffitsienti; k – 1 ml 0,5n li natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan asetal guruhlari miqdori, g; $k = 0,5M/1000$, bu yerda

M – asetal guruhining [-0-CHR-0-] molekulyar massasi; q-asetalning og'irligi, g.

Sopolimerdagi vinilasetal zvenolarining miqdorini quyidagi formula orqali topiladi:

$$X = (V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot K^1 \cdot 100$$

K^1 – 1 ml 0,5n li natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri keladigan vinilasetal guruhlarining miqdori, g; $K^1 = 0,5M^1/1000$, bu yerda M^1 – vinilasetal guruhining molekulyar massasi.

Polivinilasetal tarkibini aniqlash. Polivinilasetal makromolekulasida vinilasetal guruhidan tashqari vinil spirti zvenosi va ozgina vinilasetal zvenolari bo'ladi. Polivinilasetal tarkibini hisoblash uchun ikki turdagi zvenolarning tarkibi topilsa, ularning ayirmasidan uchinchi guruhni topish mumkin. Shuni nazarda tutish lozimki, bir asetal zvenosi ikki elementar vinil zvenosini biriktiradi. Shuning uchun asetal guruhining molyar qismini hisoblashda bir elementar asetal zvenosi massasiga to'g'ri kelgan asetal molyar massasining yarmiga bo'lish kerak.

Polivinilasetalning molyar tarkibi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$A = \frac{m / 2 \cdot x \cdot 100}{M}$$

$$B = \frac{17y \cdot 100}{M}$$

$$C = \frac{59(100 - x - y) \cdot 100}{M}$$

A, B va C – makromolekuladagi asetal, gidroksil va asetat guruhlarining tarkibi, % massa; m – asetal guruhning molekulyar massasi; M-100 elementar zvenoga to‘g‘ri kelgan polivinilasetal zanjirining molekulyar massasi.

$$M = 27 \cdot 100 + m \cdot \frac{x}{2} + 17y + 59(100 + x + y) =$$

$$= 8600 + X \cdot \frac{x}{2} - 59$$

Topshiriq: Polivinilformal olish reaksiyasini yozing, olingan sopolimer tarkibini tavsiflang va polivinil spirti, polivinilformal eruvchanligini taq-qoslang.

2.4-ISH. POLIVINIL SPIRTINI MOY ALDEGIDI BILAN ASETALLASH*

Ishning maqsali: Polivinil spirtini moy alde-gidi bilan suvli sharoitda asetallab, polivinilbutiral olish.

Reaktivlar: Polivinil spirti, moy aldegid, dis-tillangan suv, sulfat kislotasi ($d = 1,84 \text{ g/sm}^3$).

Jihozlar: 250 ml li uch og‘izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronkasi, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ li ter-mometr, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri tovoqchasi, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, 8 ta probirka.

Ishning bajarilishi:

1) Polivinil spirtini moy aldegid bilan asetallashni o'tkazish;

2) Sopolimerdagi asetal va gidroksil guruhlarining miqdorini aniqlash;

3) Polivinilbutiralning eruvchanligini aniqlash.

250 ml li uch og'izli kolbani teskari sovutgich va tomchilatgich voronkasi bilan yig'ib, unga 100 ml suv solinadi, 60–70 °C gacha qizdirib va aralastirib, oz-ozdan (erish davomida) 10 g polivinil spirtini 30–40 daq davomida qo'shiladi. So'ngra polivinil spirti eritmasiga 0,6 g konsentrlangan sulfat kislotasidan qo'shib, eritmaga 9,8 g moy aldegidan aralastirib qo'shiladi. Reaksiya 60 °C haroratda bir necha daqiqa davomida aralastirib olib boriladi. Asetallash natijasida hosil bo'lgan polivinilbutiral cho'kmaga tushadi. Reaksiya tugagandan so'ng kolbadagi polimerni uy haroratigacha sovutib, Byuxner voronkasida filtrlab, iliq suv (40 °C) bilan yuviladi va vakuum-quritgich shkafida 40 °C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ngra polivinil spirti va olingan sopolimerning eruvchanligi suv, etil spirti va ugleod (IV) xloridda aniqlanadi. Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi. Keyin olingan sopolimerdagi asetal (2.3-ishga qaralsin) va gidroksil (2.1-ishga qaralsin) guruhlarining miqdori topiladi.

Sopolimerning tarkibi 2.3-ishda keltirilgan usulda hisoblanadi. Asetallash darajasi Q (%) quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$Q = \frac{\Delta m_{\text{amal}}}{\Delta m_{\text{naz}}} \cdot 100$$

Δm_{amal} – tajriba yo‘li bilan topilgan asetallash natijasida polimer massasining o‘zgarishi;

Δm_{naz} – polimerning to‘la o‘zgarishidan keyingi massa o‘zgarishi.

Topshiriq. Polivinilbutiral olish reaksiyasini yozing, sopolimer tarkibini tavsiflang va polivinil spirti bilan sopolimerning eruvchanligini solishtiring. Sopolimer tarkibi va asetallash darajasini toping.

2.5-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINI ϵ – KAPROLAKTAM BILAN AMINLASH

Ishning maqsadi: Polimetakril kislotasini ϵ – kaprolaktam bilan aminlab, metakril kislotasi bilan N-meta-krioloilkaprolaktam sopolimerini olish.

Reaktivlar: Polimetarkil kislotasi, dimetilformamid, ϵ – kaprolaktam, etil spirti, xlorid kislotasining 5–10 %li eritmasi, dietil efiri, kaliy gidroksidining 0,1n li spirtli eritmasi, fenolftalein.

Jihozlar: 250 ml li uch og‘izli kolba, teskari sovutgich, 250 °C li termometr, hajmi 200 ml li kimyoviy stakan (8 ta), soat shishasi (8 ta), termoregulyatorli moy hammomi, 5 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi: 1) Polimetakril kislotasi bilan ϵ – kaprolaktam eritmasida aminlashni o'tkazish; 2) Reaksiya jarayonida aralashmadagi karboksil guruhlar miqdorini aniqlash; 3) Olingan sopolimer va polimetakril kislotasining eruvchanligini aniqlash.

250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, termometr va aralashtirgich bilan birga yig'ib, unga 25,8 g polimetakril kislotasi va 100 ml dimetilformamid quyib, polimer eriguncha aralashiriladi va 70 °C da qizdiriladi. Polimer to'liq erigandan so'ng, 34 g ϵ – 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 daqiqadan keyin va har soatda dimetilformamid qaynayotganda olinadi. Polimerni ajratish uchun kolbadagi aralashmani 5–10 %li xlorid kislotasi tutgan 200 ml li stakanga aralashtirib quyiladi, ajralgan polimerni distillangan suv bilan xlor ionlari (AgNO_3) qolmaguncha yuviladi. Polimerni tozalash uchun qayta cho'ktiriladi. Olingan 2–3 namunalarni spirtida eritib, dietil efirida cho'ktiriladi, qolganlarini dimetilformamidli eritmadan suv bilan cho'ktiriladi. Polimer avval havoda, so'ng 50–60 °C da vakuum quritgich shkafida quritiladi. Karboksil guruhlarining miqdori (1.14-ishga

qarang) aniqlanib, sopolimerning tarkibi aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

2.1-jadval

Reaksiya vaqti, daqiqa	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 kislota va olingan sopolimerning suv, etil spirti, aseton va dimetilformamida eruvchanligi aniqlanadi. Natijalar jadvalga ko'chiriladi.

Topshiriq. Polimetakril kislota bilan ϵ – kaprolaktamni aminlash reaksiyasini yozing, polimetakril kislota va sopolimer eruvchanligini taqqoslang.

2.6-ISH. POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI VA OLINGAN POLIMERNI TAVSIFLASH*

Ishning maqsadi: Poliakrilamidning suvli eritmasida natriy gidroksidi ishtirokida gidroliz tezligini aniqlash va olingan sopolimerning molekulyar massasini baholash.

Reaktivlar: Poliakrilamidning suvdagi 1 %li eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5,0M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1M eritmasi, natriy xloridning 0,5 va 1,0M eritmasi.

Jihozlar: Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (11-rasm) elektromexanik aralash-tirgich, termostat, sekundomer, viskozimetr uchun termostat, kapillyari $0,56 \cdot 10^{-3}$ m diametrli viskozimetr, uzun ignali 2 ml li shpris mikrobyuretk, shisha va kumush xlor elektrodi, pH metr, 70 ml li hajmdagi stakan, 50 ml hajmli o'lchov silindri, 50 ml li byukslar (8 ta).

Ishning bajarilishi:

1) Ppoliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'tkazish;

2) Reaksiyon aralashma namunalarining gidroliz darajasini aniqlash;

3) Sopolimerning molekulyar massasini uning eritmasi qovushqoqligi orqali aniqlash.

Ishqoriy gidroliz jarayoni 11-rasmda ko'rsatilgan asbobda amalga oshiriladi. 70 ml li reaksiyon idishga 50 ml poliakrilamidning 1 %li suvli eritmasidan quyib, 50 °C li doimiy haroratda aralash-tiriladi. Shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml natriy gidroksidining 5,0M eritmasidan qo'shiladi, shunda jarayon boshlangan hisoblanadi. Reaksiya 50 °C da 2 soat davomida olib boriladi. Gidroliz kinetikasi potentsiometrik usul bilan nazorat qilinadi. Gidroliz darajasini aniqlash uchun reak-

siya boshlangandan so'ng 5 daqiqa o'tgach shpris yordamida namuna (2 ml) olinadi. Keyingi namunalar 1 soat davomida har 15 daqiqa va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi. Polimer gidroliz darajasini aniqlash uchun 50 ml distillangan suv solingan byuksga reaksion aralashma solinadi va pH-metr yordamida potentsiometrik titrlanadi.

Gidroliz darajasini aniqlash. Polimerning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik titrlash asosida gidrolizlangan poliakrilamidning makromolekulasi-dagi natriy akrilatning miqdori (% mol) aniqlanadi.

$$GD = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001}{\frac{c \cdot V_1}{100} (V \cdot V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0,001}$$

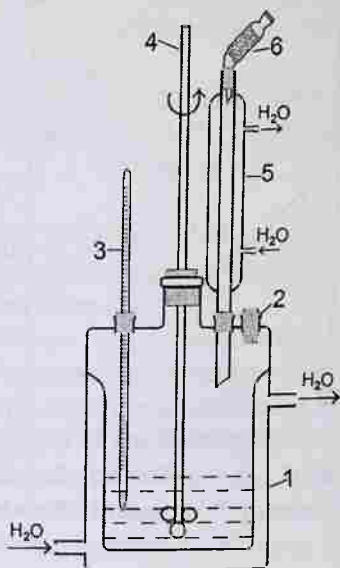
V va V_0 – tahlil va nazorat uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan natriy gidroksidining hajmi, ml; N – natriy gidroksidi eritmasining konsentratsiyasi; mol/l; c – polimer namunasi-ni konsentratsiyasi, g; V_1 – olingan namunaning hajmi, ml.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

2.2-jadval

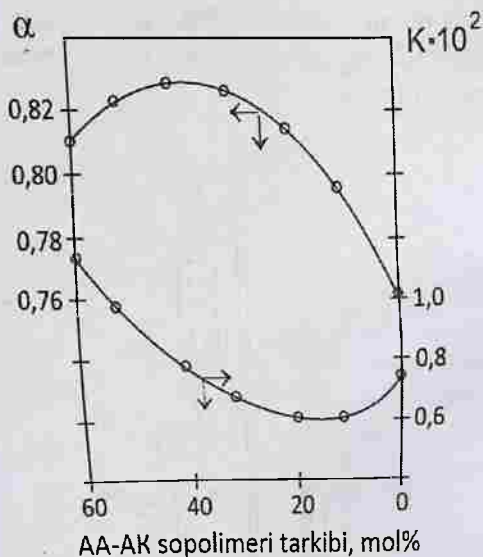
Namuna olish vaqti, daq.	Qo'shilgan ishqorning miqdori, ml.	Gidroliz darajasi, % mol.

Natijalarni jamlash. Olingan natijalar asosida poliakrilamidning gidroliz darajasini kinetik o'zgarish egrisi chiziladi.



11-rasm. Polimerni gidrolizlash reaksiyasi olib boriladigan asbob.

1-reaktor; 2-namuna olinadigan teshik; 3-terмометр; 4-aralashtirgich; 5-sovutgich; 6-CaCl₂ li shisha nay.



12-rasm. $[\eta] = K-M^\alpha$ tenglamadagi K va α doimiyliklarining PAA gidrolizlanish darajasiga bog'liqligi.

Sopolimerning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi. Polimer eritmasining viskozimetrik tahlil usuli polimerning molekulyar massasi bobida berilgan. $[\eta]_{\text{sol}}/C-C$ bog'liqlik grafigidan $[\eta]$ – xarakteristik qovushqoqlikni topib, sopolimer molekulyar massasi Mark-Kun-Xauvink formulasidan $[\eta] = K-M^\alpha$ aniqlanadi, K va α -konstantalari poliakrilamidning gidroliz darajasiga bog'liqligi (12-rasm) grafigidan topiladi.

Topshiriq. Poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasini yozing. Gidrolizgacha va gidrolizdan keyingi kimyoviy tarkiblarni taqqoslang. Olingan sopolimerning molekulyar massasini aniqlang.

2.7-ISH. POLIAKRILAMID VA AKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI

Ishning maqsadi: Polimer va monomerning suvli eritmalarida ishqor ishtirokida gidrolizlanish tezligini aniqlash.

Reaktivlar: Poliakrilamidning suvdagi 1 %li eritmasi, akrilamidning suvdagi 1 %li eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5,0M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1M eritmasi.

Jihozlar: Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (10-rasm), elektromexanik aralash-tirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shpris, shisha va kumush xlor elektrodli pH-metr, 20 ml li byuretka, 70 ml hajmli stakan, 2 ml li mikrobyuretka, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov silindri.

Ishning bajarilishi: 1) Poliakrilamid va akrilamidning suvli eritmalarida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) Polimer va monomer namunalarning gidrolizlanish darajasini aniqlash.

Poliakrilamid va akrilamidning gidrolizi 1 %li eritmasini 2,5 ml 5M natriy gidroksidi ishtirokida

2 soat davomida 50 °C da olib boriladi. Hidroliz usuli, reaksiyon aralashmalar namunalarini potensiometriq tahlili va gidrolizlanish darajasini hisoblash 2.6-ishda keltirilgan. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziq-lari bir grafikda chiziladi.

Topshiriq. Polimer va monomerning ishqoriy gidrolizlanish kinetik egri chiziqlarini taqqoslang.

2.8-ISH. POLIAKRILAMID GIDROLIZINI ISHQOR VA POLIMERNING HAR XIL KONSENTRASIYALARIDA O'RGANISH*

Ishning maqsadi: Poliakrilamid gidrolizlanish tezligini ishqor va polimerning turli konsentratsiyalarida aniqlash va gidroliz reaksiyasining gidrolizlovchi agent va polimer bo'yicha tartibini topish.

Reaktivlar: Poliakrilamidning suvdagi 1 %li eritmasi, distillangan suv, NaOH ning 0,05 va 5M eritmasi, HCl ning 0,1M eritmasi.

Jihozlar: Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (10-rasm), elektromexanik aralash-tirgich, termostat, uzun ignali 2 ml li shpris, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralash-tirgich, 70 ml hajmli stakan, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov silindri, 2 ml li mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi:

1) Polimerning (ishqorning konsentratsiyasi doimiy) va ishqorning (polimerning konsentratsiyasi doimiy) turli konsentratsiyalarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'rganish;

2) Reaksiyon aralashma namunalarida gidroliz mahsulotining kimyoviy tarkibini aniqlash; 3) Polimer va ishqor bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiya tartibini aniqlash.

11-rasmdagi reaksiyon idishga poliakrilamidning 1 %li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50 °C gacha ko'tariladi va shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5M natriy gidroksidi qo'shiladi va shu ondan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50 °C da olib boriladi va potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 daqiqadan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 daqiqada va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi.

Poliakrilamidning gidroliz darajasini potentsiometrik aniqlash usuli 2.6-ishda berilgan.

Xuddi shunga o'xshash tajribalarni gidrolizlovchi agentning turli konsentratsiyalari bilan olib boriladi. Buning uchun reaksiyon idishga poliakrilamidning 1 %li eritmasidan 50 ml dan solib, unga 1,5; 1,0 va 0,5 ml dan natriy gidroksidining 5M eritmasidan qo'shiladi. Har bir tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

Natijalarni jamlash. Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidroliz darajasini 4 xil konsentratsiyadagi gidrolizlovchi agentlar uchun kinetik o'zgarishi egri chizig'i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning og'ish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Keyin V va natriy gidroksidining konsentratsiyasi qiymatlari logarifmlanadi. Tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

2.3-jadval

No	NaOH, mol/l	lg [NaOH]	$V, \%$ (mol')/daq	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 gidroksid 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 %li eritmasi distillangan suv bilan suyultirilib, 50 ml dan 0,75; 0,5 va 0,25 %li polimer eritmaları tayyorlanadi va magnit aralashtirgich yordamida aralashtirilib, har biriga natriy gidroksidining 5M eritmasidan 2,5 ml dan qo'shiladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

2.4-jadval

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.

2.5-jadval

№	[PAA], mol/l	lg [PAA]	V, % (mol)/min	lgV

$\lg V - 1/g [PAA]$ 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.

2.9-ISH. TURLI HARORATLARDA POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI*

Ishning maqsadi: Turli haroratlarda poliakrilamidning suvdagi eritmalarini ishqoriy gidroliz tezligini aniqlash va gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

Reaktivlar: Poliakrilamidning suvdagi 1 %li eritmasi, distillangan suv, natriy gidroksidining 0,05 va 5M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1M eritmasi.

Jihozlar: Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shpris, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralashtirgich, 20 ml li byuretka, 70 ml hajmli stakan, 2 ml li mikrobyuretka, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lov tsilindri.

Ishning bajarilishi: 1) Turli haroratlarda poliakrilamidning suvdagi eritmasida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) Reaksiyon aralashmadan olingan polimer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash; 3) Gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

Reaksiyon idishga poliakrilamidning 1 %li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50 °C gacha qizdiriladi va shu haroratga yetishgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5M li natriy gidroksidi qo'shiladi va shu vaqtdan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50 °C da olib boriladi va potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 daqiqadan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 daqiqada va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi.

Poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik aniqlash usuli 2.6-ishda berilgan.

Xuddi shunga o‘xshab tajribalarni 40, 60 va 70 °C larda olib boriladi. Olingan natijalarni quyidagi jadvalga ko‘chiriladi.

2.6-jadval

No	Namuna olingan vaqt, daqiqa	Tajriba harorati, °C	Qo‘shilgan ishqor, ml	Gidroliz darajasi, % (mol).

Natijalarni jamlash. Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini 4 xil harorat uchun kinetik o‘zgarish egri chizig‘i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidagi o‘tkazilgan urinmaning og‘ish burchak tangensi gidrolizning boshlang‘ich tezligi V ning qiymatini beradi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga ko‘chiriladi.

2.7-jadval

No	Harorat, K	V , % (mol)/daq.	$\lg V$	E , kJ/mol

Jadvaldagi natijalar asosida $\lg V - 1/T$ grafigi chiziladi va absissa o‘qiga nisbatan hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning burchak tangensidan poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi faollanish energiyasi aniqlanadi $E = (4,57 \cdot t g \alpha) \cdot 4,19$

Topshiriq. Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizlanish kinetikasiga haroratning ta‘sirini tushuntiring.

2.10-ISH. POLIMETILMETAKRILATGA VINILASETATNI PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat va vinilasetat asosida payvand sopolimer olish.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, vinilasetat, benzoil peroksidi, aseton, etil spirti.

Jihozlar: Shisha ampula (3 ta), shisha stakanlar (4 ta), Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, inert gaz, termostatlar (3 ta).

Ishning bajarilishi: 1) Polimetilmetakrilatga vinilasetatning payvandlash reaksiyasini o'tkazish; 2) Payvandlash reaksiyasi natijasida namuna mas-sasining o'zgarishini aniqlash.

100 ml hajmli stakanda 10 g vinilasetatda 2,5 g polimetilmetakrilat eritiladi. Polimer erigandan so'ng unga 0,05 g benzol peroksididan solib, aralashma aralashtiriladi. Olingan eritma uch ampulaga teng bo'linadi. Ampulalardagi eritmalarga 5 daqiqa davomida inert gaz yuboriladi va ampulalar kovsharlab, termostatlarda 5 soat davomida kerakli haroratlarda (I ampula 70 °C, II ampula 80 °C va III ampula 90 °C da) ushlanadi.

Reaksiya tugagach, ampulalarni termostatdan olib, suvda uy haroratigacha sovutiladi va ehtiyotlik bilan (sochiqqa o'rab) sindiriladi. Ampuladagi mahsulotni 4–5 ml asetonda eritiladi va to'xtovsiz aralashtirish bilan 5 hissa ko'p etil spirtida cho'ktiriladi. Olingan polimer cho'kmasini dekantatsiyala-

nadi, cho'ktiruvchi bilan yuviladi, Byuxner voronkasida fil'trlanadi va vakuum-quritgich shkafda 20–30 °C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

Gomopolimer-polivinilasetat eritmada qoladi, uni suv bilan cho'ktirib ajratiladi.

Payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi X-ni (%) quyidagi formuladan topiladi:

$$X = (\Delta m_{\text{pay}}/m_{\text{bosh}}) \cdot 100$$

Δm_{pay} – payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi;

m_{bosh} – namunaning payvandlashgacha bo'lgan massasi.

So'ngra payvandlangan sopolimerni va polimetilmetakrilatni aseton, spirt, dimetilformamid va uglerod (IV) xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi. Natijalarni yozish tartibi 2.1-ishda keltirilgan.

Topshiriq. Polimetilmetakrilat va vinilasetat asosida payvandli sopolimer olish reaksiyasini yozing va olingan sopolimer va polimetilmetakrilat eruvchanliklarini taqqoslang.

2.11-ISH. SINTETIK (YOKI TABIIY) KAUCHUKKA METILMETAKRILATNI PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: Zanjir uzatilish usuli bilan butadien kauchukka (yoki tabiiy kauchukka) payvandlangan polimetilmetakrilat olish va har xil

cho'ktiruvchilar ishtirokida eritmada cho'ktirilgan polimerning xossalarini tekshirish.

Reaktivlar: Tabiiy yoki butadien kauchugi, metilmetakrilat, benzoil peroksidi, toluol, etil spirti, benzol, aseton, petrolein efiri.

Jihozlar: 100 ml li uch og'izli kolba, suv hammomi, teskari sovutgich, 150 °C li termometr, 2 ta Petri chashkasi, elektromexanik aralashtirgich, latr (reostat).

Ishning bajarilishi:

1) Polibutadienga metilmetakrilatni payvandlash reaksiyasini o'tkazish;

2) Payvand sopolimer xossalarini o'rganish.

100 ml hajmli uch og'izli kolbaga kauchukning toluoldagi 1,5–2,0 %li eritmasidan 20–25 ml solib, uning ustiga 5 ml metilmetakrilat va 5 mg benzoil peroksid aralashmasini qo'shib, teskari sovutgich kolbaga ulanadi va reaksiya aralashma orqali 15–20 daqiqa davomida inert gaz (azot) o'tkaziladi. Gaz o'tkazishni to'xtatmasdan aralashmani aralashtirgan holda kolbani suv hammomida 98–100 °C gacha qizdiriladi (qizdirish 75 °C gacha tez, so'ngra haroratni daqiqasiga 1–1,5 °C dan ko'tarish kerak). Payvandlash reaksiyasini 1–1,5 soat davomida 98–100 °C haroratlarda olib boriladi. Reaksiya tugagach, inert gaz yuborishni to'xtatib, asboblar ajratiladi va reaksiya aralashma 60 ml etil spirti solingan 250 ml li tagi yumaloq kolbaga o'tkaziladi. Bunda nima hodisa yuz berishi kuzatiladi.

10–15 daqiqa o‘tgandan keyin erituvchi maxsus idishga quyiladi. Asbob yig‘ilgach, ketma-ket payvand sopolimer aralashmasidan gomopolimerlar (polimetilmetakrilat va kauchuk) quyidagicha ekstraksiya qilinadi.

Polimetilmetakrilatni ajratish. Polimer eritmasiga 30 ml aseton quyib, teskari sovutgichni ulab, 15 daqiqa davomida qizdiriladi. Hosil bo‘lgan eritmani cho‘kmadan ajratib, maxsus idishga quyiladi.

Sintetik (tabiiy) kauchukni ajratish. Qolgan polimerlar eritmasiga 100 ml petrol efiri quyib, teskari sovutgichga ulab, 30 daqiqa davomida suv hammomida qizdiriladi. Eritmani cho‘kmadan ajratib, maxsus idishga quyiladi. Qolgan cho‘kmaga 5–10 ml benzin quyib, uni 15–20 daqiqa davomida qizdirib eritiladi. Eritmani 50 ml li stakanga quyib, ikki qismga ajratiladi.

Payvand polimerni ajratish. Polimer eritmasi quyilgan birinchi stakanga asta-sekin 15 ml etil spirti, ikkinchisiga esa 15 ml petrol efiri quyiladi. Qanday hodisa yuz berishi kuzatiladi. Polimerlarni 60–65 °C da 30 daqiqa davomida vakuumda quritiladi.

Topshiriq. Polibutadien kauchugi va metilmetakrilat asosida payvand polimer olish reaksiyasini yozing va olingan polimerning erituvchilarda eruvchanligini hamda fizikaviy-mexanik xossasini (elastikligini) dastlabki polimer bilan solishtiring.

2.12-ISH. SELLYULOZANING MURAKKAB EFIRLARINI OLISH (ish mo‘rili shkaf ostida bajariladi)

Ishning maqsadi: Sellyulozaning diasetat bilan triasetat efirlarini olish.

Reaktivlar: Sellyuloza, konsentrlangan sulfat kislota, suvsiz sirka kislota (muzsimon), sirka angidridi, metilenslorid, metanol, benzol, etanol.

Jihozlar: 250 ml li keng og‘izli kolba yoki zich berkitiladigan qopqoqli shisha idish, shisha tayoqcha, 200–250 ml hajmli stakan, elektroplitka, 100 °C li termometr.

Ishning bajarilishi:

- 1) sellyuloza diasetat va triasetat efirlarini olish;
- 2) olingan sellyuloza hosilalarining xossalarini solishtirish.

2 g maydalangan sellyulozani 250 ml li keng og‘izli kolbaga solib, uning ustiga 3 ml kons. sulfat kislota bilan 7 ml sirka kislota aralashmasi qo‘shiladi. Sellyuloza bir xilda ho‘llanishi uchun shisha tayoqcha bilan aralashma aralashtiriladi. Kolba og‘zini shisha yopqich (probka) bilan mahkam berkitib, uy haroratida 15 daqiqa qoldiriladi. Keyin kolbadagi aralashma ustiga 15 ml toza sirka angidridi bilan 5 ml sirka kislota aralashmasi quyiladi va kolba og‘zini berkitib, 50 °C li suv hammomida qizdiriladi. 15 daqiqa o‘tgandan keyin sellyuloza eriydi va 20 daqiqadan so‘ng reaksiya to‘gaydi.

Olingan eritmani teng ikki qismga bo'lib, sellyuloza diasetati va triasetati olish uchun keyin foydalaniladi.

1. *Sellyuloza triasetatini olish.* Olingan eritmaning bir qismini ehtiyotkorlik bilan 250 ml li stakanga quyib, undagi ortiqcha sirka anhidridini parchalash uchun unga 8 ml 80 %li sirka kislotasi (60°C) qo'shiladi. Bunda sellyuloza atsetatini cho'ktirmaslikka e'tibor berish kerak. Eritmani 60°C da 5 daqiqa davomida qizdirilgandan so'ng sellyuloza triasetat oson yuviladigan oq g'ovak cho'kma holda cho'kadi. Cho'kmani filtrlab, 100 ml distillangan suv bilan yuvib, 15 daqiqadan keyin dekantatsiya qilinadi. Oqava 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 diasetatini olish.* Sellyuloza diasetatini olish uchun eritmani ikkinchi qolgan qismiga 60°C da isitilgan 10 ml 70 %li sirka kislotasi bilan 3–4 tomchi sulfat kislotasi aralashmasi sekin-asta aralashtirib quyiladi. Reaksiya aralashmani berkitilgan holda 1–1,5 soat davomida 80°C da ushlab, xuddi 1-punktida ko'rsatilganidek ishlanadi.

Topshiriq: a) Sellyuloza diasetatini olish reaksiyasini yozing; b) Sellyuloza diasetati miqdorini foizlarda aniqlang; v) Sellyuloza diasetati metilensulfid va metanol (9:1) aralashmasi va asetonda eruvchanligini kuzating.

Asetal guruhlar miqdorini aniqlash

3 ta 250 ml li konussimon kolbalarga sellyulozaning monoasetat, diasetat va triasetat efirlaridan 0,2 g dan olib, har birini 20 ml erituvchida (2 ml distillangan suv bilan 18 ml aseton aralashmasi) eritib, 20 ml 0,5n natriy gidroksid eritmasidan quyib, 45 daqiqa qoldiriladi. Eritmani filtrlab, 0,5n li sulfat yoki xlorid kislota eritmasi bilan titrlanadi. Bir vaqtning o'zida polimer namunasiz tajriba o'tkaziladi. Namunasiz o'tkazilgan tajribada asetonga yutilgan ishqor uchun kerakli tuzatma aniqlanadi.

Hisoblash: bog'langan sirka kislota miqdorini foiz hisobida (X) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$X = \frac{0,03 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot 100 = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2)}{q} K$$

bunda: V_1 – namunasiz eritmani titrlash uchun ketgan 0,5n li sulfat kislotasi hajmi, ml; V_2 – asetatlarni titrlash uchun ketgan 0,5n li sulfat kislotasi hajmi, ml; K – sulfat kislota eritmasi konsentratsiyasini aniq 0,5n ga keltirish uchun kerakli tuzatma koeffitsienti; q – sellyuloza asetatining og'irligi, g; 0,03–1 ml 0,5n sulfat kislotasiga to'g'ri kelgan sirka kislota og'irlik miqdori, g.

Asetil guruhlar miqdorini topish uchun bog'langan sirka kislota miqdori (X) ni 0,7167 ga ko'paytiramiz:

$$\text{asetil guruhlar \% miqdori} = X \cdot 0,7167$$

2.13-ISH. KARBOKSIMETILSELLYULOZA OLISH

Ishning maqsadi: Tarkibida karboksil guruh tutgan sellyuloza olish.

Reaktivlar: Ishqoriy sellyuloza, natriymonoxlorasetat, metil spirti.

Jihozlar: 250 ml sigimli, ogzi mahkam yopiladigan kolba – 1 dona, chayqatish asbobi, Byuxner voronkasi, chinni kosacha, Sokslet asbobi, 1 l li 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 alfa-sellyuloza bo'lgan ishqoriy sellyulozadan 10 g va natriymonoxlorasetatdan 8 g chinni kosachada shisha tayoqcha bilan 20 daqiqa davomida yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma 250 ml li 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 l li stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta-sekin metil spirti quyilsa, karboksimetilsellyuloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, hovonchada ozgina metil spirti bilan aralashtiriladida, yana filtrlanadi. Karboksimetilsellyuloza tarkibidagi osh

tuzini yo'qotish uchun u Sokslet asbobiga solinib, metil spirti bilan 20–24 soat ekstraktsiya 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 l li stakanda 800 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1n li eritmasi yordamida fenolftalein ishtirokida neytrallanadi. Eritmada kuchsiz kislota muhiti hosil qilishi uchun unga 0,1n li sulfat kislota eritmasidan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis sulfatning 0,25n li eritmasidan byuretka yordamida 150 ml quyiladi. Karboksimetilsellyulozaning misli tuzi to'la cho'kishi uchun u uy haroratida 20 daqiqa saqlanadi. So'ngra KMS ning cho'ktirilgan misli tuzi chinni hovonchaga ohistalik bilan olinadi. Hovonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirti solib aralashtiriladi va spirtning 20 %li eritmasi bilan bir necha marta dekantatsiya 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 yuvildan misli tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuborila-

dida, tuzning o'zi soat shishasiga solinib, 40 °C da 20 daqiqa 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 ml li 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 6n li eritmasidan 5 ml va 15 g kaliy yodid solinadi. Oradan 2 daqiqa o'tgach, eritma natriy tiosulfatning 0,1n li eritmasi bilan titrlanadi.

KMS dagi mis miqdori quyidagicha topiladi:

$$\text{mis miqdori} = \frac{a \cdot 0,006357 \cdot 100}{v}$$

bunda: a – 0,1n li natriy tiosulfat eritmasining titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida; v – KMSning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g; 0,006357- natriy tiosulfatning 0,1n li eritmasidagi 1 ml ga to'g'ri kelgan misning miqdori, g.

So'ngra KMS ning efirlanish darajasi (γ) quyidagi formula bilan hisoblab topiladi:

$$\gamma = \frac{Cu \cdot 100}{12,67}$$

bunda: Cu – misning miqdori, %;
12,67 – KMS ning monoefiridagi mis miqdori.

2.14-ISH. SELLYULOZANING SIAN ETIL EFIRINI OLISH

Ishning maqsadi: Tarkibida sian guruhi tutgan selluloza birikmasini olish.

Reaktivlar: Paxta momig‘i, akrilonitril, natriy gidroksidining 0,75 %li eritmasi, benzol.

Jihozlar: teskari sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tagli kolba, Byuxner voronkasi, suv hammomi.

Ishning bajarilishi:

1-usul. 250 ml li konussimon kolbaga paxta momig‘idan 2 g va natriy gidroksidining 0,75 %li eritmasidan 100 ml solinib, kolba 15 daqiqa beto‘xtov chayqatiladi. So‘ngra momiq ikki varaq filtr qog‘oz orasiga olinib ishqor eritmasi momiqning og‘irligi 3,4 g ga kelguncha siqib chiqariladi. Momiq ikkita qisqich bilan titiladida, 150 ml li kolbaga solinib, ustiga 10 ml akrilonitril va 40 ml benzol quyiladi. Kolba 85 °C li suv hammomida 1 soat isitiladi. Hosil bo‘lgan sianetilsellyuloza Byuxner voronkasida filtrlanib, avval metanol, keyin suv bilan neytrallanguncha yuviladi. Olingan efir 80–90 °C da og‘irligi o‘zgarmay qolguncha quritiladi.

2-usul. 150 ml li kolbaga 2 g paxta momig‘i, 10 ml akrilonitril 40 ml benzol va natriy gidroksid-

ning 1,25 %li eritmasidan 15 ml solinadi. Aralashma vaqti-vaqti bilan chayqatilib turilgan holda 85 °C li suv hammomida 1 soat isitiladi. So'ngra hosil bo'lgan sianetilsellyuloza avval metanol, keyin suv bilan yaxshilab yuviladida, 80–90 °C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Topshiriq:

- a) Hosil bo'lgan sianetilsellyulozaning miqlori aniqlansin;
- b) Sianetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

2.15-ISH. YOG'OCH QIPIG'IDAN SELLYULOZA OLISH

Ishning maqsadi: Yog'och qipig'idan sellyuloza olish.

Reaktivlar: Yog'och qipig'i, 3 %li nitrat kislotasi eritmasi, natriy gidroksidining 3 %li eritmasi.

Jihozlar: 200 ml li stakan, Byuxner voronkasi.

Ishning bajarilishi: 200 ml li stakanga 60 ml 3 %li nitrat kislotasi eritmasi va 3 g yog'och qipig'i solinib, aralashma 1 soat davomida qaynatiladi. So'ngra stakandagi kislotasi 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. Shundan keyin ishqor eritmasi to'qib tashlanib, olingan sellyuloza qaynoq distillangan suv bilan neytral muhitga kelguncha yuviladi va 105 °C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi. Ko'pincha olingan sellyulozaning miqdori dastlabki namuna miqlorining 40–43 %ini tashkil qiladi.

Topshiriq. Olingan sellyulozaning mis-ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniq-lansin.

2.16-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASI ASOSIDA TOLASIMON ANIONIT OLISH

Ishdan maqsad: Poliakrilonitril (nitron) aso-sida anion almashinuvchi tolasimon polimer sintez qilish.

Reaktivlar: Nitron tolasi, gidroksilaminning sulfat kislotali tuzi, 0,1n li HCl va NaOH eritma-lari, 1 %li fenolftalein eritmasi.

Jihozlar: Suv hammomli maxsus reaktor, so-vutgich, elektromexanik aralashtirgich, 250 ml sig'imli tubi yassi kolba, termometr, stakanlar, byu-retka, alikvot pipetkalar (10; 50 ml).

Ishning borishi: 3 g gidroksilaminning sulfat kislotali tuzi, 1,46 g NaOH yoki 2,04 g KOH tortib olinadi va 95 ml distillangan suvda eritiladi. Qaytar sovutgich bilan taminlangan 150 ml sig'imli kolba-

ga ushbu eritma solinadi va 90–95°C haroratgacha qizdiriladi. So'ngra 1 g atrofida tola analitik tarozida tortib olinib ushbu reaksiya aralashmaga sekin-asta shisha tayoqcha yordamida solinadi. Reaksiya jarayoni 0,5–1,0 soat davom ettirilgandan so'ng tola reaksiya muhitidan chiqarib olib neytral sharoitgacha distillangan suv bilan yuviladi. Havoda quritiladi va massasi o'lchanib HCl eritmasi bo'yicha statik almashuv sig'imi (SAS) aniqlanadi.

Anionitning statik almashinish sig'imi (SAS) ni aniqlash

Hajm 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida o'lchangan 0,5 g OH⁻ shaklidagi anionit solinib, ustiga byuretka yordamida 100 ml 0,1n li HCl eritmasi solinadi. Kolbani vaqti-vaqti bilan chayqatib turgan xolda 24 soat qoldiriladi. Keyin eritma filtrlanib, filtratdan 25 ml alikvot qism olib, fenolftalein ishtirokida 0,1n li NaOH eritmasi bilan titrlanadi.

Statik almashinish sig'imi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$SAS = \frac{100 \cdot K - \frac{100}{V} \cdot a \cdot K_1}{10 \cdot g} \text{ mg-ekv/g}$$

a – titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1n NaOH eritmasining hajmi, ml; V – alikvot qism hajmi, ml; K – HCl ni konsentratsiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti;

K_1 – NaOH ni konsentrasiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo‘llaniladigan tuzatish koeffitsenti; g – anionit og‘irligi, g.

Olingan polimerning massasi qancha %ga oshganligi quyidagi formula asosida topiladi:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$$

bu yerda

Δm – polimer massasining oshganligi, %;

m_1 – nitron tolasining dastlabki massasi, g;

m_2 – nitron tolasining reaksiyadan keyingi massasi, g.

Topshiriq:

Nitronni gidroksilamin bilan modifikatsiyalash reaksiyasi tenglamasini yozing.

2.17-ISH. POLIAKRILONITIRIL (NITRON) TOLASINING GIDROLIZLANISH KINETIKASINI O‘RGANISH

Ishning maqsadi: Poliakrilonitiril (PAN, nitron) tolasini natriy gidroksidi ishtirokida gidrolizlanish darajasini vaqtga bog‘liqligini o‘rganish.

Reaktivlar: nitron tolasini, HCl ning 0,1n, NaOHning 1% va 0,1n, fenolftaleinning 1 %li eritmalari.

Jihozlar: suv hammomli maxsus reaktor, elektromexanik aralashtirgich, sovutgich, 250 ml sig‘imli tubi yassi kolba, termometr, stakanlar, buyretka, alikvot pipetkalar (10; 25; 50; 100 ml).

Ishning bajarilishi: Ishqoriy gidroliz jarayoni teskari sovutgich, aralashtirgich va termometr bilan jihozlangan termostatda amalga oshiriladi. Hajmi 250 ml bo'lgan uch og'izli kolbaga NaOH ning 1 %li eritmasidan 150 ml solinib suv hammomida 80 °C gacha qizdiriladi. Ushbu eritmaga 5 bo'lak nitron tolasi (har birining massasi 1,0 g atrofida) tushirilib 80 °C haroratda aralashtirilib reaksiya davom ettiriladi. Gidroliz darajasini aniqlash uchun reaksiya boshlangandan so'ng 30 daqiqa o'tgach, pinset yordamida 1-nitron tolasi namunasi olinadi. Keyingi namunalarda har 30 daqiqadan so'ng olinadi.

Olingan namunalarning barchasi neytral sharoitgacha distillangan suv bilan yuviladi. Havoda quritiladi va HCl eritmasi bo'yicha statik almashuv sig'imi (SAS) aniqlanadi va gidrolizlanish darajasi hisoblanadi.

Statik almashinish sig'imi (SAS) ni aniqlash

Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida o'lchangan 0,5 g tolalarni solinib, ustiga byuretkada yordamida 100 ml 0,1n li HCl eritmasi solinadi. Kolbani vaqti-vaqti bilan chayqatib turgan xolda 24 soat qoldiriladi. Keyin eritma filtrlanib, filtratdan 25 ml alikvot qism olib, fenolftalein ishtirokida 0,1n li NaOH eritmasi bilan titrlanadi.

Statik almashinish sig'imi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

$$SAS = \frac{100 \cdot K - \frac{100}{V} \cdot a \cdot K_1}{10 \cdot g} \text{ [mg} \cdot \text{ekv/g]}$$

a – titrlash uchun sarf bo‘lgan 0,1n NaOH eritmasining hajmi, ml;

V – alikvot qism hajmi, ml;

K – HCl ni konsentratsiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo‘llaniladigan tuzatish koeffitsenti;

K₁ – NaOH ni konsentratsiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo‘llaniladigan tuzatish koeffitsenti; g tolaning og‘irligi, g.

Namunalarni SAS asosida gidrolizlanish darajasi γ (%) hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{SAS_t - SAS}{SAS_{\max}} \cdot 100 = \frac{SAS_t - SAS_0}{13,9} \cdot 100 \text{ [mg} \cdot \text{ekv/g]}$$

bu yerda, SAS_0 – dastlabki tolaning almashuv sig‘imi; SAS_t – t vaqtda olingan namunaning almashuv sig‘imi; SAS_{\max} – to‘la gidrolizlangan polimerlarning almashuv sig‘imi, u poliakril kislotasining SASiga, ya‘ni 13,9 mg·ekv/g ga teng.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

2.8-jadval

№	Namunani olingan vaqti (t), daqiqa.	Titrlash uchun sarflangan NaOH eritmasi hajmi (a), ml	Gidrolizlanish darajasi γ , (%)

Topshiriq:

1. Poliakrilonitril (nitron) tolasini ishqoriy gidrolizlanish sxemasini yozing.

2. Hidrolizlanish darajasini (γ , %) vaqt (t , daqiqa) bilan o'zgarish grafigini chizing.

III BOB. POLIMERLAR DESTRUKSIYASI VA ULARNI STABILASH

Polimer materiallarida ularni qayta ishlash va foydalanish jarayonida issiqlik, nur, havo kislorodi, kimyoviy reagentlar, mexanik kuchlar, mikroorganizmlar va boshqa omillarning ta'siri natijasida turli xil fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi. Makromolekulaning turli xil fizikaviy va kimyoviy agentlar ta'sirida parchalanishi *destruksiya* deyiladi. Shunday qilib, destruksiya natijasida polimerning molekulyar massasi kamayadi, kimyoviy tuzilishi, fizikaviy va mexanik xossalari o'zgaradi.

Polimerlar kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar ishtirokida destruksiyaga uchraydi. Kimyoviy destruksiyani turli kimyoviy reagentlar (suv, kislota, ishqor, tuz, spirt, kislorod va h. k.), fizikaviy destruksiyani esa fizikaviy ta'sirlar (issiqlik, yorug'lik, mexanik energiya, turli nurlar va h. k.) keltirib chiqaradi.

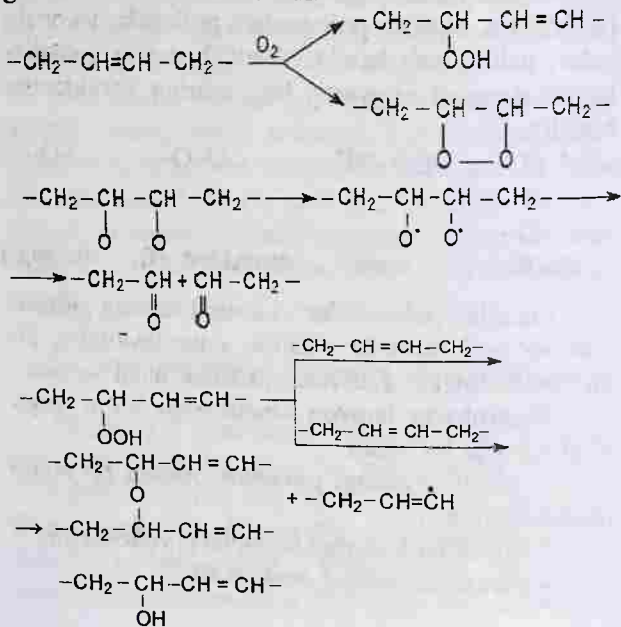
3.1. Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi

Kimyoviy destruksiya reagentlarning belgilariga qarab gidroliz, alkogoliz, aminoliz va h. k. ga bo'linadi. Gidroliz eng ko'p tarqalgan kimyoviy destruksiyalarning biri bo'lib, suv ishtirokida gidroliz H^+ va OH^- ionlari ta'sirida boradi. Tabiiy polimerlarning destruksiyasi fermentlar (katalizatorlar)

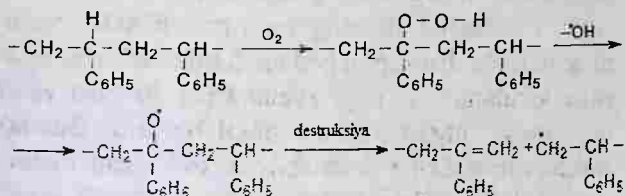
3.2. Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi

Polimerlarning oksidlovchi moddalarga chidamliligi unda oson oksidlanadigan guruhlar bo'lish yoki bo'lmasligiga bog'liq. Oksidlanish destruksiyasi ultrabinafsha (UB) – nuri, radiatsiya, issiqlik, kislorod, kuchli oksidlovchilar (HNO_3 , KMnO_4 , xrom kislotasi, ozon) va boshqa metallar (Fe, Cu, Mn, Ni) ta'sirida sezilarli tezlashadi.

Oksidlanish destruksiyasi zanjirli reaksiyalarga xos mexanizmida boradi.

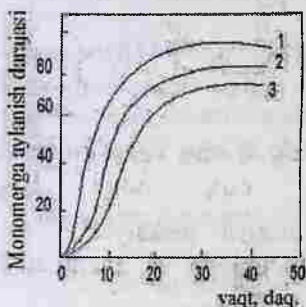


Agar polimerda harakatchan vodorod atomi (masalan, bu atomlar uchlamchi uglerodda va fenil guruhi faollashganda) bo'lsa, oksidlanish darhol peroksid hosil bo'lishiga olib keladi.



3.3. Polimerlarning termik destruksiyasi

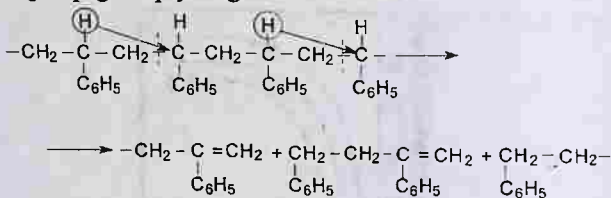
Polimerlarning termik destruksiyasi inert gaz atmosferasida yoki vakuumda qizdirish bilan olib boriladi.



13-rasm. Polimetilmetakrilat depolimerlanishining qizdirish vaqtiga bog'liqligi: 1-boshlang'ich polimerlanish darajasi 390; 2-960; 3-4260.

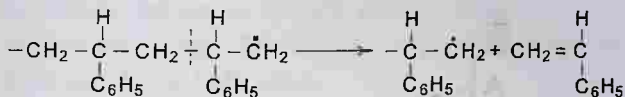
Polimetilmetakrilatni $\sim 300^\circ\text{C}$ da vakuumda termik destruksiyalaganda polimerning yarmi juda tez monomergacha depolimerlanadi, so'ngra depolimerlanish tezligi keskin tushib ketadi (13-rasm). Agar metilmetakrilatning polimerlanishida zanjirning uzilishi disproporsiyalanish bilan tugasa, makromolekulaning so'nggi zvenolarida 50 %ga yaqin qo'shbog' tutgan polimer hosil bo'ladi. Bunday polimetilmetakrilat destruksiyasi to'yingan makromolekulaga nisbatan kam energiya talab qiladi (2-reaksiya), chunki bunda nisbatan barqaror allil radikali hosil bo'ladi.

Polistirolning destruksiyasida dimer va trimer fraksiyalarning hosil bo'lishini polistirolning fenil guruhidagi faol vodorod atomining mavjudligi bilan bog'liqligini quyidagicha tushuntirish mumkin:



Zanjir uzatish reaksiyasi stirol zvenolaridan vodorodni ko'chirish va zvenolararo yuz berishi mumkin.

Monomer hosil bo'lishi makromolekulaning depolimerlanish reaksiyasi tufayli sodir bo'ladi:



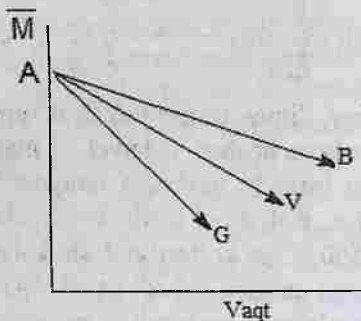
Monomer, dimer, trimer fraksiyalarning nisbati hosil bo'layotgan boshqa uchuvchan mahsulotlarning miqdori birinchi navbatda jarayonning haroratiga bog'liq. Polistirol destruksiyasida harorat 280 °C dan 500 °C ga ko'tarilsa destruksiya mahsulotida monomer miqdori oshadi va 40 %ga etadi.

Polimer o'rtacha molekulyar massasining o'zgarishiga qarab termodestruksiya mexanizmi ustida fikr yuritish mumkin.

1. Bog'larning tasodifiy uzilishi bilan boradigan reaksiyalarda polimerning depolimerlanishi o'rtacha molekulyar massaning tez kamayishi AG chizig'i orqali ifodalanadi (14-rasm).

2. Pog'onali depolimerlanishda o'rtacha molekulyar massa asta-sekin kamayadi, ammo jarayonning tezligi hosil bo'lgan monomerning miqdoriga mutanosib bo'ladi. Bu AV to'g'ri chizig'idan iborat.

3. Polimerlanish jarayonining aksi, ya'ni faqat depolimerlanish jarayoni borgan taqdirda o'rtacha molekulyar massa sekinroq kamayadi va umumiy tezlik AB chizig'i orqali ifodalanadi.



14-rasm. Termik destruksiyaning vaqtga bog'liqligi.

Geterzanjirli polimerlarning termik destruksiyasi geteroatom-uglerod bog'ining uzilishi bilan karbozanjirli polimerlardan farqlanadi. Xuddi shuningdek, uglerod-geteroatom bog'i miqdorining ko'payishi bir vaqtda zanjirda uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomi borligi bilan bog'liq bo'lib polimer termostabilligini pasaytiradi

3.4. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi

Polimerlar destruksiyasining bunday jarayonlari juda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki polimerlar ekspluatatsiya davomida deyarli hamma-vaqt yorug'lik ta'sirida bo'ladi. Polimerlarning nurlanishida sodir bo'ladigan reaksiyalar polimerlarning *eskirish* jarayonlarida katta rol o'ynaydi va

ko‘pincha tabiiy va sintetik tolalar, rezina va plast-massa buyumlar, lok-bo‘yoq qoplamalarning xizmat muddatini belgilaydi.

Nurlar ta‘sirida boradigan kimyoviy destruksiya jarayoni *fotoliz* deyiladi. Bir vaqtning o‘zida nurlar, kislorod, namlik, kimyoviy agentlar ta‘sir etsa makromolekulada murakkab jarayonlar, ya‘ni ularning fotooksidlanishi va gidrolizi sodir bo‘ladi. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi fotosensibilizatorlar ishtirokida tezlashadi.

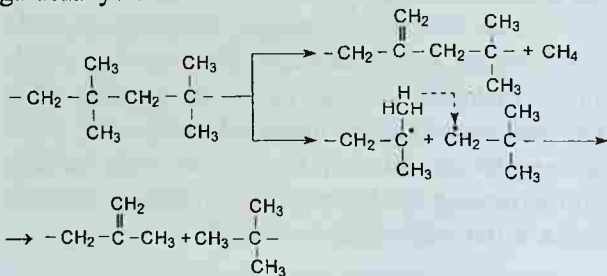
3.5. Polimerlarning radioaktiv nurlar ta‘sirida destruksiyasi

Polimer turiga bog‘liq holda radioaktiv nurlar ta‘sirida quyidagi asosiy jarayonlar sodir bo‘lishi mumkin: makromolekulalarning choklanishi; makromolekulalarning uchuvchan mahsulotlar va kichik o‘lchamli molekulalar hosil qilib destruksiyanishi va parchalanishi; qo‘shbog‘larning xarakteri va sonining o‘zgarishi; nurlatish orqali initsirlangan oksidlanish (kislorod mavjud bo‘lganda) va boshqa reaksiyalar.

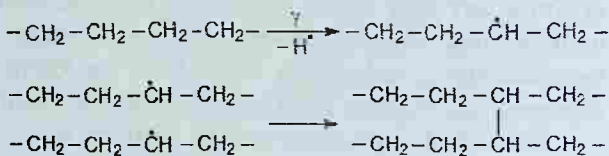
Mazkur jarayonlar bir vaqtning o‘zida sodir bo‘lishi mumkin, chunki har birining tezligi polimer tabiatiga, kislorodning bor yoki yo‘qligiga va h. k. larga turlicha bog‘liq.

To‘rtlamchi uglerod atomlari tutgan polimerlar, masalan poliizobutilen, poli- α -stiroi, polimeti-

lakrilatlar, sellyuloza va uning hosilari, politetraforetilen va boshqalar nurlantirilganda destruksiyaga uchraydi:



Uzilish to'rtlamchi uglerod atomida sodir bo'ladi. To'rtlamchi atomlar bo'lmaganida, masalan, polietilenda choklanish reaksiyasi quyidagicha ketadi:



Qattiq zanjirli polimerlar yuzasida makrora-dikallar hosil bo'lishining ahamiyati katta. Massada hosil bo'lgan radikallar diffuziya jihatidan chegaralangan bo'lib, o'zining reaksiyaga kirishish qobiliyatini saqlagan holda bo'ladi va ular polimerlarni modifikatsiyalashda ishlatilishi mumkin.

3.6. Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi

Polimerlar yoki ularning to'ldiruvchilar bilan aralashmalarini mexanik qayta ishlash jarayonida (valtslash, maydalash, presslash, kalandrlash) makromolekula zanjirining uzilishiga, mexano-kimyoviy destruksiyaga olib keluvchi katta ichki kuchlanish vujudga keladi. Xuddi shunday uzilishlar polimerlarning suvli eritmalarini muzlatish, qovushqoq eritmalarining ingichka kapillyardan oqib o'tish vaqtida, ultratovush ta'sirida va h. k. da sodir bo'ladi. Mexanik energiya ta'sirida birinchi navbatda ularning molekulyar massasi kamayadi. Mexano-kimyoviy destruksiyadan foydalanib texnikada, xalq xo'jaligida va sanoatda ishlatiladigan har xil mahsulotlar olish mumkin.

3.7. Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari

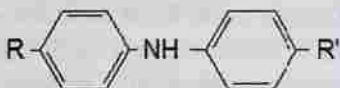
Yuqorida keltirilgan omillar ta'sirida sodir bo'ladigan destruksiyaning oldini olish uchun polimer ashyolarning issiqlik, yorug'lik va turli nurlar ta'siriga chidamliligini oshirish maqsadida ular tarkibiga turli quyi molekulyar birikmalar-stabilizatorlar, plastifikatorlar, to'ldiruvchi moddalar kiritiladi.

Stabilizatorlar destruksiya reaksiyasini susaytiradi, ajralayotgan quyi molekulyar aggressiv mah-

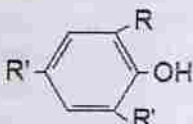
sulotlarni neytrallaydi va keraksiz mahsulotlar chiqishini kamaytirishga yordam beradi.

Stabillash ikki asosiy usul-polimer tarkibiga stabilizator kiritish va fizik-kimyoviy usullar bilan modifikatsiyalash orqali amalga oshiriladi.

Antioksidantlar sifatida har xil aromatik aminlar, fenol birikmalari, tarkibida oltingugurt tutgan organik birikmalar ishlatiladi. Bulardan tashqari tarkibida harakatchan vodorod atomi bo'lgan organik moddalar ham ishlatiladi. Masalan:

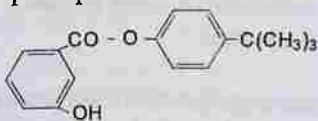


ikkilamchi aromatik aminlar

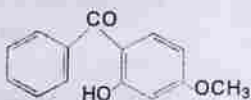


fenol hosilalari

Nur stabilizatorlari sifatida salisil kislotasining aromatik efirlari, benzofenon birikmalari va boshqalar qo'llaniladi:



4-tret-butilfenilsalisilat



2-gidroksi-4-metoksi-benzofenon

Stabilizatorlarning unumi: molyar nur yutish koeffitsienti, nur o'tkazish chegarasi, nur ta'siriga chidamliligi, polimerga moyilligi, yutilgan energiyani tarqatish qobiliyati bilan belgilanadi.

Nazorat savollari

1. Polimerlarning destruksiyasi qanday reaksiya; uning xususiyati nimadan iborat?
2. Fizikaviy va kimyoviy destruksiyanishini tavsiflang.
3. Destruktiv jarayonlarning foydali va zararli xususiyatlari nimalardan iborat?
4. Depolimerlanishning xususiyati nimadan iborat? Qanday polimerlarning depolimerlanishi qiyin?
5. Stabillovchi moddalar qanday tanlanadi?
6. Polimerlarning termik destruksiyasi va uning mexanizmi.
7. Poliamidlarning gidroliz va aminoliz reaksiyalarini yozing.
8. Polietilentereftalatning gidroliz, alkogoliz va asedoliz reaksiyalarini yozing.
9. Polivinilxlorid va polietilenning destruktiv jarayonlari orasida qanday farq bor?
10. Sellyuloza va uning destruksiyasi.
11. Polimerlarni stabillash nima?
12. Stabizatorlar sifatida qanday moddalar ishlatiladi?

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

3.1-ISH. POLIVINILXloridNING TERMİK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: polivinilxlorid (yoki perxlorvinil)ning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida tekshirish.

Reaktivlar: polivinilxlorid (yoki perxlorvinil), NaOH va HCl ning 0,05n eritmasi.

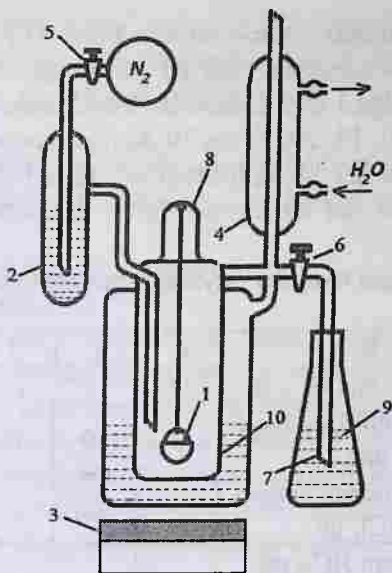
Jihozlar: polivinilxloridning termik destruksiyalash uchun ishlatiladigan uskuna (15-rasm), elektr plitkasi, azotli gaz balloni, 6 dona 250 ml li konussimon kolba.

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.

Dastlab, 15-rasmda ko'rsatilgan uskunaning germetikligi tekshiriladi. Buning uchun (2) quritgich orqali gaz ballonidan 1 soniyada 1 ta pufakcha hosil bo'ladigan o'zgarma tezlikda azot yuboriladi. O'zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 ml li konussimon kolba (7) orqali gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach (2) va (7) idishlardagi gazning chiqishi tenglashadi va (5) jo'mrak berkitiladi.



15-rasm. Termik destruksiyani o'tkazish uchun foydalaniladigan uskuna

Elektr plitkani (3) tokka, sovutgich (4) ni esa suvga ulab, (10) suvni qaynaguncha qizdiriladi. NaOH ning 0,05n 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) qalpoq-simon qopqoqni olib (1) kosachaga (0,12–0,20 g) polivinilxlorid (perxlor-vinil) namunasini joylashtirib, maxsus ilgichga osiladi va kol-

baga tushiriladi. Asta-sekinlik bilan (6) jo'mrak ochiladi. O'tayotgan vodorod xlorid gazining o'tishi sekundiga 1 ta pufakcha bo'lishi kerak. Gazning yutilishi 10, 15, 20, 25 va 30 daqiqa davomida o'tkaziladi va har bir kolbadagi ortiqcha NaOH eritmasini vodorod xloridning 0,05n li eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

3.1-jadval

№	0	1	2	3
0,05n li NaOH, ml	15	15	15	15
Gazning yutilish vaqti, daq.	0	10	15	20
Titrlash uchun ketgan HCl, ml				
Ajralgan HCl, ml				
Reaksiya boshlanishidan ajralgan HCl, ml				

Topshiriq: a) ajralgan HCl ning miqdorini destruksiya vaqtiga bog'liqlik grafigini chizing; b) destruksiya mexanizmini yozing; c) qoldiqning eruvchanligini tekshiring.

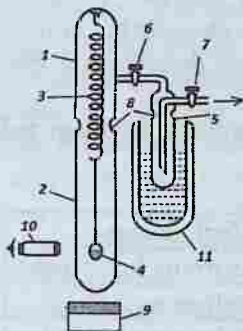
3.2-ISH. O'ZGARMAS HAR ORATDA POLIMETILMETAKRILATNING TERMIK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat (yoki polistirol)ning vakuumda termik destruksiyasini tekshirish.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, polistirol, poli- α -metilstirol.

Jixozlar: Polimerning termik destruksiyasini o'tkazish uchun ishlatiladigan Mak-Ben tarozisi (16-rasm), katetometr, 350 °C li termometr, namuna uchun shisha tayoqcha, suyuq azotli Dyuar idishi.

Ishning bajarilishi: polimetilmetakrilat (polistirol)ning termik destruksiyasini vakuumda o'tkazish: Mak-Ben tarozisida ishlash qoidalari bilan tanishish.



16-rasm. Polimerlarning termik destruksiyasini vakuumda o'rganish qurilmasi

Katetometrni sozlash. 3 g polimerni volfram spiralgiga ilingan (4) kosachaga joylashtiriladi. Mak-Ben tarozisining (2) pastki qismini (1) yuqori qismi bilan birlashtirib sistema vakuum nasosga ulanadi. Sistemani 15 daqiqa davomida havosi soʻrib olingandan soʻng, (9) qizdirgich (elektr plitkani) ni harorati koʻtariladi. Qizdirish boshlangandan 5 daqiqa oʻtgandan keyin (10) katetometr yordamida birinchi kuzatish natijasi yoziladi va uni boshlangʻich sifatida qabul qilinadi. Oʻlchash vaqtida (6, 7) joʻmraklarni yopish tavsiya etiladi. Keyin oʻlchash 10–15 daqiqa oʻtgandan soʻng keyin davom ettiriladi. Hammasi boʻlib 8–10 marta oʻlchab, yoʻqotilgan ogʻirlikni volfram spiralinig darajalash grafigidan hisoblanadi.

Masalan: $r = a/l = 0,12 \text{ mg/mm}$; yoʻqotilgan ogʻirlik (%) = $r \cdot \Delta l / q \cdot 100$; r – spiralning sezgirligi; Δl – spiralning choʻzilishi, mm; q – namunaning ogʻirligi, mg; a – darajalash uchun qoʻyilgan yuk, mg.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga joylashtiriladi.

3.2-jadval

Vaqt, daqiqa	0	5
Katetometrning koʻrsatishi		
Yoʻqotilgan ogʻirlik, g.		
Yoʻqotilgan ogʻirlik, %		
Boshlangʻich tezlik, %/daq.		

Topshiriq: a) Polimerning termik destruksiya-lanish mexanizmini yozing va tushuntiring; b) Yo‘-qotilgan og‘irlik (%) ni vaqtga bog‘liqlik grafigini chizing.

Mak-Ben tarozisi va unda ishlash tartibi

Mak-Ben tarozisi (16-rasm) ikki bo‘lakli (1, 2) shisha idishdan iborat. Pastki yarim bo‘lak (2) oli-nadigan bo‘lib, u polimerni joylashtirish uchun xiz-mat qiladi. Yuqori qismining ichida, qo‘zgalmay-digan ilmoqqa darajalangan volfram yoki kvars (3) spirali ilingan, u polimer namunasi joylashtiriladi-gan (4) chashka bilan tutashtiriladi. Yog‘ nasosi yordamida bosimi 10^{-1} torr-ga kelguncha havosi so‘-riladi. Destruksiya davomida ajralgan yengil uchuv-chan mahsulotlarni ushlab qolish uchun sistemaga (5) ushlagich biriktiriladi. Sistema jo‘mraklar (6,7) yordamida boshqariladi. (6) jo‘mrak ushlagichni sistemadan, (7) jo‘mrak esa sistemani nasos va havo bilan ajratish uchun xizmat qiladi. (8) tutashtirgich shlifli, (9) isitish manbai, (10) katetometr.

Ishlash tartibi: 1. Asbobda biror kamchiligi bo‘lmasligi uchun uni kuzatib chiqiladi; 2. Dyuar idishiga suyuq azot solingan, (5) ushlagichni siste-maga tutashtiriladi va (11) Dyuar idishi ko‘tariladi. 3. Pastki (2) yarim bo‘lakni ajratib, polimer namu-nasi solingan (4) kosachani (3) volfram simga ili-nadi; 4. Tutashtiruvchi shliftni vakuum yog‘lagichi bilan yog‘lab, pastki (2) yarim bo‘lakni ehtiyotkor-lik bilan yuqori (1) qismga kiygiziladi va tutashgan

qismi shaffof bo'lguncha ishqalanadi. 5. Jo'mrak berkitiladi, (7) jo'mrakni "nasos" holatiga kelguncha buraladi va nasos ulanadi. 6. Ehtiyotlik bilan (6) jo'mrak ochiladi va 10 daqiqa davomida sistemaning havosi so'riladi va (7) jo'mrak berkitiladi. 7. Isitish manbaini jadvalda keltirilgan rejim asosida kerakli haroratgacha qizdiriladi va isitgichni kerakli balandlikkacha ko'tariladi (polimer namunasi solingan kosacha 10–15 sm chuqurlikda joylashishi kerak). 8. Katetometr yordamida ishlash o'qituvchi tomonidan tushuntiriladi. Volfram spiralini muvozanatdan chiqmasligi uchun (6) jo'mrak berk turishi kerak. Har gal o'lchab bo'lingandan so'ng (6) jo'mrak qaytadan ochiladi. 9. Tajriba tugagach isitish manbai uziladi va isitgich pastga tushiriladi.

Isitgichni me'yorga keltirish uchun tavsiya

3.3-jadval

Kerakli harorat, °C	290 ± 5 °C	310 ± 5 °C
Kuchlanish, v	50	50
Vaqt, daqiqa	15	15
Kuchlanish, v	100	120
Vaqt, daqiqa	15	15
Kuchlanish, v	110	130
Vaqt	doimiy	doimiy

3.3-ISH. 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 polivinilxloridlarning termik destruksiyasini o'tkazish.

Birinchi probirkaga 0,5 g polivinilxlorid, ikkinchi probirkaga 0,5 g polivinilxlorid bilan 0,05 g qo'rg'oshin stearati aralashtirib solinadi. Probirkalarning pastki qismiga suv bilan ho'llangan lakmus qog'ozini joylashtirib, astagina yog'och (po'kak) yopqich bilan yopiladi. Probirkalarni moy hammomiga tushirib 10–15 daqiqa davomida qizdirib destruksiya davomida indikator va polimer rangining o'zgarishi kuzatiladi.

Topshiriq: a) Stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlash reaksiyasi mexanizmini tushuntiring va yozing; b) Stabilizator rolini tushuntiring.

3.4-ISH. POLIMERLARNING TERMOOKSIDLANISH DESTRUKSIYASI

Ishning maqsdlı: 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 kinikasini o'rganish uchun:

1. Torsion tarozisiga bo'sh kosacha ilinib vazni o'lchanadi va unga 0,2 g polimer namunasini joylab yana taroziga tortiladi va kursatkichlar farqidan polimer namunasining og'irligi topiladi.

2. Tortilgan namuna 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 joylangan kosacha termostatga joylashtiriladi va 5 daqiqa o'tgandan so'ng birinchi o'lchash boshlanadi. Destruksiya davomida torsion tarozining arretiri yopiq holatda turadi.

4. Keyingi o'lchashlar har 10–15 daqiqada o'tkaziladi. Hammasi bo'lib 8–10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikni (%) vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi. Namuna og'irligi

3.4-jadval

Reaksiya vaqti, daqiqa	Tarozi ko'rsatkichi	Yo'qotilgan og'irlik, mg	Yo'qotilgan og'irlik, %

Topshiriq:

- Polimetilmetakrilat (polistirol)ning termooksidlanish destruksiyasi mexanizmini yozing;
- Yo'qotilgan og'irlik (%) – vaqt grafigini chizing;
- Destruksiyaning boshlang'ich holatdagi tezligini (%/daq.) hisoblang.

3.5-ISH. POLIVINIL SPIRTINING OKSIDLANISH DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: Viskozimetrik usul bilan polivinil spirti (PVS) ning oksidlanish destruksiya-sining kinetikasini tekshirish.

Reaktivlar: PVS ning 3 %li suvli eritmasi, peryodat kislotasining ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3,2 %li eritmasi, distillangan suv.

Jihozlar: Ostvald viskozimetri, (kapillyarining diametri 0,4–0,6 mm), suv termostati, 5 ml li pipetka – 2 dona, sekundomer, noksimon rezina.

Ishning bajarilishi: 1) Viskozimetrik usul bilan polivinil spirtining oksidlanish destruksiyasi ki-

netikasi o'rganish; 2) Oksidlangan PVS ning molekulyar massasini aniqlash.

Suv termostati haroratini $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ga to'g'rilanadi.

Eritmani tayyorlash: 5 ml 3,2 %li peryodat kislotasi eritmasiga 5 ml distillangan suv qo'shib $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ da 10–15 daqiqa saqlaganidan keyin Ostvald viskozimetri yordamida eritmaning oqib o'tish vaqti aniqlanadi va t_0 – deb belgilanadi. Eritma aynan viskozimetrning o'zida tayyorlanadi.

Viskozimetr ehtiyotlik bilan distillangan suv bilan yuviladi, buning uchun kapillyar orqali bir necha marta suv tortib qo'yib yuboriladi va suvni to'kib tashlab, uning o'rniga 5–10 ml aseton quyib yuviladi. Keyin viskozimetr noksimon rezina orqali puflab quritiladi.

5 ml 3 %li PVS eritmasiga 5 ml suv qo'shib, eritmaning oqish tezligining o'rtacha qiymati, ya'ni t_1 aniqlanadi.

5 ml 3 %li PVS eritmasiga 5 ml 3,2 %li peryodat kislotasi qo'shib aralashtiriladi va eritmaning o'rtacha oqish vaqti 3–6 marta aniqlanadi. PVS eritmasi va peryodat kislotasini 1 daqiqa davomida termostatda ushlanadi va aralashmaning oqish vaqti t_2 ni 4–5 marta o'lchab, o'rtachasi olinadi.

Keyingi o'lchashlar har 5 daqiqada davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 6–7 marta o'lchash kerak bo'ladi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Tekshiri-layotgan eritma konsentratsiyasi g/100 ml		
Oqish vaqti t, soniya		
Solishtirma qovushqoqlik	$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	
	$\eta_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$	
Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$, dl/g		
Molekulyar massa		
Konstanta (o'zgarimas)	K_m	
	α	

Xarakteristik qovushqoqlik Shults-Blashke tenglamasi orqali hisoblanadi:

$$[\eta] = \frac{\eta_c / S}{1 + K_c \cdot \eta_c}$$

bunda: $K_c = 0,27$ ga teng deb olinadi.

Molekulyar massa Kun-Xauvink tenglamasidan topiladi:

$$\lg[\eta] = \lg K_m + \alpha \lg M$$

bunda $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,50$ ga teng.

Topshiriq: a) PVS ning molekulyar massasi-ning destruksiya davomida o'zgarish grafigini chizing; b) Destruksiya mexanizmini yozing.

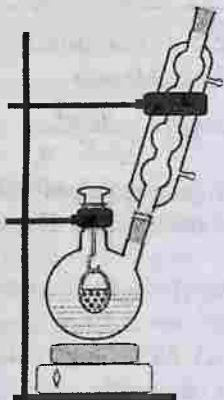
3.6-ISH. POLIAMIDLARNING GIDROLITIK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: gravimetrik usul bilan poliamidlarning gidrolitik destruksiyasining kinetikasini sulfat kislota eritmasida tekshirish.

Reaktivlar: Poliamid (kapron, neylon) donachalari; 15, 20, 25 va 30 %li sulfat kislota eritmaları, distillangan suv.

Jihozlar: Gidroliz olib borishga mo'ljallangan asbob, teskari sovutgich, elektr plitkasi (17-rasm).

Ishning bajarilishi: Gravimetrik usul bilan kapron (neylon)ning gidrolitik destruksiya kinetikasini sulfat kislota eritmalarida o'tkazish.



17-rasm. Gidrolitik destruksiya o'tkaziladigan qurilma

1. Asbobning butunligi va sovutgichda suv borligini 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 daqiqada polimerli kosacha (1)ni olib namunani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqiladi va namuna analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6–8 marta takrorlanadi.

Topshiriq: a) Poliamidning kislotali gidrolizi mexanizmini yozing va tushuntiring; b) Namuna og'irligini vaqtga bog'liqlik grafigini chizing va uning yo'nalishini tushuntiring.

3.7-ISH. CHIZIQSIMON ALIFATIK POLIEFIR ERITMASINING DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: Chiziqsimon poliefir eritmasining gidrolitik destruksiyasi natijasida molekulyar massaning o'zgarishini aniqlash.

Reaktivlar: Chiziqsimon poliefir namunasi, etil spirti, 30 %li sulfat kislota eritmasi, kaliy gidroksidining 0,1n li spirtli eritmasi.

Jihozlar: 100 ml li stakanlar (2 ta), 250 ml hajmli stakanlar, 5 ml li pipetka, 10 ml li o'lchov tsilindri, Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, Petri kosachasi, teskari sovutgich (2 ta), suv hammomi, soat shishasi (6 ta), shpatel.

Ishning bajarilishi:

1. Poliefirning gidrolitik destruksiyasini o'tkazish;
2. Poliefirning reaksiyon aralashmasidagi kislotalar sonini aniqlash;
3. Poliefirning destruksiya jarayonida molekulyar massasining o'zgarishni aniqlash.

100 ml li 2 ta kolbaga 10 g poliefir va ustiga 50 ml etil spirti solib uy haroratida aralashtirib eritiladi. Poliefir erigandan keyin kolbalarning biriga sulfat kislotasining 30 %li eritmasidan 6 ml qo'shiladi. Kolbalar teskari sovutgichga ulanadi va suv hammomida 40 °C gacha qizdirib, har soatda reaksiyon aralashmadan 3 ml namunalar olinadi. Olingan eritma namunalarini stakanlarga solib, ularni cho'ktirish uchun 50 ml dan distillangan suv qo'shiladi. Cho'kkan polimerni filtrlab quritiladi va polimerdagi kislotalar sonini topib, so'ngra ularning molekulyar massasi aniqlanadi. (5.11 ishga qarang).

Olingan natijalar asosida katalizator ishtirokida va katalizatorsiz destruksiyaga uchragan polimerning molekulyar massasining o'zgarishini vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Topshiriq: a) Poliefirning gidrolitik destruksiya reaksiyasini yozing; b) Poliefirning destruksiya-gacha va destruksiyadan keyingi molekulyar massalarini taqqoslang.

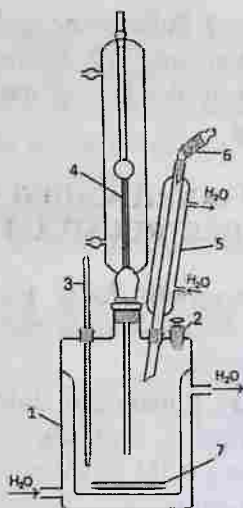
3.8-ISH. POLIAKRILAMIDNI ERITMADA DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: Kaliy persulfat ta'sirida poliakrilamidni destruksiyasida molekulyar massasi o'zgarishini tekshirish.

Reaktivlar: Poliakrilamidning ($\bar{M} > 10^6$) 0,1 %li suvli eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat, osh tuzining 0,5M va 1M eritmalari.

Jihozlar: Destruksiya o'tkazish uchun uskuna (18-rasm), viskozimetr VPJ-3 (kapilyar diametri $0,561 \cdot 10^{-3}$ m) termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 ml li uzun ignali shpris, 2 ml li mikrobyuretk, soat oynasi, shtativ, 50 ml li o'lchov silindri.

Ishlash tartibi: 1) Kaliy persulfat ishtirokida poliakrilamidni destruksiyalash; 2) Destruksiya davomida poliakrilamid eritmasining qovushqoqligini o'lchash; 3) Destruksiyaning oldin va keyin poliakrilamidning molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash.



18-rasm. Polimer destruksiyasini olib borish uchun qurilma. 1-reaktor; 2-eritma quyish uchun shtutser; 3-termometr; 4-viskozimetr; 5-sovutgich; 6-kalsiy xlorid trubkasi; 7-aralashtirgich

Ishning bajarilishi: 70 ml hajmli reaksiya idishga (18-rasm) 50 ml poliakrilamidning 0,1 %li suvli eritmasi quyilib, 50 °C da aralashtirilib turgan holda eritma termostatlanadi.

Reaksiya aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilab olinadi. Reaksiyani 50 °C da 3 soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 da-

qiqa o'tgach va bir soat davomida, har 15 daqiqada viskozimetr yordamida eritmani oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng, har 30 daqiqada eritmani viskozimetrda oqish vaqti o'lchab boriladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi. Jadvaldagi $t = t_1 + t_2/2$ ifoda bo'yicha yozib boriladi. t_1 – destruksiya boshlangan vaqtdan t_0 – qovushqoqlik o'lchanguncha ketgan vaqt; t_2 – viskozimetr kapilyaridan eritmaning o'tish vaqti. Olingan natijalardan foydalanib poliakrilamid eritmasini keltirilgan qovushqoqligini vaqt bilan o'zgarish egrisi chiziladi. Poliakrilamidni molekulyar massasi o'zgarishini aniqlash uchun viskozimetrik usul bilan destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalari topiladi. Viskozimetrik usul bilan molekulyar massani topish uchun eritmadan 5 ml ni shpris bilan olinib, toza viskozimetrga quyiladi va ustiga 5 ml 1M NaCl eritmasidan quyiladi. Qovushqoqlik 25 °C o'lchanadi.

3.6-jadval

No	Eritmani olish vaqti t, daq.	Polimer konsentratsiyasi, C, g/ml.	η_{nisb}	η_{sol}	η_{sol}/C

So'ngra 0,75; 1,00; 1,25; 2; 4 ml dan 0,5M NaCl eritmasidan quyib turib, ketma-ket qovushqoqlik o'lchanadi. Keltirilgan qovushqoqlik hisoblanib, uni konsentratsiya bilan o'zgarish grafigi chi-

ziladi va karakteristik qovushqoqlikning qiymati topiladi. Mark-Kun-Xauvnik tenglamasidan M hisoblanadi

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^3 \cdot M^{0,77}$$

Topshiriq. Poliakrilamidning destruksiyanish sxemasini yozing; keltirilgan qovushqoqlikning jarayon davomida o'zgarishini tushuntiring va destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalarini solishtiring.

3.9-ISH. TURLI XIL HARORATDA POLIAKRILAMIDNING ERITMADA DESTRUKSIYASINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: Poliakrilamidni suvli eritmada kaliy persulfat ishtirokida destruksiyanishiga haroratni ta'sirini o'rganish va jarayonning faollanish energiyasini topish.

Reaktivlar: Qisman gidrolizlangan poliakrilamidni 0,4%li eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat.

Jihozlar: 18-rasmda ko'rsatilgan reaktor, viskozimetr va boshqalar. (3.8 ishda) ko'rsatilgan jihozlar.

Ishlash tartibi: 1) turli xil haroratlarda poliakrilamidni eritmasini kaliy persulfat yordamida destruksiyalash; 2) qisman gidrolizlangan poliakrilamidni va uni destruksiyadan keyingi eritmalari qovushqoqligini o'lchash; 3) destruksiyani faolla-

nish energiyasi qiymatini topish: 4) polimerni viskozimetrik usulda molekulyar massasini topish.

Ishning bajarilishi. Ishning bajarilishi 3.8-ishda bayon etilgan usulda olib boriladi. Destruksiyani 40, 50, 60, 70 °C larda 2 soat davomida olib boriladi. Destruksiya jarayoni reaksiya boshlangandan so'ng 5 daqiqada va 2 soat davomida har 15 daqiqada viskozimetrik usulda eritmani qovushqoqligi o'lchanadi. Oldingi ishda keltirilgan jadval bo'yicha natijalar yozib boriladi.

Natijalar tahlili. Har bir haroratda keltirilgan qovushqoqlik qiymatini vaqt bilan o'zgarish grafigi chiziladi.

Grafikdan chiziqlarni boshlang'ich to'g'ri chizikli qismidan tga hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So'ngra IgV ni I/T ga bog'liqlik grafigi chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning tga sidan faollanish energiyasining qiymati hisoblanadi.

$$E = 19,15 tga$$

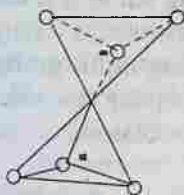
Topshiriq. Qisman gidrolizlangan poliakrilaamidning eritmalarini turli haroratda destruksiyadan oldingi va keyingi qovushqoqliklari va polimerning molekulyar massalari solishtiriladi.

IV BOB. POLIMER ERITMALARI

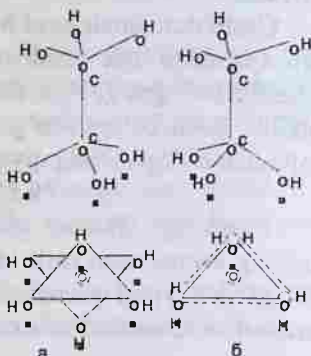
4.1. Makromolekulardagi ichki aylanishlar

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

Vant-Goff ikkala tetraedrning cheksiz erkin aylanishi, ya'ni ikkala CH_3 guruhning ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog' atrofida aylanishi mumkinligini taxmin qildi (19–20 rasm). Molekula qismlarining bir-biriga nisbatan bunday aylanishi molekuladagi *ichki aylanishlar* deb nomlanadi. Ma'lumki erkin aylanishda energiya o'zgarmaydi.

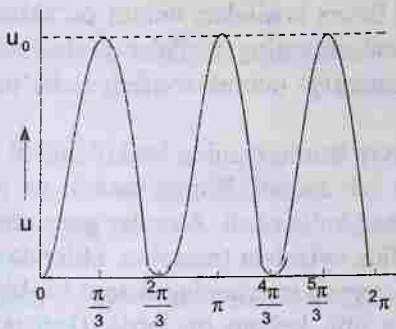


19-rasm. Etan molekulasini modeli.



20-rasm. Etan molekulasidagi vodorod atomlarining har xil fazoviy joylanishi (pastda molekulaning soyasi). a-sis-holat; b-trans-holat

Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagi φ ga bog'liqligi 21-rasmda keltirilgan.



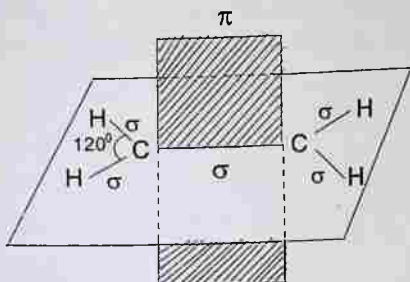
21-rasm. Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagiga bog'liqligi.

Molekulaning potensial energiyasi minimal qiymatga ega bo'lgan holatdan shu energiyasi maksimal qiymatga ega bo'lgan holatga o'tishi uchun zarur bo'lgan energiya *potensial to'siq* deyiladi. Etan molekulasidagi aylanish potentsial 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/moldan yuqori bo'lganda eng qulay holatdan (potensial chuqurlik) eng noqulay holatga (do'nglik) o'tishi mumkin. Bunda kimyoviy bog' uzilmaydi va molekulaning konformatsiyasi o'zgaradi deyiladi.

Endi tarkibida qo'shbog' bo'lgan, ya'ni ikki uglerod atomiga tegishli bo'lgan ikki juft elektronlar tufayli vujudga kelgan molekula (etilen)ni ko'ramiz. Etilen hosilalari uchun qo'shbog'ga nisbatan o'rindoshlarning turlicha joylashishi tufayli fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) bo'lishi mumkin.

Fazoviy izomeriyaning bu ko'rinishi *sis-trans-izomeriya* deb ataladi. Bunga malein va fumar kislotalari misol bo'la oladi. Atomlar guruhining qo'shbog' atrofida aylanishi (masalan, etilendagi metilen guruhlar) stereoizomerlarning o'zaro bir-biriga almashinishiga olib kelgan bo'lardi. Demak, bunday burilishlar uglerod atomlari orasidagi π -bog'ning vaqtinchalik uzilishi va yana qaytadan tiklanishiga olib kelishi kerak, lekin kimyoviy bog'ning uzilishi katta miqdordagi energiyani talab qiladi. Shuning uchun bir stereoizomerning boshqasiga aylanishi kuzatilmaydi, ammo harorat yuqori bo'lgan holatlarda bundan mustasno.

Issiqlik harakati ta'sirida yoki tashqi ta'sir natijasida kimyoviy bog' uzilmasdan sodir bo'ladigan molekula shaklining o'zgarishi *konformasion o'zgarish* deyiladi. Kimyoviy bog'lar uzilmasdan bir-biriga aylanadigan molekulaning energetik jihatdan teng bo'lmagan shakllari *konformatsiya* deyiladi.



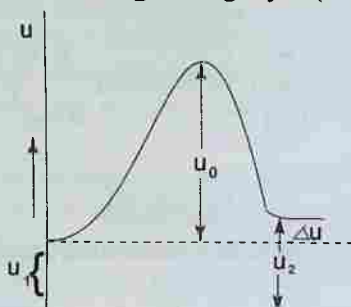
22-rasm. Etilen molekulası modelı

4.2. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukıluvchanlıgı

Polimer zanjirining konformatsiyasi haqidagi tasavvurlar V. Kun, G. Mark va E. Gut fikricha, polimer zanjirining har xil konformatsiyasi kimyoviy bog'lar uzilmagan holda zvenolarning bir-biriga nisbatan erkin aylanishidandir.

Uglerod atomlari faqat bog'lar bilan bog'langan alohida olingan polimer zanjiri zvenolari issiqlik harakatida bo'ladi, ya'ni bir zveno qo'shni zvenoga nisbatan aylana oladi va ayni zanjirning valent burchaklari belgilanmagan bo'lib, aylanish σ -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 o'ta bukıluvchan

bo‘ladi. Bularning barchasi polimer makromolekulasining bukiluvchanligini belgilaydi (23-rasm).

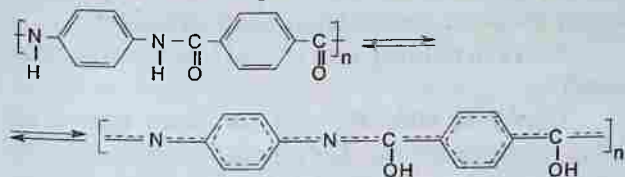


23-rasm. Uglevodorodli zanjir aylanishi faollanish energiyasining zveno burilish burchagiga bog‘liqligi.

ΔU polimer zanjirining bukiluvchanligini belgilaydi va u termodinamik bukiluvchanlik deyiladi. Zanjirning termodinamik bukiluvchanligi uning konformatsion o‘zgarishlarga qobiliyati haqida tasavvur qilish imkonini beradi, lekin bukilishdan tashqari bir holatdan ikkinchi holatga o‘tish tezligi ham katta ahamiyatga ega.

Konformatsion o‘zgarishlar tezligi aktivatsion yoki potensial to‘siqlar nisbati (U_0) ga bog‘liq. U_0 (kinetik bukiluvchanlik) qiymati qancha katta bo‘lsa zvenolar burilishi shuncha sekin amalga oshadi, demak, bukiluvchanlik shuncha kam bo‘ladi.

Poli-n-fenilentereftalamid polimerining tuzilishini tahlil qilaylik. Bu polimerda fenilen guruhlari amid guruhlari bilan juda ta'sirchan tuzilishga 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.

Makromolekula bukiluvchanligini belgilovchi omillar quyidagilardan iborat: aylanishning potensial to'sig'i qiymati, polimerning molekulyar massasi, o'rindoshlar o'lchami, harorat va choklangan makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zichligi.

4.3. Polimer eritmaları

Yuqori molekulyar birikmalar, xuddi quyi molekulyar moddalarga o'xshab, har qanday suyuqliklarda eriyvermaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha erisa, ba'zilarida umuman erimasligi mumkin.

Polimer erishdan oldin bo'kadi. Bo'kish cheksiz va chekli bo'ladi.

Cheksiz bo'kish. Yuqorida ta'kidlanganidek cheksiz bo'kish erishning birinchi bosqichi bo'lib, polimer zanjirlari bir-biridan ajraydi va quyi molekulyar erituvchi molekullari bilan aralashadi.

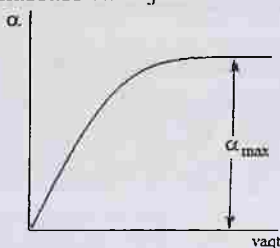
Bo'kkan polimer vaqt o'tishi bilan eritma hosil qiladi.

Cekli bo'kish. Bo'kish har doim ham erish bilan tugayvermaydi. Ko'pincha jarayon ma'lum bo'kish darajasiga yetishi bilan to'xtaydi. Buning sababi polimer bilan erituvchining chekli aralashidir. Natijada jarayon oxirida sistemada ikkita faza hosil bo'ladi-yuqori molekulyar birikmaning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'yingan eritmasi (iviq).

Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi α bilan tavsiflanadi:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \text{ yoki } \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ yoki } \alpha = \frac{V - V_0}{m_0}$$

bu yerda, m_0 , V_0 – polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi va hajmi; m , V – polimerning bo'kkan-dan keyingi massasi va hajmi.



24-rasm. Choklangan polimerning bo'kish kinetikasi.

Bo'kish darajasi α vaqt bilan o'zgaradi. Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:
$$\frac{d\alpha}{dt} = K(\alpha_{\max} - \alpha_t)$$

bu yerda $\frac{d\alpha}{dt}$ – bo'kish tezligi; K – bo'kish tezligi konstantasi; dt – t vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori.

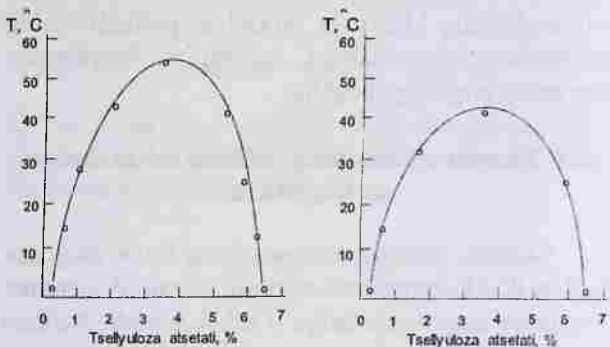
Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar hosil qilish qobiliyati erituvchi va polimerning tabiatiga, polimer zanjirining bukiluvchanligiga, polimerlarning molekulyar massasiga, polimerlarning kimyoviy tarkibiga, polimerlarning ustmolekulyar tuzilishiga, harorat va zanjirlararo kimyoviy bog'larga bog'liq.

4.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi

Odatda, polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik-suyuqlik sistemalari holat diagrammalariga o'xshab ketadi. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentrat-siyalari tomon siljigan bo'ladi. Masalan, sellyuloza atsetatining 6,5 %lidan yuqori eritmaları har qanday

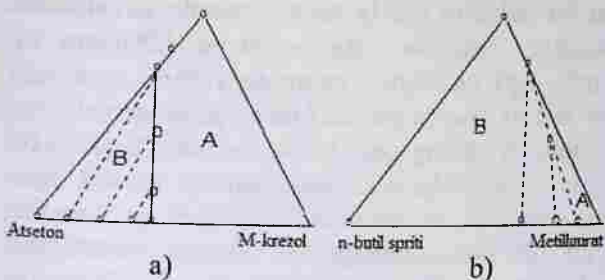
haroratda ham bir jinsli bo‘ladi. 6,5% dan suyuqroq eritmalar 55 °C dan pastda qatlamlarga ajrab ketadi (25-rasm). 55 °C aralashishning yuqori kritik harorati deyiladi. Etilsellyuloza – suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham ega.

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, cheksiz aralashish holat diagrammasining katta qismini tashkil etadi (26 a-rasm). Agarda cheksiz bo‘kadigan va umuman bo‘kmaydigan polimerlar aralashmasi olinsa, aksincha holat kuzatiladi (26 b-rasm).



25-rasm. Holat diagrammalari: a – selluloza asetati-xloroform; b – selluloza asetati-dixloretan.

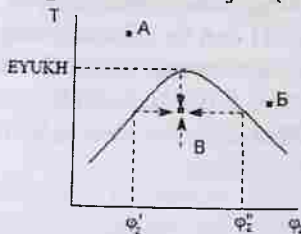
Demak, polimer eritmaları termodinamik barqaror tizimlardir. Ular chin eritmalar bo'lib, polimerlarda zarracalar molekula holida tarqalgan bo'ladi.



26-rasm. a) Polistirol-m-krezol asetat sistemasining holat diagrammasi.

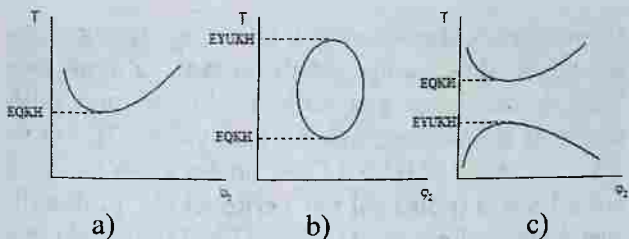
A – cheksiz aralashadigan qism; V – chekli aralashadigan qism. b) Polistirol-metillaurat-n-butil spirti sistemasining holat diagrammasi; A – cheksiz aralashadigan qism; V – chekli aralashadigan qism.

Polimer-erituvchi tizimlari uchun har xil turdagi fazaviy diagrammalar mavjud (27-rasm).



27-rasm. EYUKH li sistema uchun harorat-tarkib egrisi

Erishning yuqori kritik haroratiga (EYuKH) ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentratsiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar tizimda qavatlanish (fazalarga ajralish) sodir bo'lmaydi (28-rasm, a). Bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir fazali), pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Erishning quyi kritik harorati (EQKH) bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. EQKH shunday haroratki, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentratsiyasida sistema qavatlanishi sodir bo'lmaydi (28-rasm, b). Har bir haroratga konsentratsiyasi, ya'ni bitta o'zgaruvchan fazaga mos keladigan moddaning ma'lum (harorat yoki fazalar konsentratsiyasi) sistema holatini to'liq belgilaydi. Bunda sistemaning xossalari: suyultirish, konsentrlash, sovutish yoki qizdirish (27-rasmda B nuqta atrofidagi strelkalar bilan ko'rsatilgan) muvozanatga kelish yo'liga bog'liq bo'lmaydi. Fazaviy diagrammalarning yana bir turi 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 EQKH erituvchi molekularining o'lchami ortishi bilan ko'tariladi.



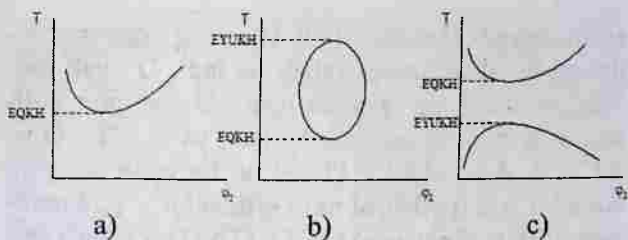
28-rasm. Polimer-erituvchi sistemasining fazalarga qavatlanish haroratini polimer hajmiy ulushiga bog‘liqligi. *a* – $EQKH$ li sistema; *b* – $EYUKH > EQKH$ li sistema; *c* – $EYUKH < EQKH$ li sistema

27-rasm, B xilidagi holat diagrammalari juda ko‘p polimer-erituvchi sistemalari uchun hosil qilingan; masalan, polietilen-alkanlar, polistirol-siklogeksan, polivinilasetat-etilasetat, polivinil spirti-suv va boshqalarni misol tariqasida ko‘rsatish mumkin.

4.5. Polimerlar erishining termodinamik omillari

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlar asosida izohlash mumkin. O‘z-o‘zicha erish izobar-izotermik potensialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G > 0$), bu holat esa ΔH va ΔS 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

Erishning yuqori kritik haroratiga (EYuKH) ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentratsiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar tizimda qavatlanish (fazalarga ajralish) sodir bo'lmaydi (28-rasm, a). Bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir fazali), pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Erishning quyi kritik harorati (EQKH) bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. EQKH shunday haroratki, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentratsiyasida sistema qavatlanishi sodir bo'lmaydi (28-rasm, b). Har bir haroratga konsentratsiyasi, ya'ni bitta o'zgaruvchan fazaga mos keladigan moddaning ma'lum (harorat yoki fazalar konsentratsiyasi) sistema holatini to'liq belgilaydi. Bunda sistemaning xossalari: suyultirish, konsentrlash, sovutish yoki qizdirish (27-rasmda B nuqta atrofidagi strelkalar bilan ko'rsatilgan) muvozanatga kelish yo'liga bog'liq bo'lmaydi. Fazaviy diagrammalarning yana bir turi 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 EQKH erituvchi molekulalarining o'lchami ortishi bilan ko'tariladi.



28-rasm. Polimer-erituvchi sistemasining fazalarga qavatlanish haroratini polimer hajmiy ulushiga bog‘liqligi. *a* – $EQKH$ li sistema; *b* – $EYUKH > EQKH$ li sistema; *c* – $EYUKH < EQKH$ li sistema

27-rasm, B xilidagi holat diagrammalari juda ko‘p polimer-erituvchi sistemalari uchun hosil qilingan; masalan, polietilen-alkanlar, polistirol-siklogeksan, polivinilasetat-etilasetat, polivinil spirti-suv va boshqalarni misol tariqasida ko‘rsatish mumkin.

4.5. Polimerlar erishining termodinamik omillari

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlar asosida izohlash mumkin. O‘z-o‘zicha erish izobar-izotermik potensialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G > 0$), bu holat esa ΔH va ΔS 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. 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 jarayoni sodir bo'ladi (polistirol mo'l erituvchida, polimetilmetakrilat dixloretanda) $[\Delta H] < [T\Delta S]$ bo'lganda esa, (sellyuloza suvda, agar-agar suvda va h. k.) chekli bo'kish sodir bo'ladi.

Zanjirlari tartibli zich joylashgan shishasimon polimerlarda aksincha holat kuzatiladi. Bunday polimerlar quyi molekulyar suyuqliklarda issiqlik yutish bilan eriydi (ya'ni $\Delta H > 0$). Entropiya ham juda oz o'zgaradi.

4.6. Polimerlar uchun «yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar

Yuqorida bayon qilinganlardan ko'rinib turibdiki, polimer har qanday suyuqlikda ham chin eritma hosil qilavermaydi. 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, unda 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 tartibda yoki haroratda chin eritma hosil qiladi (ko'pincha bunday holat sopolimerlarda kuzatiladi) va tarkib yoki harorat o'zgarishi sistemaning fazalarga ajralishiga olib keladi, ya'ni bu holda chekli aralashish kuzatiladi.

4.7. Polimer eritmalarining osmotik bosimi

Kimyoviy potensial va osmotik bosim o'rtasida moyillik mavjud bo'lib, osmotik bosim ko'tarilishi bilan kimyoviy potensial ortadi, bu esa erituvchining sifatiga bog'liq. Erituvchining sifatini baholashda *ikkinchi virial koeffitsient* muhim parametr hisoblanadi.

Osmotik bosimning konsentrasyon bog'liqligi ancha murakkab tenglamalar bilan ifodalanadi. Bu konsentratsiya (c) ni quyidagi darajali qator bilan almashtirib olinadi:

$$\pi = RT(A_1c + A_2c^2 + A_3c^3 + \dots)$$

yoki

$$\frac{\pi}{c} = RT(A_1 + A_2c + A_3c^2 + \dots)$$

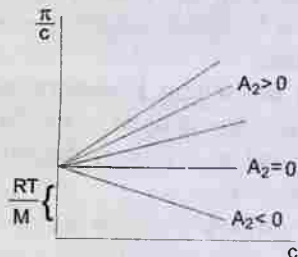
bu yerda c – polimerning eritmadagi konsentratsiyasi, g/ml; A_1 , A_2 , A_3 va h. k. – *virial koeffi-*

tsientlar deb atalib, ularning qiymatini $\pi/c = f(c)$ bog'liqlikdan tajribada topiladi.

Umumiy holda bu bog'liqlik ordinata o'qiga nisbatan botiq egri chiziq bilan ifodalanadi, ammo konsentrasiyaning kichik qiymatlarida tenglamaning ikki a'zosi bilan chegaralanish mumkin. Birinchi virial koeffitsient A_1 polimer molekulyar massasi bilan quyidagi nisbatda bog'liq: $A_1 = 1/M_2$

Polimerning bitta fraksiyasi turli erituvchilardagi eritmaları uchun $\pi/c = f(c)$ bog'liqlik yelpi-g'ichsimon to'g'ri chiziqlar bilan ifodalanadi (29-rasm).

To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'ladigan kesma RT/M_2 ga teng va u erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lmaydi.



29-rasm. π/c ning polimerning turli erituvchilardagi eritmalarining konsentratsiyasiga bog'liqligi

Ikkinchi virial koeffitsient (A_2) og'ma to'g'ri chiziqlarni tavsiflaydi. π va $\Delta\mu_i$ ning mutlaq qiymati qancha katta bo'lsa, ekvivalentlangan eritmalar

uchun u shuncha katta. Demak, A_2 erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyilligi o'lchami bo'ladi. Ideal eritmalar uchun bog'liqlik Vant-Goff qonuni bilan, grafikda esa absissa o'qiga parallel tarzda o'tuvchi, ya'ni virial koeffitsient bilan ifodalanadi.

Shunday qilib

$A_2 = 0$ da "ideal" erituvchi

$A_2 > 0$ da "yaxshi" erituvchi

$A_2 < 0$ da "yomon" erituvchi

A_2 ning musbat qiymati qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi bo'ladi. Ikkinchi virial koeffitsientni osmotik bosimning konsentrasyon bog'liqligidan yoki polimer eritmalarining yorug'lik nurini yoyish xossasidan aniqlash mumkin.

Nazorat savollari

1. Polimer zanjirining bukiluvchanligi nima va u qanday omillarga bog'liq?
2. Polimer zanjirining konformatsiyasi nimalarga bog'liq?
3. Polimer chin eritmaları belgilarini sanang.
4. Polimerlar erish termodinamikasining o'ziga xos qanday tomonlari bor?
5. Cheksiz va chekli bo'kish nima?
6. Polimer eritmalarining polimerlar sintezi va ularni qayta ishlash texnologik jarayonlarida qanday ahamiyati bor?

7. Polimerlarning molekulyar massasi quyidagi molekulyar birikmalarning molekulyar massasidan qanday farqlanadi?

8. Polimerlarning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi qanday hisoblanadi?

9. Polimerlarning o'rtacha vazniy molekulyar massasi qanday hisoblanadi?

10. Polimerlarning polidispersligi nima va u sifat hamda miqdoriy jihatdan qanday tavsiflanadi?

11. «Yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar haqida tushuncha bering.

12. « θ » – harorat va uning fizik ma'nosi.

13. Nima uchun bukiluvchan polimerlar qattiq zanjirli polimerlarga qaraganda nisbatan yaxshi eriydi?

14. Flori-Xaggins nazariyasi va « χ » parametri tushunchasi haqida nima bilasiz?

15. Ikkinchi virial koeffitsient va « χ » parametri orasida qanday bog'lanish bor?

16. Ustmolekulyar struktura polimerlar eruvchanligiga qanday ta'sir qiladi?

17. Makromolekula uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofaga erituvchining tabiati qanday ta'sir qiladi?

18. Polimer molekulyar massasi uning bo'kishi va erishiga qanday ta'sir qiladi?

19. Kun segmenti va makromolekula bukiluvchanligi orasida qanday bog'lanish mavjud?

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

4.1-ISH. TO'RSIMON POLIMERNING BO'KISH TEZLIGIGA ERITUVCHI TABIATINING TA'SIRI

Ishning maqsadi: Vulqonlangan natriy butadien kauchugi (rezina)ning toluol va etilasetatda bo'kish tezligi va bo'kish koeffitsiyentini aniqlash.

Reaktivlar: SKV-2 rezinasi, toluol, etilasetat.

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 tizimlar: 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_∞ – maksimal bo'kish darajasi, ρ – suyuqlikning zichligi.

4.1-jadval

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 erituvchi uchun ham chiziladi. Rezinaning toluol va etilasetatdagi bo'kish doimiylarini

$$\lg(q_\infty - q) = \lg q_\infty - k \cdot t$$

tenglama asosida topiladi. $\lg(q_\infty - q)$ ning vaqtga bog'liqlik grafigidagi to'g'ri chiziq og'ishining tangens burchagi k (bo'kish doimiysi) ning qiymatini beradi.

Topshiriq. Rezinaning ikkala erituvchida bo'kish tezliklari har xil bo'lishini tushuntiring.

4.2-ISH. 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 namunasini 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 (4.1-ishga qarang). 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.

Natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi:

4.2-jadval

t	h	V_1	$q = V_1 \cdot \rho / m_0$

Bu yerda t – tajriba boshlanishidan o'lgan 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, ρ – 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_s ni hisoblash uchun muvozanatli bo'kish qiymatidan

foydalaniladi. Bo'kkan geldagi dastlabki polimer-ning hajmiy ulushini quyidagi formula orqali hisoblab topiladi:

$$\varphi_2 = \frac{m_0 / \rho_2}{m_0 / \rho_2 + V_{1\infty}}$$

bunda $V_{1\infty}$ – muvozanat vaqtida yutilgan suyuqlik (toluol)ning hajmi; ρ_2 – SKB asosidagi rezinaning zichligi ($0,91 \text{ g/sm}^3$ deb olinadi).

Suyuqlikning molyar hajmini 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_s ning qiymati quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$\overline{M}_c = \frac{\rho_2 \cdot \overline{V}_1 (\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2 / 2)}{\lg(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}$$

\overline{M}_c ma'lum bo'lgach rezinaning choklanishgacha bo'lgan elastomerning bitta makromolekulasiga to'g'ri keladigan fazoviy to'p tugunlari o'rtacha soni γ hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{M_0}{\overline{M}_c}$$

M_0 – choklanishgacha bo'lgan rezinaning molekulyar massasi, natriy butadien kauchugi uchun $(0,85-2,0) \cdot 10^5$. Bunda vulqonlash dastlabki poli-

merda destruksiya jarayoni sodir bo'lmaydi deb olinadi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

4.3-jadval

Sistema	φ_2	\overline{M}_c	γ
I Rezina-toluol			
II Rezina-toluol			

Topshiriq. Choklangan polimer to'ring strukturaviy parametrlarini aniqlash nimaga asoslanganligini tushuntiring.

4.3-ISH. POLIMER ERITMALARINING REOLOGIK XOSSALARINI O'RGANISH

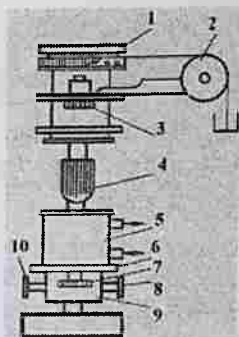
Ishning maqsadi: polimer eritmasining oqish grafigini chizish va eritmaning effektiv qovushqoqligini aniqlash.

Reaktivlar: suvda eriydigan polimer (polivinil spirti yoki poliakrilamidning 2 %li eritmasi), distillangan suv, glitserin.

Jihozlar: koaksial silindrlı rotatsion viskozimetr, 100 sm³ hajmli o'lchov silindri, sekundomer, 200 sm³ hajmli stakan, soat oynasi, shisha tayoqcha.

Ishning bajarilishi: Polimerning 1–5% eritmasini tayyorlash uchun analitik tarozida tortib olingan polimer namunasini stakanga solib, ustiga distillangan suv quyiladi va shisha tayoqcha bilan polimer to'liq erib ketguncha aralashtirib turiladi.

Viskozimetrda (30-rasm) avval Nyutonning standart suyuqligi-glitserin qovushqoqligi o'lanadi. Buning uchun glitserinni silindrlar orasidagi bo'shliqqa quyiladi va tashqi silindrni chiqarib olib ichki silindrning darajalangan belgilari bo'yicha silindrning suyuqlikka botish chuqurligi h o'lanadi. So'ngra asbobni yig'ib asbob ko'rsatgichini nolga keltirilib minimal yuk qo'yiladi va shkiiv fiksatorini bo'shatib ichki silindrni aylantiriladi. Sekundomerda silindrning uch marta aylanish vaqti o'lanadi. Agar qo'yilgan yukda silindr bir tekisda aylanmasa, yuk ko'paytiriladi. Glitserin bilan ishlaganda sekundomer aylanish boshlanishi bilan, polimer eritmasi bilan ishlaganda esa silindr aylanish statsionar holatga kelganda (silindr 3–4 marta aylangandan keyin) yurgiziladi. O'lchashlar to'g'allangandan keyin fiksator yana mahkamlab qo'yiladi. Har bir yuk qo'yilganda o'lchashlar soni uchtadan kam bo'lishi kerak emas. Keyin yukni oshirib tajriba yana qaytariladi. Silindrning 3 marta aylanish vaqtini aniq o'lchab olmaguncha yukni orttirib borib o'lchashlar davom ettirilaveradi.



30-rasm. Rotatsion viskozimetr: 1-limb; 2-blok; 3-stopor; 4-ichki silindr; 5-termostatdagi tashqi silindr; 6-ko'tarma maydoncha; 7-vint; 8-maxovik; 9-ko'tarma mexanizm; 10-stopar vinti.

Tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

4.4-jadval

Suyuqlik	Silindrning uch marta aylanish vaqti t, soniya				Yuk, q, g	Aylanish soni N, ayl./soniya
	t ₁	t ₂	t ₃	t ₄		

Natijalarni hisoblash. Qovushqoqlik qiymatini rotatsion viskozimetrda o'tkaziladigan tajribalarga tatbiq qilish mumkin bo'lgan Nyuton tenglamasi bo'yicha hisoblanadi:

$$N = k \frac{q}{\eta}$$

bu yerda: N – viskozimetr ichki silindrining aylanish soni; q – qo'yilgan yuk, g; k – viskozimetr doimiysi (suyuqlikka ichki silindrning botish chuqurligi va viskozimetr o'lchamiga bog'liq [$k = f(h)$] (standart suyuqlik uchun viskozimetrga qo'shib beriladigan darajalash grafigidan topiladi); η – qovushqoqlik.

Olingan natijalar asosida standart (glitserin) suyuqlik va polimer eritmasining oqish grafigi N - q koordinatalarida chiziladi. Grafikdagi standart suyuqlik uchun egrining absissa o'qi bilan kesishgandagi kesmasi viskozimetr koordinatlarida ishqalanish kuchi qiymatiga to'g'ri keladi. Viskozimetrga ilova qilingan $k = f(h)$ darajalash grafigidan standart suyuqlik va polimer eritmasi uchun k ning qiymati topiladi va η hisoblanadi:

$$\eta = k(q / N)$$

Shundan so'ng standart suyuqlik qovushqoqligi va har xil og'irlikdagi yuklar (q) uchun effektiv qovushqoqlik topiladi va $\eta = f(q)$ grafigi chiziladi.

Topshiriq. Polimer eritmasining effektiv qovushqoqligini baholang; polimer eritmasi uchun olingan oqish egri chizig'ini tahlil qiling va u qanday suyuqliklar xiliga mansub ekanligini aniqlang.

4.4-ISH. POLIMERNING ERISH KRITIK HARORATLARIDAN θ HARORATINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polistirol fraksiyalarining fazaviy diagrammasini hosil qilish va polimerning siklogeksandagi θ – 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 °C gacha qizdirilgan havo termostatiga kiritib shu haroratda gomogen tiniq eritmalar hosil bo'lguncha vaqti-vaqti bilan ampulalardagi aralashmalarni aralashtirgan holda 30 daqiqa ushlab turiladi.

So'ngra ampulalarni 35 °C li suvli termostatga ko'chiriladi. Ampulalarni shu haroratda 6 daqiqa davomida ushlab turib, keyin ularni sovuta boshlanadi. Buning uchun termostat haroratini 5 °C ga kamaytiriladi va h. k. Suvli termostatning harorati har 10 daqiqada 1–2 °C ga kamayishi kerak.

Ampulardagi 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. Harorat suvli termostatga joylashtirilgan nazorat termometri bo‘yicha belgilanadi. Hamma ampulardagi 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 $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ dan ko‘pga farq qilishi kerak emas. Har bir aralashma uchun o‘rtacha $T_{f. b.}$ topiladi. Natijalar jadvalga tushiriladi.

Natijalarni yozish shakli:

4.5-jadval

Fraksiyaning molekulyar massasi		
Ampulalar tartib raqami		
Konsentratsiya, g/dl		
$T_{f. b.}$	Sovutgandagi	
	Qizdirgandagi	
	o‘rtacha	

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida ordinata o‘qiga $T_{f. b.}$ absissa o‘qiga esa eritma konsentratsiyasini qo‘yib polimerning hamma frak-

siyalari uchun fazaviy diagrammalar chiziladi. Siklogeksandagi har xil molekulyar massali polistirolning erish kritik haroratlari T_{kr} aniqlanadi. θ – 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 ekstrapolyatsiya qilib $1/\theta$ ning qiymati topiladi.

Natijalarni yozish shakli:

4.6-jadval

M	$1/M^{0,5}$	T_{kr}, K	$1/T_{kr}$	θ, K	$\theta, ^\circ C$

Topshiriq: Polistirol-siklogeksan sistemasining fazaviy diagrammasini tahlil qiling va tushuntiring.

V BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHI

Polimerlarning molekulyar massini aniqlash usullari

Polimer makromolekulalarining molekulyar massasi va o'lchami suyultirilgan eritmalari xossalari o'rganish orqali aniqlanadi.

5.1. Termodinamik usullar

Krioskopik usul. Polimer molekulyar massasi ni aniqlashning bu usuli Raul qonuniga asoslangan. Mazkur qonunga binoan polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi bilan polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi ΔT_k orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\lim \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right)_{c \rightarrow 0} = \left(\frac{RT^2}{\rho \cdot L_k} \right) \cdot \left(\frac{1}{M_n} \right)$$



31-rasm. Polimerlar molekulyar massasini krioskopik usulda topish uchun asbob:

1-yon shohobchali krioskopik yacheyka;
 2-probirka; 3-stakan; 4-Bekman termometri;
 5, 6-aralash tirgichlar; 7-yon shohobcha.

Bunda c – polimer konsentratsiyasi; R – universal gaz doimiysi; T – mutlaq harorat; ρ – erituvchining zichligi; L_k – suyuqlanish harorati.

Eritmada 1 mol erigan polimer bo'lganda suyuqlanish haroratining pasayish o'lchami hisoblangan $RT^2/1000L_k$ qiymat krioskopik doimiy K_k deyiladi. Ba'zi erituvchilarning krioskopik va ebulioskopik konstantalari ushbu darslikning ilova qismida berilgan. Polimer eritmasining turli konsentratsiyalarida ΔT_k ni aniqlash asosida $\Delta T_k/c$ nisbat topiladi va $\Delta T_k/c = f(c)$ grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirish nuqtasigacha ekstrapolyatsiya qilib $\left(\frac{\Delta T_k}{c}\right)_{c \rightarrow 0}$ ning qiymati topiladi va

$$\overline{M}_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}}$$

formuladan \overline{M}_n hisoblanadi. Bu usul bilan $(2-2,5) \cdot 10^5$ dan (Bekman termometridan foydalanib) $5 \cdot 10^4$ (termometrdan foydalanib) gacha bo'lgan molekulyar massalar topiladi.

Osmometrik usul. Polimer molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash uchun yarimo'tkazgich membrana bilan ajratilgan qismlardan (biri po-

limer eritmasi va ikkinchisi toza erituvchi uchun) iborat asbob yordamida π/c ning qiymati tajriba yo'li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentratsiyada o'lchab $\pi = f(c)$ grafigidagi to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentratsiya ($c = 0$) gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi.

Polimer molekulyar massasi quyidagi tenglamadan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c}$$

Bu usul o'rtacha arifmetik molekulyar massani ($3 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$) topish imkonini beradi, chunki osmotik bosim polimer molekulari soniga bog'liq.

Osmometrik usul bilan 3000–20000 oraliqdagi molekulyar massalarni aniqlash mumkin.

5.2. Molekulyar massani aniqlashning boshqa usullari

Molekulyar massani nur yoyish usulida aniqlash. Suyuqlik yoki qattiq moddalarga o'xshash moddaning zarrachalari (molekulari) bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferensiyalanishi mumkin, agar molekular tartibli qatorlarga joylashgan bo'lsa, ulardagi interferensiya butunlay nur yoyilishini yo'q qiladi. Polimer eritmalarida tasodifiy molekularlarning bir joy-

da to'planishi (fluktuatsiya) berilgan juda kichik hajmda uzluksiz konsentratsiyaning o'zgarishi eritmada qanday bo'lsa, shunday qoladi. Bu fluktuatsiyalar interferensiya natijasida nur tarqalishining to'liq o'chishiga xalal beradi va kuzatilayotgan nur yoyilishiga sabab bo'ladi.

Demak, eritmada zichlik va konsentratsiya fluktuatsiyalari yuqori bo'lsa, nur yoyilishi katta bo'ladi.

Agar makromolekula o'lchamlari $\lambda = 0,05-0,1$ dan yuqori bo'lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig'indisidan iborat bo'ladi. Nur yoyish burchagi θ qancha katta bo'lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo'ladi.

Buning uchun avval $\frac{Hc}{t} = f(c)$ chiziqlar

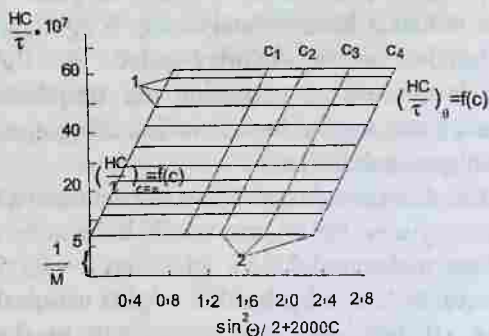
turkumi chiziladi, ularning har biri θ ning bitta doimiy qiymatiga javob beradi, so'ngra $c = 0$ ga

teng turli burchakli nuqtalar umumiy $\frac{Hc}{t} = f(\theta)$

chizig'i bilan tutashtirilib $\theta = 0$ gacha ekstrapolyasiya qilinadi (32-rasm). Shunday qilib ordinata

o'qidan ajratilgan kesma bo'yicha $\left(\frac{Hc}{t}\right)_{c=0} = \frac{1}{M}$

qiymati va bundan molekulyar massa aniqlanadi.



32-rasm. Nur yoyish yordamida olingan natijalarni ekstrapolyasiya qilish uchun qo‘llaniladigan B. Zimm diagrammasi.

(Sellyuloza nitratining asetondagi eritmasi), c ni 2000 marta oshirish chizmani chizishni osonlashtirish uchun qilingan.

1-o‘zgarmas θ larda $c = 0$ gacha ekstrapolyasiya qilish natijalari;

2-o‘zgarmas C larda $\theta = 0$ gacha ekstrapolyatsiyalash natijalari.

Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash. Makromolekulalarning eritmadagi diffuziyasi ularning o‘lchamlari va shakli bilan bevosita bog‘langan. Diffuziya koeffitsienti D va polimer zichligi ρ yordamida molekulyar massani aniqlash mumkin.

Molekulyar massa (M) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\bar{M} = \frac{K' \cdot \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{bunda } K' = \frac{R^3 T^3}{16r\pi^2 \eta^3 N_A^2}$$

bu yerda, T – mutlaq harorat; η – muhit qovushqoqligi;

r – diffuziyalanayotgan sharsimon zarracha radiusi; N_A – Avogadro doimiysi; f/f_0 – asimmetriya omili; D – diffuziya koeffitsienti (D_0 – tekshirilayotgan polimer o'lchamiga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuzlanish koeffitsienti), u asimmetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqlik nazariyalari asosida hisoblanadi.

Ultrasentrifugalash usuli. Qattiq modda suspenziyasi baland silindrga solinganda, zarrachalari muhit qarshiligini engib asta-sekin idish tubiga cho'ka boshlaydi. Sedimentasiya (cho'kish) tezligi zarrachalarning o'lchami va shakliga, muhit bilan osilib turgan zarrachalar zichliklarining (ρ_0 va ρ) farqiga va muhit qovushqoqligi (η) ga bog'liq. Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning cho'kish tezligi

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 (\rho - \rho_0) g}{\eta} \quad \text{ga teng.}$$

Bu yerda tushayotgan zarrachalarning t – 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 u shunchalik kamayib ketadiki, uni amalda aniqlash juda qiyin bo‘ladi.

Polimer molekullari cho‘kishini tezlashtirish uchun ultrasentrifugadan foydalaniladi.

Ultrasentrifugada molekulyar massani faqat sedimentasiya tezligi orqali emas, balki zarrachalarning cho‘kishi va qayta diffuzlanish jarayonlari muvozanat paytidagi (sedimentatsion muvozanat) konsentratsiyalar taqsimlanishini o‘rganish yo‘li bilan ham aniqlash mumkin. 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:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2(1 - \bar{V}\rho_0)(x_2^2 - x_1^2)}$$

Viskozimetrik usul. Polimerlar suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko‘pincha kapillyar viskozimetrlarda V hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. Puazeyl qonuni bo‘yicha kapillyardagi laminar oqim uchun

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 \rho \tau}{8V \cdot l}$$

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

$$\eta_{\text{hav}} = \frac{t_1}{t_0}$$

bu yerda, t_0 va t_1 erituvchi va eritmaning kapilyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentrsiyasi orasidagi munosabatdan $c = 0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib xarakteristik qovushqoqlik topiladi.

Viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida ham ma'lumot beradi.

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

Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan makromolekula uchlaridagi guruhlarining zanjirdagi ulushi kamayib boradi va kimyoviy usulning aniqligi pasayadi. Kimyoviy usul bilan $\overline{M} \leq 5 \cdot 10^4$ bo'lgan molekulyar massani aniqlash mumkin.

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

$$\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z}$$

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.

a) *Poliefirlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliefir makromolekulalari uchlarida karboksil va gidroksil guruhlar tutadi. Poliefirlarning molekulyar massasini kislota soni (KS) va gidroksil soni (GS) ni aniqlash orqali quyidagi formulalar vositasida topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.S.} \qquad \overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{G.S.}$$

Poliefir 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 uchlaridagi ikkala guruhning miqdori aniqlanadi. Molekulyar massa quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + G.C.}$$

b) *Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliamidlar makrozanjiri uchlarida amin

va karboksil guruhlar tutadi. Poliamidlar molekulyar massasi ana shu guruhlarni aniqlash orqali topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{A.C.} \qquad \overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.}$$

Bittadan guruh tutgan polimer molekulyar massasini aniqlashdagi xatoliklarni minimumga keltirish uchun hisoblashni uchlaridagi ikkita guruhni hisobga olib amalga oshiriladi. Agar amin soni 1 g polimerga to'g'ri kelgan KOH mg larida ifodalangan bo'lsa, molekulyar massa quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C. + K.C.}$$

v) *Epoksid smolalar molekulyar massasini aniqlash.* Epoksid smolalar makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar bo'ladi. Chiziqsimon epoksid smolaning molekulyar massasini epoksid guruhlar tarkibiga (E) ko'ra hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{\varnothing}$$

Gel-filtratsiya yoki gel-xromatografiya usuli. Gel-xromatografiya usulida maxsus kolonkalar (zanglamas po'latdan tayyorlanadi) har xil suyuqliklarda yaxshi bo'kadigan choklangan polimer iviqlar bilan to'ldirilgan bo'ladi. Suvli eritmalarda ishlash uchun sefadeks-S (epixlorgidrin bilan choklangan dekstran), biogel-R (bis-metilendimetakri-

lamid bilan choklangan poliakrilamid), sferon-R (dimetakrilat-etilenglikol bilan choklangan polioksietilenmetakrilat), organik eritmalar uchun sefa-deks-LH, stirogel (divinilbenzol bilan choklangan polistirol) va maxsus tayyorlangan g'ovak shishalar qo'llanadi.

a) *Chiziqsimon amorf polimerlarning molekulyar massasini ularning oquvchanlik harorati orqali aniqlash.* Poliizobutilen asosida olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, polimerlarning oquvchanlik harorati (T_0) molekulyar massasi ortishi bilan tez ortadi, shishalanish harorati (T_{sh}) esa o'zgarmaydi. Polimerlanish darajasi va haroratlar farqi ($T_0 - T_{sh}$) orasida oddiy munosabat mavjud:

$$\lg \bar{P} = A + V \frac{T_0 - T_{sh}}{C + (T_0 - T_{sh})}$$

bu yerda, \bar{P} – polimerlanish darajasi; A , V , C lar berilgan polimergomologik qator uchun mos keladigan o'zgarmas kattaliklar.

b) *Polimerlar molekulyar massasini ularning suyuqlanmalari qovushqoqligi yordamida aniqlash.* Bu usul polimer suyuqlanmalarining qovushqoqligi va polimerlanish darajasi orasidagi bog'lanishga asoslangan:

$$\lg \eta = 6,40 + \frac{1897}{T} + 0,1764 \sqrt{\bar{P}_w}$$

bunda, η – suyuqlama qovushqoqligi; T – mutlaq harorat; \bar{P}_w – polimerlanish darajasi.

Bu tenglama poliefirlar uchun topilgan. Boshqa polimerlar uchun ham shunday bog'lanishlarni aniqlash mumkin.

Nazorat savollari

1. Nima uchun polimerlarning aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha qiymatni tashkil qiladi?
2. Polimerlarning polidispersligi nima?
3. O'rtacha arifmetik va o'rtacha massaviy molekulyar massalar o'rtasida qanday farq bor?
4. Polimer eritmalari nima uchun qovushqoqlikka ega?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α konstantalarning fizik-ma'nosini tushuntiring.
6. Polimer eritmasining qovushqoqligi bilan erituvchi tabiati orasida qanday bog'lanish bor?
7. O'rtacha arifmetik molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
8. O'rtacha massaviy molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi? O'rtacha qovushqoq molekulyar massa qanday aniqlanadi?
9. Osmometrik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
10. Krioskopik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
11. Molekulyar massani aniqlashning diffuziya usuli nimaga asoslangan?

12. Molekulyar massani aniqlashning ultrasentrifugalash usuli va uning imkoniyatlari nimalardan iborat?

13. Polimerlarni cho'ktirib va eritib fraksiyalashning eksperimental mohiyatini tushuntiring.

14. Nima uchun polimer eritmalarining osmotik bosimi erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi?

15. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning diffuziya va sedimentatsiya usullari nimaga asoslangan?

16. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning nur yoyish usuli nimaga asoslangan?

17. Gel-xromatografiya usuli va uning ahamiyati.

18. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning zanjir uchlaridagi funksional guruhlar usuli nimaga asoslangan?

19. Molekulyar-massaviy taqsimotning integral va differensial egrilari qanday tuziladi?

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

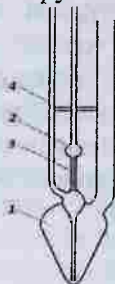
5.1-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI VISKOZIMETRIK USUL BILAN ANIQLASH

Ishning maqsadi: Turli xil konsentrasiyalı polimer eritmaları qovushqoqligini aniqlab, molekular massani hisoblash.

Reaktivlar: poliakrilamid, polivinilpirrolidon, polistirool, polimetilmetakrilat yoki boshqa polimerlar (o'qituvchi tomonidan beriladi) ni 0,2 g/100 ml konsentratsiyali eritmaları.

Jihozlar: termostat, modifikatsiyalangan Ubbelode viskozimetri (33-rasm) sekundomer, pipetka, (10 ml li), 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 α qiymatlari ham keltirilgan.



33-rasm. Ubbelode viskozimetri

Avvalo toza quritilgan viskozimetrga (1) erituvchi quyiladi va (2) sharchaning yuqori qisminigacha, (4) naycha berkitilib turgan holda, rezina nok bilan ko'tariladi. Naychaning (4) og'zi ochilganda erituvchi sharchadan viskozimetrning pastki qismiga oqib tusha boshlaydi. Sharchaning tepasiga qo'yilgan belgidan to kapillyarning yuqori qismidan oqib o'tish vaqti 3–4 marta sekundomer yordamida o'lchanadi. Shundan so'ng toza, quritilgan viskozimetrga birinchi eritma quyiladi. Eritmaning hajmi (odatda 7–8 ml) viskozimetrning kapillyar, 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 oqib o'tish davri o'lchanadi. Polimer eritmalarini suyultirish shu viskozimetrning o'zida bajariladi. Buning uchun dastlab olingan eritmaning ustiga teng hajmda pipetka orqali erituvchi quyiladi, 15–20 daqiqa 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:

№	
Eritmaning konsentratsiyasi	
Toza erituvchining oqish vaqti t, soniya	
Eritmaning oqish vaqti t, soniya	
$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$	
$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	
$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{c}$	

Toshpiriq: Olingan natijalardan η_{kel} qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog‘liqlik grafigi chiziladi. Grafikdan harakteristik qovushqoqlik topiladi va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi $[\eta] = KM^\alpha$ dan foydalanib polimerning molekulyar massasi hisoblanadi. K va α larning qiymatlari ilovada keltirilgan jadvaldan olinadi.

5.2.-ISH. MAKROMOLEKULANING BO‘KISH KOEFFISIYENTINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer zanjirining qo‘zg‘almagan o‘lchamlarini, polistirol makromolekularining yaxshi erituvchida bo‘kish koeffitsiyentini va makromolekulaning statistik segmenti o‘lchamini aniqlash.

Reaktivlar: 0,5 g/dl konsentratsiyali polistirol fraksiyalarining siklogeksanli eritmalari.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina mok, 10 ml li pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Ushbu ishda siklogeksandagi polistirol eritmasining harakteristik qovush-qoqligini θ – haroratda (polistirol-siklogeksan sistemi uchun 34 °C) va 44 °C da aniqlash. Har ikkala haroratda toza erituvchi va undan keyin polimer eritmasining oqish vaqti 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 amalga oshiriladi. Viskozimetrni termostatga (34 °C) o'rnatib undagi toza erituvchining oqish vaqtini kamida 3 marta o'lchanadi. Bunda sekundomerda o'lchangan vaqt 0,4 soniyadan ko'pga farq qilmasligi kerak. Viskozimetrdagi erituvchini to'kib tashlab uni quritib polimer eritmasidan 7 ml quyiladi va uning ham kapillyardan oqib o'tish vaqti o'lchanadi. Eritmani suyultirishni bevosita viskozimetrning 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.

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi. Har bir harorat uchun alohida jadval tuziladi.

№	
Eritmaning konsentrasiyasi	
Toza erituvchining oqish vaqti t , soniya	
Eritmaning oqish vaqti t , soniya	
$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$	
$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	
$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{c}$	

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida keltirilgan qovushqoqlikning eritma konsentrasiyasiga bog'liqlik grafigini ikkala harorat (34 va 44 °C) uchun chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni ordinata o'qigacha davom ettirib harakteristik qovushqoqlikni har bir harorat uchun topiladi. Polistirol qo'zg'almagan makromolekulasining o'lchamini quyidagi formula orqali hisoblaymiz:

$$[\eta]_0 = F \cdot \frac{(h^2)^{3/2}}{M}$$

bunda h^2 – zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa; F – doimiy qiymat, $2,84 \cdot 10^{23}$; M – monomer zvenosining molekulyar massasi.

Polistirol makromolekulalari uramasining yaxshi erituvchidagi (44 °C da siklogeksanda) bo'kish koefitsientini

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_{\theta}} \right)^{1/3}$$

orqali aniqlanadi.

Polistirol statistik sigmentining o'lchami, karbozanjirli vinil polimerlar uchun C-C bog'ining uzunligi 0,154 nm va valent burchagi $\varphi = 109,5^{\circ}$ ($\sin\varphi/2 = 0,816$) ekanligini hisobga olgan holda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$b = \frac{\bar{h}_{\theta}^2}{n \cdot l \cdot \sin \varphi / 2}$$

Bular asosida segmentdagi monomer zvenolari sonini hisoblash mumkin:

$$n_s = \frac{b}{2l \cdot \sin \varphi / 2}$$

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi:

5.3-jadval

$(\bar{h})_{\theta}^{1/2}, \text{ nm}$	α_{44}^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.

5.3-ISH. MARK-KUN-XAUVINK TENGLAMASIDAGI K va α PARAMETRLARINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polistirol-siklogeksan sistemasi uchun $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ da Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α doimiylarni aniqlash.

Reaktivlar: siklogeksan va konsentrasiyasi $0,5\text{ g/ml}$ bo'lgan polistirol 3 ta fraksiyasining siklogeksandagi eritmalari.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: 5.1-ishda ko'rsatilgan usul bilan polistirolning 3 ta fraksiyasi harakteristik qovushqoqligini $34\text{ }^{\circ}\text{C}$ da aniqlanadi. Xona haroratida polistirol va siklogeksan aralashmasi qavat-larga ajralib qolishi sababli uni qizdirib, magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirib eritma holiga keltiriladi.

O'lchash ishlarini Ubbelodening kapillyar viskozimetrida amalga oshiriladi (5.1-ishga qarang). Natijalarni yozish shakli ham xuddi 5.1-dagidek. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va undan polistirol 3 ta fraksiyasi uchun harakteristik qovushqoqlik topiladi. Molekulyar massa va harakteristik qovushqoqlikni bilgan holda $[\eta]$ ning M ga bog'liqlik grafigi

chiziladi. Undan foydalanib $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$ tenglamasidagi K va α aniqlanadi.

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

5.4-jadval

Fraksiyalarning molekulyar massasi	$\lg M$	$\lg[\eta]$	K	α

Topshiriq: eritmadagi polistiroil makromolekulasi ning shakli haqida xulosa qiling; polistiroilning hamma fraksiyalari uchun qo'zg'almagan o'lchamlar va segmentni hisoblang (5.1-ishga qarang); polimer molekulyar massasi bilan segmentning o'lchami orasida bog'liqlik bor yoki yo'qligini tushuntiring.

5.4-ISH. ULTRABINAFSHA NUR BILAN NURLANTIRILGAN POLIMERNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat eritmasini ultrabinafsha nur bilan nurlantirib, uning molekulyar massasini aniqlash.

Reaktivlar: polimetilmetakrilatning 0,5 g/ml konsratsiyali xloroformdagi eritmasi, xloroform.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, simob-kvars chirog'i, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka, 10 ml li o'lchov silindri, kvars probirka.

Ishning bajarilishi: O'lov ishlari 25 °C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi (5.1-ishga qarang). Avval nurlantirilmagan polimer eritmasining karakteristik qovushqoqligi 5.1-ishda ko'rsatilgani-dek aniqlanadi. O'sha eritmadan kvarts probirkaga 8 ml quyilib ultrabinafsha nur bilan nurlantiriladi. Nurlatish vaqti o'qituvchi tomonidan belgilanadi (10–30 daq.). Nurlatilgan eritmadagi polimer karakteristik qovushqoqligi aniqlanadi. Natijalar 5.1-ish-dagi jadval shaklida yoziladi.

Natijalarni hisoblash. Nurlantirilmagan va nurlantirilgan polimer eritmaları keltirilgan qovushqoqligining konsentrasiyaga bog'liqlik grafigi ($\eta_{\text{kel}} = f(C)$) chiziladi. Ekstrapolyatsiya yo'li bilan karakteristik qovushqoqlik har ikki eritma uchun aniqlanadi. Nurlantirilmagan va nurlantirilgan eritmalaridagi polimetilmetakrilatning molekulyar massalari $[\eta] = KM^\alpha$ formulasi yordamida hisoblanadi. Polimetilmetakrilat xloroform sistemasi uchun 25 °C da $K = 0,48-10^{-4}$ va $\alpha = 0,80$.

Topshiriq. Polimer molekulyar massasining o'zgarish sabablarini tushuntiring va nurlantirishda sodir bo'ladigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

5.5-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARINING POLIDISPERSLIGINI VISKOZIMETRIK USULDA BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polistirol molekulyar mas-sasini yaxshi va yomon erituvchilarda aniqlash hamda polimer polidisperslik darajasini baholash.

Reaktivlar: polistirolning toluoldagi 1 g/ml konsentratsiyali eritmasi, toluol, etanol.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pi-petka, 50 ml li yassi tagli kolba.

Ishning bajarilishi: Yaxshi erituvchi sifatida toluol, yomon erituvchi sifatida esa tarkibida 25 haj.% etanol tutgan toluol-etanol aralashmasi ishlatiladi. O'lchamlar 25 °C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi (5.1-ishga qarang). Dastlab polistirolning yaxshi erituvchidagi harakteristik qovushqoqligi aniqlanadi.

Yomon erituvchida polistirol eritmasini tayyor-lash uchun polistirolning toluoldagi 5 ml eritmasiga ($C = 1$ g/ml) 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 aralashma-sidagi 10 ml eritmasi ($C = 0,5$ g/ml) 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 harakteristik qovushqoqligi aniqlanadi. Natijalarni 5.1-ishdagidek jadvalga yoziladi.

Natijalarni hisoblash. Polistirolniig yaxshi va yomon eritmalari uchun $\eta_{kel} = f(C)$ bog'liklik grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni no-linchi konsentrsiyagacha ekstrapolyatsiya qilib harakteristik qovushqoqlik qiymati topiladi va yaxshi, yomon erituvchilarda polistirolning molekulyar mas-salari (M_{η_1} va M_{η_2}) hisoblanadi. Molekulyar mas-salarni $[\eta] = KM^\alpha$ formulasi yordamida hisoblanadi. Bunda K va α doimiylarining qiymatlari 5.2-jad-validan olinadi.

Mark-Kun-Xauvink tenglamasi doimiylari

5.5-jadval

Polimer-erituvchi sistemasi	$K \cdot 10^{-4}$	α	T, °C
Polistirol-toluol	1,18	0,72	25
Polistirol-toluol (75%) + etanol (25%)	10,80	0,50	25

Yaxshi va yomon erituvchilarda topilgan molekulyar massalar qiymatlarining nisbati hisoblana-di.

5.6-jadval

Polimer-erituvchi	$[\eta]$	M_{η_1}	M_{η_1} / M_{η_2}

Topshiriq. Polimer eritmasi qovushqoqligiga erituvchi sifatining ta'sirini tushuntiring.

5.6-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDISPERSLIGINI TURBIDIMETRIK TITRLASH USULI BILAN BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polimer eritmalarining turbidimetrik titrlash integral va differensial egri chiziqlarini olish.

Reaktivlar: polimetilmetakrilatning asetonidagi 0,01 %li eritmasi, aseton, suv.

Jihozlar: fotoelektrik kolorimetr (FEK), 18×50 mm 3 dona kyuveta, magnitli aralashtirgich, 25 ml li byuretkka, 50 ml li yassi tagli kolba.

Ishning bajarilishi: Polimetilmetakrilatning asetonli 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 asetonli eritmasidan quyib magnitli aralashtirgichning tayoqchasi tushiriladi va kolbani magnitli aralashtirgich ustiga quyib 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 (bunda qo'shilgan

suv qo'pol titrlashdagiga qaraganda 2 ml kam bo'lishi kerak). 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 aralastirgichga qo'yib asta-sekinlik bilan cho'ktiruvchi qo'shib borib titrlash davom etgiriladi. 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.

Tekshirilayotgan sistema: Eritmaning dastlabki konsentratsiyasi va hajmi: Qo'pol titrlashga sarflangan cho'ktiruvchining hajmi:

Shartli belgilar: V – qo'shilgan cho'ktiruvchining hajmi; D – polimer eritmasining optik zichligi; D_0 – 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_1 – polimer ajrab chiqqandagi eritmaning optik zichligi; D_2 – eritmani cho'ktiruvchi bilan suyultirilganda kiritilgan tuzatmali optik zichligi.

V	
$V = \frac{V}{V_0 - V}$	
$1 - \gamma$	
D	
$D_1 = D - D_0$	
$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$	

Natijalarni hisoblash. Absissa o'qiga γ ning, ordinata o'qiga esa D_2 ning qiymatlarini qo'yib turbidimetrik titrlashning integral egri chizig'i chiziladi. γ bo'yicha hosil qilingan egri chiziqni grafik differensiallab titrlash differensial egri olinadi. Buning uchun absissa o'qidan bir-biridan bir xil masofada bo'lgan nuqtalar olinadi va 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 $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ o'sish nisbati hisoblanadi. Absissa o'qiga γ ni, ordinata o'qiga $\Delta D_2 / \Delta \gamma$ 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.

5.7-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDISPERSLIGINI GEL-XROMATOGRAFIYA USULI BILAN BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polivinilpirrolidon fraksiyalari uchun elyuiranish egri chiziqlarini chizish va polimer makromolekulalarining molekulyar massasi hamda hajmiy taqsimlanish koeffitsiyentini baholash.

Reaktivlar: polivinilpirrolidon fraksiyalarining 0,5 g/ml konsentratsiyali suvli eritmalari.

Jihozlar: xromatografik kolonka, SF-26 xilidagi spektrofotometr, 10×10 mm li kyuveta (2 dona), probirkalar to'plami bilan shtativ, 10 ml li o'lchov silindri 1 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi va natijalarni hisoblash. Ishni G-100 rusumli sefadeks-dekstranning suvda bo'lgan geli bilan to'ldirilgan xromatografik kolonka yordamida bajariladi. Kolonkada gel qavatining balandligi 30 sm bo'lishi kerak. Ishni boshlashdan avval gel qavati ustidagi ortiqcha distillangan suv tushirib yuboriladi. Pipetka yordamida kolonkaga 1 ml polivinilpirrolidon eritmasi quyiladi va eritma gelga shimilib ketguncha kutiladi. So'ngra gel ustida qalinligi 1 sm bo'lgan suv qatlami hosil bo'lguncha pipetka yordamida distillangan suv quyiladi. Ishchi eritma gelga shimilib ketishi bilan kolonkaga to'x-

tovsiz distillangan suv yuborib turib va o'lov tsilindriga fraksiyalarni yig'ib polimerni elyuirlashni boshlanadi. Har bir fraksiyani alohida probirkaga quyiladi. Fraksiya hajmi aniq o'lchanishi lozim. Birinchi fraksiya hajmi 10 ml, keyingi har biriniki esa 3 ml bo'lishi kerak. Jarayonni elyuatning umumiy hajmi 50 ml ga yetguncha davom ettiriladi. Elyuat fraksiyalaridagi polimer konsentrasiyasini UF-spektroskopik usulda aniqlanadi. Buning uchun spektrofotometr yordamida har bir fraksiyaning optik zichligi D ($\lambda = 225$ nm na kyuvetadagi eritma qatlamining qalinligi 1 sm) o'lchanadi. Ikkinchi kyuvetada albatta erituvchi-distillangan suv bo'lishi kerak.

Natijalarni yozish shakli:

5.6-jadval

Probirka tartib raqami	Elyuatning umumiy hajmi, V_e ml	D_{225nm}

Ordinata o'qiga fraksiyalarning optik zichligi D , absissa o'qiga esa-elyuillangan fraksiyalar hajmi V_e qo'yib polivinilpirrolidonning elyuillanish egri chizig'i chiziladi. Elyuillanish egrisi polimerning molekulyar-massaniy taqsimlanish egrisiga mos keladi. Polivinilpirrolidon molekularlarining ayni molekulyar massadagi hajmiy taqsimlanish koeffitsienti K_a ni quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$V_e = V_0 + K_a \cdot V_i$$

bunda V_e – elyuillanayotgan hajm; V_0 – gelning erkin hajmi, ya'ni gel zarrachalari orasidagi hajm; V_i – gelniig ichki hajmi.

Odatda, eng yirik molekulalar birinchi bo'lib elyuillanadi.

Shuning uchun $V_e = V_0$

Kolonkaning V_0 va $(V_0 + V_i)$ parametrlari o'qituvchi tomonidan beriladi. Ular juda katta na juda kichik zarrachalarning elyuillanish hajmlari bo'yicha avval aniqlangan bo'ladi. V_e ning qiymati sifatida elyuillanish egri chizig'idagi maksimumga to'g'ri kelgan elyuillanuvchi hajm olinadi. Shu hajmga ko'ra darajalangan egri chiziq bo'yicha molekulyar massa baholanadi.

Topshiriq. Xromatografik kolonkaning ishlash prinsipini va olingan elyuillanish egrisi orasidagi o'xshashlik (mos tushish)ni tushuntiring. Hajmiy taqsimlanish koeffitsiyenti qanday ma'noga ega?

5.8-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Har xil konsentrasiyalı polimer eritmasi muzlash haroratini aniqlash va uning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: polimer, erituvchi, sovituvchi aralashma.

Jihozlar: krioskop, suv hammomi, 25 ml li pipetka, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Krioskop yacheykasini tortib olib, unga 25 ml tozalangan erituvchi quyiladi va erituvchili krioskopni analitik tarozida tortib erituvchining og'irligi (P_0) aniqlanadi. Krioskop yacheykasini kriostatga joylashtirib, erituvchini aralashtirgan holda (kriostatdagi sovutuvchi aralashmaning harorati erituvchining muzlash haroratidan 1–2 °C past bo'lishi kerak) muzlash harorati aniqlanadi. Bekman termometri yordamida yacheykadagi 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 kriostatdan olib iliq suvli suv hammomiga tushiriladi (suv hammomining harorati erituvchi kristallarining suyuqlanish haroratidan 2–5 °C yuqori bo'lishi kerak). Erituvchi kristallari suyuqlangandan keyin uning kristallanish harorati yana qaytadan aniqlanadi. Ikkala tajribada aniqlangan kristallanish haroratlarini o'rtachasi erituvchining kristallanish harorati (T_0) sifatida olinadi.

Analitik tarozida polimer namunasi 0,05 g atrofida tortib olinib (P_1) erituvchili krioskop yacheykasiga solinadi va to'liq eritiladi. So'ngra eritmaning kristallanish harorati (T_1) aniqlanadi. Suv hammomida yacheykadagi eritma eritilib, tajriba yana qaytariladi. Xuddi shunday tajribalar shu erituvchi-

dagi polimerning uch xil konsentrasiyali eritmasi bilan ham qilinadi. Bunda polimerning qolgan namunalari ham yacheykadagi erituvchiga solinaveradi ($\Delta p^I = \Delta p^{II} = \Delta p^{III} = 0,05$ g).

Natijalar jadvalga yoziladi.

5.7-jadval

№	1	2	3	4
Polimer miqdori, g	P_1	$P_1 + \Delta p^I = P_2$	$P_2 + \Delta p^{II} = P_3$	$P_3 + \Delta p^{III} = P_4$
Polimer eritmasi konsentrasiyasi, %	$C_1 = (P_1 \cdot 100)/P_0$	$C_2 = (P_2 \cdot 100)/P_0$	$C_3 = (P_3 \cdot 100)/P_0$	$C_4 = (P_4 \cdot 100)/P_0$
Eritmaning kristallanish harorati °C	T_1	T_2	T_3	T_4
Muzlash harorati-ning pasayishi	$\Delta T_1 = T_0 - T_1$	$\Delta T_2 = T_0 - T_2$	$\Delta T_3 = T_0 - T_3$	$\Delta T_4 = T_0 - T_4$

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida polimer eritmasining har bir konsentrasiyasi uchun $\Delta T/C$ hisoblanadi va $\Delta T/C$ ning C bo'yicha grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni chek-

siz suyultirishgacha ekstrapolyasiya qilib $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ topiladi. Topilgan $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ qiymati va erituvchi krioskopik doimiysi (ilovadagi jadvalga qarang) polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi

$$\overline{M}_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0}}$$

5.9-ISH. POLIMER MOLEKULYAR MASSASINI OSMOMETRIK USUL BILAN ANIQLASH

Ishning maqsadi: polimer eritmasining har xil konsentratsiyali eritmaları osmotik bosimini aniqlash va polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: polimer-polistrol, erituvchi-toluol, simob.

Jihozlar: Simm-Meyerson osmometri, osmometr uchun idish, yarim o'tkazgich membranalar, termostat, katetometr, 100 sm³ hajmli o'lchov kolbalari, shlifli qopqog'i bilan (4 ta), 50 sm³ hajmli stakan, uzun ignasi bilan 10 sm³ li shprits, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Polimerning to'rt xil konsentratsiyali eritmasini tayyorlash uchun hajmi 100 sm³ bo'lgan 4 ta o'lchov kolbasiga 0,05; 0,075; 0,100 va 0,125 g miqdorida qayta cho'ktirilgan va

doimiy og'irlikka ega bo'lguncha quritilgan polimer solib ustiga tozalangan erituvchidan 50 sm³ dan quyiladi. Polimer to'liq erib ketgach shpris yordamida yacheykaga kapillyar orqali eritma quyiladi. So'ngra kapillyarga nixrom sim kiritib, kapillyarning kengaygan joyiga simob quyiladi. To'ldirilgan ushbu osmometr idishga solinadi va erituvchi sathi solishtirish kapillyari pastki qismidan 1 sm yuqorida qilib erituvchi quyiladi. Idishni qopqog'i bilan yopib, $30 \pm 0,01$ °C li termostatga joylashtirib 30 daqiqa davomida eritma harorati muvozanatga keltiriladi. So'ngra sim vositasida kapillyardagi eritma sathini kapillyardagi erituvchi sathiga to'g'rilanadi. Bu o'lchashlarning boshlanishi deb olinadi. Katetometr yordamida Δh o'zgarmas qiymatga ega bo'lguncha osmometr kapillyarlaridagi suyuqliklar sathlarining farqi har soatda o'lchab turiladi. Muvozanatga kelgan Δh 3–4 soat mobaynida o'zgarmasligi kerak.

Olingan natijalarning ishonchli ekanligini tekshirish uchun sim vositasida o'lchov kapillyaridagi sathni muvozanat qiymatidan 0,5 sm yuqori ko'tariladi va uning o'zgarishini teskari yo'nalishda o'lchanadi. Suyuqlik sathining so'nggi holati bilan dastlabki holati orasidagi farq 0,05 sm dan ortiq bo'lmasligi kerak.

Eng past konsentratsiyali polimer eritmasini o'lchab bo'lgandan so'ng yuqori konsentratsiyali eritmalar o'lchanadi. Har bir konsentratsiyali erit-

mani o'lchab bo'lgandan keyin osmometrni navbatdagi konsentrsiyali eritmaning 2–3 sm³ miqdori bilan 2–3 marta yuviladi. Osmometrni o'lchashlar oldidan erituvchi bilan yuvish mumkin emas.

Tajribani tugatib osmometr bo'shatiladi va erituvchi bilan kamida 3 marta yuviladi, so'ngra shu erituvchi bilan to'ldirib qo'yiladi.

Polimer eritmasining har bir konsentrsiyasi uchun o'lchov kapillyaridagi (h_1) va solishtirish kapillyaridagi (h_2) suyuqliklar sathining vaqt bo'yicha o'zgarishi o'lchanadi va kapillyardagi suyuqliklar sathining farqi (Δh) topiladi. Natijalar jadvalga yoziladi.

5.8-jadval

	h_1 , mm	h_2 , mm	Δh , mm

Natijalarni hisoblash. Osmotik bosimi o'lchaniishi lozim bo'lgan polimer eritmasi konsentrsiyasi quyidagi formula orqali topiladi:

$$C = \frac{\rho \cdot 100}{P + \rho}$$

bunda: ρ – polimer miqdori, g; P – erituvchi miqdori, g.

Tajribada topilgan Δh asosida polimerning turli xil konsentrsiyali eritmasi uchun $\Delta h/C'$ topiladi va $\Delta h/C' = f(C')$ grafigi chiziladi. Grafigdagi to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiya qilib ordinata chizig'ida hosil bo'lgan kesmani $\Delta h/C$ deb olinadi.

Agar $\Delta h/C' = fC'$ grafigi to'g'ri chiziq hosil qilmasa, u xolda $\sqrt{\Delta h/C'}$ ning C' ga bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiya qilib $\sqrt{\Delta h/C'}$ qiymati topiladi. Olingan natijani kvadratga ko'tarib $\Delta h/C'$ qiymat topiladi. \overline{M}_n ni hisoblash uchun $\overline{M}_n = RT/(\pi/C)$ tenglama yordamida topilgan $\Delta h/C'$ qiymatidan π/C qiymatiga o'tiladi. π ning qiymati (Pa da) $\pi = 0,0980665\Delta h \cdot \rho$ (a) (ρ – erituvchi zichligi) formula bilan hisoblanadi.

Polimer eritmasi konsentratsiyasini (g/sm^3) quyidagi nisbat orqali aniqlanadi: $C = \frac{c' \cdot \rho}{100}$ ning qiymatini (a) tenglamaga qo'yib quyidagi ifodani olamiz:

$$\frac{\pi}{C} = \left(\frac{\Delta h}{C'}\right) \cdot 0,0980665\rho(100/\rho) = \left(\frac{\Delta h}{C'}\right) \cdot 9,8066$$

π/C qiymatini (a) tenglamaga qo'yib:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\frac{Dh}{C} \cdot 9,8066} = \frac{8,3134 \cdot 10^3 T}{\frac{Dh}{C} \cdot 9,8066} = \frac{8,479T}{\frac{Dh}{C}}$$

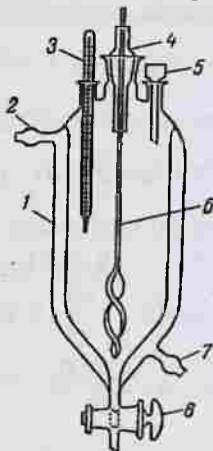
ifodani olamiz: $\overline{M}_n = \frac{257000}{\frac{\Delta h}{C}}$

30° da T = (273 + 30), K

5.10-ISH. FRAKSIYALAB CHO‘KTIRISH USULI BILAN POLIMERNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polimerni fraksiyalarga ajratish, har bir fraksiyaning miqdori va molekulyar massasini aniqlash hamda molekulyar-massaviy taqsimlanishining integral egri chizig‘ini chizish.

Reaktivlar: namuna-polistirool, erituvchi-metilketon, cho‘ktiruvchi-metil spirti, toluol-benzol.



34-rasm. Fraksiyalarga ajratish qurilmasi.

1-termostatlovchi qobiq; 2,7-naychalar;
3-termometr; 4-aralashtirgich uchun shlifli naycha;
5-voronka; 6-aralashtirgich; 8-kran

Jihozlar: fraksiyalarga ajratish qurilmasi, elektromexanik aralash-tirgich, U-10 xilidagi termostat (2 ta), $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ aniqlikdagi $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ li termometr, 50 sm^3 hajmli byuretka, 1000 sm^3 hajmli konusimon kolba, 300 sm^3 (5 ta) va 500 sm^3 hajmli stakanlar, Shotta shisha filtri (№ 3), shisha voronka, shisha paxta, suv nasosi, vakuum-eksikator, shpatel, soat shishasi. Fraksiyalab cho'ktirish qurilmasi (34-rasm), termometr (3), elektromexanik aralash-tirgich (6), voronka (5) fraksiyalarni ajratib olish krani (8) va termostatlovchi qavat bilan jihozlangan hajmi 500 sm^3 uch og'izli kolbadan iborat.

Ishning bajarilishi: Fraksiyalashni polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shib borish yo'li bilan amalga oshiriladi. Har gal cho'ktiruvchi miqdorini oshira borib, molekulyar massasi kamayib boruvchi polimer fraksiyalari olinadi. Fraksiyalash kolbasini 2 ta uchtarmoqli kran vositasida 2 ta suvli termostatga ulanadi. Kolbadagi eritma haroratini qurilmani termostatlarga navbati bilan ulab boshqarib turiladi.

1000 sm^3 hajmli konusli kolbaga 5 g qayta cho'ktirilgan va massasi o'zgarmas holga keltirilgan polistirol kukuni va 500 sm^3 metiletiketona quyiladi. Polimer batamom erigandan so'ng qattiq zarrachalardan tozalash uchun eritma shisha paxtadan o'tkazib filtrlanadi va fraksiyalovchi qurilmaga quyib aralash-tirgan holda $20 + 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ da termostat haroratigacha isitiladi. Eritmaga voronka orqali

byuretkada barqaror loyqa hosil bo'lguncha tomchilatib metil spirti qo'shiladi. Metil spirti zaharli va oson alanganadi. Shuning uchun tajriba mo'rili shkaf ostida alangadan holi holda bajarilishi kerak. So'ngra polimer eritmasini loyqa yo'qolguncha aralashtirib turib qizdiriladi va aralashtirmasdan boshlang'ich haroratga kelguncha asta-sekin sovutiladi, bunda polimer fraksiyasi cho'kmaga tushadi. Fazalar to'liq qavatlarga ajraganidan keyin gelsimon fazani jo'mrak orqali yig'gich-stakanga quyib olinadi.

Ajratib olingan gel ozroq toluolda eritiladi va aralashtirib turib eritma hajmiga nisbatan o'n marta ko'p metil spirti quyiladi. Tushgan cho'kmani bir necha marta metil spirti bilan yuvib dekantatsiya qilinadi va № 3 filtr orqali filtrlab, filtrdagi cho'kmani yana metil spirti bilan yuviladi. Cho'kmani filtrdan tortilgan byuksga solinadi. Byuksni vakuum-eksikatorga joylashtirib 60 °C da massasi o'zgarmasdan qolguncha quritiladi.

Navbatdagi fraksiyani olish uchun polimer eritmasiga 20 °C tomchilatib metil spirti quyamiz. Spirt aralashmani aralashtirib turgan holda oq loyqa hosil bo'lguncha qo'shiladi. Fraksiyalash shu tarzda davom etaveradi. 10 ta fraksiya ajratib olingandan so'ng qolgan eritma juda suyulib ketadi, bu esa keyingi fraksiyalarni olishni murakkablashtirib qo'yadi va ko'p vaqt talab qiladi. Fraksiyalash samarasini oshirish uchun polimer eritmasi kontsentr lanadi. Buning uchun 1 %li eritma hosil bulguncha

vakuumli suv nasosi vositasida eritmadagi erituvchining ma'lum qismi bug'latiladi va fraksiyalash davom egiriladi. So'nggi fraksiyani erituvchini to'liq bug'latish natijasida olinadi.

Dastlabki 3–5 fraksiyalarni yuqoridagi usul bilan qayta fraksiyalanadi va yana 3–5 ta fraksiya olinadi.

Dastlabki va qayta fraksiyalash natijasida 15–20 ta fraksiya olinadi. Har bir fraksiyaning massasi P_i da viskozimetrik usul bilan molekulyar massalari M_i aniqlanadi. Tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

5.8-jadval

Dastlabki fraksiyalash	Fraksiyalar tartib raqami, №	
	Fraksiyalar massasi P_i	
	Fraksiyalar molekulyar massasi, M_i	
Qayta fraksiyalash	Fraksiyalar tartib raqami, №	
	Fraksiyalar massasi, P_i	
	Fraksiyalar molekulyar massasi, M_i	

Fraksiyalar tartib raqami №	
Fraksiyalar massasi, P_i , g	
Fraksiyaning massa ulushi, W_i	
Fraksiyaning integral massa ulushi	$W_x = \sum_{i=1}^x P_i$
$[\eta]_i$, sm^3/g	
\overline{M}_i	

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida har bir fraksiyaning massa ulushini hamma fraksiyalar massa ulushiga nisbati hisoblanadi:

$$W_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^x P_i}$$

Hamma fraksiyalarni M_i qiymatining ortib borishi tartibida bir qatorda joylashtiriladi va eng kichik molekulyar massali fraksiyadan boshlab hamma fraksiyalar ulushi yig'indisidagi har bir fraksiyaning integral massa ulushi aniqlanadi. Natijalar 5.9-jadvalga yoziladi.

Fraksiyalashning to'g'ri amalga oshirilganligini tekshirish quyidagi formula orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^x W_i [\eta]_i$$

Hamma fraksiyalar uchun $\sum_{i=1}^x W_i [\eta]_i$ qiymati fraksiyalanmagan polimerning $[\eta]$ ga teng bo'lishi

kerak. Yuqoridagi tenglama bilan hisoblangan $[\eta]$ qiymati va tajriba yo'li bilan topilgan $[\eta]$ farqlari orqali polimer fraksiyalarining yo'qolgan qismi aniqlanadi. Agar $[\eta]$ ning hisoblab topilgan qiymati tajribadagidan katta bo'lsa, u holda yo'qotish quyi-molekulyar fraksiyalar hisobiga bo'ladi. Hisoblab topilgan $[\eta]$ qiymati tajriba asosida topilgan $[\eta]$ qiymatidan kichik bo'lsa yo'qotish yuqorimolekulyar fraksiyalar hisobiga bo'ladi. 5.9-jadvaldagi natijalar asosida $W_x - M_i$ koordinatalarida polimer-ning molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

5.11-ISH. POLIMERNING MOLEKULAR- MASSAVIY TAQSIMLANISHINI FRAKSIYALAB ERITISH ORQALI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polimerni fraksiyalash, har bir fraksiya uchun polimerning massasi va molekulyar massasini aniqlash va molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'ini chizish.

Reaktivlar: polimer-polistirol, erituvchi-benzol, ("krioskopiya uchun"), cho'qtiruvchi-metil spirti (x. ch).

Jihozlar: fraksiyalovchi qurilma termostat, kristallizator ($d = 15-20$ sm), vakuum-eksikator, suv vakuum-nasosi, rektifikasion kolonka uchun shisha nasadka ($d = 0,5$ mm, aylanish soni 1-2), suv xam-

momi, Erlenmeyer kolbasi, keng og'izli 200 sm³ hajmli kolba, 100 sm³ hajmli silindr, Petri tovoqchasi, shpatel, soat oynasi.

Eritish yo'li bilan fraksiyalash hajmi 500 sm³ bo'lgan shlifli ikki og'izli kolbadan iborat qurilmada olib boriladi. Kolbaning bitta og'ziga shisha filtr (№ 2) ulangan. Ekstraktni ajratib olish uchun ikki og'izli kolba (1) kengaytiruvchi quvur (3) orqali Bunzen sklyankasi (4)ga va suvli vakuum-nasosga ulangan.

Ishning bajarilishi: Fraksiyalash polimer pardasidan navbatma-navbat alohida fraksiyalar ajratib olish bilan amalga oshiriladi. Buning uchun avval har xil tarkibli erituvchi-cho'ktiruvchi aralashmalari tayyorlab olinadi. Polimer pardasini navbatma-navbat erituvchi bilan boyib boruvchi aralashma bilan ishlash usuli vositasida molekulyar massasi oshib boruvchi polimer fraksiyalari olinadi.

Fraksiyalash tajribasini shisha donachalarni polimer pardasi bilan qoplashdan boshlanadi. Buning uchun 60 sm³ miqdordagi shisha donachalar benzol bilan yuvilib quritiladi, tortiladi va bir xil qalinlikda kristallizatorga solinadi, so'ngra polistirolning benzoldagi 1 %li eritmasi quyiladi. Mo'rili shkaf ostida erituvchi bug'latib yuborilgandan so'ng donachalar tortilgan Petri tovoqchasiga solinadi va vakuum-eksikatorida 50 °C da massasi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Polimer parda bilan qoplangan donachalarni fraksiyalash uchun kolba (1) ga solinadi va tarkibida 20% (hajmiy) benzol tutgan benzol va metil spirti aralashmasidan 100 sm^3 quyiladi. Benzol va metil spirti bug'lari zaharli va tez alanganuvchi bo'lganligi sababli tajribani mo'rili shkafda olib boriladi.

Fraksiyalash kolbasini qopqoq bilan yopib harorati $20^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$ bo'lgan termostatga joylashtirib 15 daqiqa davomida chayqatiladi. Termostatdan kolbani chiqarib olib filtrlri og'izdagi qopqog'i olib tashlanadi va kengaytiruvchi quvur orqali Bunzin sklyankasiga ulanadi, so'ngra suvli vakuum-nasos vositasida ekstrakt Bunzen sklyankasiga so'rib olinadi. Ekstraktda birinchi fraksiya bo'ladi.

Polimerli donachalar bor kolbaga yana 100 sm^3 tarkibida 25–30% (hajmiy) benzol bo'lgan benzol-metil spirti aralashmasi quyib ekstraktsiyalash qaytariladi. Keyingi fraksiyalashlarda asta-sekin benzol-metil spirti aralashmasidagi benzol miqdori 100% gacha oshirib boriladi. Oxirgi, ya'ni eng katta molekulyar massali fraksiyani ajratib olish uchun polimerli donachalarga benzol quyib bir sutka davomida qoldiriladi.

Polimer fraksiyalarini ajratib olish uchun eritmani Bunzen sklyankasidan 200 sm^3 hajmli keng og'izli kolbaga solinadi va 70°C li suv hammomida $10\text{--}15 \text{ sm}^3$ eritma qolguncha mo'rili shkaf ostida bug'latiladi. Qolgan eritmani shlif qopqoqli

Erlenmeyer kolbasiga quyib olinadi. Bug'latish amalga oshirilgan kolbaga ozgina benzol bilan chayqab Erlenmeyer kolbasini vakuumli quritish shkafida massasi o'zgarmay qolguncha 50 °C da quritiladi. So'ngra har bir fraksiya massasi P_i va o'rtacha qovushqoq molekulyar massa M_i aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

5.10-jadval

Fraksiyalar tartib raqami	Fraksiyalar massasi, P_i , g	Molekulyar massa, M_i

Natijalarni hisoblash. Amalga oshirilgan fraksiyalashning to'g'riligini aniqlash va hisoblashlarning aniqligi 5.9-ishda ko'rsatilganidek tekshiriladi. Fraksiyalab eritish natijalari quyidagi jadvalga yoziladi:

5.11-jadval

Aralashma tarkibi (hajm, %)	benzol	
	metil spirti	
Fraksiya massasi, P_i , g		
Fraksiyaning massa ulushi, W_i		
Fraksiyaning integral massa ulushi		
$[\eta]_i$		
\overline{M}_i		
$[\eta]_i W_i$		

Natijalar asosida $W_x - M_i$ koordinatlarida molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

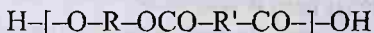
5.12-ISH. POLIEFIRLAR MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Poliefir polimerning molekulyar massasini kislota va gidroksil guruhlar sonlarini aniqlash orqali topish.

Reaktivlar: Poliefir polimeri, KOH ning 0,1n li spirtidagi eritmasi, 0,1n li HCl eritmasi, fenoltalein, sirka ангидриди bilan piridin aralashmasi, KOH ning 0,1n li eritmasi.

Jihozlar: Qaytarma sovutgich, kalsiy xloridli shisha naylar, 25 ml hajmli pipetka, 250 ml li konussimon kolbalar, byuretkalar, suv hammomi.

Ishning bajarilishi: Agar chiziqli poliefirlarni yuqorimolekulyar oksikislotalar sifatida qabul qilinsa, ularning molekulyar massasini makromolekulalar uchidagi karboksil guruhlar sonini aniqlash orqali topish mumkin:



Bunday polimerning eritmasini kalsiy ishqori bilan titrlab kislota soni (KS) topiladi va undan molekulyar massa quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{KS}$$

bunda 56-KOH ning molekulyar massasi; KS – 1 g polimerga to‘g‘ri kelgan KOH ning milligrammlarda olingan miqdori, ya‘ni kislota soni.

Poliefir sintezida uchlarida ikkita gidroksil yoki ikkita karboksil guruhlar tutgan makromolekulalar ham hosil bo‘lishi mumkin. Buni hisobga olgan holda ham gidroksil (gidroksil soni GS), ham karboksil (kislota soni KS) guruhlarni aniqlash maqsadga muvofiq bo‘ladi. U holda yuqoridagi hisoblash formulasi quyidagicha yoziladi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{KS + GS}$$

Makromolekula uchlaridagi guruhlarni aniqlashdan avval polimer qayta cho‘ktirilishi kerak.

Kislota sonini aniqlash. 250 ml li konussimon kolbalarga ikkita (1–2 g) aniq tortilgan qayta cho‘ktirilgan polimer namunasi solib ustiga KOH ning 0,1n li spirtli eritmasidan 25 ml dan quyiladi. Bir vaqtning o‘zida polimer namunasi solinmagan nazorat tajribasi ham o‘tkaziladi.

Ikki soatdan keyin eritmalar filtrlanadi va filtratdan 10 ml olib 0,1n HCl eritmasi bilan fenolftaleinning pushti rangi yo‘qolguncha titrlanadi. Kislota soni quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$KS = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 2,5 \cdot 1000}{g}$$

bunda a – nazorat tajribasida sarf bo‘lgan 0,1n HCl eritmasining miqdori, ml; b – namunalni eritma uchun sarf bo‘lgan 0,1n HCl eritmasining miqdori, ml; g – polimer miqdori, g; T-HCl ning KOH bo‘yicha titri, g/ml.

Ikkita tajriba natijalari asosida KS ning o‘rtacha qiymati olinadi.

Spirtda eriydigan polimerlar KS ni polimernig spirtli eritmasini KOH ning 0,1n spirtli eritmasi bilan bevosida titrlab aniqlash mumkin.

Gidroksil sonini aniqlash. Shliflar orqali ulangan qaytarma sovutgichli ikkita konussimon kolbalarining har biriga 1 g dan polimer va atsetillovchi aralashmadan (12 hissa suvni sirka angidridi bilan 88 hissa piridin) 25 ml solinadi. Uchinchi kolbaga esa nazorat tajriba uchun faqat atsetillovchi aralashmadan 25 ml solinadi. Har bir sovutgich tepasiga kalsiy xlorli shisha naylar o‘rnatilib, kolbalarni 60 °C li suv xammomida 2 soat kizdirilali.

Uchhala kolbani sovutgach har biriga 25 ml dan distillangan suv quyiladi va hosil bo‘lgan sirka kislotasini fenolftalein ishtirokida 0,5n KOH eritmasi bilan titrlanadi.

1 g gidroksil tutgan birikmaga to‘g‘ri kelgan KOH (mg) miqdori-gidroksil soni quyidagi (formula yordamida hisoblanadi:

$$GS = \frac{(a-b) \cdot T \cdot 2,5 \cdot 1000}{g}$$

bunda a – KOH ning nazorat tajribada titrlashga sarflangan 0,1n li eritmasi miqdori, ml; b – KOH-ning namunali tajribada titrlashga sarflangan 0,1n li eritmasi miqdori, ml; g – namunaning massasi, g; T-KOH eritmasining titri, g/ml.

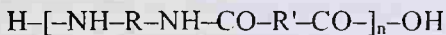
5.13-ISH. POLIAMIDLARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Poliamid namunasi, HCl ning 0,1n li spirtidagi eritmasi, KOH ning 0,1n li spirtidagi eritmasi, metiloranj.

Jihozlar: Hajmi 250 ml li 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 aminogruhlarga ham tegishli.

Qator poliamidlar oddiy organik erituvchilarda erimaydi, ammo krezol va fenolda oson eriydi. Shunday poliamidlar (masalan, ba'zi sopolimerlar 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 sovitiladi. 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 0,1n li HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajribasi qo'yiladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kalsiy gidroksidning spirtidagi 0,1n eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1 g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (AS) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$AS = \frac{(aT - bT') \cdot 1000 \cdot 2,5}{g}$$

bu yerda a – nazorat tajribasida sarf bo‘lgan 0,1n HCl eritmasining miqdori, ml; b – KOH 0,1n li 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.

Spirtda eriydigan polimerlarning amin sonini polimerning spirtli eritmasini HCl 0,1n li spirtli eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin.

Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{AS}$$

Makromolekula ikkala uchidagi guruhlar bo‘yicha molekulyar massani hisoblash uchun amin sonini 1 g moddaga tug‘ri kelgan KOH ning miqdori (mg) bilan ifodalash maqsadga muvofiq bo‘ladi. Buning uchun 0,1n li kislotaning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo‘yicha olingan 0,1n li kislota eritmasi titriga ko‘paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{KS + AS}$$

Poliamidlar kislota soni poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi.

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmalarni potensiometrlik titrlash usuli bilan (bu ayniqsa, kuch-

siz asos xususiyatiga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega) yoki polimer eritmalarini xlorid kislotasi bilan bevosita tayyorlagandagi elektr qarshilikni o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

5.14-ISH. EPOKSID SMOLALARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Epoksid smolasidagi epoksid sonini aniqlash orqali uning molekulyar massasini hisoblash.

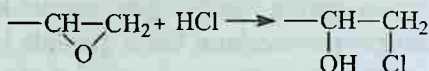
Reaktivlar: Epoksid smolasi, HCl ning 0,2n li asetonidagi eritmasi, aseton, 0,1n li NaOH eritmasi, fenolftalein.

Jihozlar: 250 ml li konussimon kolbalar, pipetka, byuretk.

Ishning bajarilishi: Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar tutaadi. Epoksid guruhlar miqdorini (E) aniqlash orqali chiziqsimon epoksid smolalar molekulyar massasini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin:

$$M_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{E}$$

Epoksid guruhlarini aniqlash usuli makromolekuladagi epoksid guruhlarining vodorod xlorid birlashtirib olib, xlogidrin hosil qilish qobiliyatiga asoslangan:



Ko'pincha epoksid guruhlar foizini 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 asetonidagi 0,2n li eritmasidan pipetkada 30 sm³ quyamiz. Kolbani yopqich bilan yopib 2,5 soatga o'z holicha qoldiriladi va 10 sm³ aseton qo'shiladi (titrlash vaqtida eritma loyqalanishini oldini olish uchun). Kolbadagini aralashtirib keyin ortiqcha HCl ni fenolftalyein ishtirokida 0,1n li NaOH eritmasi bilan titrlanadi. Ikkita namuna tahlil qilinadi. Natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. Parallel ravishda polimer namunasisiz tajriba qo'yiladi.

Epoksid guruhlar miqdori X ni (% da) kuyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

bunda V₁ polimersiz eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1n li NaOH eritmasining hajmi, sm³;

V_2 – tahlil qilinayotgan namunani titrlash uchun sarf bo‘lgan 0,1n li NaOH eritmasining hajmi, sm^3 ;
F – 0,1n li NaOH eritmasining tuzatma koeffitsienti; 0,0043–0,1n li NaOH eritmasining 1 sm^3 ga to‘g‘ri kelgan epoksid guruhlar miqdori, g; g – namuna miqdori, g.

Eslatma: 1) HCl ning asetonidagi 0,2n li eritmasini tayyorlash uchun haydalgan quruq asetonning 1000 sm^3 iga 17 sm^3 konsentrlangan HCl ($d = 1,18-1,9 \text{ g/sm}^3$) qo‘shiladi.

2) tahlil qilishdan avval polimerning kislotali yoki ishqorliligini aniqlanadi (0,1n li ishqor yoki kislota eritmasi bilan titrlanadi) va hisoblash vaqtida tegishli tuzatma kiritiladi.

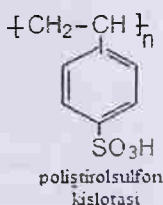
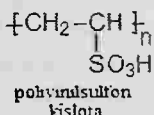
VI BOB. POLIELEKTROLITLAR VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

6.1. Polielektrolitlarni sinflash

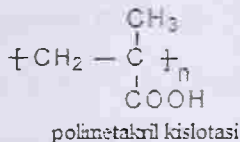
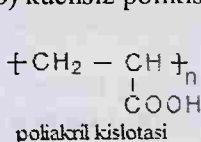
Eritmalarda ionlarga ajray oladigan funksional guruhlarga ega yuqori molekulyar birikmalarga *polielektrolitlar* deyiladi. Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarning tabiatiga qarab uch turga bo'linadi:

Polikislotalar – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar. Ular kuchli va kuchsiz polikislotalarga bo'linadi:

a) kuchli polikislotalar

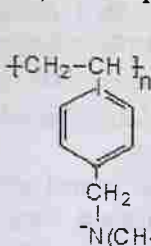


b) kuchsiz polikislotalar



Poliasoslar – tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar:

a) kuchli poliasoslar

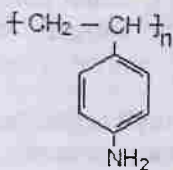


polivinil-n-toliltrimetilammoniy

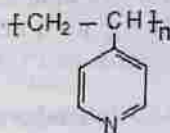


politrimetilammoniyetilmetakrilat

b) kuchsiz poliasoslar



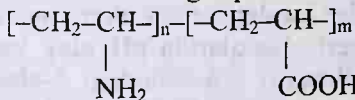
poli-n-aminostirol



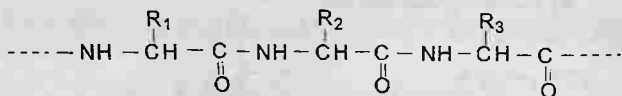
poli-4-vinilpiridin

Polikislotalar va poliasoslarning tuzlari kuchli polielektrolitlar hisoblanadi.

3. *Poliamfolitlar* – tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan, vinilamin bilan akril kislotasining sopolimeri:



Oqsillar turli xil (20 turga yaqin) α -amino-kislotalarning sopolimerlari bo'lib quyidagi umumiy formulaga ega:



bu yerda R_1 , R_2 va R_3 – ba’zilar kislotali, ba’zilar asosli guruhlar tutgan yon o’rindoshlar.

Polielektrolitlarning o’ziga xos xususiyatlari ularning makromolekularida joylashgan zaryadlarning zichligiga bog’liq bo’ladi va bu xossalar poliionlarning tarkibidagi zaryadlangan guruhlarining o’zaro va qarama-qarshi ionlar bilan ta’sirlanishi orqali aniqlanadi. Shuning uchun polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo’ladigan ionlanish muvozanatini o’rganish katta ahamiyatga ega.

6.2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo’ladigan ionlanish muvozanati

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo’ladigan ionlanish muvozanatini potentsiometrik titrlash yordamida o’rganish mumkin. Misol tariqasida polikislotalarni potentsiometrik titrlashni ko’rib chiqamiz.

Polikislotalarni ko’p asosli kislotalar sifatida ko’rish mumkin bo’lganligi uchun ularni potentsiometrik titrlash egri chiziqlarida pH ning keskin o’zgarishi kuzatilmaydi (36-rasmdagi 2-chiziq). Odatda potentsiometrik titrlash egri chiziqlari Genderson-Xasselbax tenglamasi bilan ifodalanadi:

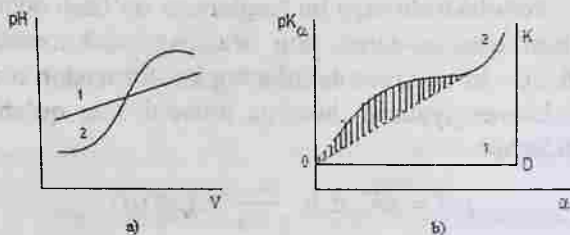
$$pH = pK_a \pm I g \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

Polielektrolitlarga bu tenglamani qo'llash uchun polion qarama-qarshi ion orasidagi elektrostatik tortishuv va makromolekulaning konformasion o'zgarish energiyalarini hisobga oluvchi a'zo qo'shishi kerak:

$$pH = pK_a \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta pK(\alpha)$$

$$\Delta pK_a = \frac{0,43(\Delta G_{эл} + \Delta G_{конф})}{RT}$$

Bu yerda $\Delta G_{эл}$ – protonni polionning elektrostatik maydonidan chiqarib yuborish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori; $\Delta G_{конф}$ – globula kalava, spiral kalava kabi konformasion o'zgarishlarni bajarish uchun kerak bo'ladigan energiya miqdori, $\Delta G_{эл}$ va $\Delta G_{конф}$ qiymatlarini pK_a qiymat aniq bo'lgan holda, potentsiometrik titrlash yordamida aniqlash mumkin. pK_a ni aniqlash uchun esa, pK_a ni α ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi (36-rasm, b) va bu egri chiziq $\alpha \rightarrow 0$ qiymatgacha ekstrapolyasiya qilinadi. pK_a – qiymati shu egri chiziq ordinata o'qidan kesilgan kesmaning o'lchamiga teng bo'ladi.



36-rasm. Potentsiometrik titrlash egri chiziqlari. $pH-V$ koordinatasida; (b) – $pK_{\alpha}-\alpha$ koordinatasida, 1-sirka kislotasi; 2-polimetakril kislotasi.

ΔG_{el} qiymati $2,3RT$ ko'paytirilgan (36-rasm, b) dagi OKD uchburchakning maydoniga, ΔG_{konf} qiymati esa $2,3RT$ ko'paytirilgan shtrixlangan shaklning maydoniga teng bo'ladi. Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlari polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lmaydi, ammo ularning qiymati makromolekulaning konformatsiyasi, konfiguratsiyasi va eritmadagi quyi molekulyar ionlarning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Ko'p hollarda pK_{α} ning qiymati $lg\alpha/1 - \alpha$ ning qiymatiga mutanosib bo'ladi va potentsiometrik titrlash egri chiziqlarini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkinligini ko'rsatadi:

$$pH = pK_{0\alpha} + nlg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

bu yerda $n > 1$ va u elektrostatik tortishuv qiymatini ifodalaydi.

Polielektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oddiy polimerlar va quyi molekulyar elektrolit moddalar eritmalarining termodinamik xossalari-dan farq qiladi. Donnan yoki membrana muvoza-nati faqat polielektrolit eritmalar uchun mavjud bo'lgan xususiyatdir. Donnan muvozanati chegara sirti bilan ajralgan va shu chegarani o'taoladigan va o'taolmaydigan sistemalarda qaror topadi. Chegara sirtini o'taolmaydigan ionlarga polionlar yoki katta hajmdagi organik ionlar kiradi.

6.3. Zaryadlangan zanjirlarning qarshi ionlar bilan ta'sirlashuvi. To'rlar kollapsi

Polielektrolit eritmalarining qovushqoqligini konsentrasiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimer-larnikidan farq qiladi.

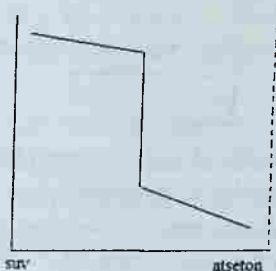
Qo'sh elektr qavat nazariyasidan ma'lumki, ionlarning bir qismi Gelmgols qavati deb ataluvchi qavat hosil qilib bo'linish chegarasida adsorbila-nadi. Polielektrolitlarda qarshi ionlarning bir qismi bevosita zaryadlangan makromolekula yaqinida joylashadi. Bu hodisa qarshi ionlar (kontrionlar) kondensatsiyasi deb nomlangan. Kuchsiz polielek-trolitlarda zaryadlangan makromolekulalar bilan bog'langan qarshi ionlarning ma'lum qismi erituv-chining termodinamik sifatiga nihoyatda kuchli bog'liq bo'ladi. Yaxshi erituvchilarda ionlarning makromolekulalarga «yopishishi» umuman sodir

bo'lmaydi. Erituvchining termodinamik sifati unga cho'ktiruvchi qo'shganda yoki haroratni o'zgartirganda yomonlashadi va qarshi ionlarning kooperativ yutilish jarayoni sodir bo'lib bloklar «marjoni» dan sharsimon globulaga o'tadi. Harorat pasayishi bilan θ – nuqta atrofida o'ralmaning globulaga fazaviy o'tishi sodir bo'ladi. Shunga o'xshash fazaviy o'tish θ – nuqta atrofida bo'kkan polimer hajmining sezilarli o'zgarishiga olib keladi, chunki choklanish tugunlari orasidagi zanjir bo'lagi xossalari bo'yicha gauss o'ralmasidan farqlanmaydi. Haqiqatan ham 1978 yilda Tanaka tomonidan polimer to'ring **kollapsi** deb atalgan hodisa kashf qilingan bo'lib, erituvchining termodinamik sifatini belgilovchi sharoitlarning biroz bo'lsa-da, o'zgarishi bo'kkan to'rsimon polimer hajmining qaytar tarzda juda katta o'zgarishiga (100%) olib keladi.

37-rasmda bo'kkan to'rsimon poliakrilamid uchun suv-aseton aralashmasidan iborat erituvchi tarkibining bo'kish jarayoniga ta'siri ko'rsatilgan. Bunda aseton erituvchi aralashmasining erituvchilik qobiliyatini pasaytiruvchi komponent sifatida olingan. Keyingi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, ayni sistema akrilamid zvenolarining gidrolizi oqibatida hosil bo'lgan akrilamid va akril kislotasi sopolimeridan iborat bo'lgan:



Shunday qilib, har qanday kuchsiz polielektrolitning polimer to'ridagi kollapsini quyidagicha ko'rsatish mumkin. Zaryadlangan zvenolarning juda kichik miqdorda mavjudligi ham polimer to'rlari kollaps hodisasining hajmiy o'zgarishi nisbiy qiymati nuqtai nazaridan ham, diskret o'tish nuqtai nazaridan ham juda yorqin namoyon bo'lishiga olib keladi.



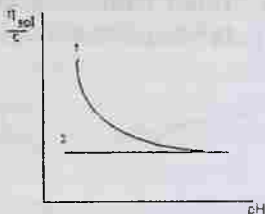
Erituvchi tarkibi

37-rasm. Choklangan poliakrilamid geli hajmining erituvchi tarkibiga bog'liqligi

Qarshi ionlarning osmotik bosimi to'rga qo'shimcha qayishqoqlik beradi. Erituvchining sifati yomonlashganda to'r tugunlari orasida joylashgan zanjir bo'laklarining siqilishi sodir bo'ladi va natijada to'rning hajmi kichrayadi, ammo kollaps hodisasini bu effekt belgilamaydi. Erituvchi sifati yomonlashganda qarshi ionlarning zanjirlarga «yopishishi» sodir bo'ladi, oqibatda qarshi ionlar buluti kondensatlanadi va u bilan birga osmotik bosim ham yo'qoladi.

6.4. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari

Polielektrolit eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi. 38-rasmdan



38-rasm. Polielektrolit eritmasi keltirilgan qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi:
1-poliakril kislotasining suvdagi eritmasi;
2-poliakril kislotasining KCl li eritmasi.

ko'rinib turibdiki, polielektrolit eritmasining suyultirilishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rni-ga, aksincha ortib boradi. «Qovushqoqlik anomaliyasi» deb ataluvchi bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirilishi polielektrolit molekulalaridagi ionogen guruhlarining ko'proq dissotsilanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir nomli zaryadlar orasida elektrostatik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Bu hodisa «polielektrolit bo'kish» deyiladi. Bunday «bo'kish»dan elektrolit qo'shish bilan qutilish mum-

kin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini to'sib qo'yadi (ekranlaydi), natijada elektrostatik itarilish yo'qoladi (38-rasm, 2-chiziq). Amalda suyultirishni keltirilgan qovushqoqlik (η_{kel}) ning konsentrasiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishiga kelguncha tuzning har xil konsentrasiyasi eritmalari bilan olib boriladi. Polielektrolit eritmalari qovushqoqligining konsentrasiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamani taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{kon}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}}$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, qovushqoqlik $1/\sqrt{c}$ ga mutanosib. Agar $C \rightarrow 0$ bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

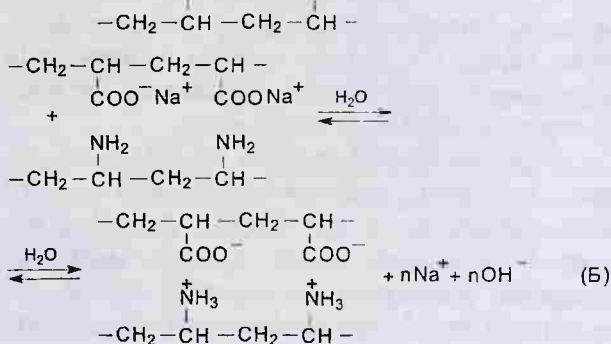
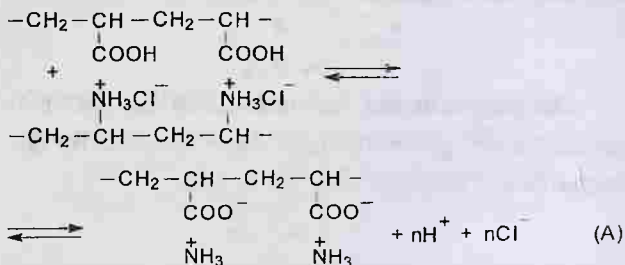
$$\frac{c}{\eta_{kon}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{c}$$

bu yerda, A maksimal ionlangan polimer molekulasining hajmi, V – poliion va unga qarama-qarshi zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatlarini belgilovchi konstantalar.

Polielektrolit molekulasida har xil tabiatli guruhlar bo'lganligi makromolekula ichida turli xil ta'sirlar (elektrostatik, gidrofob va vodorod bog'lar) paydo bo'lishiga olib keladi va neytral polimerga qaraganda, polielektrolit zanjirlarning harorat, pH va erituvchilar ta'sirida konformasion o'zgarishlarga moyilligi oshadi.

6.5. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

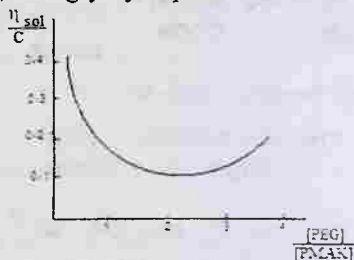
Quyida molekulyar elektrolitlar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar bilan polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar kooperativ xususiyatga ega bo'lganliklari bilan farq qiladi. Masalan, kislotali va ishqoriy muhitda boradigan poliakril kislotasi va polivinilamin orasidagi almashuv reaksiyasini ko'raylik:



takril kislotasining suvli eritmasiga polietilenglikol eritmasi qo'shilsa, sistemaning qovushqoqligi keskin kamayadi va ekvimolyar nisbatda eng minimal qiymatga ega bo'ladi. Bunday reaksiyalarda muvozanat konstantasining oligomer zanjiri uzayishi bilan ortib boradi.

$$\Delta G = -RT \lg K = \Delta H - T \Delta S$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, K – muvozanat konstantasining qiymati $\Delta H = n \cdot \Delta H_{zv}$, $\Delta S = n \cdot \Delta S_{zv}$ qiymatlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, « n » ta quyi molekula polimer zanjiri bilan ta'sirlashsa ma'lum miqdordagi energiya yutug'iga ega bo'lgan holda $\Delta S = n \cdot \Delta S_{zv}$ energiya yo'qolishi kuzatiladi.



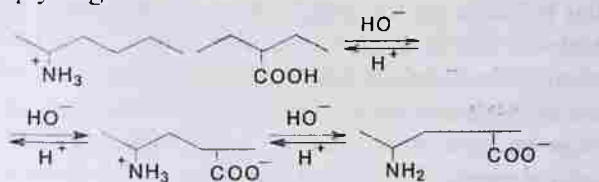
39-rasm. Polimetakril kislotasi bilan polietilenglikol aralashmasi suvli eritmaları keltirilgan qovushqoqligining tarkib bilan o'zgarishi.

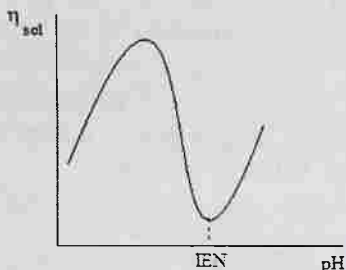
6.6. Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlari

Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali, ham asosli guruhlarga ega bo'lib, muhit

pH ga qarab ular polikislota yoki poliasos xossasini namoyon qilishi mumkin va bu holatlarda ularga yuqorida bayon etilgan polielektrolitlar xossalari barchasi xos. Lekin poliamfolitlar har xil tabiatli guruhlar tutganliklari uchun o'ziga xos xususiyatlarga ham ega bo'ladi.

Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlarini eritmaları qovushqoqligining pH ga bog'liqligini o'rganishda aniq ko'rish mumkin. Masalan, biror oqsil (jelatin) eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligini ko'raylik (40-rasm). Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentrasiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruhlarning soni ionlangan kislotali guruhlar soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektr holat deb ataladi. Oqsil molekulasida izoelektr holatida ionlangan guruhlarga ega bo'lishiga qaramasdan elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:



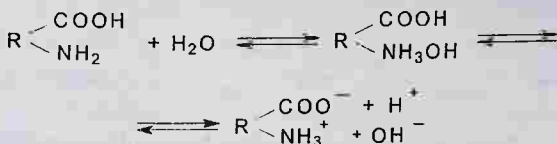


40-rasm. Poliamfolit eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligi.

Oqsillarning kislotaliligi asosiligidan kuchliroq bo'lgani uchun izoelektr nuqta $\text{pH} = 7$ dan pastroq bo'ladi, ya'ni izoelektr nuqtada oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarning ionlanishini bosib turishi uchun ozgina kislota bo'lishi lozim.

Izoelektr nuqtada makromolekula butun uzunligi bo'yicha bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlarning joylashganligi uchun, bukiluvchan makromolekula kalava shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarning tortishishi hisobiga bu kalavaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan kalavaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shu sababli izoelektr nuqtaga javob beradigan $\text{pH} = 4,7$ da jelatin eritmasi eng kichik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'almagan kalava shaklini egallaydi.

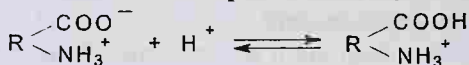
Oqsillar makromolekulasida turli xil tabiatli guruhlar mavjudligi ularga qator o'ziga xos xususiyatlarni beradi.



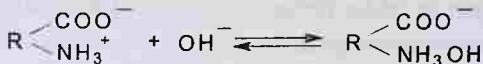
Dipolyar oqsil ionining hosil bo'lishi karboksil guruhdan amin guruhga protonning migratsiyalanishi hisobiga sodir bo'ladi:



Kislotali muhitda oqsil musbat zaryadlanadi:



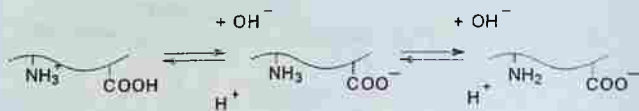
Ishqoriy muhitda esa manfiy zaryadlanadi:



Shunday qilib, oqsil zaryadi muhitga, karboksil va aminoguruhlar nisbatiga va ularning dissosilanish darajasiga bog'liq.

Kislotali muhitda kislota guruhlar dissosilaniishi to'siladi, asosli guruhlar dissosilanishi natijasida makromolekula polikationga aylanadi. Ishqoriy muhitda esa, aksincha, asosan kislota guruhlar dissosilanadi va makromolekula manfiy zaryadga ega

bo'ladi. Oraliq sohada makromolekula dipolyar ionga ega bo'ladi. Bu o'zgarishlarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Agar kislotalarni proton beruvchi, asoslarni esa protonni biriktirib oluvchi moddalar desak, $-\text{NH}_3^+$ va $-\text{COOH}$ guruhlarini kislotali, $-\text{NH}_2$ va $-\text{COO}^-$ larni asosli deb qarash kerak. U holda nondon poliamfolit eritmasini ishqor bilan titlasak, poliamfolit o'zini ikki asosli kislota sifatida tutadi.

Musbat va manfiy zaryadlari yig'indisi nolga teng bo'lgan poliamfolit eritmasining pH qiymati *izoelektr nuqta* deyiladi.

Poliamfolit suvli eritmasining *pH* i (begona ionlar bo'lmagan sharoitda) faqat o'z tarkibidagi ionogen guruhlar dissosilanishi bilan belgilanadi va u *izoion nuqta* deyiladi.

Nazorat savollari

1. Polielektrolitlar deb qanday polimerlarga aytiladi?
2. Polielektrolitlarning sinflanishi, ularga misollar keltiring.
3. Polielektrolitlarning ionlanishi quyi molekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?

4. Polielektrolitlar ionlanish darajasining ortishi nima uchun ionlanish konstantasi qiymatining kamayishiga olib keladi?

5. Polielektrolitlarning ionlanish jarayoniga elektrostatik va konformasion o'zgarishlarning ta'sirini tushuntiring.

6. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering.

7. «Polielektrolit bo'kish» nima?

8. Nima sababdan polielektrolitlar suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?

9. Polielektrolitlar eritmalarining gidrodinamik xossalari orasida qanday farq bor?

10. Nima uchun polimer konsentrasiyasi kamayishi bilan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi ortadi?

11. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH ga bog'liq?

12. Izoion suyultirish va uning ahamiyati.

13. Poliamfolitlarning izoelektr nuqtasi nima va u qanday aniqlanadi?

14. Poliamfolitlar sinfiga kiruvchi tabiiy polimerlarga misollar keltiring.

15. Interpolimer reaksiyalarga misollar keltiring.

16. Nima sababdan interpolimer reaksiyalarining tugallanish darajasi pH ga bog'liq bo'lmaydi?

17. Interpolimer reaksiyalarning tirik organizm faoliyatidagi ahamiyati.

18. Poliamfolitlar sinfiga taalluqli tabiiy polimerlarga misollar keltiring.

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

6.1-ISH. POLIMER BA QUYIMOLEKULAR KISLOTANING IONLANISH KONSTANTASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer va quyimolekulyar kislotalar uchun pK -ning α -ga bog'liqlik egri chiziqlarini solishtirish; polikislotaning gidrodinamik xossalarini va eritmaning ion kuchini polikislotani potentsiometrik titrlanishiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: 0,05 m poliakril yoki polimetakril kislotalarining suvli eritmalari. Sirka, propion yoki izomoy kislotalarining 0,05 m suvli eritmalari, NaOH-ning 0,1n eritmasi, NaCl-ning quruq tuzi.

Jihozlar: pH-metr, analitik tarozi, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 50 ml stakan, 20 ml byuretka.

Ishning bajarilishi. Polikislotani titrlash uchun uning 20 ml 0,05m eritmasi 0,1n NaOH bilan titrlanadi va bir vaqt ichida viskozimetr yordamida eritmaning qovushqoqligi o'lchanadi (viskozimetr bilan ishlash shu kitobning polimer eritmalar qisimidan qaralsin). Qovushqoqlik dastlabki polikislotaning eritmasi va titrlash jarayonida quyidagi pH qiymatlari atrofida o'lchanadi: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0. Titrlanish tugaganidan so'ng, viskozimetr toza qilib yuviladi va erituvchi-suvning oqish vaqti aniqlanadi:

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

Toza erituvchi-suvning oqish vaqti (sek.);

$t_0 = \text{---}$ soniya.

6.1-jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori, ml	Eritma-ning pH	Eritma-ning oqish vaqti, t (soniya)	$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$

Quyida molekulyar kislotani titrlash uchun uning 0,05M eritmasini 0,1n NaOH eritmasi bilan titrlanadi.

Polikislotalarni neytral tuz ishtirokida titrlash uchun PAK yoki PMAK ni 0,05M suvli eritmalariga konsentratsiyasi 0,1M bo'lguncha quruq NaCl qo'shiladi va hosil bo'lgan eritma titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.2-jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori (V), ml	Eritma muxiti, pH

Natijalarni hisoblash. Bitta rasimga uchchala potensiometik titrlash egri chiziqlari chiziladi (pH-V). Polimer va quyi molekulyar kislotalar uchun pK-ning qiymati

$$pH = pK_a \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

tenglama yordamida hisoblanadi. α -ni topish uchun, ishqor qo'shilmagan vaqtda $\alpha = 0$ va neytrallanish

nuqtasida $\alpha = 1$ deb olinadi na α bilan ishqorni qo'shilgan miqdori orasi to'g'ri proporsional bog'lanish bor deb hisoblanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.3-jadval

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	PAK (yoki PMAK)		Sirka (yoki propion kislota)	
		pH	pK	pH	pK

Polimer va quyimolekulyar kislotalar uchun pK-ni α ga bog'liqlik egri chiziqlari chiziladi. pK-ni α ga bog'liqlik egri chizig'ini $\alpha = 0$ qiymatga ekstrapolyatsiya qilib pK₀ – qiymat topiladi. Polimer kislota uchun solishtirma qovushqoqlikni (η_{sol}) pH ga bog'liq bo'lgan egri chizig'i chiziladi.

Vazifa. Polimer va quyimolekulyar kislotalarning xossalari orasidagi farqni tushuntiring; eritmaning ion kuchi polielektrolitni eritmadagi xossalarga ta'siri qanday bo'ladi; polimer kislotalarning eritmasini qovushqoqligini pH ga bog'liqligini tushuntiring.

6.2-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINIHG KONFORMATSION O'ZGARISHLARI JARAYONIDAGI ERKIN ENERGIYA O'ZGARISHINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Poliakril va polimetakril kislotalarining suvli eritmalarini elektrokimyoviy va

gidrodinamik xossalarini solishtirish; potensiometr titrlash yordamida polimetakril kislotasining konformatsion o'zgarishining ΔG qiymatini aniqlash.

Reaktivlar: Poliakril (PAK) va polimetakril (PMAK) kislotalarining 0,05M suvli eritmalari; NaOH-ning 0,1n suvli eritmasi.

Jihozlar: pH-metr, viskozimetr, rezinali nok, 50 ml li stakanchalar, 20 ml li byuretkalar.

Ishning bajarilishi: 20 ml 0,05M PMAK (va so'ng 20 ml 0,05 m PAK) eritmalarini 0,1n NaOH eritmasi bilan titrlanadi, bir vaqt ichida xuddi 6.1 ishda ko'rsatilgandek, eritmalarining qovush-qoqligi ham har xil pH-larda o'lchab boriladi. Natijalarni ifodalash xuddi 6.1 ishda ko'rsatilgandek bo'ladi.

PMAK uchun pK-ning qiymati xuddi 6.1 ishda ko'rsatilganidek tenglamadan hisoblanadi. pK-ni α -ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi. Bu egri chiziqni konformatsion o'zgarish (ya'ni yuqori pH-lardagi) bo'lmagan qismini kichik α -lar tomon ekstrapolyatsiya qilish uchun, pH-ni $\lg \alpha / (1 - \alpha)$ ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi. PMAK uchun bu bog'lanish konformatsion o'zgarish bo'layotgan qismida sinishga ega bo'lgan 2 ta to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. pH-ning yuqori qiymatlariga to'g'ri keladigan qiymati $\text{pH} - \lg \alpha / (1 - \alpha)$ bog'liqlikning to'g'ri chiziq qismi α -ni kichik qiymatlari tomon ekstrapolyatsiya qilinib α -ni 0,05–0,3 qiymatlariga mos kelgan pH_{ekstr} -ni qiymatlari topiladi, ular orqali

pK_{ekstr} -ni qiymatlari topilib $pK-\alpha$ bog'liqlik rasmga tushiriladi va konformatsion o'zgarishlarga ega bo'lmagan gipotetik PMAK uchun pK -ni α -ga bog'liklik egri chizig'i topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.4-jadval

α	
$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	
pH	
$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	
pH_{ekstr}	
$pK_{\text{ekstr}} = pH_{\text{ekstr}} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	

PMAK ni konformatsion o'zgarish erkin energiyasini topish uchun, konformatsion o'zgarishga ega bo'lgan va gipotetik konformatsion o'zgarishga ega bo'lmagan polikislotalarning pK ni α ga bog'liq bo'lgan egri chiziqlari orasidagi maydon topiladi va bu maydonni qiymati $2,3RT$ ga ko'paytiriladi.

6.3-ISH. POLIAMFOLITNI IZOELEKRIK NUQTASINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Viskozimetriya usuli bilan jelatinaning izoelektrik nuqtasini aniqlash.

Reaktivlar: Jelatina, NaOHning 0,02N suvdagi eritmasi, HCl ning 0,03N suvdagi eritmasi.

Jihozlar: pH-metr, analitik tarozi, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 50 ml li stakan, 50 ml li tubi yassi kolba, 25 ml li silindr, 20 ml li byuretka 2 dona.

Ishning bajarilishi. Jelatinning izoelektrik nuqtasini, ishqor va kislota bilan titrlash jarayonida, uning eritmasini qovushqoqligini o'zgarishiga qarab aniqlanadi. Jelatinani suvdagi 1% eritmasidan 50 ml tayyorlanadi; tayyorlashda doimiy aralash-tirish va harorat 40 °C dan oshmasligi zarur.

20 ml tayyorlangan eritma olinib 0,03n HCl eritmasi bilan titrlanadi, bir vaqt ichida eritmaning qovushqoqligi xuddi birinchi ishda ko'rsatilganidek o'lchanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma va titrlanish jarayonida pH ning 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5 va 2,1 qiymatlari atrofida o'lchanadi. Titrlash tugaganidan so'ng pH-metr elektrodleri distillangan suv bilan, viskozimetr esa issiq suv bilan yuviladi va distillangan suvning oqish vaqti topiladi.

Xuddi shu tarzda jelatinaning yangi 20 ml eritmasi 0,02n NaOH bilan titrlanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma pH ning 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 qiymatlari atrofida o'lchanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi erituvchi (toza suvning) oqish vaqti $t_0 = :$

Ishqor yoki kislota ning qo‘shilgan miqdori, ml	pH	t – eritmaning oqish vaqti, soniya	$\eta_{mix} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$

Vazifa. Jelatina eritmasi uchun potensiometrlik titrlanish va solishtirma qovushqoqlikni pH ga bog‘liqlik egri chiziqlari chiziladi. Jelatinani izo-elektrik nuqtasi ko‘rsatiladi.

6.4-ISH. POLIELEKTROLITNI SUVLI VA TUZLI ERITMALARINING GIDRODINAMIK XOSSALARI

Ishdan maqsad: Qisman neytrallangan poliakril kislotasining eritmasini izoion suyultirish sharoitini topish va makroionlar tomonidan qarama-qarshi ionlarni bog‘lanish darajasini aniqlash.

Reaktivlar: Neytrallanish darajasi 0,5 ga teng konsentratsiyasi 0,1 g/ml bo‘lgan poliakril kislotasining suvli eritmasi; NaCl ning 0,005M; 0,0025M; 0,00125M; 0,000625M eritmalari.

Jihozlar: Termostat, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 10 ml li tsilindr, 10 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi. Ish Ubbelode viskozimetrida 25 °C da bajariladi.

Toza termostatga qo‘yilgan 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 eritmani oqish vaqti o'lchanadi. Har bir o'lchash to bir-biridan 0,2 soniya 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 PAK ning 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 PAK ning 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:
Polimerning dastlabki eritmasi: polimer 0,1 g/ml

konsentrasiyali PAK ning suvdagi eritmasi, erituvchi-suv (yoki NaCl eritmasi). O'lchash harorati 25 °C t_0 – toza erituvchining oqish vaqti-soniya.

6.6-jadval

C, PAK eritmasining konsentratsiyasi, g/dl	
t – eritmaning oqish vaqti, soniya	
$\eta_{ms} = \frac{t_1}{t_0}$	
$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	
$\eta_{kcl} = \frac{\eta_{sol}}{C}$	

Olingan natijalarni hisoblash. Polielektrolit eritmasini suv va tuzli eritmalar bilan suyultirish jarayonida keltirilgan qovushqoqlikni konsentrasiyaga bog'liq bo'lgan uchta egri chiziq bitta rasimga chiziladi. To'g'ri chiziq ko'rinishidagi bog'lanishni polielektrolitning nolga teng bo'lgan konsentrasiyasiga ekstrapolyasiya qilib berilgan ion kuchidagi polielektrolitni harakteristik qovushqoqligi topiladi.

$X_{\infty} = C_0\varphi$ tenglama yordamida polielektrolitni dastlabki konsentrasiyasidagi bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning ulushi (φ) va qarama-qarshi ionlarning bog'lanish darajasi ($1 - \varphi$) topiladi. Shuni

ham eslatmoq zarurki, ko'rilayotgan holatda polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi sifatida, to'la suvli eritmada ionlarga ajray oladigan tuz guruhlarining konseptratsiyasini hisobga olish zarurdir.

Hisoblangan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

6.6-jadval

PAKning dastlabki konsentratsiyasi (mol/l)	$[\eta]$	I_{KME}	φ	$i - \varphi$

Vazifa. Makroion tomonidan qarama-qarshi ionlarning bog'lanish sabablarini va bog'lanish nimaga bog'liqligini tushuntiring; polielektrolit bo'kish va uning kelib chiqish sabablarini tushuntiring.

6.5-ISH. POLIELEKTROLIT MAKROMOLEKULALARI ORASIDAGI KOOPERATIV REAKSIYALAR

Ishdan maqsad: potensiometrlik titrlash yordamida, kuchsiz polielektrolitlar bo'lgan, poliakril kislota (PAK) va polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA) orasidagi reaksiyaning muvozanatini o'rganish.

Reaktivlar: 0,01n PAK ning suvli eritmasi; 0,01 poliakril kislotasining natriyli (PAK-Na) tuzining suvli eritmasi; 0,01n polidimetilaminoetilme-

takrilatni gidroxloridini (PDMAEMA HCl) suvli eritmasi; HCl ning 0,1n eritmasi; NaOH-ning 0,1n eritmasi.

Jihozlar: pH-metr; 10 ml li silindr; 50 ml li stakanlar; 2 ta 2 ml li mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi: Poliasos va polikislota eritmalarini titrlash. 20 ml PAK (yoki PDMAEMA) 0,01n suvli eritmasi olinib pH = 11 bo'lgungacha 0,1n NaOH bilan (yoki poliasos pH = 3 bo'lgungacha 0,1n HCl eritmasi bilan) titrlanadi.

Polielektrolit aralashmalarini titrlash. 20 ml (PAK + PDMAEMA·NCl) eritmalarining ekvimolyar aralashmasini 0,1n NaOH eritmasi bilan to pH = 8,5 bo'lguncha titrlanadi. Shunga o'xshash 20 ml (PAK – Na + PDMAEMA) ekvimolyar aralashmasi pH = 3 bo'lguncha 0,1n HCl eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.7-jadval

V, ml (NaOH yoki HCl ning qo'shilgan miqdori)	Eritma muxiti, pH

Olingan natijalarni hisoblash. Bitta chizmaga olingan to'rtala potensiometrlik titrlash egri chiziq-lari chiziladi. Kislotali muhitda boradigan almashuv reaksiyasining tugallanish darajasi (θ) ni quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{PK}$$

yoki

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

Hisoblar uchun titrlanish egri chizig'idagi xohlagan 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:

6.8-jadval

pH	[H ⁺], mol/l	NaOH			θ C ₀	θ
		l	mol	mol/l		

Ishqoriy muhitda boradigan reaksiyaning tugallanish darajasini yuqoridagi tenglamadan hisoblanadi va pK_{har. PA} = 6,7 deb qabul qilinadi. Hisoblar uchun titrlanish egri chizig'idagi xohlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, bu nuqtalar dastlabki aralashma va poliasos eritmalarining pH lari oralig'ida bo'lishlari lozim.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.9-jadval

pH	[OH ⁻], mol/l	HCl			θ C ₀	θ
		l	mol	mol/l		

Olingan θ – pH bo‘lgan egri chiziqlar grafik ravishda bitta rasmda ifodalanadi.

Vazifa: Kuchsiz polikislota (poliasos) va kuchli dissotsiasiyalangan poliasos (polikislota) tuzi orasidagi almashuv reaksiyasining borish sabablarini tushuntirib bering. θ ni pH ga bog‘liq bo‘lgan egri chiziqlardan qanday xulosa qilish mumkin?

Hisob uchun tenglamalar

$$C_k = \theta C_0 = \frac{q_{\text{NaOH}}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{PK}$$

q_{NaOH} – qo‘shilgan ishqorning miqdori, mol;
 V_0 – aralashmaning hajmi, l; $[H^+]$ – eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; $[H^+]_{PK}$ – reaksiyaga kirisha olmagan polikislota eritmaga chiqarayotgan protonlarining konsentratsiyasi,

$$[H^+]_{PK} = \sqrt{K_{\text{har. PK}} \cdot C_0}; \text{PAK uchun } K_{\text{har. PK}} = 3,7$$

$$C_k = \nu C_0 = \frac{q_{\text{HCl}}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

q_{HCl} – qo‘shilgan kislotaning miqdori, mol; $[OH^-]$ – aralashmadagi gidroksid ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; V_0 – aralashmaning hajmi, l; $[OH^-]_{PA}$ – reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlarining konsentratsiyasi,

$$[OH^-]_{PK} = \sqrt{K_w \cdot S_0 / K_{\text{har. PA}}};$$

$$K_{\text{har. PA}} = 6,7;$$

$$K_w = 10^{-16}.$$

6.6-ISH. MATRITSA-OLIGOMER TURIDAGI MOLEKULALARARO TA'SIRLASHUVNI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Matritsa-polimetakril kislotasi-oligomer har xil molekulyar massali polietilenglikolni ta'sirlashishini viskozimetrik usulda tekshirish.

Reaktivlar: Konsentratsiyasi 0,2 g/ml bo'lgan yuqori molekulyar polimetakril kislotasi (PMAK) ning suvdagi eritmasi; har xil molekulyar massali polietilenglikolni konsentratsiyasi 0,1 g/ml bo'lgan eritmaları.

Jihozlar: Termostat, Ubbelode viskozimetri, rezinali nok, sekundomer, 2 dona 5 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi: Ish 15–60 °C oralig'ida olingan ikki xil haroratda Ubbelode viskozimetri yordamida olib boriladi.

Toza termostatga joylangan viskozimetr ichiga 7 ml distillangan suv erituvchi sifatida quyiladi va uning oqish vaqti o'lchanadi. So'ng suv to'kiladi va viskozimetrga 7 ml polimetakril kislotasining 0,1 g/ml 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/ml bo'lgan PMAK ning eritmasidan 3,5 ml va konsentratsiyasi 0,1 g/ml bo'l-

gan 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.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

6.10-jadval

Eritma	
t – eritmaning oqish vaqti, soniya	
$\eta_{\text{nis}} = \frac{t_1}{t_0}$	
$\eta_{\text{sol}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	
$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{sol}}}{C_{\text{PMAK}}}$	

So'ng ikki xil harorat uchun aralashmalarning keltirilgan qovushqoqligini PEG molekulyar massasiga bog'liq bo'lgan egri chiziqlari chiziladi.

Vazifa: Aralashmalarning qovushqoqligini o'zgarishini tushuntiring; oligomerning molekulyar massasini matritsa bilan bog'lanishiga ta'sirini tushuntiring; PMAK-PEG polikomplekslarini barqarorligiga harorat ta'sirini tushuntiring.

6.7-ISH. KUCHSIZ KATIONITNING SINTEZI

Ishdan maqsad: Karboksil guruhlar tutgan kuchsiz kationit olish.

Jihozlar: Uch og'izli, tagi dumaloq kolba, mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich, tomizgich voronkasi, suv hammomi, elektroplitka, shishali filtr.

Reaktivlar: metakril kislotalasi, benzoil peroksid, divinilbenzol, osh tuzining 10 va 20 %li eritmaları, HCl ning 2n eritmasi, polivinilspirtining 2%li suvdagi eritmasi.

Ishning bajarilishi. tomizgich voronka, teskari sovutgich va mexanik aralashtirgich bilan jihazlangan uch og'izli, tagi dumaloq kolbaga osh tuzining 20 %li eritmasidan 50 ml, polivinilspirtining 2 %li eritmasidan 0,5 ml quyiladi. Aralashmani suv hammomida aralastirib 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'shib eritilgan metakril kislotalasidan 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 H ko'rinishga o'tkazish uchun 200 ml 2n HCl bilan ishlanadi va o'qib 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.

Vazifa. Mahsulotning chiqishini aniqlang. Hosil bo'lgan ionitni tuzilishini yozib ko'rsating.

6.8-ISH. KATIONITNING STATIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Kationitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: Kationit, 0,1n NaOH eritmasi, 0,1n HCl eritmasi, aralash indikator (8 mg metil qizili va 160 mg metilen ko'kini 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 tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g H – ko'rinishdagi* (*Kationitni H – ko'rinishga o'tkazish 6.7-ishga qaralsin) kationit solinadi, unga 200 ml 0,1n NaOH ning eritmasidan quyiladi va 24 soat qoldiriladi. Ertasiga kationit suyuq fazadan filtrlanib ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib bir necha tomchi aralash indikator qo'shib 0,1n xlorid kislotasi bilan titrlanadi. Titrlash 3 marotaba olib boriladi va hisoblar uchun o'rtacha qiymat olinadi.

Kationitni statik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K – NaOH ni konsentratsiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsiyenti; K₁ – HCl ni konsentratsiyasini 0,1n ga

keltirish uchun qo'llanadigan tuzatish koeffitsienti;
a – titrlanishga ketgan HCl ning hajmi, ml; g – kationitning massasi, g.

6.9. ANIONITNING STATISTIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Anionitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: Anionit, 0,1n va 2n NaOH eritmasi, 0,1n HCl eritmasi, fenolftalein eritmasi.

Jihozlar: Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretkalar, 25 va 100 ml pipetkalar, shisha filtr.

Ishning bajarilishi: Anionitni to'liq OH – ko'rinishiga o'tkazish uchun 1,0 g ni hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga solinadi va ustiga 50 ml 2n NaOH eritmasi quyilib 3 soatga qoldiriladi. So'ng shisha filtrga olinib, to'qib 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 tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g OH – ko'rinishdagi anionit, 200 ml 0,1n HCl solinadi va 1 sutka qoldiriladi. Ertasiga anionit suyuq fazadan ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib fenolftaleindan bir necha tomchi qo'shib 0,1n NaOH yordamida titrlanadi. Titrlash uch marotaba olib boriladi va hisoblar uchun

o'rtacha qiymat olinadi. Anionitni statistik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K – HCl ning konsentratsiyasini 0,1n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsiyenti; K_1 – NaOH ni konsentratsiyasini 0,1n keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsiyenti; a – titrlanishga ketgan 0,1n NaOH ni hajmi, ml; g – anionitning massasi, g.

VII BOB. POLIMERLARNING FIZIK-MEXANIK XOSSALARI

Polimerlar quyi molekulyar birikmalardan tubdan farq qiluvchi o'ziga xos mexanik xossalarga ega. Bunga polimerlar makromolekulalarining tuzilishi va ularning molekulyar massasining kattaligi sabab bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi va ustmolekulyar tuzilishini o'zgartirib fizik-mexanik xossaloriga ta'sir etish mumkin.

7.1. Polimerlarning fazaviy va fizik holatlari

Polimer molekulalarining uzun zanjirli tuzilishi quyi molekulyar jismlarning fazalar shakllanishi va ular orasidagi ma'lum o'tishlardan katta farq qiluvchi fazaviy hamda agregat holatlarni namoyon qilishiga sabab bo'ladi.

Polimer strukturasi ikki xil: molekulyar va ustmolekulyar (makromolekulalarning bir-biriga nisbatan joylashishi natijasida hosil bo'lgan struktura) darajasida o'rganiladi. Molekulyar darajadagi strukturaga polimer makromolekulasidagi zvenolarning tuzilishi va funksional guruhlarining o'zaro joylashish tartibi (holati) kiradi. Ustmolekulyar strukturaga polimer makromolekulalari yoki ularning ayrim qismlarining bir-biriga nisbatan joylashishi va ularning shakli kiradi.

Moddaning u yoki bu fazaviy holatga (gaz-simon, amorf yoki kristall) taalluqliligining asosiy mezonini bo'lib, ayni moddada zarrachalarning ma'lum tartibda joylashganligi (*strukturaviy elementlar*) hisoblanadi. Kristall fazaviy holatda modda zarrachalari kristall panjara hosil qilib uzoq uch o'lchamlik tartibda joylashadi (uzoq tartib deb, modda zarrachalari orasidagi masofadan bir necha yuz yoki ming marta katta masofaga aytiladi). Quyi molekulyar kristall moddalar kristall panjarasi tugunlarida atomlar (olmos kristali), molekulalar (naftalin kristali) yoki ionlar (natriy xloridi kristali) joylashgan bo'lishi mumkin.

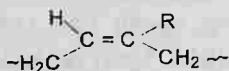
Amorf (suyuq) holat modda zarrachalarining yaqin tartibda joylashishi bilan xarakterlanadi (yaqin tartib deb, moddalar o'lchamiga teng masofada joylashishga aytiladi). Amorf jism zarrachalari (qattiq yoki suyuq) guruhining yaqin tartibni saqlagan holda joylashishi odatda *zarrachalar galasi* (roy) deb ataladi. Bu galadan tashqarida zarrachalardagi o'zaro bog'liqlik buziladi.

7.2. Molekulyar struktura

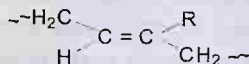
Polimerlarning molekulyar strukturasi ular makromolekulasining konfiguratsiyasi, konformatsiyasi va molekulyar taxlanishi tushunchalarini o'z ichiga oladi.

Konfigurasiya molekulani tashkil etuvchi atomlarning fazoviy joylashish tartibini ifodalaydi.

Elementar zvenolarning konfigurasiyasi organik kimyoda ishlatiladigan tushunchalar va ta'riflar bilan ifodalanadi. Masalan, qo'shbog' tutgan polimerlar *sis*-(1) va *trans*-(2) izomerlar shaklida bo'lishi mumkin.

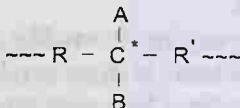


(1)



(2)

Zveno konfigurasiyasiga zveno tuzilishidagi *d*, *l*-izomeriya ham kiradi.

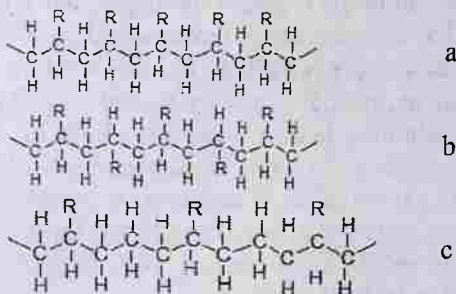


Yaqin konfigurasion tartib, ya'ni zvenolarning birikish konfigurasiyasi ikkiga: zvenolarning polimer zanjiri bo'ylab birikish tartibi (struktura izomeriyasi) va zvenolardagi atomlarning fazoviy joylashish tartibi (fazoviy izomeriya)ga bo'linadi.

Struktura izomeriyasi. Polimer makromolekulasini hosil bo'layotganida elementar zvenolar uch xil usul bilan birikishi mumkin. Bular «boshi dumga» (α , β), «boshi boshiga» (α , α) yoki «dumi dumiga» (β , β) birikish deyiladi.

Fazoviy izomeriya. Vinil polimerlari makromolekulasining asosiy zanjiri joylashgan tekislik

stereoizomeriya tekisligidir. Bunday polimerlardagi barcha *R* o‘rinbosarlar stereoizomeriya tekisligining bir tomonida joylashsa *izotaktik konfiguratsiya*, navbat bilan bir u tomonda, bir bu tomonda joylashgan bo‘lsa-*sindiotaktik konfiguratsiya* deyiladi. O‘rinbosarlari betartib joylashgan makromolekula *ataktik konfiguratsiyalidir*. Masalan, izotaktik (a), sindiotaktik (b) va ataktik (c) tuzilishli poliolefinlar:



Katta bloklarning birikish konfiguratsiyasi (uzoq tartib). Gomopolimerlarda uzoq konfiguratsion tartib zanjirning boshidan oxirigacha bir xil chiziqli va fazoviy tuzilishi saqlanishini ifodalaydi. Faqat shu holdagina polimerning tartibli tuzilishi haqida fikr yuritish mumkin. Ma’lum bir konfiguratsion strukturaning miqdori polimerning stereoregulyarlik o‘lchami hisoblanadi. Agar polimerdagi boshqa konfiguratsiyalarning ulushi bir necha foizdan oshmasa va uning asosiy xossalarga ta’sir qilmasa, bunday polimerni stereoregulyar deyish mumkin. Masalan,

polimerdagi *sis-* va *trans-*izomeriyalarning miqdori bir-biriga yaqin bo'lsa polimer stereoregulyar bo'lmaydi.

Makromolekulalari o'zaro yagona to'rt hosil qilib birikkan polimerlar *choklangan yoki to'rtimon polimerlar* deb ataladi.

Makromolekulalar konformatsiyasi – yakka bog'lar atrofida atomlarning tebranishi, burilishi va aylanishi natijasida o'zgarib turadigan fazoviy shakl bo'lib, har bir soniyada makromolekula ma'lum bir konformatsiyaga ega bo'ladi. Bunday konformatsion o'tishlar natijasida kimyoviy valent bog'lar uzilmaydi. Shuning uchun makromolekula bir-biriga o'tib turuvchi ko'p sonli konformatsion holatlarga ega bo'lishi mumkin. Makromolekulaning minimal energetik holatiga mos keladigan konformatsiyalar barqaror bo'lib, *konformerlar* yoki *konformatsion izomerlar* deyiladi.

Makromolekula konformatsiyasi-issiqlik harakati va tashqi kuchlar ta'sirida statistik g'ujum, spiral, globula, tayoqcha, taxlama, tirsakli val ko'rinishda bo'lishi mumkin. Masalan, polipropilen makromolekulasining amorf holatdagi konfiguratsiyasi-statistik g'ujum, kristall holatda esa taxlama shaklida bo'ladi.

7.3. Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari

Moddalarning bir fazaviy holatdan boshqasiga o'tishi *fazaviy o'zgarishlar* deyiladi. Fazaviy o'zga-

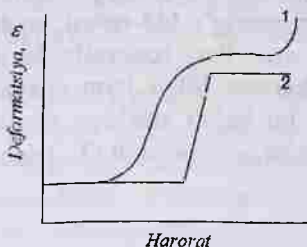
rishlarda molekullarning o'zaro joylashish tartibi va moddaning termodinamik xossalari o'zgaradi.

Suyuqlanish va kristallanish, ya'ni polimerlarning kristall holatdan amorf holatga o'tishi va buning aksi, polimerlarning umumiy fazaviy o'zgarishlaridir. Amorf polimerlarning kristallanishi yuqori elastik holatning harorat oralig'i kamayishi (yoki butunlay tugashi) va polimer mustahkamligining ortishi bilan boradi (41-rasm). O'zgarmas bosimda amorf polimerlarning kristallanishi har qanday o'z-o'zicha boradigan jarayonlar singari Gibbs energiyasining kamayishi bilan borishi mumkin, ya'ni

$$\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T\Delta S_{kr} < 0$$

bu erda, ΔG_{kr} , ΔH_{kr} , va ΔS_{kr} kristall va amorf fazalarning Gibbs energiyasi, entalpiyasi va entropiyalari oralig'idagi farq.

Kristallari kichkina va ko'p defektli bo'lgan polimerlarda esa suyuqlanish harorati muvozanat haroratidan past bo'ladi.



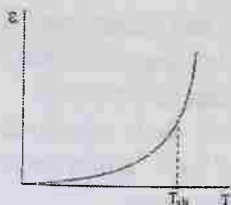
41-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziq-lari. 1 – amorf polimer; 2 – kristall polimer.

7.4. Polimerlarning shishalanishi Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati

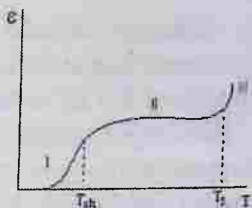
Polimerlar amorf va kristall fazaviy holatlarda mavjud bo'ladi. O'z navbatida polimerlar uch fizik: shishasimon, yuqori elastik va qovushoq-oquvchan holatlarda bo'lishi mumkin. Bu fizik holatlarning har biri ma'lum fizik xossalar bilan xarakterlanadi. Polimerlarning bu fizik holatlari ularning deformatsiyasini o'rganish "*termomexanik egri chizig'i*" usuli bilan aniqlanadi. Quyi molekulyar kristall jismlarning termomexanik egri chizig'i 42-rasmda keltirilgan chiziqqa o'xshash bo'ladi.

Shishalanuvchi quyi molekulyar qovushoq suyuqliklarning (glitserin, kanifol, amorf silikatlar) termomexanik egri chizig'i boshqacha ko'rinishga ega bo'ladi.

Yuqori molekulyar amorf polimerlarning termomexanik egri chizig'i (43-rasm) ancha murakkab ko'rinishga ega. Past haroratlarda deformatsiya kam va u harorat bilan kam o'zgaradi. Amorf polimerning bu holati shishaga o'xshaydi va shu sababli uni shishasimon holat (T_{sh}) deb ataladi.



42-rasm. Quyi molekulyar shishalanuvchi suyuqlikning termomexanik egri chizig'i.



43-rasm. Amorf polimerning termomexanik egri chizig'i.
I – shishasimon holat;
II – yuqori elastik holat va
III – qovushqoq-oquvchan holat oraliqlari.

Agar termomexanik egri chizig'ini olishda polimer termik destruksiya uchramasa, u asta-sekin sovutilganda egri chiziq teskari tartibda qayta tiklanishi mumkin; polimer avval yuqori elastik, so'ng-ra shishasimon holatga o'tadi.

Yuqori elastik holat oralig'ida, shartli ravishda oquvchanlik harorati T_0 bilan belgilangan haroratgacha, deformatsiya kam o'zgaradi. T_0 yaqinida haroratning ko'tarilishi natijasida qaytmas deformatsiya paydo bo'lishi (qovushqoq-oquvchanlik) sababli deformatsiya qiymati keskin ortadi. Bundan yuqoriroq haroratlarda, qovushqoq-oquvchan holatda, polimer qovushqoq suyuqlik (qiyom) singari oqadi.

Polimerlarda shishalanish harorati oqish haroratidan farq qilib, ular oralig'ida yuqori elastik

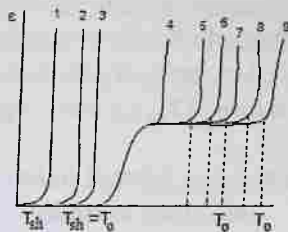
holat namoyon bo'ladi. Xuddi shu holat zanjirli polimer molekulari uchun xos bo'lgan xususiyat – bukiluvchanlikni ko'rsatuvchi belgi hisoblanadi.

Polimergomologik qatorning turli a'zolarida deformatsiyaning haroratga bog'liqlik grafigi o'ziga xos ko'rinishga ega bo'ladi (44-rasm).

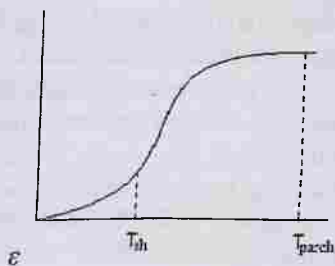
Quyidagi molekulyar gomologlar faqat ikki holatda (shishasimon va qovushoq-oquvchan) bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda ularda T_{sh} bilan T_0 bir xil qiymatga ega. Molekulyar massaning ortishi bilan polimerning T_{sh} o'zgarmay qoladi, T_0 esa ortib boradi (5–9 egri chiziqlar). Demak, polimerning yuqori elastik holati harorat oralig'ini ifodalovchi $T_0 - T_{sh}$ qiymati molekulyar massa qancha katta bo'lsa, shuncha uzun bo'ladi. Kargin va Slonimskiy tajriba ma'lumotlari asosida quyidagi tenglamani keltirib chiqarganlar:

$$IgM = IgM_c + \frac{B \cdot (T_0 - T_{sh})}{C + (T_0 - T_{sh})}$$

bu yerda, M – polimerning molekulyar massasi; M_s – segmentning molekulyar massasi; T_0 – oquvchanlik harorati; T_{sh} – shishalanish harorati; B va C – deformatsiya rejimi va polimerning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'lgan empirik konstantalar.



44-rasm. Chiziqsimon polimer-gomologlar qatorining egri chiziqlari. Egri chiziqdagi raqamlarning ortib borishi polimerlanish darajasining oshishiga mos keladi.



45-rasm. To'rsimon amorf polimerning termomexanik egri.

Makromolekulalari ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan siyrak choklangan amorf polimerlarning termomexanik egri chiziqlari 45-rasmdagi ko'rinishda bo'ladi. To'ring tugunlari polimer zanjirlarining og'irlik markazlari siljishiga qarshilik qiladi.

Natijada, hatto yuqori haroratlarda ham qovushqoq-oquvchanlik kuzatilmay-di. Yuqori elastiklikning harorat oralig'i kengayib, u polimerning kimyoviy parchalanish harorati ($T_{\text{parch.}}$) bilan tugaydi.

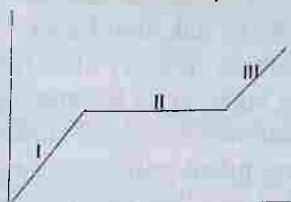
7.5. Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari

Quyi molekulyar birikmalarni amalda 100% kristallangan holatga o'tkazish mumkin. Polimerlar esa to'la kristallanishi mumkin emas. Ularda yuqori tartibli kristall qismlar, albatta, betartib amorf qismlar bilan birgalikda mavjud bo'ladi. Amorf qismlarning mavjudligi kristall polimerlarning fizik-mexanik xossalari muhim ta'sir ko'rsatadi.

Shishasimon polimerlardagi kabi kristall polimerlarning ham kuchlanish-deformatsiya egri chizig'i uch qismdan iborat (46-rasm). Birinchi bosqichda kristallitlarning tuzilishi buzilmagan holda namunaning cho'zilishi sodir bo'ladi. Kristall polimerning keyingi cho'zilishida bo'yinch hosil bo'ladi va asta-sekin namuna bo'yinchaga aylanadi (ikkinchi bosqich), bu bosqichda kuchlanish doimiy bo'ladi (30, 31-rasmlar). So'nggi uchinchi bosqich shakllangan bo'yinchaning deformatsiyasiga to'g'ri keladi va bunda segmentlari kuch yo'nalishi bo'ylab joylashmagan kristallitlarning uzil-kesilinishi kuzatiladi. Kristall polimerning cho'zilish egri chizig'idagi maksimumga to'g'ri keladigan kuchla-

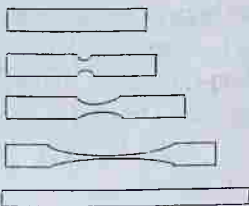
nishga qayta kristallanish kuchlanishi deyiladi va u polimerning muhim mexanik tavsifi hisoblanadi.

Kuchlanish, t



Deformatsiya, ϵ

46-rasm. Kristall polimerlarning cho‘zilish egri chizig‘i.

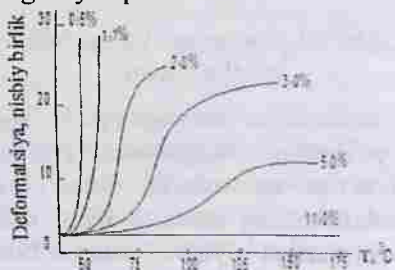


47-rasm. Kristall polimerni cho‘zganda bo‘yincha hosil bo‘lishi.

Turli molekulyar massaga ega bo‘lgan kristall tuzilishli polimer gomologlarning cho‘zilish egri chiziq-lari ustma-ust tushadi, faqat chiziqsimon makromolekulalarning uzunligi bilan uzilish cho-g‘idagi deformatsiya qiymati kamayib boradi. Mo-lekulyar massasi kichik bo‘lgan polimer namunalari bo‘yincha paydo bo‘lishidan avval kichik deforma-tsiyalarda uziladi.

Termomexanik usulning afzalligi shundaki, polimer materiallarning shishalanish va oquvchanlik haroratlari kabi muhim xarakteristikalarini oddiy va juda tez aniqlash imkonini beradi. Termomexanik usul yordamida polimer strukturalana olish, ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishining boshlanish va to'liq qotish haroratini aniqlash mumkin. Bu xarakteristikalarni bilish polimerlarning texnologik xossalarini baholash uchun juda muhim.

Termomexanik usul yordamida turli xil moddalarning polimerlar qotishiga ta'sirini o'rganish mumkin. Masalan, urotropinning fenolformaldegid oligomerlari qotishiga ta'siri ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, urotropin 1,1% bo'lganda ham polimer qovushoq-oquvchan holatga o'tish qobiliyatini saqlab qoladi. Urotropinning katta miqdorlarida fazoviy to'r hosil bo'lishi hisobiga polimer oquvchanligini yo'qotadi.



48-rasm. Fenolformaldegid oligomerlarning qotishiga urotropin miqdorining (egri chiziqdagi raqamlar) ta'siri.

Kiritilayotgan qotiruvchi miqdorining ortishi bilan shishalanish harorati ancha yuqori haroratlar tomoniga suriladi; bunda bir vaqtning o'zida elastiklik moduli ortadi. Urotropinning katta miqdorlarida yuqori elastik deformatsiya sodir bo'lmaydi.

7.6. Polimerlarni plastifikatsiyalash

Polimerlarni strukturaviy modifikatsiyalashning muhim usullaridan biri materialning elastiklik va sovuqqa chidamliligini yaxshilovchi hamda ularni qayta ishlashni yengillashtiruvchi *plastifikatsiyalashdir*, ya'ni polimerlarga turli xil suyuqlik va qattiq jismlarni (*plastifikatorlar*) kiritishning amaliy variantidir. Plastifikatsiyaning fizik-kimyoviy mohiyati tizim qovushqoqligining o'zgarishi, molekular bukiluvchanligining ortishi va ustmolekulyar strukturalarning harakatchanligidan iborat, bu esa shishalanish va oquvchanlik haroratlarining ortishiga hamda materiallarning mustahkamlik, dielektrik yo'qotish, mo'rtlik va shunga o'xshash barcha xossalarning o'zgarishiga olib keladi.

Jurkov fikricha, plastifikatsiya polimerning shishalanish mexanizmi bilan bog'liq va qutbli polimerning shishalanish harorati qo'shni zanjirning qutbli guruhlari ta'siri bilan belgilanadi. Bunday polimer uchun qutbli suyuqlik plastifikator bo'la oladi.

Shishalanish harorati ΔT_{sh} ning pasayishi kiritilgan plastifikator mollar soni (mol.%)ga mutanosib bo'lishi lozim. Shu nazariyaga ko'ra:

$$\Delta T_{sh} = K \cdot n$$

bu yerda, ΔT_{sh} – shishalanish haroratining pasayishi; n – plastifikatorning mollar soni; K – plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsiyent (teng mol ulushlar qoidasi).

Plastifikatorlar orasida aromatik dikarbon kislotalar (ko'proq ftal kislotasi) va alifatik spirtlarning, alifatik kislotalar va alifatik spirtlarning murakkab efirlari, glikollar efirlari, fosfat kislotalar efirlari, poliefirlar (molekulyar massasi 800 dan 30000 gacha bo'lgan), o'simlik moylari, shu jumladan epoksidirlanganlari, neftni qayta ishlash mahsulotlari-naften va aromatik neft yog'lari, parafinlar va xlorlangan parafinlar juda keng tarqalgan.

Nazorat savollari

1. Polimerlar qanday fazaviy va fizikaviy holatlarda bo'lishi mumkin?
2. Amorf polimerning termodinamik egri chizig'ida qanday holatlarga mos sohalar kuzatiladi?
3. Nima uchun polimerlarning shishalanish harorati bilan oquvchanlik harorati orasida farq bo'ladi? Bu farqning kattaligi nimalarga bog'liq?
4. Oquvchanlik harorati polimer segmentining kattaligiga bog'liqmi? Molekulyar massaning kattaligigachi?

5. Makromolekulalari choklangan polimerlar qovushqoq-oquvchan holatda bo'ladimi?

6. Yuqori elastik deformatsiyada polimerning termodinamik funksiyalari qanday o'zgaradi?

7. Polimerlar deformatsiyasida nima sababdan relaksatsion hodisalar kuzatiladi?

8. «Elastik gisterezis» ning ma'nosini tushuntiring.

9. Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati qanday omillarga bog'liq?

10. Polimerning oqish jarayoni quyi molekulyar suyuqliklarning oqishidan nimalar bilan farq qiladi?

11. Polimerlar shishasimon holatining o'ziga xos xususiyatlari.

12. «Bo'yincha» hosil bo'lishi polimerdagi qanday o'zgarish natijasida sodir bo'ladi?

13. Kristall polimerlarning deformatsiyasiga harorat va molekulyar massaning o'zgarishi qanday ta'sir qiladi?

14. Polimerlardagi ustmolekulyar struktura nima?

15. Chiziqsimon amorf polimerlarning fizika-viy holatlarini tushuntiring.

16. Polimerning shishalanish harorati uning qutbliligi va makromolekulasi bukiluvchanligiga qanday bog'liq?

17. Polimerlarning yuqori elastiklik mexanizmini tushuntiring.

18. Polimerning oquvchanlik haroratini tushuntiring va uning qutblanganlik, molekulyar massa va makromolekulalarning polidispersligiga bog'liqligini tushuntiring.

19. Polimerlarni termomexanik tadqiq qilish usulining qanday ahamiyati bor?

20. Polimerni cho'zganda qanday jarayonlar sodir bo'ladi?

21. Polimerlarning mexanik xossalarini qanday parametrlar belgilaydi?

22. Polimerlarning deformatsion xossalariga harorat va deformatsiyalanish tezligi qanday ta'sir qiladi?

LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

7.1-ISH. POLIMERLARNING TERMOMEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Polimerning termomexanik xossalarini o'rganish, bir fizik holatdan boshqasiga o'tish haroratini aniqlash.

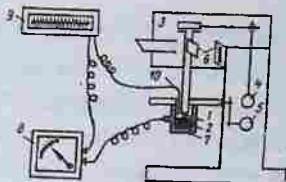
Reaktivlar va namunalar: Polietilentereftalat, polikarbonat, tabiiy va butadien kauchuklaridan olingan rezinaning 2 mm qalinlikdagi namunalari, polietilen, polipropilen, polikaproamid, polivinilxlorid (kukuni), suyuq azot.

Jihozlar: Kargin tarozisi, isitgich elementlari bo'lgan Dyuar idishi, kriostat, metronom, chopqich pichoq, isitgichli zichlama qolip (press forma), gidravlik o'quv pressi, termoparali elektron potensiometri.

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 politetraforetilen pardasi bilan yopilishi kerak.

Termomexanik egri chizig'i olish uchun MDU kimyo fakulteti yuqori molekulyar birikmalar kafedrası taklif qilgan Kartin tarozisidan foydalanish qulay (45-rasm).

Asbobning asosiy qismi bo'lgan puanson 1 polimer namunasi 2 ga murvat 4 ni burash bilan tushiriladigan yuk (tosh) 3 bilan ta'sir qiladi, ya'ni bosadi. O'lchashni boshlashdan avval murvat 5 ni burab namuna puansonga tegiziladi. Puanson bilan yuk ta'siridagi namuna deformatsiyasi puansonga birlashtirilgan optik moslama 6 yordamida aniqlanadi. Tajriba turli haroratlarda 10 soat davomida doimiy kuch ta'sirida bo'lgan namuna deformatsiyasini o'lchashdan iborat. Namuna isitish pechi 7 bilan qizdiriladi. Haroratni termopara (8) yordamida qaqiqasiga 1,5 °C tezlik bilan ko'tarish kerak. Manfiy haroratlar oralig'idagi 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 soniya) o'tish bilan o'lchanadi. O'lchashlar tugagach puanson dastlabki holatiga keltiriladi.



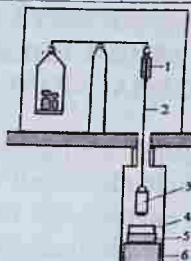
49-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqklarini olishda ishlatiladigan Kargin tarozisiing ko‘rinishi.

Shundan so‘ng, doimiy kuch ta‘sirida turli haroratlardagi deformatsiyani o‘lchash natijalari jadvalga yoziladi. Yuqorida keltirilgan Kargin tarozisi bo‘lmagan taqdirda ushbu tarozi yelkalari bir-biriga teng oddiy analitik tarozidan yasalishi mumkin (49-rasm).

Natijalarni yozish shakli:

7.1-jadval

Polimer namunasi	Yuk massasi
T, °C	Deformatsiya



50-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqklarini olishda ishlatiladngan dinamometrik tarozining ko‘rinishi

Analitik tarozining bir pallasini olinib silindrsimon yuk (1) o'rnatiladi va uning ikkinchi pallasiga yuk qo'yish orqali muvozanatga keltiriladi. Yuk ta'sirida puanson (3) polimer namunasi joylashtiriladi. Puansonning diametri 3 mm bo'lsa kifoya. Har xil haroratda o'lchashlarni olib borish maqsadida suyuq azot (6) yoki termopechdan (4) foydalanish mumkin. Sistemadagi haroratni termopara (5) yordamida o'lchanadi. Namunaning deformatsiyasini gorizontal mikroskop yoki oynadan yasalgan qurilma orqali kuzatilib boriladi. Qolgan hisoblashlarni yuqoridagidek davom ettiriladi.

Topshiriq: 1. Jadvaldagi natijalar asosida deformatsiyaning haroratga bog'liklik grafigini chizing;

2. Polimerning termomechanik egri chizig'ini o'rganib uning shishalanish va oquvchanlik haroratlarini aniqlash.

7.2-ISH. DINAMOMETRIYA USULI BILAN KRISTALL VA AMORF POLIMERLARNING MEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Turli haroratlar va kuch qo'yilishining turli tezliklarida kristall va amorf polimerlarning kuch deformatsiya egri chiziqlarini chizish, qayta kristallanish kuchlanishi yoki majburiy-elasticlik 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 oquv pressi.

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 daqiqa, PETF uchun eca 140 °C da 60 daqiqa davom etishi kerak. Quyida tajriba o‘tkazish sharoitlari keltirilgan.

7.2-jadval

Namuna	Fazaviy holati	Harorat, °C	Cho‘zilish tezligi, mm/daq
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 σ - ε koordinatalar sistemasiga o'tkaziladi. (σ - kattaligi qo'yilgan yuk f namunaning ko'ndalang kesim yuzi S_0 ga nisbatiga teng bo'lgan shartli kuchlanish; ε - nisbiy uzayish; u namuna uzunligini o'zgarishini namunaning dastlabki uzunligi l_0 ga nisbatiga teng).

Grafiklarni chizishda diagramma tasmasidagi vertikal bo'yicha M_1 ning va gorizonta 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 σ_k va amorf polimerlarning majburiy-elastiklik chegarasi σ_m aniqlanadi. Tajribalarning o'tkazish sharoitlari va natijalari jadvalga yoziladi.

7.3-jadval

Namuna	Tajriba harorati, °C	Namunaning cho'zilish tezligi V , mm/min	σ_k, σ_m

Jadvaldagi natijalar asosida har bir cho'zilish tezligi uchun σ_k yoki σ_m ning haroratga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Topshiriq:

1. Har xil polimerlarning σ - ε egri chiziqlarini o'rganing, σ_k va σ_m larning haroratga bog'liqlik egri chiziqlarini izohlab bering.

Olingan egri chiziqlardan foydalanib berilgan cho‘zilish tezligida amorf polimerlar uchun T_{sh} va kristall polimerlar uchun T_s ni aniqlang.

PETF namunalarini (T_{sh} dan yuqori haroratlarda) qizdirish haroratining dinamometrik egri chiziq-lar shakliga ta’sirini tushuntiring.

7.3-ISH. POLIMERLAR DEFORMATSIYALANISHIDA GISTEREZIS HODISASINI O‘RGANISH

Ishdan maqsad: Yuqori elastik polimerlarda cho‘ziluvchanlik deformatsiyasini kuchlanishga bog‘-liqligini o‘rganish va mexanik yo‘qotishlar koeffi-tsiyentini hisoblash.

Namuna va asboblari: Polibutilmetakrilat, turli darajada choklangan butadien nitril kauchuklari asosidagi rezina bo‘laklari (qalinligi 5 mm), kuch deformatsiya egri chiziqlarini yozadigan KCJ-33 turidagi uzuvchi mashina, chopqichli pichoq, gid-ravlik o‘quv pressi, planimetr.

Ishning bajarilishi: Gidravlik pressda chop-qichli pichoq bilan namunalar kurakcha shaklida kesiladi va uzuvchi mashinaning qisqichlariga mah-kamalanadi. Mashinani avval to‘g‘ri-namunani cho‘-zish, keyin teskari-namunani qisqartirish yo‘nali-shida ishlatiladi. Bu vaqtda yozuvchi qurilmaning diagramma tasma-sida kuch qo‘yish deformatsiya va kuch olish deformatsiya egri chiziq-lari 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 halkasining yuzasi planimetr bilan o'lchanadi. Mexanik yo'qotishlar koeffitsiyenti k quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$k = \Delta A/A_1$$

Topshiriq: Turli darajada choklangan rezinalarning mexanik yo'qotishlar koeffitsiyentlarini solishtiring.

ILOVALAR

Shartli belgilar

M – monomer;

I – initsiator;

S – zanjir uzatilish reaksiyasida qatnashuvchi agent;

[] – ma'lum komponentning konsentratsiyasi;

V – polimerlanish reaksiyasining tezligi;

V_{HR} – initsirlanish reaksiyasining tezligi;

k_p – zanjirning o'sish reaksiyasi tezlik konstantasi;

k₀ – zanjirning uzilish reaksiyasi tezlik konstantasi;

t_s – o'sayotgan radikallarni o'rtacha yashash davri;

V₀ – uzilish reaksiyasi tezligi.

1-jadval

Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetik kattaliklari (parametrlari)

Kattalik	O'lchov birligi	Kattalikning umumiy tartibi	Metakrilamidning fotopolimerlanishda kattaliklarning qiymatlari
V _{in}	mol/(l·s)	10 ⁻⁸ –10 ⁻¹⁰	8,75·10 ⁻⁹
[I]	mol/l	10 ⁻² –10 ⁻⁴	3,97·10 ⁻²

Kattalik	O'lchov birligi	Kattalikning umumiy tartibi	Metakrilamidning fotopolimerlanishda kattaliklarning qiymatlari
[M]	mol/l	10^{-10} – 10^{-1}	0,20
k_p	l/(mol·s)	10^{-2} – 10^4	$7,96 \cdot 10^{-2}$
k_0	l/(mol·s)	10^6 – 10^8	$8,25 \cdot 10^6$
t_s	s	10^{-1} – 10	2,62
k_p/k_0	–	10^{-4} – 10^{-6}	$9,64 \cdot 10^{-5}$
$k_p/k_0^{1/2}$	$l^{1/2}/(\text{mol} \cdot \text{s})^{1/2}$	1 – 10^{-2}	$2,77 \cdot 10^{-1}$
V_0	mol/(l·s)	10^{-8} – 10^{-10}	$8,73 \cdot 10^{-9}$

2-jadval

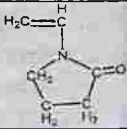
Monomerda zanjir uzatilish konstantasi

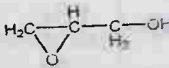
Monomer	$C_M \cdot 10^4 (60^\circ \text{C da})$
Akrilamid	0,6
Akrilonitril	0,26–0,3
Metilakrilat	0,036–0,325
Metilmetakrilat	0,07–0,18
Stirol	0,6–1,1
Vinilatsetat	1,75–2,8
Vinilxlorid	$6,25^a$
^a 30 °C da	

Monomerlar va ularning asosiy xossalari

Monomer	Akrilamid	Akril kislotalasi	Akrlonitril
Formulasi	$\text{CH}_2 = \text{CHCONH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$	$\text{CH}_2 = \text{CHCN}$
Molekulyar massasi	71,08	72,06	53,06
Zichligi d, g/sm ³	1,1223	1,0511	0,806
T _s , °C	84–85	12,5	–83
T _q , °C	215	141	77,3
Sindirish ko'rsatkichi	–	1,4224	1,3911
Suvda eruvchanligi	y. e.	y. e.	E.
Organik erituvchilari	sp., met. ats	sp., e.	sp., e.

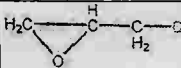
Monomer	Allilakrilat	Allil spirit	Vinilatsetat
Formulasi	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 = \text{CH}_2$	$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_2 = \text{CHOOCCH}_3$
Molekulyar massasi	112,13	58,08	86,09
Zichligi d, g/sm ³	1,0452	0,855	0,932
T _s , °C	–	–129	–84
T _q , °C	122	96	75
Sindirish ko'rsatkichi	1,4391	1,4135	1,3953
Suvda eruvchanligi	q. e.	y. e.	E.
Organik erituvchilari	sp., e. ats	sp., e.	sp., e.

Monomer	Vinilxlorid	2-vinilpiridin	N-vinil-2-pirrolidon
Formulasi	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_5\text{H}_4\text{N}$	
Molekulyar massasi	62,49	105,13	109,12
Zichligi d, g/sm ³	0,9195	0,9985	1,0425
T _s , °C	-153,8	-	-
T _q , °C	-13,4	8029	214
Sindirish ko'rsatkichi	-	1,5494	1,512
Suvda eruvchanligi	q. e.	q. e.	-
Organik erituvchilari	sp., e. xlf., dxe.	sp., e. xlf.	sp., e. ast., bz.

Monomer	Glitsidil spirti	ε-kaprolaktam	Metakilamid
Formulasi		$-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-\text{NH}-$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COONH}_2$
Molekulyar massasi	74,08	113,16	85,1
Zichligi d, g/sm ³	1,1143	-	-
T _s , °C	-	70	110
T _q , °C	162 (par)	13912	-
Sindirish ko'rsatkichi	-	-	-
Suvda eruvchanligi	y. e.	-	y. e.
Organik erituvchilari	sp., e., bz.	sp., e.	sp., e.

Monomer	Metakril kislota	Metilmetakrilat	Metilakrilat
Formulasi	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_3$
Molekulyar massasi	86,09	100,12	86,09
Zichligi d, g/sm ³	1,0153	0,936	0,956
T _s , °C	16	-48,2	-75
T _q , °C	163	100	80
Sindirish ko'rsatkichi	1,4314	1,413	1,3984
Suvda eruvchanligi	e.	q. e.	q. e.
Organik erituvchilari	sp., e.	sp., e.	sp., e.

Monomer	Butilakrilat	Stirol	Formaldegid
Formulasi	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_2 = \text{CHC}_6\text{H}_5$	HCOH
Molekulyar massasi	128,17	104,15	30,03
Zichligi d, g/sm ³	0,8896	0,906	0,8153 ⁻²⁰
T _s , °C	-	-36	-118 (muz)
T _q , °C	7060	145,2	-19
Sindirish ko'rsatkichi	1,415	1,5468	-
Suvda eruvchanligi	-	-	e.
Organik erituvchilari	sp., e.	sp., e., CS ₂	sp., e., tol., ats.

Monomer	Epixlorgidrin	Etilakrilat	Etilen
Formulasi		$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_2\text{H}_5$	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$
Molekulyar massasi	92,52	100,12	28,05
Zichligi d, g/sm^3	1,1801	0,924	$0,566^{-102}$
$T_s, ^\circ\text{C}$	-25,6	-75	-169,15
$T_q, ^\circ\text{C}$	118	99,5	-103,7
Sindirish ko'rsatkichi	1,4359	1,4054	$1,363^{-100}$
Suvda eruvchanligi	-	q. e.	-
Organik erituvchilari	sp., e.	sp., e.	sp., e.

4-jadval

Iniatsiorga zanjir uzatilish konstantasi

Iniatsiator	60 °C da polimerlanish uchun C_1	
	sterol	metilmetakrilat
2,2 -Azo-bis-izobutironitril	0	0
3-Butilperoksidi	0,0003–0,0013	—
Kumol peroksidi	0,01 ^a	—
Lauril peroksidi	0,024 ^b	—
Benzoil peroksidi	0,048–0,055	0,02
3-Butilgidroperoksidi	0,035	1,27
Kumol gidroperoksidi	0,063	0,33
^a 50 °C da		
^b 70 °C da		

Erituvchilar orqali zanjir uzatilish konstantalari

Zanjir uzatuvchi	$C_s \cdot 10^4$ (60 °C da polimerlanish uchun)		
	Vinilatsetat	Stirol	Metilmetakrilat
Atseton	11,7	0,40 ^b	0,195
Benzol	1,2	0,023	0,040
n-Butilspirti	20	0,40 ^b	0,85 ^b
Geptan	17,0 ^a	0,42	1,8 ^a
Izopropil benzol	89,9	0,82	—
Izopropil spirti	44,6 ^v	—	0,583
Toluol	21,6	0,125	0,400
Trietilamin	370	7,1	—
Uglerod to'rtxlorid	9600	90	5,0
Uglerod to'rtbromid	28700 ^v	22000	2700
Sirka kislota	10,0	0,20 ^b	0,24 ^b
Xloroform	150,0	0,5	1,77
Etilbenzol	55,20	0,67	—

^a 50 °C da
^b 80 °C da
^v 70 °C da

**Radikal sopolimerlanishda monomerlarning
sopolimerlanish konstantalari**

Monomer		r ₁	r ₂	t °C
M ₁	M ₂			
1	2	3	4	5
Akril kislotalari	n-Butilakrilat	0,58±0,01	1,07±0,095	50
	n-Butilmetakrilat	0,29±0,01	3,67±0,02	50
	Vinilatsetat	2,0±0,03	0,1±0,01	70
	Stirol	0,025±0,02	0,15±0,01	60
Akrilonitril	Akril kislotalari	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	Metilakrilat	0,08±0,01	9,0±0,2	70
	Vinilatsetat	1,68±0,08	0,23±0,02	60
	n-Butilmetakrilat	0,05±0,2	13,5±0,05	45
	Sterol	0,045±0,01	12,4±0,04	60
Vinilatsetat	Metakril kislotalari	0,01±0,01	20,0±2,2	70
	Metilmetakrilat	0,035±0,03	28,6±1,1	30
	Sterol	0,01±0,01	55±10	60
	Tetraxloretilen	6,8±0,5	0	60
	Kroton kislotalari	0,33±0,02	0	68

1	2	3	4	5
4-Vinilpiridin	Akilonitril	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
	Sterol	0,7±0,1	0,54±0,03	60
Sterol	Allilatsetat	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 anhidridi	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
Sterol	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±0,002	70
	N-Vinilpirrolidon	15,7±0,5	0,045±0,05	50
β-Xloretilakrilat	Allilatsetat	5,5±1,0	0	60
	Metilakrilat	0,9±0,1	0,9±0,1	60
	Sterol	0,10±0,01	0,54±0,01	60
Metakrilamid	Metakril kislota	0,30±0,02	2,50±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	Dietilaminoetilmetakrilat (pH = 1,5)	0,98±0,16	0,90±0,23	70
	2-Vinilpiridin	0,58±0,5	1,55±0,10	70
Akrilamid	Akril kislota	1,38±0,03	0,36±0,01	60
	Akilonitril	1,35±0,02	0,87±0,03	30
	Metilakrilat	1,30±0,05	0,05±0,05	60
	2-Metil-5-vinilpiridin	0,56±0,09	0,01±0,09	60

Ba'zi monomerlarning Q va e qiymatlari

Monomer	e	Q
1	2	3
Akrilamid	1,30	1,18
Akril kislota	0,77	1,15
Akrilonitril	1,20	0,60
Allil spirti	0,29	0,052
1,3-Butadien	-1,05	2,39
n-Butilakrilat	1,06	0,50
n-Butilmetakrilat	-0,23	0,72
Vinilatsetat	-0,22	0,026
Vinilkarbozol	-1,40	0,41
2-Vinilpiridin	-0,50	1,30
4-Vinilpiridin	-0,20	0,82
n-Vinilpirrolidin	-1,14	0,14
Glitsidilmetakrilat	0,10	0,85
m-Divinilbenzol	-1,77	3,35
Itakon kislota	0,64	0,76
Metakrilamid	1,24	1,46
Metakril kislota	0,65	2,34
Metakrilat	0,60	0,42
2-Metil-5-vinilpiridin	-0,58	0,99
Metilmetakrilat	0,40	0,74
Stirol	-0,80	1,00
Tetraftoretillen	1,22	0,049
β -Xloretilakrilat	0,54	0,41

1	2	3
Etilakrilat	0,22	0,52
Etilen	-0,20	0,015
Etilenglikoldimetakrilat	0,24	0,88
Etilmetakrilat	0,17	0,56

8-jadval

Ba'zi polimerlarning asosiy erituvchilari

Polimerlar	Erituvchilar
Poliakrilamid	suv, suvli bufer eritmalar
Poliakril kislotasi	suv, ishqorlarning suvli eritmaları
Poliakrilonitril	dimetilformamid, dimetilsulfooksid, etilen karbonat, nitrobenzol
Polivinilatsetat	murakkab efirlar, metanol, atseton, xlorli uglevodorodlar
Polivinilspirt	suv, suvli atseton
Polivinilxlorid	siklogeksanol, nitrobenzol, tetragidrofuran, xlorli uglevodorodlar
Polimetilmetakrilat	murakkab efirlar, aromatik uglevodoradlar, xlorli uglevodorodlar
Polipropilen	ksilollar, o-dixlorbenzol, kerosin

Polimerlar	Erituvchilar
Polistirol	aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar, butilketon, dekalin
Polietilen	tetralin, xlornaftalin, ksilollar, toluol (100–135 °C) da
Polietilentereftalat	fenollar, benzil spirti, nitrobenzol (qizdirish yordamida)
Triatsetatsellyuloza	murakkab efirlar, ketonlar
Sellyuloza (gidrat selluloza)	mis-ammiak komplekslari, diaminlarning rux xlorid va kalsiy xlorid bilan komplekslari
Etilsellyuloza	metiatsetat, benzol va metanol aralashmasi, etilatsetat, dioksan, dixlorethan, sirka kislotasi
Polivinilbutiral	xloroform, izopropil spirti, siklogeksanol

**Ba'zi polimerlarga fraksiyalash uslublarini
qo'llash misollari**

Polimer	Fraksiyalash usullari	Erituvchi va cho'ktiruvchi yoki ularning aralashmasi
1	2	3
Guttapercha	bo'laklanma cho'ktirish	benzol va metanol
Tabiiy kauchuk	— —	benzol va atseton
Poliakrilamid	— —	xloroform va atseton
Poliakril kislotasi	termodiffuziy a	suv va metanol
Poliakrilonitril	bo'laklanma cho'ktirish	dimitilformamid va geptan
	termodiffuziy a	dimitilformamid
Polibutadiyen	bo'laklanma cho'ktirish	benzol va atseton
	cho'ktiruvchi xromatografiya	toluol va n-propanol
	sedimenta-tsiya	geksan + geptan (1:1)

1	2	3
Polibutimeta- kriolat Polivinilatsetat	bo'laklanma cho'ktirish	atseton va metanol
	- -	atseton va suv
	- -	atseton va n-geksan
	turbidimetriya	atseton va suv
	termodiffuziya	toluol
Poli-2- vinilpiridin	bo'laklanma cho'ktirish	benzol va geksan
Poli-4- vinilpiridin	- -	3-butanol va benzol
	- -	nitrometan va benzol
polivinilpirrolid on	- -	suv va atseton
	- -	xloroform va efir; etanol va benzol
Polivinilxlorid	bo'laklanma cho'ktirish	siklogeksanol va n- butanol
	bo'laklanma eritish	siklogeksanol va etilenglikon
Polimetakril kislotali	bo'laklanma eritish	siklogeksanol va methanol atseton
	bo'laklanma cho'ktirish	metanol va efir
Polimetilakriolat	- -	atseton va suv + metanol (7:3)
Polimetilmetakr ilat	- -	atseton va geksan
	- -	benzol va geksan
	turbidimetriya	xloroform va geptan
	termodiffuziya	Benzol

1	2	3
Polipropilen	bo'laklanma cho'ktirish	sovitish jarayonida benzol
Polistirol	- -	xloroform va metanol
	- -	metiletiketona + butanol (erituvchini parlatish)
	- -	etilatsetat va etanol
	turbidimetriya	benzol va metanol
	termodiffuziya	toluol
Polietilen	bo'laklanma cho'ktirish	ksilol va n-propanol (90 °C)
Akrilonitrilmetil metakrilat sopolimeri	- -	dimetilformamid va n-geksan + efir (2:1)
Akrilonitrilstirol sopolimeri	- -	xloroform va metanol
Metilmetakrilats tirol sopolimeri	- -	butanon va diizopropil efiri
	- -	xloroform va metanol

**Polimerlar uchun Mark-Kun-Xauvink
tenglamasining K va a qiymatlari**

Polimer	Erituvchi	$K_n \cdot 10^4$	a	T, °C	$M \cdot 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Karboksimetil-sellyuloza	NaCl (2,0%-suvli eritma)	2,33	1,28	25	—
Nitrosellyuloza	atseton	2,53	0,795	25	68–224
	siklogeksanon	2,24	0,810	25	68–224
Poliakrilamid	suv	0,631	0,80	25	10–5000
Poliakrilonitril	dimetil-sulfoksid	3,21	0,75	20	90–400
	dimetilformamid	3,0	0,767	35	20–400
Polibutilakrilat	atseton	0,715	0,75	25	50–300
Polibutilmetakrilat	atseton	1,84	0,62	25	1000–6000
	xloroform	0,29	0,78	20	40–8000
Polivinilatsetat	atseton	1,90	0,66	25	42,8–1300
	benzol	5,63	0,62	30	26–860
	suv	8,0	0,58	25	83,7–339
Polivinilspirti	suv	5,95	0,63	25	11,6–195
Poli-4-vinilpiridin	suv	2,2	0,657	25	100–1850
Polivinilpirrolidon	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	atseton	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	atseton	2,82	0,52	30	40–450

1	2	3	4	5	6
Polimetilmetakrilat	toluol	3,105	0,5798	30	51,5-473
	metiletilketon	5,907	0,5716	30	51,5-473
	xloroform	3,221	0,678	30	51,5-473
	benzol	0,835	0,73		100-1000
Polimekrilovaya kislota	metanol	24,2	0,51	26	40-200
	0,002n 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
Polietilentereftalat	m-krezol	0,077	0,95	25	0,4-12
	fenol:dixloretan (40:60)	0,92	0,85	20	9-35
Etilsellyuloza	benzol	2,29	0,81	25	40-140
	metiletilketon	1,82	0,84	25	40-140
	etilatsetat	1,07	0,89	25	40-140

1.1-jadval
Ba'zi polimerlar uchun tetta-nuqta va tetta-erituvchilar

Polimer	Tetta-erituvchi	Tetta harorat
1	2	3
Poliakril kislotali	1,4-dioksan	30,0
Poliakril kislotali	NaBr (1,5 mol suvli eritmasi)	15,0
Polibutilmetakrilat	benzol:geptan (og'irlik bo'yicha 13:1)	44,0
Polibutilmetakrilat	izopropanol	21,5
Polivinilatsetat	3-geptanon	29,0

1	2	3
Polivinilpirrolidon	metilizopropil keton:n-geptan (hajm bo'yicha 73,2:26,8)	25,0
	suv:atseton (hajm bo'yicha 33,2:66,8)	25,0
Butil kauchun	benzol	25,0
Naylon-66	90% suvli HCOOH va 2,3 mol KCl	25,0
polikarbonat	xloroform	20,0
Polivinilxlorid	enzyl spirti	155,4
Poliizopren	propil keton	14,5
Polimetakril kislotasi	0,002-mol. Suvli HCl	30,0
Poli-2-metil-5- vinilpiridin	butilatsetat	21,8
Polimetilmetakrilat	atsetonitril	27,6
	n-propanol	84,8
	toluol:metanol (hajm bo'yicha 5:9)	26,2
Polipropilen:		
ataktik	siklogeksanon	92,0
izotaktik	fenil efiri	145,0
Polistirol	siklogeksanol	86,0
ataktik	xloroform:metanol (74,7:24,3)	25,0
	siklogeksan	34,5
Polietilen	nitrobenzol	230,0
Etilsellyuloza	metanol	25,0
Polistirol	siklogeksan	34,0

12-jadval

Turli erituvchilar uchun krioskopik doimiylar

Erituvchi	Suyuqlanish harorati, °C	K °C/mol
Benzol	5,5	5,1
Suv	0	1,86
Dimetilsulfoksid	18,4	4,8
Dioksan	11,7	4,7
Nitrobenzol	5,82	6,9
Xloroform	-63,2	4,9
Siklogeksan	6,5	20,2
CCl ₄	-23	29,8
Kamfara	178,4	39,7

Glossariy

Agregat holat – agregatlanish, zarrachalar-ning bir-biriga qo‘shilib yiriklashishi.

Adgeziv – yopishtiruvchi, elimlovchi modda.

Adgeziya – bir moddaning ikkinchi moddaga yopishishi.

Additiv polimerlanish – polimerlanish reaksiyasi atamasining kengroq ma’noda ishlatilishi. Ko‘pincha polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari uchun ishlatiladi.

Adsorbtsiya – bir moddaga ikkinchi moddaning yutilishi.

Azeotrop sopolimerlanish – dastlabki reaksiyon aralashma bilan hosil bo‘lgan sopolimerning tarkib jihatidan bir xil bo‘lishi.

Alkogollar – spirtlar, tarkibida gidroksil guruhi bo‘lgan polimerlar; gidroksil guruhi to‘yingan uglerod atomida bo‘ladi.

Alkogoliz – polikondensatlanish reaksiyasida ajralib chiqadigan spirtlar yordamida sodir bo‘ladigan destruktiv reaksiyalar.

Almashinma sig‘im – kation yoki anion almashinish sig‘imi. 1 g polimerga to‘g‘ri kelgan ion almashuviga qobiliyatli milliekvivalentlar soni.

Alternativ sopolimerlanish – takroriy sopolimerlanish – zvenolari asosan ketma-ket almashinib kelayotgan sopolimerlar. $r_1 = 0$; $r_2 = 0$ bo‘lganda

dastlabki aralashma tarkibidan sat'iy nazar ekvimo-
lekulyar tarkibda sopolimer bo'lishi.

Aminoliz – polikondensatlanish reaksiyasida
g'osil bo'lgan polimerlarning aminlar yordamida
destruktiv reaksiyasiga uchrashi.

Anionitlar – anion almashuvchi qatronlar,
smolalar.

Anion polimerlanish – faol markaz sifatidagi
anion hosil qilish natijasida boradigan polimer olish
reaktsiyasi.

Atermik eritma – polimerning erishida ental-
piya o'zgarimasdan entropiya ortadi.

Bipolyar ionitlar – ikki qutbli ionli membra-
nalar.

Biserli polimerlanish – munchoqsimon poli-
merlanish.

Bo'kish darajasi – 1 g polimerga yutilgan
suyuqlikning hajm yoki og'irlik miqdori.

Virial koeffitsientlar – moslovchi koeffitsient-
lar; moslama koeffitsientlar.

Viskozimetriya – polimer eritmasi qovushqoq-
ligini baholash metodi, qovushqoqlikni o'lchash.

Viskoza – tsellyuloza asosida olinadigan sun'iy
tola.

Viskoza kordi – avtomashina shinalari mus-
tahkamligini oshirish uchun ishlatiladgan ip.

Galogenlashtirilgan butilkauchuk – butil-
kauchukdagi vodorod atomlarini galogenlar bilan
almashtirish natijasida hosil bo'ladi.

Gaz to'ldirilgan plastmassalar – g'ovak ko'rinishiga ega plastmassalar turkumi.

Gaz fazali polimerlanish – gazsimon monomerlarni yoki gazsimon holatga o'tkazilgan monomerlarni polimerlash.

Gel-xromatografiya – suvli muhitda bo'ladigan zarrachalar bilan to'latilgan sistemadan moddalar eritmasi o'tkazilishi natijasida mol massasi bo'yicha ularni ajratish imkonini beruvchi usul.

Germetiklovchi tarkiblar – zichlovchi tarkiblar.

Geterozanjirli polimerlar – makromolekulaning asosini hosil qiluvchi zvenolardauglerod atomidan boshqa atomlar ham mavjud bo'lishi.

Geteropolikondensatsiya – turli xil monomerlarni birgalikda polikondensatlash reaksiyasiga uchratish.

Geterofazali polimerlanish – hosil bo'luvchi polimer reaksiyon muhitda erimaydigan polimerlanish reaksiyasi.

Getinaks – ko'p qavatli qog'oz material (qog'ozga turli xil qatronlarni erituvchi ishtirokida shimdirib olinadi).

Gidrogellar – gidroviqlar, suv tutgan iviqlar (suvli muhitda iviq hosil qiluvchi moddalar).

Gidrodinamik xossalar – suvli eritmalarda makromolekulalarning harakatlanishiga bog'liq bo'lgan xossalar.

Gidroizolyatsion materiallar – suv o‘tkazmaydigan qurilish materiallari. Polipropilen, polivinilxlorid kabi sintetik polimerlardan tayyorlangan qoplamalar, ship va tomlarni yopuvchi materiallar. Materiallarni korroziyadan saqlaydigan qoplamalar.

Gidroksil soni – polimerdagi gidroksil guruhlarining miqdorini topish uchun avvalo ularni atsetillash reaksiyasiga uchratiladi va gidroksil guruhiga ekvivalent bo‘lgan sirka kislotasining miqdori topiladi; atsetillik soni hisoblanadi.

Gidroliz – suv ta’sirida polimerlarning destruktiv reaksiyasi.

Gidrolitik polimerlanish – suv ishtirokida sodir bo‘ladigan polimerlanish. Asosan laktam kabi halqasimon monomerlar suv katalizatorlari yordamida kation mexanizmda polimerlanadi.

Gidroperoksidlar – vodorod peroksidning bir atom vodorodi organik yoki noorganik radikalga almashinishi bilan hosil bo‘lib, qizdirilganda osonlik bilan erkin radikallarga parchalanadi.

Gidrofil polimerlar – suvda eriydigan yoki suvni o‘ziga yaxshi shimuvchi polimerlar.

Gidrofoblash – o‘z sirtiga suv yuqtirmaydigan xossani berish.

Gisterezis hodisalar – polimer holatiga xos xususiyat. Tashqi ta’sir natijasida unga javoban beradigan reaksiyaning vaqt bo‘yicha kechikishi.

Masalan, deformatsiyalangan tolani tashqi ta'sir kamayganda avvalgi holatiga qaytishiga vaqt talab qilinadi.

Globulalar – makromolekulalarning yumaloq turdagi tuzilmalari.

Gomogen polimerlanish – hosil bo'lgan polimer eriydigan erituvchida monomerni polimerga aylantirish.

Gomopolikondensatlanish – faqat bir xil monomerlarni polikondensatlash reaksiyasiga uchratish.

Gomopolimerlanish – bir xil monomerdan polimer hosil bo'lish reaksiyasi.

Gomozanjirli polimerlar – zanjirlari bir turdagi elementlardan tuzilgan, masalan, faqat uglerod atomlaridan tuzilgan karbozanjirli polimerlar.

Guttapercha – 1,4-trans-poliizopren tuzilishga ega tabiiy kauchuk.

Debay nazariyasi – elektrolitlar suyultirilgan eritmalarining statistik nazariyasi. Unga binoan eritmada har xil ion markaziy hisoblanib, uning atrofida ionlar atmosferasi mavjud bo'ladi.

Depolimerlanish – polimerning monomergacha parchalanish reaksiyasi.

Destruktsiya – polimer materiallarning tao'qi ta'sir ostida parchalanishi.

Dilatometriya – moddalarda hajm o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan fizik va kimyoviy jarayonlarni tekshirishda qo'llaniladigan o'lchash metodi.

Disimetriya – optik faol polimerlarga xos tushuncha bo‘lib, tarkibida asimmetrik uglerod atomi bo‘lgan polimerlarning optik izomeriyasi.

Dispersion ta’sirlashish – molekullarning tortishish kuchlarini tashkil etuvchilardan biri bo‘lib, atom va molekullarda elektronli yadro atrofida aylanishi davomida tasodifan hosil bo‘ladigan kuch. Energiyasi jihatidan orientatsion va induksion kuchlardan katta.

Dielektrik yo‘qotish – tashqi elektromagnit maydonini dielektrikda bir yo‘la (qaytmasdan) tarqaladigan qismi.

Dielektrik o‘tkazuvchanlik – dielektrikning kondensator sig‘imini oshira olish qobiliyatini belgilaydi. Berilgan potentsiallar farqi ta’sirida kondensator plastinkalarida zaryadning ortishi.

Domenlar – polimer makromolekulalarining fazoda ma’lum tartibda parallel joylashishi.

Donor-aktseptorli polimerlanish – zaryadni uzatish orqali hosil bo‘ladigan kompleks birikmalar vositasida sodir bo‘ladigan polimerlanish.

Izoionli suyultirish – polielektrolit eritmalarini suyultirishda eritmaning ion kuchini saqlab qolish.

Ingibitorlar – polimerlanish reaksiyasini to‘xtatuvchi moddalar.

Ion jufti – ionli polimerlashda faol markazga qarama-qarshi zaryadli ionlarning kelib o‘tirishi.

Ionitlar sig'imi – ionit massa birligiga to'g'ri kelgan almashinish ionlari miqdori. mg·ekv/g da o'lchanadi.

Ionli polimerlanish – faol markaz sifatida anion yoki kation ionlari xizmat qiluvchi polimerlanish mexanizmi.

Istisnolangan hajm – termodinamik jihatdan yaxshi erituvchida makromolekulani “bukish” natijasida egallangan hajm. Yaxshi erituvchida bir makromolekula ikkinchi makromolekulaning o'z maydoniga kirishiga yo'l qo'ymay siqib chiqaradi.

Ichki kompleksli polimerlar – koordinatsion polimerlar; yuqori molekulyar geterotsiklik moddalar bo'lib zvenolari metall ioni bilan tuzilma hosil qilishi.

Ichki molekulyar tsikllanish – zvenolarning funktsional guruhlari bir-biri bilan birikib halqasimon tuzilma hosil qilishi.

Ichki qovushqoqlik – makromolekulaning kinetik bukiluvchanligini baholovchi kattalik.

Kauchuklarni vulkanlash – kauchuklarni qizitib yamash, ishlash; makromolekulalarni choklash. Buning natijasida ularning benzin va moylarga chidamliligi ortadi.

Keltirilgan qovushqoqlik – solishtirma qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga nisbati.

Karbamid qatronlar – aminlar yoki amidlarni aldegidlar bilan polikondensatlanish yordamida olinadigan smolalar.

Kesishuv usuli – Mayo-Lyuis tenglamasining to'g'ri chiziqlar kesishishiga asoslangan sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 lar qiymatini hisoblash usuli.

Mikrosferalar – polimerlardagi engil plastiklar olinishida to'ldiruvchi sifatida qo'shiladigan g'ovak zarrachalar.

SP kauchuklari – kalandrlana oladigan va shprintsdan o'ta oladigan kauchuklarning alohida turi.

Kislota soni – 1 g polimerdagi kislota guruhini neytrallash uchun sarf bo'lgan ishqor miqdori (mg).

Kletchatka – tsellyuloza, bu modda uglevod bo'lib, daraxt hujayra devorining eng muhim qismi hisoblanadi.

Koatservant komplekslari – eritmada suyuq faza sifatida ajralib chiqadigan kompleks.

Koatservantlanish – eritmada erigan modda bilan boyigan tomchilarning hosil bo'lishi.

Kogeziya – fizikaviy jismning molekulari, ionlarining bir-biriga tortilib turishi.

Koordinatsion-ionli polimerlanish – monomer va katalizatoridan koordinatsion va ion bog'lanishli kompleks birikma hosil bo'lishi.

Kritik opalestsentsiya – aralashishning kritik harorati yaqinida eritmada nur tarqalishining kuchli bo'lishi.

Lavsan – sintetik tola polietilentereftalatning kimyoviy nomi.

Liogellar – kolloid eritma (zol)dan cho'kma iviq hosil bo'lishi.

Liofil zollar – dispers faza bilan dispersion muhit orasida yaxshi bog'lanish bo'lib, ular cho'kma hosil qilganida erituvchini o'zi bilan ilashtirib ketadi.

Liofob zollar – dispers faza bilan dispersion muhit orasida yaxshi bog'lanish kam bo'lib, ular cho'kkanda erituvchisi ajralib qoladi.

Makromolekula – molekulyar massasi katta bo'lgan molekula.

Makromolekulalarning qattiqligi – makromolekulaning struktura tuzilishi nuqtai nazaridan ifodalanishi. Makromolekulaning bukiluvchan va bukiluvchanligi kam bo'lgan holatlari mavjud.

Makromolekulaning fototikilishi – makromolekulaning yorug'lik ta'sirida to'rsimon ko'rinishga o'tishi.

Makromolekulaning energetik bosqichlari – makromolekulaning elektromagnit maydoni bilan o'zaro ta'sirlashishida namoyon bo'ladi.

Makromolekulalarning buki!uvchanligi – ichki molekulyar issiqlik harakati natijasida makromolekulalarning o'z konformatsiyasini o'zgartirish qobiliyati.

Makromolekulalarning dipol momenti – makromolekulalarning dipol payti tuzilishini xarak-

terlaydigan xossalardan biri bo'lib, zanjirdagi musbat va manfiy zaryadlarni taqsimlash markazlari orasidagi masofaning va ular zaryadlarining kpaytmasiga teng.

Makromolekulalarning diffuzion harakati – eritmada makromolekulalarning konsentratsiya gradienti borligi tufayli harakati.

Makromolekulaning qattiqligi – bukiluvchanligi o'ta kam bo'lgan holat.

Munchoqsimon polimerlanish – suspensiyon polimerlanishda monomer tomchilaridagi polimerlanish.

Narvonsimon polimerlar – ikkilangan zanjirli tuzilishga ega bo'lgan zanjirlar ko'ndalang bog'lar bilan birlashgan struktura.

Nematik tuzilma – bukiluvchanligi juda kam bo'lgan makromolekulalar termodinamik barqaror suyuq kristalik faza hosil qilishi. Bunda makromolekulalar ma'lum maydonda tartibli joylashadi.

Nisbiy qovushqoqlik – eritma qovushqoqligining erituvchi qovushqoqligiga nisbati.

Novolak qatronlar (smolalar) – fenolni aldegid bilan polikondensatlab olinadigan termoplastik oligomerlar.

Nyuton qovushqoqligi – laminar oquvchanlik mavjud bo'lgan eritma nyuton qonuniga bo'ysinadi. Unga binoan suyuqlik qatlamini harakatga keltiruvchi kuch tezlik gradientiga bog'liq.

Oksidlanma polikondensatlanish – oksidlovchilar yordamida boradigan polikondensatlanish.

Optik aylanish dispersiyasi – optik burilishning to‘lqin uzunlik bilan o‘zgarishi.

Oqsilning denaturatsiyasi – oqsilning aynishi, kimyoviy bog‘lari buzilmasdan sodir bo‘ladigan peptid zanjiri konformatsiyasining o‘zgarishi.

Polikoordinatsiyalash – polikondensatlanish reaksiyasini koordinatsion bog‘li katalizatorlar ishtirokida olib borish.

Polimerlar deformatsiyasi – makromolekular yoki ular agregatlarining harakatlanishi tufayli sodir bo‘ladigan hodisa. Deformatsiyaning taranglashma, yuqori qayishqoq va plastik turlari mavjud.

Polimerlarning bo‘kishi – oddiy moddalar-dan farqli o‘laroq polimerlar erituvchida erishidan oldin erituvchini yutib olib bo‘kishi.

Polimerlarning zarb qarshilik qovushqoqligi – polimerlarning zarb kuchiga qarshiligini xarakterlaydi. Zarba ta‘sirida parchalanishi uchun sarf bo‘lgan ish bilan ifodalanadi.

Polimerlarning kogeziyon xossalari – kogeziyon kuchlar fizikaviy va fizik-kimyoviy xossalari kompleksi.

Polimerlarning radiatsion choklanishi – radioaktiv nurlar ta‘sirida polimerlarda to‘rsimon struktura hosil bo‘lishi.

Polimerlarning tarkibiy xilma-xilligi – sopolimerlarning tarkibi bo'yicha har xil bo'la olish xususiyati.

Polimerlarning suyuq holati – amorf chiziqsimon polimerlar va kristall polimerlar suyuq oquvchan holati.

Polimerlar qovushqoqligi – qovushqoq-oquvchan holatidagi polimerlarni qaytmas deformatsiyalanishiga ko'rsatadigan qarshiligi.

Polimerlardagi uzoq tartib – polimerlarning kristallanish qobiliyatini ko'rsatadi. Makromolekulalar va uning zvenolari bir-biriga nisbatan joylashgan tartibini ko'rsatadi.

Predpolimerlar (forpolimerlar) – yuqori molekulyar polimerlar olish uchun ishlatiladigan reaksion qobiliyatli oligomerlar.

Radiatsion samaralar – polimerlarda ionlash-tiruvchi nurlar ta'sirida sodir bo'lgan kimyoviy, fizikaviy, struktura, xossalari va h. k. sodir bo'lgan o'zgarishlar.

Radioliz – radioaktiv nurlar ta'sirida moddalarning parchalanishi.

Radikallarning disproportsilanishi – zanjirli polimerlanish reaksiyasida zanjirning uzilish mexanizmini ko'rsatuvchi reaksiya. O'sayotgan zanjirning biridan ikkinchisiga biror element atomi migratsiyalanishi (ko'chishi) natijasida zanjir uziladi.

Radikallarning rekombinatsiyalanishi – polimerlanish jarayonida radikallarning o‘zaro birlashib rivojlanish raktsiyasini to‘xtatishi.

Sopolimerlar – ikki yoki undan ortiq monomerlarning birgalikda polimerlanishi natijasida hosil bo‘ladigan yuqori molekulyar birikmalar.

Suyuq kristallar – difenil zanjirli (qattiq) polimerlar kontsentrlangan eritmalarida yoki suyuqlantirilgan holatida termodinamik barqaror ma’lum tartibli zanjirlari parallel tuzilishi.

Taranglashma deformatsiya – qattiq holatdagi polimerlarda atomlararo va molekulararo masofalarning o‘zgarishi va polimer zanjirida valent burchaklarning deformatsiyalanishi natijasida sodir bo‘ladiga hodisa.

Tuzilma qovushqoqlik – effektiv qovushqoqlik, psevdoplastik qovushqoqlik. Polimerning kontsentrlangan eritmalarida, suyuqlantirilgan polimerlarda namoyon bo‘ladi.

To‘ldirgichlar – polimerlarga qo‘shiluvchi olekulyar organik va noorganik moddalar.

Ustmolekulyar tuzilma – makromolekulalarning o‘zaro joylashishining turli tartibda hosil qilgan fizik tuzilmasi.

Forpolimer – yuqori molekulyar moddalar hosil qiladigan reaksiyon qobiliyatli guruhlariga ega oligomerlar.

Xarakteristik qovushqoqlik – polimer cheksiz suyultirilgan eritmasining qovushqoqligi.

Xemodestruktsiya – kimyoviy reaksiyalar ta'sirida parchalanish.

Xiral molekula – asimmetrik uglerod atomi tutgan molekula.

Xlorin – qo'shimcha xlorlangan polivinilxloriddan olingan tola.

Qayishqoq bukiluvchan polimer jism – elatik polimer jismda ichki ishqalanish mavjud bo'lsa, qovushqoq elastiklik deyiladi.

Qovushqoqlik anomaliyasi – qovushqoqlikning buzilishi, anomaliyasi (kontsentrlangan eritmalarda yoki ionlanuvchi polimerlarda qovushqoqlik oddiy moddalar uchun chiqarilgan qonunlardan chetlanadi).

Qovushqoq oquvchan holat – amorf polimerlarning fizik holati.

Qovushqoqlikning eng chekka soni – odatda xarakteristik qovushqoqlik atamasi ishlatiladi.

Erkin kationlar – anionga bog'liq bo'lmagan ravishda reaksiyaga kirishuvchi kationlar.

Yuqori elastik deformatsiya – yuqori qayishqoqli deformatsiya, shakllantirma.

Yuqori qayishqoq qaytarilish – polimer eritmalarini va suyuqlantirilgan holatdagi polimerlarning oquvida qaytar va qaytmas deformatsiya namoyon bo'lishida oqimni kengaytirish hodisasi.

ADABIYOTLAR RO'YXATI

1. Бабаев Т. М. Юқори молекуляр бирик-малар – Т.: “TURON-IQBOL”, 2020, бет.

2. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. – 427 p.

3. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003. – 902 p.

4. Тагеръ А. А. Физико-химии полимеров. М.: Научный мир, 2007. – 576 с

5. Ю. Д. Семчев. Высокмолекулярные соединения М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 368 с.

6. Киреев В. В. Высокмолекулярные соединения. Издательство Юрайт. 2013. 602 с.

7. Шур А. М. Высокмолекулярные соединения. М.: «Высшая школа», 1981.

8. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: «Мир», 1974

9. Практикум по высокоммолекулярным соединениям. Под. ред. Кабанова И. А. М.: «Химия», 1985

10. Практикум по химии и физики полимеров. Под. ред. Куренкова В. Ф. М.: «Химия», 1990

Интернет сайтлари

11. <http://www.chem.msu.ru>.
12. <http://www.rushim.ru>
13. <https://www.twirpx.com/file/3329496>
14. <http://library.ziyouet.uz/uz/book/113876>

MUNDARIJA

So‘zboshi.....	5
I bob. Polimerlar sintezi.....	7
1.1. Polimerlanish reaksiyalari.....	7
1.1.1. Radikal polimerlanish	8
1.1.2. Radikal sopolimerlanish reaksiyalari.....	20
1.1.3. Ionli polimerlanish nazorat savollari	23
Nazorat savollari.....	30
1.2. Polikondensatlanish reaksiyalari	33
1.2.1. Polikondensatlanish kinetikasi	34
1.2.2. Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar	37
1.2.3. Polikondensatlanishning amaliy usullari.....	38
Nazorat savollari.....	42
Laboratoriya mashg‘ulotlari.....	44
a) Polimerlanish reaksiyalari.....	44
1.1-ish. Metilmetakrilatning inisiatorni turli konsentrasiyalarida polimerlanishi.....	49
1.2-ish. Monomer konsentrasiyasining polimerlanish tezligiga ta’siri	51
1.3-ish. Butilmetakrilatning radikal polimerlanishida inisirlash tezligini aniqlash	53
1.4-ish. Stirolni eritmada polimerlanishi	54
1.5-ish. Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish inisiatori bilan polimerlanishi	55

1.6-ish. Stirolning munchoqsimon (suspension) polimerlanishi.....	56
1.7-ish. Stirolni massada polimerlanish kinetikasi	58
1.8-ish. Zanjir uzatish agenti ishtirokida stirolning massada polimerlanishi.....	60
1.9-ish. Metilmetakrilatni turli erituvchilarda polimerlanishi.....	62
1.10-ish. 2-metilstirolning kationli polimerlanishi.....	63
1.11-ish. Metilmetakrilatni massada turli haroratlarda polimerlanishi	64
1.12-ish. Stirolning kationli polimerlanishi.....	66
1.13-ish. Monomer molekulasidan zanjir uzatilish konstantasini topish	67
b) Sopolimerlanish reaksiyasi	69
1.14-ish. Stirolni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi	69
1.15-ish. Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi	72
1.16-ish. Tarkibi bo'yicha bir jinsli sopolimerlarning olinishi	73
1.17-ish. Stirol bilan metakril kislotasini turli erituvchilar ishtirokida sopolimerlanishi.....	76
1.18-ish. Metilmetakrilat bilan metakril kislotasini turli darajada sopolimerlanishi.....	78
c) Polikondensatlanish reaksiyasi.....	80
1.19-ish. Geksametilendiaminping adipin kislotasi bilan polikondensatlanishi	80

1.20-ish. Fazalararo chegarada adipin kislotali dixlorangidridi bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishi	83
1.21-ish. Adipin kislotalini dietilenglikol bilan polikondensatlanishi	85
1.22-ish. Ftal angidridini glitserin bilan polikondensatlanishi	88
1.23-ish. Chiziqsimon poliuretanning olinishi.....	90
1.24-ish. Epoksid smolasini olinishi	93
1.25-ish. Ftal angidridning etilenglikol bilan polikondensatlanishi	96
1.26-ish. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi	97
1.27-ish. Fenolni formaldegid bilan polikondensatlanishi	98
II bob. Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlari.....	101
2.1. Polimerlarning kimyoviy xossalari o'ziga xosligi.....	102
2.2. Polimerlanish darajasi o'zgarishidan sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar.....	103
2.3. Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar.....	106
Nazorat uchun savollar	110
Laboratoriya mashg'ulotlari.....	112
2.1-ish. Polivinilasetatning alkogolizi.....	112
2.2-ish. Polivinil spirtini sirka angidridi bilan eterifikasialash.....	116

2.3-ish. Polivinil spirtini formaldegid bilan asetallash*	119
2.4-ish. Polivinil spirtini moy aldegidi bilan asetallash*	124
2.5-ish. Polimetakril kislotasini ϵ – kaprolaktam bilan aminlash.....	126
2.6-ish. Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi va olingan polimerni tavsiflash*.....	128
2.7-ish. Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi	133
2.8-ish. Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentrasiyalarida o'rganish*	134
2.9-ish. Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi*	137
2.10-ish. Polimetilmetakrilatga vinilasetatni payvandlash.....	140
2.11-ish. Sintetik (yoki tabiiy) kauchukka metilmetakrilatni payvandlash	141
2.12-ish. Sellyulozaning murakkab efirlarini olish.....	144
2.13-ish. Karboksimetilsellyuloza olish	147
2.14-ish. Sellyulozaning sian etil efirini olish.....	150
2.15-ish. Yog'och qipig' idan sellyuloza olish.....	151
2.16-ish. Poliakrilonitril (nitron) tolasi asosida tolasimon anionit olish.....	152

2.17-ish. Poliakrilonitiril (nitron) tolasining gidrolizlanish kinetikasini o'rganish	154
III bob. Polimerlar destruksiyasi va ularni stabillash.....	158
3.1. Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi	158
3.2. Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi	160
3.3. Polimerlarning termik destruksiyasi.....	161
3.4. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi	164
3.5. Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi	165
3.6. Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi	167
3.7. Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari.....	167
Nazorat savollari.....	169
Laboratoriya mashg'ulotlari.....	170
3.1-ish. Polivinilxloridning termik destruksiyasi	170
3.2-ish. O'zgarma haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi.....	173
3.3-ish. Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi	177
3.4-ish. Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi	178
3.5-ish. Polivinil spirtining oksidlanish destruksiyasi	179

3.6-ish. Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi	182
3.7-ish. Chiziqsimon alifatik poliefir eritmasining destruksiyasi	183
3.8-ish. Poliakrilamidni eritmada destruksiyasi	185
3.9-ish. Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o'rganish.....	188
IV bob. Polimer eritmaları	190
4.1. Makromolekulalardagi ichki aylanishlar	190
4.2. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi	193
4.3. Polimer eritmaları	195
4.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi.....	197
4.5. Polimerlar erishining termodinamik omillari	201
4.6. Polimerlar uchun «yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar	202
4.7. Polimer eritmalarining osmotik bosimi	203
Nazorat savollari.....	205
Laboratoriya mashg'ulotlari.....	207
4.1-ish. To'rsimon polimerning bo'kish tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri	207
4.2-ish. Choklangan polimer to'ring ba'zi-bir strukturaviy parametrlarini muvozanatli bo'kish darajasi bo'yicha baholash.....	208

4.3-ish. Polimer eritmalarining reologik xossalarini o'rganish.....	211
4.4-ish. Polimerning erish kritik haroratlaridan θ – haroratini aniqlash	215
V bob. Polimerlarning molekulyar massasi va molekulyar-massaviy taqsimlanishi	218
5.1. Termodinamik usullar.....	218
5.2. Molekulyar massani aniqlashning boshqa usullari.....	220
Nazorat savollari.....	229
Laboratoriya mashg'ulotlari.....	231
5.1-ish. Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan aniqlash.....	231
5.2.-ish. Makromolekulaning bo'kish koeffitsiyentini aniqlash.....	233
5.3-ish. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi k va α parametrlarini aniqlash	237
5.4-ish. Ultrabinafsha nur bilan nurlantirilgan polimerning molekulyar massasini aniqlash.....	238
5.5-ish. Polimer makromolekulalarining polidispersligini viskozimetrik usulda baholash	240
5.6-ish. Polimer makromolekulalari polidispersligini turbidimetrik titrlash usuli bilan baholash	242
5.7-ish. Polimer makromolekulalari polidispersligini gel-xromatografiya usuli bilan baholash	245

5.8-ish. Polimerlarning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash.....	247
5.9-ish. Polimer molekulyar massasini osmometrik usul bilan aniqlash	250
5.10-ish. Fraksiyalab cho'ktirish usuli bilan polimerning molekulyar-massaviy taqsimlanishini aniqlash	254
5.11-ish. Polimerning molekulyar-massaviy taqsimlanishini fraksiyalab eritish orqali aniqlash	259
5.12-ish. Poliefirlar molekulyar massasini aniqlash	263
5.13-ish. Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash	266
5.14-ish. Epoksid smolalarning molekulyar massasini aniqlash	269
VI bob. Polielektrolitlar va ularning fizik-kimyoviy xossalari.....	272
6.1. Polielektrolitlarni sinflash	272
6.2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati	274
6.3. Zaryadlangan zanjirlarning qarshi ionlar bilan ta'sirlashuvi To'rlar kollapsi.....	277
6.4. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari.....	280
6.5. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar.....	282
6.6. Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlari	284

Nazorat savollari.....	288
Laboratoriya mashg'ulotlari.....	291
6.1-ish. Polimer ba quyimolekulyar kislotaning ionlanish konstantasini aniqlash.....	291
6.2-ish. Polimetakril kislotasinihg konformatsion o'zgarishlari jarayonidagi erkin energiya o'zgarishini aniqlash.....	293
6.3-ish. Poliamfolitni izoelektrik nuqtasini aniqlash	295
6.4-ish. Polielektrolitni suvli va tuzli eritmalarining gidrodinamik xossalari.....	297
6.5-ish. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar.....	300
6.6-ish. Matritsa-oligomer turidagi molekulalararo ta'sirlashuvni o'rganish	304
6.7-ish. Kuchsiz kationitning sintezi.....	305
6.8-ish. Kationitning statik almashinuv sig'imini aniqlash	307
6.9-ish. Anionitning statistik almashinuv sig'imini aniqlash	308
VII bob. Polimerlarning fizik-mexanik xossalari	310
7.1. Polimerlarning fazaviy va fizik holatlari.....	310
7.2. Molekulyar struktura.....	311
7.3. Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari	314
7.4. Polimerlarning shishalanishi.....	316
7.5. Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari	320
7.6. Polimerlarni plastifikatsiyalash.....	323
Nazorat savollari.....	324

Laboratoriya mashg'ulotlari.....	327
7.1-ish. Polimerlarning termomexanik xossalarini o'rganish.....	327
7.2-ish. Dinamometriya usuli bilan kristall va amorf polimerlarning mexanik xossalarini o'rganish ...	330
7.3-ish. Polimerlar deformatsiyalanishida gisterezis hodisasini o'rganish.....	333
Ilovalar	335
Glossariy	354
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati	368

o'quv qo'llanma

YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSI FANIDAN LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI

Muharrir: M. Rixsibekova
Badiiy muharrir: J. Ne'matov
Texnik muharrir: A. Li
Musahhah: M. Rixsibekova
Sahifalovchi: Ye. Butsyak

Nashriyot litsenziyasi: AI № 014, 20.07.2018
Bosishga 28.01.2022 da ruxsat etildi:

Bichimi: 60×84^{1/16}.
Garnitura «Times New Roman».
Nashriyot-hisob tabog'i: 22,8.
Shartli bosma tabog'i: 8,98.
Adadi: 300. Buyurtma № 17.

«SPECTRUM MEDIA GROUP» MCHJ bosmaxonasida offset
usulida chop etildi.

Manzil: Toshkent sh., Qushbegi ko'chasi, 6.
e-mail: smg-print@mail.ru