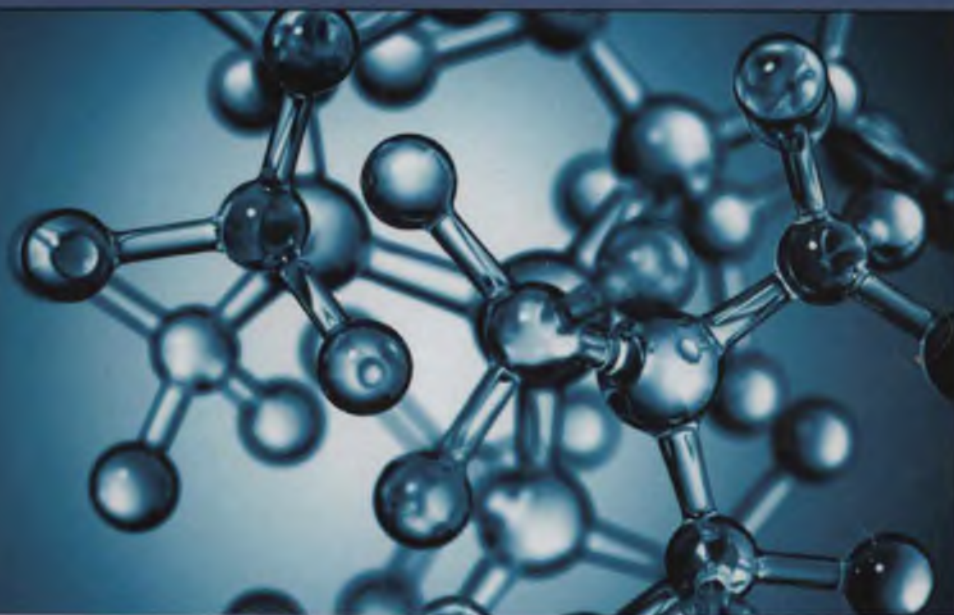


**S.SH. RASHIDOVA, V.O. KUDISHKIN
M.M. USMONOVA**

YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR KIMYOSIGA KIRISH

O'quv qo'llanmasi



Toshkent - 2021

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

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI FANLAR AKADEMIYASI
POLIMERLAR KIMYOSI VA FIZIKASI INSTITUTI**

**S.SH. RASHIDOVA, V.O. KUDISHKIN,
M.M. USMONOVA**

YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR KIMYOSIGA KIRISH

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan nashr etishga ruxsat berilgan
(Ro'yhatga olish raqami: 676-030)*

*5140500-Kimyo yo'nalishi talabalari (o'quvchilari) uchun tavsiya
etilgan o'quv qo'llanma*

**“Yangi Nashr Nashriyoti”
Toshkent – 2021**

UO'K 544.021(075.8)

KBK 24.7ya7

R 31

Rashidova, S.Sh., Kudishkin, V.O., Usmonova, M.M.

Yuqori molekullari birikmalar kimyosiga kirish. O'quv qo'llanma / S.Sh. Rashidova, V.O. Kudishkin, M.M. Usmonova. – Toshkent: “Yangi Nashr Nashriyoti”, 2021. – 212 b.

Mazkur o'quv qollanma O'zbekiston Milliy universitetining Polimerlar kimyosi kafedrasida talabalari va magistrantlari uchun mualliflar tomonidan o'qitadigan ma'ruzalar kursidan tashkil topgan. Material polimerlar kimyosi sohasidagi zamonaviy ma'lumotlardan iborat. O'quv qo'llanmasi bizning fikrimizcha, yuqori molekulyar birikmalarining fizikaviy jarayonlarni va yuqori molekulyar birikmalar kimyosi kursini o'quvchilar tomonidan yaxshiroq o'zlashtirilishi uchun mo'ljallangan va 5140500- Kimyo talabalari (o'quvchilari) uchun o'quv qo'llanmasi sifatida tavsiya etilgan.

Настоящее учебное пособие представляет собой курс лекций, читаемых авторами для студентов и магистрантов кафедры Химии полимеров Национального университета Узбекистана. Материал содержит современные сведения в области химии полимеров. Учебное пособие предназначено для лучшего усвоения учащимися курса химии высокомолекулярных соединений, необходимого, на наш взгляд, для понимания и интерпретации физических процессов, происходящих в высокомолекулярных соединениях и рекомендуется для использования в качестве учебного пособия по специальности 5140500-Химия.

This textbook is a course of lectures given by the authors for students and undergraduates of the Department Polymers Chemistry of the National University of Uzbekistan. The material contains modern information in the field of polymer chemistry. The textbook is intended for better assimilation by students of the course of chemistry of high-molecular compounds, which, in our opinion, is necessary for understanding and interpreting the physical processes occurring in high-molecular compounds. The textbook is recommended for use as a textbook in the specialty 5140500-Chemistry.

Taqrizchilar

Muxamediyev M.G. – Kimyo fanlari doktori, professor

Vohidova N.R. – Kimyo fanlari doktori

544.021(075.8)

24.7ya7

ISBN 978-9943-5862-2-2

© S.Sh. Rashidova, V.O. Kudishkin,
M.M. Usmonova.

1. SO‘Z BOSHI

Polimerlar – yuqori molekulyar massaga ega (bir necha mingdan ko‘p milliongacha) bo‘lgan kimyoviy birikmalar hisoblanib, ularning molekulasi (makromolekulalar) ko‘p miqdordagi takrorlanuvchi guruhchalardan (monomer halqalari) tashkil topadi. Yuqori molekulyar birikmalar atamasi molekulyar massasi 10^4 dan katta bo‘lgan moddalar uchun qo‘llaniladi. Bunday birikmalarning molekulasi makromolekulalar deb yuritiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi (YMB kimyosi) kimyo fanining alohida bo‘limini tashkil etadi. YMB kimyosining tadqiqot ob‘ektlari deb, asosiy zanjirida uglerod, azot va oltingugurt atomlari tutgan, kimyoviy bog‘lar orqali birikkan takrorlanuvchi monomer halqalari yoki molekulyar guruhchalardan tashkil topgan tabiiy va sintetik tarzda hosil bo‘lgan makromolekulalar hisoblanadi.

Yuqori molekulyar birikmalar (polimerlar) asosida ko‘p sonli materiallar yaratilmoqdaki, ularsiz zamonaviy insonning hayotini tasavvur qilish qiyin.

1.1 Tarixga nazar

Polimerlar haqidagi tasavvurlarning materiyaning alohida shakli sifatida shakllanishining asosiy bosqichlari. Polimerlarning makromolekulyar tabiati haqidagi zamonaviy tushunchalarni shakllantigan yetuk olimlar. O‘zbekistonda polimerlar haqidagi fanning yuzaga kelishi va rivojlanishi tarixi.

Hozirgi kunda “Yuqori molekulyar birikmalar” deb yuritiladigan ilmiy soha va unga muvofiq bo‘lgan fan XIX asrning oxirlari XX asr boshlarida hali bir-biri bilan unchalik bog‘liq bo‘lmagan uchta fan: organik kimyo (sintez), kolloid kimyo (yuqori molekulyar birikmalar eritmalari va dispersiyalarini o‘rganish) va fizika (poli-

mer jismlarning tuzilishi va mexanik xossalarini o'rganish) fanlari doirasida yuzaga keldi. "Polimeriya" atamasi fanga etilen va butilan, kislorod va ozon kabi bir xil tarkibli, turli molyekulyar massali moddalarga (polimerlar) hos bolgan izomeriyaning alohida shaklini belgilash maqsadida I. Bertselius tomonidan 1833 yilda kiritilgan. Atamaning bunday mazmuni polimerlar haqidagi hozirgi zamon tushunchalariga mos bo'lmay qoldi. "Chin" sintetik polimerlar u vaqtda hali ma'lum emas edi. Qator polimerlar XIX asrning birinchi yarmida olingan edi. Biroq u paytlarda kimyogarlar asosiy kimyoviy ta'sirlashuv mahsulotlarining "smolaga aylanishi" ga, yana ham aniqrog'i, polimerlar hosil bo'lishiga olib kelayotgan polimerlanish va polikondensatsiyalanish jarayonini so'ndirishga harakat qilganlar (hanuzgacha polimerlar ko'p hollarda smolalar deb ataladi).

Sintetik polimerlar birinchi bor 1838 yillarda tilga olingan (polivinilidexlorid). Bu sohadagi ilk kashfiyotlar tasodifan yuzaga kelgan. Ren'ye (Frantsiya) vinilxloridli idish devorlarida nur ta'sirida smolasimon mahsulot hosil bo'lib, uning hossalari o'sha davrdagi ma'lum bo'lgan organik birikmalar xossalaridan farq qilishini payqab qoladi. Biroq olim hozirda bizga polivinilxlorid nomi bilan ma'lum bo'lgan bu mahsulotga alohida e'tibor qaratmaydi.

1839 yilda Germaniyada Simpson tomonidan polistirol sintez qilindi. Stirol moddasi ustida ish olib borar ekan, kimyogar kolba va retortalarda qandaydir erimas kukunni ko'radi. Biroq kimyogar bunga ahamiyat bermaydi. Keyinchalik uning nashr etilgan ishlari orqali tilga olingan bu modda aynan polistirol ekanligi ma'lum bo'ladi.

Vinilxloridning nur ta'sirida polimerlanishi ilk bor 1872 yilda E. Bauman tomonidan o'rganilgan. Sintetik polimerlarni ishlab chiqarish esa ancha keyin yo'lga qo'yilgan. Kutilganidek, insoniyat kimyoviy modifikatsiyalangan tabiiy polimerlardan turmushda va texnikada foydalana boshladi. Tabiiy kauchukning vulkanizatsiyalash jarayonining kasf etilishi katta hodisa bo'ldi. Oltingugurt bilan vulkanizatsiyalash bir-biridan mustaqil ravishda ikki olim 1839 y. Gud'ir (AQSh) va 1849 y. Genkok (Angliya) tomonlaridan kasf etilgan. A. Parks Sovuq vulkanizatsiyalash usulini taklif etdi. Mazkur kashfiyot tabiiy kauchuk asosida texnikada va kundalik hayotimizda

tengi yo'q rezina va rezina-texnik buyumlarni olish imkonini yaratdi. Rezinaning ixtiro etilishi o'z navbatida, mashinasozlik, texnika va sanoatning boshqa sohalarining rivojlanishida ulkan ahamiyat kasb etdi.

19 asrning ikkinchi yarmi shuningdek, kimyoviy modifikatsiyalangan selluloza asosida ilk polimer materallarning olinishi bilan ham esda qolarli bo'ldi. 1962 yilda Aleksandr Parks tomonidan London shahridagi halqaro ko'rgazmada omma tomonidan parkezin deb nomlangan modda namoyish etildi. Bu modda sellulozadan olingan organik material bo'lib, quzdirilganda ma'lum shaklni egallar va sovutilganda ham o'sha shaklni saqlab qolar edi. Parksning ta'kidlashicha, bu yangi material kauchukning barcha vazifalarini bajara oladi, undan tayyorlangan materiallar esa kauchukka qaraganda arzonga tushadi. Shuningdek parkezin shaffof holda tayyorlanish va unga istalgan shakl berilishi mumkin edi.

Amerikalik Jon Uesli Xayt 1866 yilda selluloza nitrati asosidagi plastmassa – selluloidni ixtiro qildi. Birinchi marta selluloidning sanoat miqyosida olinishi 1968 yilda Buyuk Britaniyada boshlangan. Selluloid asosini portlovchi moddalar olishda qo'llaniluvchi selluloza nitrati tashkil etib, yuqori yonuvchanligi bilan ajralib turadi, bu mazkur materialning kamchiligi bo'lib chiqdi. Bu muammo kamfora plastifikatorining qo'shilishi orqali hal etildi. Yaratilgan material ham "selluloid" degan rasmiy nomga ega bo'ldi. Tegishli savdo belgisi (Celluloid TM) ro'yhatga olindi. Bu harorat va bosim ostida tegishli shakl berilgach, sovutilganda ham o'sha shaklni saqlab qoluvchi modda – dunyodagi birinchi termoplastik edi. Selluloiddan ilk foto va kinoplyonkalar tayyorlana boshlandi.

Sellulozaning yana bir modifikatsiyalangan turi – viskoza (sun'iy ipak) frantsuz Mari Iler Bernigo tomonidan 1981 yilda ixtiro etilgan. U sun'iy ipakni ishlab chiqarish usullarini topish ustida ish olib bordi. Ipak qurtlarni kuzatish asnosida u jarayonning mohiyatini tushunib etadi – qurtlar qandaydir suyuqlik ishlab chiqaradi va bu suyuqlik havoda qotib, ipakka aylanadi. U mazkur suyuqlikning sun'iy o'rindoshini topishga qaror qildi. Biroq uning ixtirosi oson alanganish hususiyatiga ega edi. Bu muammo keyinroq Charlz To'fem tomonidan hal etildi. Shunday qilib viskoza paydo bo'ldi.

Shveysariyalik to'qimachlik injeneri, doktor Jak Edvin Brandenberg tomonidan 1900 yilda sellofan olindi. U sellulozaga o'ziga hos usulda ishlov berish orqali sellofan deb nomlangan viskoza varaqlarini ishlab chiqaradigan mashinani yaratdi. Birmuncha sa'y harakatlar natijasida sellofan suvga chidamli, qayishqoq xossali birinchi qadoqlash vositasiga aylandi.

Sellulozaning kimyoviy modifikatsiyasi birinchi bor 1905 yilda Suid tomonidan sintez qilingan metil sellulozaning olinishiga imkon berdi.

Shunday qilib, 20 asr boshlariga kelib rivojlangan mamlakatlarda qator polimer materallarni sanoat miqyosida ishlab chiqarish yo'lga qo'yildi. Biroq, ularning barchasi kimyoviy modifikatsiyalangan tabiiy polimerlar edi. Sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan birinchi plastik 1907 yilda amerikalik kimyogar Leo Bayklend tomonidan fenol-formaldegid smolalari asosida ishlab chiqilgan material – bakelitdir. Bayklend "beykelayzer" nomli qurilma yaratdi. Uning yordamida olim kimyoviy reaksiyani nazorat qilish jarajonida harorat va bosimni o'zgartira olar, bu esa presslangan buyumlarni ishlab chiqarishning iqtisodiy tejamkor usulini yaratish imkoniyatini ta'minlashi mumkin edi. Fenolni formaldegid bilan polikondensatsiyalash orqali u tolasimon to'ldiruvchini shimib olib, qizdirganda tez qotuvchi va o'zi mavjud bo'lgan hajm shaklini egallovchi smolani yaratdi. Bakelit yonmaslik, qaynamaslik, hech qanday kislota yoki erituvchida erimaslik xususiyatlariga ega edi. Mazkur xossalarning uning "o'z davrining plastiklari" ichida eng yaxshisi sifatida tanilishiga asos yaratdi. Bundan tashqari, bakelit yaxshi elektrizolyatsion xossalarga ega, kimyoviy barqaror, issiqlikka chidamli bo'lib, uning shakli va rangi quyosh nurlari, dengiz tuzlari va boshqalar ta'sirida o'zgarmaslik xususiyatlarini namoyon etar edi. Bakelitning universalligi va noyob sifatleri uning keng miqyosda qo'llanilishi va hozirgi kunda ham o'z qiymatini yo'qotmaganligining omili bo'ldi.

20 asrning ilk o'n yilliklari polimerlanish usulida olinadigan sintetik polimerlar ishlab chiqarishning sanoat miqyosida o'zlashtirila boshlanganligi bilan ahamiyatlidir. Germaniyada 1920 yilda Ostromislenskiy patenti asosida polistirol ishlab chiqarish yo'lga

qo'yildi. Ayni mamlakatda 1930 yilda birinch marta emulsion polimerlanish usulida polivinilxloridning sanoat sintezi amalga oshirildi. Metilmetakrilat – organik shishani sanoat miqyosida ishlab chiqarishning ozlashtirilishi ham taxminan shu davrda boshlangan. Mazkur material tez fursatda aviatsiyada keng qo'llanila boshlandi. Undan jangovar samoletlarninig saffof qoplamalarini tayyorlash yo'lga qo'yildi.

Texnika, avtomobilsozlik, aviatsiya va boshqa sohalarning jadal rivojlanishi natijasida 20 yillarga kelib tabiiy kauchuk sanoat sohalarining rezina-texnik buyumlarga bo'lgan ehtiyojini qondira olmay qoldi. Natijada sintetik analog olishga katta zaruriyat tug'ildi. Ko'p mamlakatlar (G. Bushard, U. Tilden, K. Garries, I.L. Kondakov, S.V. Lebedev va boshqalar) olimlari ishtirokidagi sintetik kauchuk olish usullarini topish ustidagi izlanishlar o'sh yillardagi polimerlar haqidagi fanning rivojlanishiga turtki bo'ldi. 1932 yilda Rossiyada S.V. Lebedev usuli bo'yicha sintetik kauchuk ishlab chiqaruvchi yirik sanoat korxonasi ishga tushirildi.

Qiziqarlisi shundaki, polimer materiallarning sanoat miqyosida ishlab chiqarilishi polimerlar haqidagi fanning materiyaning alohida shakli sifatida rivojlanishiga qaraganda jadalroq amalga oshdi. Polimerlar kimyosining fan sifatida paydo bo'lishi bosqichlaridan biri A.M. Butlerov tomonidan organik modda kimyoviy tuzilish nazariyasi yaratilishi bilan bog'liq. A.M. Butlerov polimerlanish reaksiyalarida hosil bo'adigan molekulalar tuzilishi va nisbiy barqarorligi orasidagi bog'liqlikni o'rgandi. 20 asr boshlaridan buyon polimerlar tuzilishi haqida nazariy tasavvurlar rivojlanib kelmoqda. Dastlab selluloza, kraxmal, kauchuk, oqsillar kabi biopolimerlar, shunigdek xossalari bilan ularga o'xshash bo'lgan ba'zi sintetik polimerlar (masalan, poliizopren) kichik molekulalardan tashkil topib, nokovalent bog'lar hisobiga eritmada colloid tabiatli komplekslarni ("kichik bloklar" nazariyasi) hosil qilishdek (assotsiyalash) noodatiy qobiliyatga ega, deb tahmin qilingan edi. Bu yangilish fikr ancha vaqt mavjud bo'ldi va o'sha davrning ko'zga ko'ringan olimlari tomonidan ilgari surib kelindi. Shu o'rinda Gess, Garries, Jak Dyuklo kabi olimlarni aytib o'tish kifoyadir. Hozirgi kunda biz bilamizki, bunday

tasdiqlar polimerlarning molekulyar massalarni aniqlashdagi jiddiy tajribaviy xatoliklarga asoslangan. Polimerlar tabiati haqida mutlaqo boshqa tasavvurning muallifi nemis olimi German Shtaudinger edi. U 1921 yilda o'sha davrda ustun bo'lgan kauchuk va boshqa kolloid birikmalarning molekulari qandaydir "assotsiativ kuchlar" ta'sirida nisbatan quyi molekulyar bo'lgan birikmalardan hosil boladi, degan fikrga qarama-qarshi tarzda, ular kovalent bog'lar bilan bog'langan nihoyatda ko'p miqdordagi atomlardan tashkil topishini ko'rsatdi. 1920–1922 yillarda Shtaudinger kauchukni gidratlab, gidrokauchuk oldi, bu modda eruvchan kolloid bo'lib chiqdi. Mazkur eruvchanlik valent kuchlari bilan izohlandi. 1922 yilda Shtaudinger bunday molekularni "makromolekulalar" deb nomlashni taklif qildi. Shunisi qiziqki, Shtaudinger dastlabki vaqtlarda o'z qarashlarini deyarli bir o'zi ilgari surdi.



German Shtaudinger

*(Staudinger, Hermann)
(1881–1965)*

1953-yilda kimyo bo'yicha Nobel mukofotiga sazovor bo'lgan taniqli nemis kimyogari

tsiyasini kashf etdi. Bu barcha ishlarning natijalari kauchukning tuzilishi haqidagi nazariy tasavvurlar to'g'riligi borasidagi munozaralar yakuniga yetmasdan turib qo'llanila boshlandi va sun'iy yuqori-molekulyar birikmalar ishlab chiqarilishining sezilarli darajada

Biroq asta-sekinlik bilan u polimerlar tabiati borasidagi nuqtai nazariga ko'pgina taniqli olimlarning e'tiborini jalb qilishga muvaffiq bo'ldi. Svedberg tomonidan polimerlarning molekulyar massasini aniqlash imkonini beruvchi qurilma – birinchi ultratsentrifuganing ixtiro etilishi Shtaudinger tasavvurlarining tasdiqlanishiga imkon bergan katta hodisa bo'ldi. 1922 yilda Shtaudinger makromolekulalarning zanjirli tuzilish nazariyasini ilgari surdi, u ba'zi polimerlarning o'z eruvchanligini yo'qotishi sabablarini tushuntirib bera olmagach, nazariyani tarmoqlangan makromolekulalar va uch o'lchamli to'r haqidagi fikrlar bilan to'ldirdi. 1934 yilda (V. Xeyer bilan hamkorlikda) uch o'lchamli polimerlanish reaksiyasini kashf etdi. Bu barcha ishlarning natijalari kauchukning tuzilishi haqidagi nazariy tasavvurlar to'g'riligi borasidagi munozaralar yakuniga yetmasdan turib qo'llanila boshlandi va sun'iy yuqori-molekulyar birikmalar ishlab chiqarilishining sezilarli darajada

o'sishiga olib keldi. 1932 yilda Berlinda Shtaudingerning bilishimizcha yuqorimolekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi ilk monografiya hisoblangan "Yuqori molekullari organik birikmalar" kitobi nashrdan chiqdi. Bu olim g'oyalarning g'alabasi polimerlarga kimyo va fizika tadqiqotlarining yangi ob'ekti sifatida e'tibor qaratishni talab etdi.

30-yillar o'rtalariga kelib, polimerlanishning erkin radikalli va ionli mexanizmlari mavjudligi isbotlandi. Polikondensatsiya haqidagi tasavvurlarning rivojlanishida U. Karozersning ishlari katta ahamiyatga ega. Polimer sanoati peshqadamlaridan biri bo'lgan DuPont kompaniyasi bu sohadagi yangi ishlanmalarga taaluqli bo'lgan turli innovatsiyalar o'chog'ga aylandi.



KAROZERS
(Carothers)
Uolles Xyum
(1896-1937)

*Amerikalik kimyogor
Xloropren kauchugni
sintez qilgani (1934),
birinchi sintetik tola
naylonni olishning
sanoat usulini ishlab
chiqqan (1939).*

Mazkur kompaniya laboratoriyasida Shtaudingerning polimerlar tuzilishi haqidagi nazariyasi davomchilaridan biri, garvardlik yosh olim Uolles Karozers faoliyat ko'rsatdi. Karozers kimyoviy zanjirdagi elementlarni almashtirish orqali turli hossali modalar olish mumkinligini birinchilardan bo'lib tushunib yetgan edi. Karozers o'zining polikondensatsiya jarayonlari borasidagi ishlari bilan tanildi (Korozers tenglamasi). Organik sintez usullarini mukammallashtirish jarayonida u bifunksional birikmalarining bosqichli kondensatsiyalanishi orqali chiziqli makromolekulalarni sintez qilish imkoniyatini ko'rsatib berdi, tsikllashtirish va chiziqli polikondensatsiya orasidagi muvozanatni o'rgandi. Shu tarzda polimerlarning makromolekulyar tabiatini rad etuvchi eski qarashlarga uzil-kesil nuqta qo'yildi.

Korozers o'zining amaliy ishlari bilan ham shuhrat qozongan. U naylonni ixtiro qildi. 1938 yilda DuPont kompaniyasi teflon ixtiro qildi, uning afzalligi istalgan turdagi kislotalarni o'tkazmasligi va turli

(quyi va yuqori) haroratga birdek bardoshli ekanligidan iborat bo'lib, uni turmushda va texnikada keng qo'llash imkoniyatini berdi.

Polimerlar haqidagi fanning rivojlanishini polimerlarning makromolekulyar tabiatini tavsiflab beruvchi tadqiqotlarning yangi usullarini joriy etishsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Bunday usullar jumlasiga birinchi galda molekulyar massalarni aniqlash usullari, polimerlar tuzilishini o'rganish usullari kiradi.



**Mark (Mark)
German Frensis**

(1895-yilda

Venada tug'ilgan)

*Amerikalik kimyogar,
yuqorimolekulyar
birikmalar sohasining
atoqli mutahassisi*

Tadqiqotlarning bunday usullarni qo'llash Shtaudingerning polimer ob'ektlar makromolekulyar tabiati haqidagi farazlarining to'g'riligini tasdiqlash imkonini berdi. Bu yo'nalishda amerikalik olim German Markning xizmatlari katta. Uning asosiy ishlari fizikaviy usullar yordamida polimerlar tuzilishini o'rganish, eritmada makromolekularning shakl va o'lchamlarini tadqiq etishga bag'ishlangan. AQSh da polimerlar haqidagi fanning shakllanishi ko'p hollarda German Markning nomi bilan bog'liqdir.

Rossiyada yuqorimolekulyar birikmalar sohasidagi tadqiqotlarning boshlanishi to'yinmagan birikmalarning polimerlanish xususiyatiga ularning reaktiv qobiliyatining omili sifatida e'tibor qaratishni taklif etgan olim – Butlerov A.M. ning ishlariga borib taqaladi.

A.E. Favorskiy, V.N. Ipat'ev va S.V. Lebedevlarning polimerlanish jarayonlari sohasidagi klassuk ishlari aynan shundan boshlangan. 30-40-yillarda kimyogarlar erkin-radikalli polimerlanish mexanizmini aniqlash borasidagi qator muammolarni hal etishga muvaffaq bo'ldilar. Bu esa polimerlanish jarayonlarini boshqarish usullarini bilishda ochqich vazifasini o'tadi.

Akademik N.N. Semyonov, kimyo bo'yi-cha Nobel mukofotining bo'lajak laureati 30-yillarda polimerlanishni zanjirli reaktstiya turlaridan biri sifatida o'rgandi. Mazkur yo'nalishda S.S. Medvedevning tadqiqotlari katta ahamiyat kasb etadi. Uning tomonidan polimerizatsion jarayonlar nazariyasi (1937–1943) ishlab chiqildi, ko'p polimerlanish reaksiyalari mexanizmi aniqlandi.



Akademik Semyonov
Nikolay Nikolaevich
(1896-1986)
*Zanjirli reaksiyalar
nazariyasini yaratgan*

U erkin radikalli polimerlanishning zanjirsimon tabiatini, elgiladi, polimer hosil bo'lishining kinetik va strukturaviy zanjirlari orasidagi o'zaro bog'liqlikni ko'rsatdi, bu esa unga bu reaksiyalarni boshqarish usulini topish uchun imkon yaratdi (1940–1950). Akademik Medvedev S.S. tomonidan emulsiyon polimerlanish mexanizm va qonuniyatlari tadqiq etilgan. U o'z



Akademik Medvedev
Sergey Sergeevich
(1891-1970).
*Polimerizatsion
jarayonlar nazariyasini
yaratgan*

o'quvchilari bilan birgalikda yuqori harorat-bardoshlik xususiyatiga ega bo'lgan yangi elastic materiallarni sintez qildi. S.S. Medvedevning ilmiy va pedagogic faoliyati o'zbekiston bilan xususan Toshkentdagi O'rta-osiyo universiteti bilan ham bog'liq (1920 y.). U, shuningdek O'zbek Xalq xo'jaligi kengashi qoshidagi markaziy kimyo laboratoriyasiga mudirlik qildi (1921 y.).

1950-yillarning boshlariga kelib polimerlar haqidagi fanning kimyoning mustaqil sohasiga aylanishining bosh sababi tegishli kimyoviy tarkib va tuzilishga ega bo'lgan polimer moddalar turli vazifalarni bajara olishini ta'millovchi "makromolekulyarlikning" zarur umumiy xususiyat sifatidagi hal qiluvch o'rnini tushunib yetishdan iboratdir. Sodda qilib aytganda, faqat

uzun molekulyar zanjirlardan tashkil topgan jismlargina yuqori elastic rezinalar, yuqori mustahkam pishiq tolalar va plastiklar, suyuqliklarda o'zlarining boshlang'ich hajmlariga nisbatan yuz va ming foiz miqdorda suyuqlikni yutib bo'kuvchi qattiq jismlar xossalariga ega bolishi mumkin. Oqsillar va nuklein kislotalarga xos bo'lgan xususiyatlarga ega moddalar faqat makromolekulalardangina tashkil topishi mumkin.



Akademik Valentin Alekseevich Kargin
(1907-1969)

*Taniqli ilm arbobi.
Polimerlar haqidagi fanning bilimlarning yahlit sohasi sifatida shakllanishida ulkan hissa qo'shgan olim.*

Polimerlar haqidagi fanning qaror topishida akademik V.A. Karginning hissasi katta. O'z ilmiy faoliyatini klassik kimyogar-analitik va fizik-kimyogar sifatida boshlagan olim 1930 yillarning oxirlariga kelib (S.P. Papkov va Z.A.Rogovin bilan hamkorlikda) birinchi marta o'sha paytdagi tasavvurlarga qarama qarshi ravishda polimerlar eritmaları fazalar qoidasiga bo'ysinuvchi termodinamik qaytar tizimlar ekanligini ko'rsatdi.

Polimerlarning mexanik xossalarini haroratlarning keng oralig'ida tadqiq etish V.A. Karginni ularning fizik va fazaviy holatlari tabiati haqidagi mutlaqo yangi xulosalarga kelishiga sabab bo'ldi. 1950-yillar o'rtalarida ilgari surilgan polimer nadmolekulyar strukturasi uning fizik-mexanik xossalar bog'liqligi haqidagi g'oya keyinroq ko'psonli tajribalar orqali o'z tasdig'ni topdi. Hozirgi zamon polimerlar haqidagi fanda bu asosiy poydevor hisoblanadi. Mazkur g'oya o'sha vaqtdayoq fizik-kimyogar V.A. Karginning polimerlar kimyosi: polimerlar nadmolekulyar strukturasi yo'naltirilgan holda shakllantirish imkonini beruvchi makromolekulalar sintezi va kimyoviy modifikatsiyasi uchun vosita sifatida qiziqishini uyg'otdi.

Bu esa akademik V.A. Kargin maktabi tadqiqotlarining keyingi yillardagi ta'limoti va yo'nalishlarinin belgilab berdi. Mazkur tadqiqotlarga bo'lgan qiziqish birinchi galda sanoatning kauchuklar,

sun'iy va sintetik tolalar, plastmassalar va organik shishalar, lokbo'yoq qoplamalari kabi turli sohalari ehtiyojlari ko'payishi tufayli nihoyatda tengsiz ahamiyat kasb etgan polimerlarning amaliy qo'llanilishi ortib borishi bilan bog'liq. Ushbu davrda polimer moddalar: oqsillar, nuklein kislotalar, polisaxaridlarning tirik tabiatdagi hal qiluvchu o'rni asta-sekinlik bilan oydinlashdi. V.A. Kargin M.V. Lomonosov nomidagi Moskva Davlat universitetining yuqorimolekulyar birikmalar kafedrasi asoschisi va birinchi rahbari bo'lgan.

XX asrning 50-yillariga kelib polimerlar inson hayotining barcha sohalarini qamrab oluvchi asosiy dunyo sanoatining biriga aylandi. Polimerlar mahsulotning "klassik" turlari – qadoqlash vositalari, gazlamalar va boshqa mahsulotlar ishlab chiqarishning takomillashuviga imkon yaratdi. Biroq eng asosiysi – insoniyatga hali ma'lum bo'lmagan yangi mahsulotlar ishlab chiqarila boshlandi: polimerlar elektronika jihozlari, televizorlar, avtomobillar kabi mahsulotlar tayyorlashda qo'llanilmoqda. Plastik materiallardan tibbiyotda keng miqyosda foydalanilmoqda: qon o'rmini bosuvchilar, sun'iy organlar, protezlar, ilgari mo'jizadek tuyulardi.

Shuni ta'kidlash qiziqki, hozirgi vaqtda eng keng tarqalgan polimer – polietilen bo'lib, keyinroq undan ko'pgina boshqa konstruksion materallar olingan. Bu esa etilenning radikal mexanizm bo'yicha katta qiyinchilik bilan polimerlanishi bilan bog'liq. 1933 yilda britaniyalik olimlar Fasset va Gibson turli monomerlar bilan yuqori bosim ostida tajriba olib borish jarayonida polietilen olishga muvaffaq bo'lganlar. Ikkinchi jahon urushidan so'ng yuqori harorat va bosim ostida radikal mexanizm bo'yicha (yuqori bosimli polietilen) olinadigan polietilen iste'mol doirasida qo'llanila boshlandi, uning ommlashishi tengi yo'q hodisaga aylandi.

50-yillarning boshlariga kelib XX asr kimyosida ahamiyati mislsiz bo'lgan inqilobiy hodisa ro'y beradi. U K. Sigler va J. Natta tomonlaridan olefinlar polimerlanishinig metallokompleksli katalizlanishi kashf qilinishi bilan bog'liq. Mazkur kashfiyot faqatgina katta ilmiy ahamiyat kasb etibgina qolmas edi. U, shuningdek sanoatning eng muhim polimerlaridan biri – polietilenning mutlaqo

yanga va nisbatan oddiy usul bilan olinishiga hamda ilgari ma'lum bo'lmagan polipropilen va boshqa kristall stereoregulyar poliolefinlar sintez qilinishiga yo'l ochdi.



**Sigler Karl
Valdemar**
(26.XI.1898 – 11.VIII.1973)



Natta Julio
(26.II.1903–02.V.1979)

Kimybo bo'yicha Nobel mukofoti laureati 1963 y. Stereoregulyar polimerlar sintezini amalga oshirish imkonini beruvchi katalizatorlarning mutlaqo yangi shaklini kashf etishgan

1954 yilda nemis kimyogari Sigler trietilalyuminiy va titan galogenidlaridan iborat kompleks (aralash) katalizatorlarni kashf etdi va ular yordamida polietilenni quyi haroratda sintez qilishga erishdi. Buning asosida Natta katalizatorlarni modifikatsiyalash orqali boshqa oddiy to'yinmagan uglevodorodlarning polimerlanish usullarini ishlab chiqdi va o'sha yiliyoq stereoregulyar polimerlar sintezini amalga oshirdi. Hozirgi vaqtda "Sigler- Natta katalizatorlari" atamasi ostida o'tuvchi metallarning alkyl hosilalari bilan birikmalari (TiCl_4 , TiCl_3 , $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2$ va boshqalar) hamda I–III guruh metallarining boshqa birikmalari komplekslaridan iborat tizimlarining keng qatori tushuniladi.

Sigler tomonidan olingan quyi bosimli polietilen o'ta "qattiq" va qayta ishlashda noqulayliklarga olib kelar edi. Uning yumshash harorati va zichligi o'sha vaytda yahshi ma'lum bo'lgan, ingliz kimyogarlari tomonidan ikkinchi jahon urushidan oldin sintez qilingan yuqori bosimli polietilenga qaraganda ancha yuqori bo'lib chiqdi. Polietilening har ikkala turining rentgenogrammalarni tahlil qilish natijasida Natta sigler polietileninig kristallanganligi 90% ni, ayni vaqtda yuqori bosimli polietilening kristallanganligi 50% ni tashkil etishini ko'radi. Fikrlash qobiliyatiga ko'ra strukturalarni yahshi tushunadigan Natta sigler katalizatorini propilenga qo'llashga qaror qiladi. Trietilalyuminiy va titan tetraxloridi (sigler katalizatori) ishtirokida o'tkazilgan ilk tajribalarda amorf va kristall fraktsiyalardan iborat polipropilenlar aralashmasi hosil bo'ladi. Natta katalizatorni birmuncha modifikatsiyalab, ($TiCl_4$ o'rniga $TiCl_3$ qo'llaniladi) sintetik yuqorimolekulyar birikmalarning yangi sinfini - *stereoregulyar polimerlarni* olishga muvaffaq bo'ldi. Shunday qilib, 1954 yilda u hamkasblari bilan birgalikda propilenning katalitik polimerlanishi usulini ixtiro qildi, bu usulda olingan olingan yuqorimolekulyar mahsulot undagi har bir monomer halqasining barcha yon zanjirlari tasodifan yo'nalgan bo'lmay, balki molekulaning bir tarafida joylashganligi bilan qilar edi. Olingan polipropilenning tuzilishini o'rganib chiqqan Natta o'z ayoli - tilshunoslik fanlari professoridan bu strukturani ta'riflash uchun mos nom topib berishni so'raydi va u "barchasi bir tomonda" ma'nosini beruvchi "izotaktik" atamasini taklif etadi. Bu yangi ibora o'sha ondayoq kimyo adabiyotidan o'rin topadi. Polimerlarning boshqa regulyar strukturasi ham o'hshash tarzda tavsiflana boshlandi. Natta olingan yangi polimer mustahkamligi, yuqori suyuqlanish harorati va yuqori darajada kristallanishga egaligi hamda ko'p jihatdan Sigler tomonidan olingan polietilendan afzal ekanligini payqaydi. Yangi materialning molekulyar strukturasi belgilash maqsadida olib borilgan rentgenografik va elektromografik tadqiqotlar Siglarning yangi katalizatorlari noodatiy tekis (regulyar) atom fazoviy tuzilishga ega bo'lgan makromolekulalarning hosil bo'lishiga olib kelganligini ko'rsatdi. Kristall strukturali polipropilenning olinishi polimer kimyosida yangi- *stereohususiy*

polimerlanish sohasini ochib berdi. Sterik tartiblangan strukturali polimerlarning yangi sinfi stereoregulyar polimerlar degan nom oldi, trialkilalyuminiy va titantrixloridi hamda shu kabi katalitik tizimlar esa Sigler-Natta katalizatorlari deb atala boshlandi. Yangi polimarlar strukturasi va fazoviy yoʻnalganligini nazorat qilishda kimyogorlar uchun bu katalizatorlarning ahamiyati nihoyatda katta.

Yuqorimolekulyar birikmalar kimyosining keyingi XX asrning 60-70-yillaridagi rivojlanishi polimerlar sintezi masalalari hamda polimerlar va ular asosidagi kompozitsiyalarning fizik-kimyoviy, fizik-mexanik xususiyatlarini tadqiq etish bilan bogʻliq boʻlgan koʻpgina yoʻnalishlarning shakllanishiga olib keldi. Qisqacha tarixiy sharhning oʻzida polimerlar haqidagi fanning mazkur yillarda rivoj topgan barcha yoʻnalishlarini yodga olishning imkoni yoʻq. Shuning uchun ulardan baʼzilari ustida toʻxtalib oʻtamiz.

Akademik V.A. Kabanovning asosiy ilmiy ishlari polimerlanish jarayonlarining kinetikasi va mexanizmlari, interpolimer reaksiyalar, interpolimer komplekslarning xossalari va qoʻllanilishi, biopolimerlar (shuningdek, fermentlar) ni sintetik molekulalar bilan modellashtirish, biologik faol polimer agentlarni yaratishning tadqiqot yoʻnalishlarini qamrab oladi. U oʻz shogirdlari bilan birgalikda vinil va allil monomerlarining zanjirning oʻsishi, uzilishi va uzatilishi kabi elementar jarayonlarda katalizatorlar yoki sekinlashtiruvchilar vazifasini bajaruvchi kompleks hosil qiluvchilar ishtirokidagi polimerlanish jarayonlarining alohida turi sifatidagi kompleks-radikal polimerlanishi kontseptsiyasini ishlab chiqdi va asosladi. Shuningdek, u ion monomerlarining radikal polimerlanishi xususiyatlarini belgilab berdi. V.A. Kabanov interpolielektrolit komplekslardagi supramolekulyar polielektrolit strukturalarning “molekulyar tanish” va oʻz-oʻzini toʻplashida hal qiluvchi oʻringa ega boʻlgan makromolekulyar almashinish va oʻrin olish reaksiyalarini aniqladi va miqdoriy tadqiqotlar olib bordi. Bu tadqiqotlar yangi avlod vaksinalari va immunogenlar yaratishning ilmiy asoslarini ishlab chiqishda muhim ahamiyat kasb etdi. 1972-1977 yillarda V.A. Kabanov tahriri ostida biz bugungi kunda ham foydalanib kelayotgan “Polimerlar entsiklopediyasi” nashr etildi. Akademik V.A. Kabanov uzoq yillar

M.V. Lomonosov nomidagi MDU ning yuqorimolekulyar birikmalar kafedrasini boshqardi.

Rossiya polimer taniqli namoyondalaridan biri akademik Nikolay Alfredovich Platedir. U akademik V.A. Kabanovning shogirdi va M.V. Lomonosov nomidagi Moskva davlat universitetining yuqorimolekulyar birikmalar kafedrasining ilk bitiruvchilaridandir (akademiklar V.A. Kabanov va N.F. Bakeev bilan bir qatorda). U fanning yirik tashkilotchisi bo'lgan. N.A. Plate makromolekulalar funktsional guruhlari reaksiya qobiliyatining polimer materiallar modifikatsiyasining ilmiy asosi sifatidagi miqdoriy nazariyasini yaratdi, mezogen guruhli suyuq-kristalli termotrop polimerlarni kashf etdi, bu esa optika, elektronika va yuqori texnologiyalarning boshqa sohalari uchun suyuq kristalli polimerlar va kompozitsion materiallarning yangi avlodi yaratilishiga olib keldi. Plate payvandlangan blok-sopolimerlar xususiyatlarining qonuniyatlarini ularni tashkil etuvchi polimer komponentlar xossalriga nisbatan belgilab berdi, taroqsimon polimerlarning strukturasi va fizik-kimyoviy hossalari tadqiq etish ustida ish olib bordi.

1970-1980 yillarda akademik Plate rahbarligi ostida fanning yangi sohasi – tibbiy-biologik polimerlar kimyosi vujudga keldi. Shu sababli gemo- va immunostimullash xususiyatiga ega bo'lgan biologik faol polimerlar sintezi va ularni tadqiq etish istiqbolli yo'nalishlarning biriga aylanadi. Uning ilmiy ixtirolari qatoridan tibbiy-biologik maqsadlar uchun mo'ljallangan polimer materiallar – inson organizmini zaharli moddalardan tozalash uchun selektiv xossali sorbentlar, protezlar, organ va to'qimalar uchun biomaslashuvchi polimer materiallar olish sohasidagi muhim yo'nalishning yaratilishi ham o'rin olgan. N.A. Plate rahbarligi ostida diabet xastaligini davolash uchun insulinning yangi



**Akademik Nikolay
Alfredovich Plate**
(1934-2006).

*Taniqli olim, yuqori
molekulyar birikmalar
sohasining ilmiy
asoschilaridan*



**Akademik Viktor
Aleksandrovich
Kabanov**

(1934-2006)

*Taniqli olim,
yuqori molekulyar
birikmalar sohasida
dunyo tanigan
yo'lboshchilardan bir.*

noin'eksion swhaklini yaratishdek o'ta muhim muammoning hal etilishiga erishildi.

Polimerlar haqidagi fanning keyingi vaqtlardagi taraqqiyoti polimerlanish reaksiyalarini boshqarish bilan bog'liq bo'lgan yangi yondashuvlarni ishlab chiqish, belgilangan strukturaviy tuzilish va molekulyar tavsiflarga ega bo'lgan polimerlarni olish bilan bog'liq. Shu sababli makromolekulalarning psevdotirik radikal polimerlanish yo'li bilan nazorat qilgan holda sintez qilish usulari katta ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otmoqda. Psevdotirik radikal polimerlanish mexanizmining kasf etilishi K. Matyajevski (AQSh), B.R. Smirnov (Rossiya), Moad, Ritsardo (Avstraliya), M.B. Lachinov, V.B. Golubev, M.Yu. Zaremskiy, D.F. Grishin (Rossiya) kabi olimlarning nomi bilan bog'liq. Psevdotirik radikal polimerlanishning makromolekulalar sintezining an'anaviy mexanizmlariga nisbatan afzalligi berilgan molekulyar massali, tor molekulyar-massaviy taqsimlanishga ega bo'lgan polimerlarni olish imkoniyatlari mavjudligidadir. Nazorat qilinadigan makromolekulalar sintezi molekulyar dizayn va berilgan strukturaviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar va sopolimerlar yaratish istiqbollari katta yo'l ochadi.

Shunday qilib, yuqorimolekulyar birikmalar kimyosi tobora rivojlanib, fanning organik, fizikaviy va kolloid kimyo sohasidagi ilmiy yutuqlarni o'zida jamlagan va fizika fanining tadqiqot uslublari keng miqyosda qo'llaniladigan ilm-fanning mustaqil sohasi sifatida ajralib chiqdi. Taxminimizcha, yuqorimolekulyar birikmalar kimyosining xalq xo'jaligi rivojiga qo'shajak hissasi yanada ortib boradi.

1.2. O'zbekistonda polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi



**Akademik
Usmonov Hamdam
Usmonovich
(1916-1994).**

*Mashhur olim,
O'zbekistonda
polimerlar haqidagi
fan tashkilotchisi*

O'zbekistonda polimerlar kimyosi borasida ilk tadqiqotlarning yo'lga qo'yilishi birinchi galda, akademik V.A. Karginning shogirdi, polimerlar haqidagi fan sohasining namoyondalaridan biri, yirik o'zbek olimi Hamdam Usmonovich Usmonov nomi bilan bogliqdir. Hamdam Usmonovich 1946 yildan SADU fizikaviy kafedrasining dotsenti bo'lgan. U talabalarga kimyoviy termodinamika, fizikaviy kimyo bo'yicha ma'ruzalar o'qiydi va tabiiy polimerlarni tadqiq etishda termodinamik usullarni qo'llagan holda polimerlar kimyosi sohasidagi ilmiy tadqiqotlarni olib boradi.

O'zbekistonda selyuloza sohasidagi tadqiqotlar xalq xo'jaligida katta ahamiyat kasb etadi, zero, paxta tolasining 96% ga yaqin qismini tabiiy polimer bo'lgan selluloza tashkil etadi.

X.U. Usmonov, Universitet dotsenti bo'lgan vaqtlarida paxta tolasini o'rganish ustida ish olib boradi.

1950 yilda X.U. Usmonov Respublikada birinchi tabiiy polimerlar laboratoriyasini tashkil etadi. X.U. Usmonovning tashkilotchi olim sifatidagi qobiliyati O'zR FA ning kimyo institutlarining tashkil etilishida yaqqol namoyon bo'ldi. 1952-1956 yillarda professor X.U. Usmonov O'zSSR FA Kimyo institutiga rahbarlik qildi. 1956 yilda mazkur institutning bir necha laboratoriyalari negizida O'simlik moddolari va paxta kimyosi institutini tashkil etdi va 1959 yilgacha uning birinchi direktori sifatida faoliyat olib bordi.

Tabiiy va sintetik polimerlar metallokomplekslarini, shuningdek immunistimullash xususiyatiga ega bo'lgan biologik faol polimerlarning olinishi va ularni tadqiqotidan iborat bo'lgan yirik

ilmiy yo'nalishning rivojlanishi O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi Rashidova S.Sh. nomi bilan bog'liq. Akademik Rashidova S.Sh. ning fundamental ishlanmalari o'z amaliy tatiqiga ega.



**Akademik
Rashidova Sayyora
Sharafovna**

O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi, Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining tashkilotchisi va rahbari, tabiiy va sintetik polimerlar kimyosi sohasining taniqli olimi

1980 yilda boshlangan tadqiqotlar bora-bora istiqbolli ilmiy yo'nalish – o'simliklarni himoyalash kimyoviy vositalarining polimer preparativ shakllarini yaratish, polimerlarning tirik organism (urug'lar) bilan o'zaro ta'sirini o'rganish borasidagi tadqiqotlar sifatida taraqqiy topdi. Mazkur tadqiqotlarning amaliyotga tatbiq etilishi qishloq xo'jaligi o'simliklari urug'larining ekish sifatlarini yaxshilash va nihoyat natijada hosildorlikning ortishiga olib keluvchi urug'larini kapsullashda polimerlarni qo'llash bilan bog'liq yondashuvlarni joriy etish imkonini berdi. O'zbekistonda pahta chigitlarini ekuvga tayyorlash korxonalarida har yili urug'larini kapsullash ekologik xavfsiz texnologiyasi va o'simliklarni himoyalash kimyoviy vositalarining yangi polimer preparativ shakllari qo'llanilib kelinmoqda.

Polimer fani haqidagi tasavvurlarning yuqorimolekulyar birikmalar kimyosi, fizikasi va texnologiyasini o'z ichiga olgan bilimlarning yahlit bir sohasi sifatida shakllanishida sohalararo yondashuvning rivoj topishida akademik S.Sh. Rashidovanning hissasi nihoyatda katta.

Polimerlar kimyosi sohasidagi O'zbekistonning kozga korinagan olim M.A. Asqarovdir. Uning tomonidan 500 dan ortiq ilmiy maqolalar, 100 dan ortiq mualliflik guvohnomalari va 15 dan ortiq darsliklar nashr etilgan. Olim Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutining kimyoviy texnologiya laboratoriyasi, kimyoviy texnologiya kafedrasida shuningdek, yuqorimolekulyar birikmalar kimyoviy tex-

nologiyasi muammolari laboratoriyasi asoschisi hisoblanadi.

Polimerlar haqidagi fan O'zbekiston Milliy universitetida ham rivojlandi. Tabiiy polimerlar borasidagi birinchi tadqiqotlar 50-yillarda H.U. Usmonov tomonidan fizikaviy kimyo kafedrasida olib borildi. Keyinroq, deyarli yarim asr davomida O'zbekiston Milliy universitetida polimerlar kimyosi O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi, professor O'.N. Musaevning (1936-2007 yy.) bevosita ishtiroki va rahbarligi ostida rivojlandi. U yangi avlod dori vositalari sifatida tibbiyotda, veterinariyada va xalq xo'jaligida



**Akademik
Asqarov Mirhoji
Asqarovich**

qo'llash uchun o'ziga xos xususiyatlar majmuasiga ega bo'lgan yangi monomerlar va polimerlar sintezi borasida tadqiqotlar olib bordi.

1979 yilda Musaev O'.N. universitetning fizikaviy kimyo kafedrasida tibbiy maqsadlarga mo'ljallangan polimerlar ilmiy-tadqiqot laboratoriyasini, shuningdek, yuqori molekularli birikmalar kimyosi sohasida hozirgi kunga qadar yuqori malakali mutaxassislarni tayyorlab kelayotgan sintetik polimerlar kimyosi kafedrasini tashkil etdi va unga rahbarlik qildi. Kafedraning muvaffaqiyatli ish olib borishi radikal polimerlanish sohasining taniqli olimi, yoshlarning ustoz va murabbiyi, professor T.M. Boboev nomi bilan bog'liq.

O'zMU da polimerlarning fizikaviy va radiatsion kimyosining rivojlanishi professor R.S. Tillaev nomi bilan bog'liq. Uning ilmiy rahbarligi ostida interpolimer komplekslarni olish, ularning termodinamik va fizik-kimyoviy xossalarni o'rganish va struktura-xossa qonuniyatlarini belgilash bo'yicha tadqiqotlar olib borildi. Shuningdek u kimyo sanoatining ikkilamchi xomashyosi va chiqindilari asosida polimer ingibitorlar va korroziyaga qarshi qoplamalar yaratishning fizik-kimyoviy asoslarini ishlab chiqdi.

Professor Sirliboev T.S. (1938-2010 yy.) tomonidan 170 dan ortiq organik birikmalar sintez qilinib, ularning xossalari va qo'l-

lash sohalari o'rganilgan. U alifatik va atsetilenli spirtlarning vinil birikmalari, fenol va uning hosilalari, aminlar, karbon kislotalar va boshqa moddalar sintezi ustida ilmiy ish olib bordi.

70 yillarning boshlarida Kimyo-texnologiya institutida (u paytda Toshkent politexnika institutining kimyo fakulteti) mutaxassislar tomonidan polimerlar sintezi jarayonlari tadqiq qilinadigan muammolar laboratoriyasi tashkil etildi. Mo'tadil haroratda sintez olib borish imkonini beruvchi radikal polimerlanishning donor-aktseptor initsirlanish qonuniyatlari belgilandi. Muammolar laboratoriyasi tadqiqotlarining katta qismi vinil monomerlarining emulsion polimerlanishiga bag'shlangan. Muammolar laboratoriyasining faoliyatiga akademik Askarov M.A., prof. Jalilov A.T. katta hissa qo'shganlar.

Polimerlar haqidagi fan sohasidagi fundamental va amaliy bilimlar rivojlanishi o'zining amaliy tatbiqiga ega. Hozirgi paytda O'zbekiston Respublikasi polimer materiallari ishlab chiqaruvchi rivojlangan sanoatga ega. Birinchi galda, bu O'zbekistonni eng muhim konstruksion material bilan to'liq ta'minlayotgan Sho'rtan gaz-kimyo majmuasining polietilen ishlab chiqarish tarmog'iga taluqlidir.

Navoiy shahrida poliakrilonitrildan akrilonitril (Nitron tolasi) ishlab chiqarish korxonasi ishga tushirilgan.

O'zbekistonda paxta sellyulozasi va uning efirlari ishlab chiqaryuvchi qator korxonalar mavjud.

O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida ipak qurti g'umbagidan poliaminosaxaridlar – xitin va xitozanni olish texnologiyasi ishlab chiqildi.

Hozirgi bosqichda O'zbekistonda polimerlar kimyosi, fizikasi va texnologiyasi sohasidagi tadqiqotlar faol rivojlanib bormoqda. Yaqin vaqtlarda ko'p tonnali polioropilen va polivinilxlorid ishlab chiqarish korxonalarini o'zlashtirish ko'zda tutilmoqda. Paxta sellyulozasi va uning hosilalarini ishlab chiqarishning yangi quvvatlari ishga tushirilmoqda. Kam tonnali maxsus xossalari polimerlar ishlab chiqarish tarmog'i keng ko'lamda rivoj topadi.

1.3. O'zbekiston respublikasi fanlar akademiyasi polimerlar kimyosi va fizikasi instituti



O'zbekistonda polimerlar haqidagi fan tarixida 1978 yil Toshkent shahrida MAKPO 78 xalqaro simpoziumining o'tkazilishi muhim voqea bo'ldi, uning samarasi sintetik polimerlarning kompleks tadqiqoti bo'yicha akademik markaz tashkil etish g'oyasining tug'lishi va amalga oshishi uchun kuchli turtki bo'ldi 1979 yilda akademiklar X.U. Usmonov, M.N.Nabiev, O.S. So-diqovlar Polimerlar kimyosi bo'limini tashkillashtirish g'oyasi bilan chiqdilar va tashkilot ilmiy-tadqiqot instituti huquqlarga ega bo'ldi.

Uning rahbari etib Sayyora Sharapovna Rashidova tayinlandi. Polimerlar kimyosi bo'limi yosh jamoaning oyoqqa turishi va rivojlanishda bebaho yordam ko'rsatgan polimerlar kimyosi va fizikasi sohasining taniqli olimlari – akademiklar V.A. Kabanov, N.A.Plate, N.M. Emmanuel, V.V. Korshak, N.S. Yenikolopovlarning ilmiy maktablari bilan qalin aloqalar o'rnatdi. Polimerlar kimyosi bo'limining ijodiy va tashkiliy osishi natijasida uning negizida 1981 yilda direktori O'zbekistonning xizmat ko'rsatgan fan arbobi, akademik Rashidova S.Sh.bo'lgan O'zbekiston FA ning Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti tashkil topdi. Institut tadqiqotlarining asosiy tad-

qiqot yoʻnalishlari suvda eruvchan polimerlar metallokomplekslarini sintez qilish, tabiiy polisaxaridlarni olish va tadqiq etishdan ibirat edi. Radikal polimerlanish usullari yordamida polimerlarni sintezi qonuniyatlarini tadqiq etish muhim yoʻnalishlardan biri edi. Oʻzbekistonda bu tadqiqotlar akademik Asqarov M.A. tomonidan boshlangan. Uning rahbarligi ostida qator vinil va allil monomerlarning radikal polimerlanishi va sopolimerlanishi mexanizmlari va ularni boshqarishning asosiy qonuniyatlari belgilandi. Institutning 90 yillarning birinchi yarmida Sellyuloza kimyosi va texnologiyasi instituti bilan birlashishi institut tarixidagi muhim voqea boʻldi. Bu birlashuv mahalliy xomashyo asosida sellyuloza, shuningdek, uning oddiy va murakkab efirlarini olish bilan bogʻliq qator ilmiy yoʻnalishlarning rivojlanishiga olib keldi.

Oʻzbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti Markaziy Osiyoda tabiiy va sintetik polimerlar kimyosi, fizikasi va texnologiyasi sohasida faoliyat olib boruvchi yetakchi ilmiy markaz hisoblanadi. OʻzR FA PKFI da polimerlar kimyosi va fizikasining uzviy bogʻliqligi ostida fundamental tadqiqotlar olib borilmoqda. mintaqviy muammolar va ekologik ahvolni hisobga olgan holda qishloq xoʻjaligi va tibbiyot ehtiyojlari uchun suvda eruvchan sintetik va tabiiy polimerlarni yaratish printsiplari ishlab chiqildi. Har tomonlama sinovdan oʻtgan va taʼsir koʻrsatuvchi biologik faol moddaning sarfi kamaytirilgan holda samaradorlikning ortishiiga olib keluvchi oʻsimliklarni kimyoviy himoyalash vositalarining kam zararli, suvda eruvchan polimer preparativ shakllarini qoʻllagan holda qishloq hoʻjalik ekinlari - paxta, guruch, shakarqamish, makkajoʻhori, bugʻdoy va sabzavot-poliz ekinlari urugʻlarini kapsulalashning xavfsiz texnologiyalari ishlab chiqildi. Hozirgi vaqtda Institutda polimerlar kimyosi, fizikasi va texnologiyasi sohasining quyidagi asosiy yoʻnalishlarida tadqiqotlar olib borilmoqda:

- Tabiiy polisaxaridlar – xitin, xitozan va ularning hosilalari asosidagi biologik faol polimerlar sintezi, kimyoviy modifikatsiyasi va tadqiqi.
- Polimer tizimlarda nanozarralar va nanostrukturalar shakllanishi va qaror topishi qonuniyatlari.

- Makromolekulalar dizayni, sintez-struktura-hossalar o'zaro bog'liqligi, kimyoviy va fizikaviy modifikatsiya, polimer-polimerli aralashmalar, polimermetallokomplekslar, polimerlar eritmalari;

- Nanostrukturali morfologiyaga ega bo'lgan kompozitsion polimer materallarni olish hamda ularning fizik va fizik-kimyoviy xossalarni tadqiq etish;

- Kam tonnali maxsus maqsadlarga mo'ljallangan polimerlarni olish texnologiyasi

- XX asrda fanning jadallik bilan taraqqiy etishi 80-yillarning oxirlariga kelib polimer tizimlarda nanozarralar va nanostrukturalarning nazorat qilinadigan sintezi usullarining paydo bo'lishiga olib keldi. Nano'lchamli morfologiyali (tuzilishli) strukturaga ega bo'lgan polimerlar mutlaqo yangi xossalarni namoyon qiladi. Material va tizimlarga mutlaqo yangi sifatlarni berish asnosida nanotxnologiya odam hayotining barcha mavjid jabhalaridagi taraqqiyotni ta'minlamoqda. Polimerlarda nanostrukturalarni shakllantirish shart-sharoitlarini belgilash, ular asosida yangi materiallar va kompozitsiyalarni yaratish hozirgi vaqtda polimerlar haqidaqi fan sohasida O'zR FA PKFI da rivojlanib borayotgan asosiy yo'nalishlardan biridir. Polimerlarda nanostrukturalarni olish usullarini ishlab chiqish, ekstremal (eng yuqori), iste'mol sifatlari nuqtai nazaridan olganda o'ta yuqori mustahkamlik, plastiklik, tashqi ta'sirlarga moslasha olish kabi dasturlanadigan xossalarga ega bo'lgan materiallar ishlab chiqarish istiqbollarni ochadi. Xitozan asosidagi biologik faol polimerlar, polimer-metallokomplekslari, paxta sellyulozasi va uning hosilalari kimyosi bo'yicha olib borilgan tadqiqotlar qishloq xo'jaligi va tibbiyotda qo'llash uchun mo'ljallangan qator preparatlarning yaratilishi va amaliyotga tatbiq etilishiga omil bo'ldi. Institut tuzilmasida 5 ta tadqiqot laboratoriyasi mavjud.



akademik
Rashidova S.Sh.
Istiqbolli polimerlar
sintezi laboratoriyasi
mudiri



t.f.d., prof.
Sarimsoqov A.A.
Paxta sellulozasi va
uning hosilalari kimyosi
va texnologiyasi
laboratoriyasi mudiri



t.f.d., prof.
Ashurov N.R.
Nanokompozitsion
polimer materiallar
laboratoriyasi
mudiri



t.f.d. Ataxanov A.A.
Fizik-kimyoviy tadqiqot
usullari laboratoriyasi mudiri



f-m.f.d. Nurgaliev I.N.
Polimerlar kimyosi va fizikasi
nazariy asoslari laboratoriyasi
mudiri

Polimerlar haqidagi fan yuqorimolekulyar birikmalar kimyosi va fizikasining chambarchas bog'langan sohalarini o'z ichiga olgan sohalararo fan hisoblanadi. Shundan kelib chiqqan holda mazkur bilimlar sohasining uygun tarzda rivojlanishi uchun akademik Rashidova S.Sh. tashabbusi bilan 1994 yilning may oyida O'zbe-

kiston Milliy Universitetining fizika fakultetida polimerlar fizikasi kafedrasini tashkil etildi. ToshDU ning 1998 yil, 8-yanvardagi Ilmiy kengashi qarori bilan kafedra O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi qoshidagi O'quv-ilmiy markaziga aylantirildi. Ushbu markaz 01.04.19 "Polimerlar fizikasi" ixtisosligi bo'yicha yuqori malakali kadrlar tayyorlaydigan Markaziy Osiyodagi yagona dargoh hisoblanadi. Kafedra faoliyatini tashkillashtirishga professor Usmonov T.I. va f-m.f.d. Xolmo'minov A.A. salmoqli hissa qo'shdilar.

Shuni ta'kidlash kerakki, mazkur ilmiy markaz universitetda birinchilardan bo'lib Respublikaning Fanlar akademiyasi tizimiga biritilgan. Bu ilm-fan uchun, shuningdek sanoat tarmoqlari uchun mutaxassislar tayyorlashda institutning akademik salohiyatidan to'liq foydalanish imkonini beradi. O'quv-ilmiy markazi doimiy ravishda MDH mamlakatlarining akademik, sohaviy institutlari, shuningdek yaqin va uzoq chet davlatlarning OTM lari bilan aloqalar o'rnatgan.

1-bobga savollar

1. Polimerlar haqidagi fanning mustaqil soha sifatida shakllanishining qanday asosiy bosqichlarini bilasiz? Polimerlar haqidagi hozirgi zamon tasavvurlarining yuzaga kelishida G. Shtaudingerning hissasi.

2. 19-asrda kimyogarlardan tomonidan qanday birinchi sintetik va tabiiy polimerlar olingan?

3. Sintetik polimerlarning sanoat miqyosida ishlab chiqarilishi qachondan boshlab yo'lga qo'yilgan? Sanoat miqyosida qanday sintetik polimerlar ishlab chiqarila boshlandi?

4. Qanday yangi tadqiqot usullarining tatbiq etilishi polimerlar tabiati haqidagi zamonaviy tasavvurlarning shakllanishiga sabab bo'ldi?

5. XX asrning 50 yillari o'rtalarida qanday muhim hodisa ko'p tonnali polimer industriyasining (sanoatining) taraqqiy etishiga kuchli turtki bo'ldi?

6. O'zbekistonda polimerlar haqidagi fanning asoschilari bo'lgan taniqli olimlarning nomlarini ayting?

7. O'zbekistondagi qanday ilmiy markazlar polimerlar haqidagi fan sohasida tadqiqotlar olib boradilar?

8. O'zbekistondagi qaysi ilmiy muassasa polimerlar kimyosi, fizikasi va texnologiyasi bilan shug'ullanuvchi tashkilot hisoblanadi? U qanday va nima sababdan tashkil etilgan?

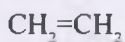
9. O'zbekistonda polimer mahsuloti ishlab chiqarish bilan shug'ullanadigan asosiy korxonalar nomlarini ayting? Bu korxonalarda qanday polimerlar ishlab chiqariladi?

2. UMUMIY MA'LUMOTLAR. TA'RIFLAR VA ATAMALAR

Polimerlar haqidagi fanning asosiy atamalari va ta'riflari. Polimerlar strukturasi. Polimer zanjirning kimyoviy tuzilishi. Molekulyar massa va molekulyar-massaviy taqsimlanish haqida tushuncha. Polimerlarning molekulyar massalarini aniqlash usullari.

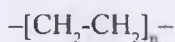
Yuqori molekulari birikmalar, agar ularning makromolekulalari takrorlanuvchi bir xil halqalardan iborat bo'lsa, polimerlar, agar takrorlanuvchi bir necha xil halqalardan tashkil topgan bo'lsa sopolimerlar deb ataladi. Polimerlar yoki sopolimerlar hosil bo'lishida ishtirok etgan birikmalar monomerlar deb yuritiladi. Monomerlardan makromolekulalar hosil bo'lish jarayoni polimerlanish deyiladi. Bu reaksiyaning mexanizmiga ko'ra monomerlar kimyoviy tarkibi o'zgarmagan holda yoki ba'zi bir o'zgarishlar bilan o'zaro birikadi. Makromolekulada bir-biriga ketma-ket bog'langan monomerlar monomer halqalari deyiladi. Makromolekuladagi monomer halqalari soni polimerlanish darajasi deb ataladi.

Makromolekula – katta molekulyar massaga ega bo'lgan molekula bo'lib, tarkibida ko'p miqdordagi atom va atom guruhlarini tutgan kimyoviy ansamblni tashkil etadi. Organik birikmaning makromolekulasiga oddiy misol qilib, etilen molekulasidagi π –bog'ning uzilishidan hosil bo'lgan ikkita metilen guruhlardan iborat formulasi bilan keltirilgan polietilen makromolekulasini keltirish mumkin:



monomer

(etilen)



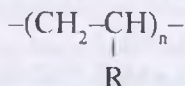
Polimerdagi n marotaba

takrorlanuvchi monomer halqasi

(polietilen)

Makromolekula nomi – polietilen, *poli-* old qo'shimchasi-ni monomer nomiga qo'shish orqali hosil bo'lgan. Vodород atomi

qandaydir funktsional guruhga (R) almashganda quyidagi umumiy formulaga ega bo'lgan polimer guruhi hosil bo'ladi:

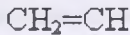


Bu formula asosida, etan gomologik qatorining vakillari (agar R-alkyl o'rinbosarlari -CH_3 , $\text{-C}_2\text{H}_5$ va sh.o' bo'lsa, **poliolefinlar**) yoki Cl, F, OH, COOH, OCOR, OR, CN, CONH₂ kabi funktsional guruhlarni tutgan boshqalarni boshqa hosilalar keltiriladi. Shuni aytib o'tish kerakki, ko'pgina polimarlar nomi asosan boshlangich monomerning ma'no bermaydigan (trivial) yoki to'g'ridan-to'g'ri nomi asosida unga poli- old qo'shimchasini qo'shish orqali hosil qilingan, masalan, poliakril kislotasi $\text{-(CH}_2\text{-CHCOOH)}_n\text{-}$, poliakrilonitril $\text{-(CH}_2\text{-CHCN)}_n\text{-}$, polivinil spirti $\text{-(CH}_2\text{-CHOH)}_n\text{-}$ va boshqalar. Ularning barchasi organik kimyo klassifikatsiyasi va nomenklaturasiga muvofiq identifikatsiyalanadi – galogen hosilalari, spirtlar, karbon kislotalar va ularning hosilalari (oddiy va murakkab efirlar, nitrillar, amidlar), aminlarva ularning tuzlari va boshqalar. Quyida ba'zi ko'p tarqalgan monomerlar nomi va formulasi keltirilgan. Amaliyotda odatda, monomerlar nomi qavs ichida berilgan ma'no bermaydigan nomlari qo'llaniladi:

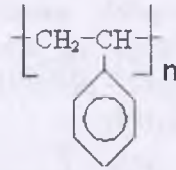
Monomerning nomi va struktura formulasi

Polimerdagi monomer halqasining nomi va struktura formulasi

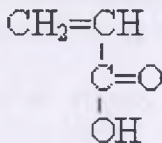
Vinilbenzol (Stirol)



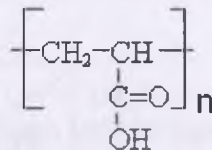
Polistirol



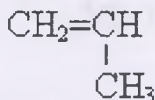
Propen (akril) kislotali



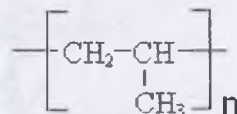
Poliakril kislotali



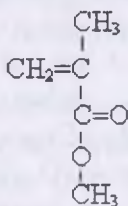
Propen (propilen)



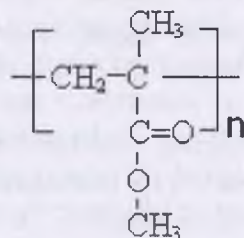
Polipropilen



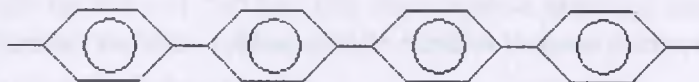
Metil 2-metilpropenat
(Metilmetakrilat)



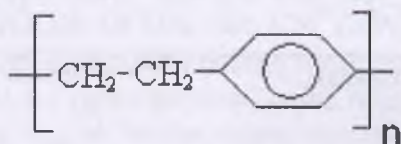
Polimetilmetakrilat



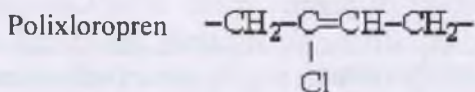
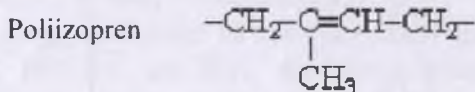
Makromolekuladagi asosiy polimer zanjir aromatik halqalardan tashkil topgan bo'lishi mumkin. Misol – polifenilen:



Shuningdek, asosiy polimer zanjir navbatma-navbat joylashgan alifatik va aromatik halqalardan iborat bo'lishi ham mumkin. Misol – polietilfenilen:

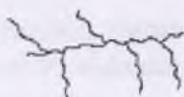
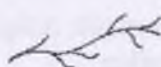


Makromolekulaningi asosiy polimer zanjiri to'yinmagan bog'larga ega bo'lishi mumkin:

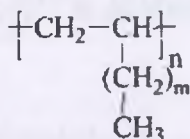
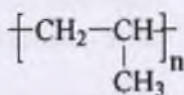


Yuqorida faqat $-\text{A}-\text{A}-\text{A}-\text{A}-$ turidagi chiziqli makromolekulalar haqida so'z yuritildi, bu yerda A – takrorlanuvchi halqalardir.

Sintezning ma'lum sharoitlarida makromolekulalar hosil bo'lish reaksiyasi tarmoqlangan makromolekulalar hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin, tarmoqlar qisqa zanjirli yoki uzun zanjirli bo'lishi mumkin:



Qisqa tarmoqli molekularlarga misol tariqasida izobutan, izo- va neopentanlar, 2,2,3-trimetilpentanni kelturish mumkin. uzardagi metil guruhlari tarmoq vazifasini bajaradi. Alkil o‘rinbosari qanchalik ko‘p uglerod atomlarini hosil qilsa, tarmoq shunchalik uzun bo‘ladi:



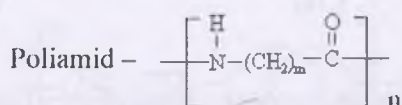
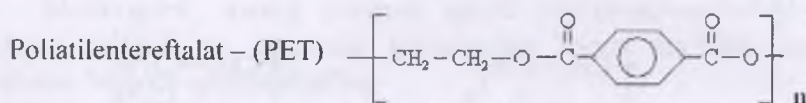
Makromolekulalar o‘z strukturasi ga ko‘ra fazoviy choklangan bo‘lishi mumkin:



Choklangan makromolekulalar (uch o‘lchamli struktura) yonaki reaksiyalar borganda yoki maxsus kiritilgan moddalar ishtirok etganda (choklovchi agentlar), ionlovchi nurlanish va boshqa omillar ta‘sirida hosil bo‘ladi. Uch o‘lchamli strukturaga ega bo‘lgan polimerlar uchun molekulyar massa tushunchasi qo‘llanilmaydi, chunki undagi barcha makromolekulalar o‘zaro bir-biriga bog‘langan bo‘ladi.. Choklangan polimerlar makromolekulalarning choklanish chastotasi va choklanish tuginlari orasidagi qismining molekulyar massasi bilan tavsiflanadi.

Makromolekulalar **asosiy (bosh)** zanjirda yoki yon o‘rinbosarlarda joylashgan ko‘pgina kimyoviy elementlardan tashkil topgan bo‘lishi mumkin. Agar zanjir faqatgina uglerod atomlaridan tashkil topgan bo‘lsa, bunday polimer **karbozanjirli** polimerlar qatoriga

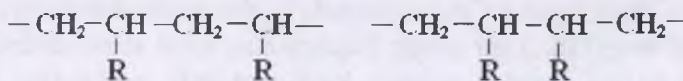
kiradi. Bunga misollar yuqorida keltirilgan edi. Agar asosiy zanjirda boshqa elementlar ham mavjud bo'lsa (ko' hollarda O, N, S, P va h.k.), polimer **getero zanjirli** polimerlar qatoriga kiradi. Masalan:



Atomlar tabiati, tartibi va ketma-ketligi uslubi polimerning **birlamchi** (kimyoviy) strukturasi belgilaydi. Polimerlarning ketma-ket joylashish uslubi boshlang'ish monomer (monomerlar) tabiati va sintez usuliga ko'ra aniqlanadi. Monomerlar quyi molekulyar organik birikmalarning sinflanishi va nomenklaturasiga muvofiq sinflanadi. Yuqorimolekulyar birikma (polimer) har doim gomologik polimer birikmalar aralashmasidan (**polimergomologlardan**) tarkib topgan bo'ladi.

Polimer **mikrostrukturasi** deganda makromolekulaning atom guruhlari, makromolekulalar qismlarini kimyoviy, stereokimyoviy, isomer ketma-ketligining to'liq ta'rifini o'z ichiga olgan strukturasi va tuzilishi tushuniladi.

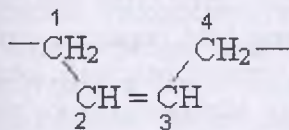
Mikrostrukturaviy har xillik molekular ichki qayta guruhlanishi (masalan, prototroph izomeriya), takrorlanuvchi halqalarda gi uglerod atomlari xirallik inversiyasi natijasida, monomer halqalari ketma-ketligi muntazam bo'lmaganligi, ya'ni gomopolimerlar yoki sopolimerlar monomer halqalarining har xil turda birikkanligi, masalan bosh-boshga yoki bosh-oxirga turida birikkanligi sababli yuzaga keladi:



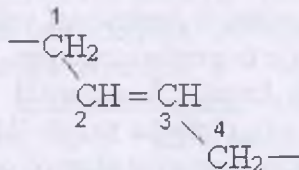
Makromolekulalar asosiy zanjirning tarmoqlanish darajasi, kimyoviy har xiligi (**kompozitsion harxillik**), *sis*- va *trans*- halqalari miqdori va ketma-ketligi (*sis*- va *trans*- taktiklik), takrorlanuvchi halqalarning S- yoki R- xiral uglerodlar bilan almashinib kelish tabiati, makromolekulalarning alohida qismlari konformatsiyasi (konformatsion izomeriya), va makromolekulalar uzunligi (**polidisperslik**, polimolekulyarlik) bilan farqlanadi.

Sis-, trans- izomeriya

Asosiy zanjirning birinchi va to'rtinchi uglerod atomlari birikishi hisobiga boradigan dienlarning polimerlanishi, asosiy zanjirda to'yinmagan bog'larga ega bo'lgan makromolekulalar hosil bo'lishi, va buning natijasida *sis*- va *trans*- izomerlanish yuzaga kelishiga olib keladi. Bu holatda dien polimerlar *trans*- 1 poliizopren va *sis*-1,4 poliizopren va *trans*- 1,4 polibutadien va *sis*-1,4 polibutadien. Masalan: Полимеры диенов в этом случае называются транс - 1,4 полиизопрен и цис-1,4 - полиизопрен, транс-1,4-полибутадиен и цис-1,4-полибутадиен. Например:



sis – izomer



trans – izomer

Polimerlarning molekulyar massasi. Molekulyar-massaviy taqsimlanish. Polidisperslik.

Nisbiy molekulyar massa tushunchasi moddaning formulasi-ga muvofiq o'rtacha massasining uglerod atomi massasining 1/12 qismiga nisbatini anglatadi. Nisbiy molekulyar massa (molekulyar og'irlik) o'lchamsiz kattalik bo'lib, "*molekulyar massa*" atamasining ma'nodoshi sifatida qo'llaniladi. Moddaning molyar massasi – bu moddaning uning miqdoriga nisbatidan iborat bo'lgan, g/mol yoki kg/ molda o'lchanadigan massasidir. Agar molyar

massa g/molda bo'lsa uning qiymati nisbiy molekulyar massaga (molekulyar massaga) to'g'ri keladi.

Makromolekulalarning monomerlardan hosil bo'lishining tipik reaksiyasi, masalan polimerlanish reaksiyasi statistik qonunlar asosida boradi, bu esa istalgan namunadagi makromolekulalar uzunligi kamdan kam hollarda bir-biriga teng bo'lishini bildiradi.

Polimerlanish darajasi n makromolekulalarning eng muhim ko'rsatkichi hisoblanadi. Polimerlanish darajasi n deganda har doim $n = M/m$ dan iborat bo'lgan o'rtacha qiymat tushuniladi, bu yerda M – polimerning o'rtacha molekulyar massasi; m – takrorlanuvchi halqaning molekulyar massasi ($-\text{[CH}_2\text{-CHR)}-$).

Oqsillar, nuklein kislotalari va shu singari tabiiy yuqori-molekulyar birikmalarning makromolekularigina qat'iy aniq uzunlikka ega bo'lishi mumkin. Molekulalarning molekulyar massa (MM) bo'yicha taqsimlanishi Shul'ts taqsimlanishi, Tang taqsimlanishi, Gauss taqsimlanishi kabi analitik funktsiyalar yordamida aniqlanadi. Sintetik polimerning har bir namunasi MM bo'yicha taqsimlanish funktsiyasi yoki taqsimlanish egrisi bilan ifodalanuvchi o'z taqsimlanishga ega. Polimerlarning MM faqatgina o'rtacha statik kattalik hisoblanadi. O'rtacha qiymatni belgilash usullariga ko'ra o'rtacha vaznli (M_w , zamonaviy adabiyotlarda ko'pincha o'rtacha massaviy atamasi qo'llaniladi), o'rtacha qiymatli (yoki o'rtacha sonli M_n), o'rtacha qovushqoqlikli (M_z), z – o'rtacha MM va boshqa MM lar farqlanadi.

O'rtacha vaznli va o'rtacha qiymatli molekulyar massalar eng muhim tavsiflardir. O'rtacha qiymatli MM eritmada moddaning miqdorini (mazkur holatda makromolekulalarning) baholash imkonini beruvchi usullar bilan aniqlanishi mumkin. Bu usullar **krioskopiya va ebulliskopiya** kabi usullar bo'lib, ular suyultirilgan eritmalar uchun erituvchi va eritmaning muzlash yoki qaynash haroratlarining farqi erigan moddaning konsentratsiyasiga proporsionl (mutanosib) ekanligiga asoslangan. **Osmometriya** usuli esa maxsus jihozlar- *osmometrlar* yordamida bir necha konsentratsiyaga ega bo'lgan eritmalarining osmotik bosimini

o'lashga asoslangan. Osmometrlarning ishlash tarzi shundan iboratki, yarim o'tkazuvchan membrana (parda) bilan eritmadan ajratilgan erituvchi shu membrana orqali eritmaga toki kappilyar-dagi eritma sathi o'zgarishi to'xtamaguncha sizib o'tadi.

O'rtacha vaznli MM – M_w nur tarqatish usuli bilan aniqlana-di. Bu usulda MM ni aniqlashda refraktometr yoki interferome-ter yordamida erituvchining sindirish ko'rsatkichi va uning kont-sentratsiyaga bo'g'liq o'zgarishi dn/dc (sindirish ko'rsatkichining inkrementi) hamda nefelometr yordamida – ortiqcha nur tarqalishini aniqlash kerak bo'ladi.

Keyingi vaqtlarda polimerlarning molekulyar tavsiflarinin aniqlashda gel-singuvchi xromatografiya (GSX) egallab, uning afzalligi o'rtacha qiymatli, shunigdek, o'rtacha vaznli molekulyar massanini aniqlash imkoniyati mavjudligidadir.

Polimerlarning suyultirilgan eritmalarini tadqiq etishda o'r-tacha gidrodinamik – o'rtacha qovushqoqli (M_v), o'rtacha sedi-mentatsion (M_s), o'rtacha diffusion (M_D) MM aniqlanadi. MM aniqlashda odatda gidrodinamik usullarning birlashmasi qo'l-laniladi. Gidrodinamik usullar yordamida molekulyar massani aniqlashda viskozimetriya usuli bilan xarakteristik qovushqoq-lik, sedimentatsion usulda sedimentatsiya doimiysi S – tezlikli sedimentatsiya usuli orqali analitik ultratsentrifugada, makro-molekulalrning diffuziyalanish doimiysi D – diffuzometrlarda aniqlanadi.

Ko'p hollarda molekulyar massa o'rniga polimer molekulyar massasining (M_w yoki M_n) monomer halqaning molekulyar massasiga (M_0) nisbati bilan aniqlanuvchi **polimerlanish darajasi** tushunchasi qo'llaniladi. Polimerning molekulyar massasi aniqlan-gan usulga ko'ra polimerlanish darajasi ham o'rtacha vaznli yoki o'rtacha qiymatli bo'lishi mumkin:

$$P_w = M_w / M_0 \quad \text{yoki} \quad P_n = M_n / M_0 \quad (2.1)$$

Sintetik polimer namunasi turli molekulyar massali makro-molekulalar aralashmasidan iborat. Polimerlarning bunday xossasi **polidisperslik** deb, bitta kimyoviy tarkib va turli molekulyar

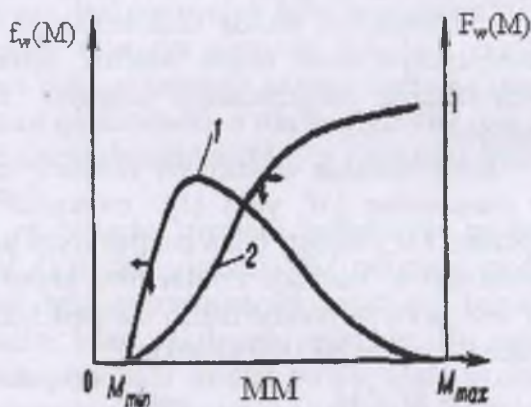
massaga ega bo'lgan makromolekulalar **polimergomologlar** deb yuritiladi.

O'rtacha MM dan tashqari, molekulyar massaviy taqsimlanish (MMT) polimerlarning asosiy tavsiflaridan hisoblanadi. Polimerning MM bo'yicha taqsimlanishini miqdoriy tavsiflash uchun o'zaro yaqin MM ga ega bo'lgan makromolekulalar saqlovchi polimer fraktsiyalarining nisbiy miqdorini hisoblash zarur.

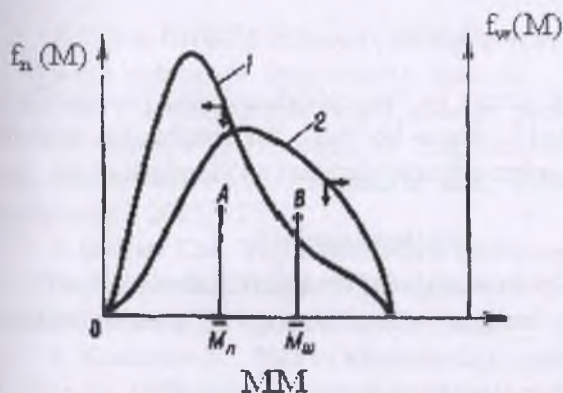
Polimer fraktsiyalarining MM aniqlangan usulga qarab vaznli yoki qiymatli bo'ladigan MMT ning integral va differensial egrilari farqlanadi (2.1 rasm).

MMT ning integral egrisi bu – polimer fraktsiyalarining MM va integral vaznli (yoki qiymatli) ulushi orasidagi bog'liqlikdir. MMT ning differensial egrisi esa –fraktsiyalarining MM va vaznli (yoki qiymatli (MQT)) ulushi orasidagi bog'liqlikdan iboratdir. Bu egri chiziqlar odatda bir-biriga to'g'ri kelmaydi, zero qiymatli taqsimlanishga quyimolekulyar fraktsiyalar miqdori ta'sir ko'rsatsa, vaznli taqsimlanishga ko'proq yuqorimolekulyar fraktsiyalar ta'sir ko'rsatadi. (2.2 rasm).

2.1-rasm.
Bitta polimer
namunasinig
differensial
(1) va integral
(2) molekulyar
massaviy
taqsimlanishi



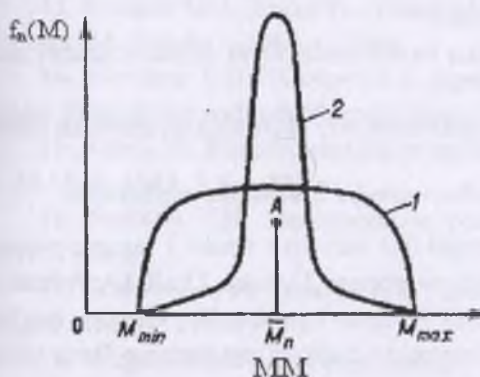
1-egri chiziq bilan chegaralangan maydonning og'irlik markazi abstsissasi M_n ga (2.2-rasm), 2-egri chiziq bilan chegaralangan maydonning og'irlik markazi abstsissasi M_w ga (2.2-rasm) teng.



2.2-rasm Polimer namunasining qiymatli (1) va vaznli (2) molekulyar massaviy taqsimlanishi egrilari

MMT egrilari bitta maksimumga ega bo'lishi mumkin (2.1- va 2.2- rasmlardagi kabi). Bunday holatda MMT unimodal deb ataladi. Shuningdek, maksimumlar ikki va undan ortiq bo'lishi mumkin. Bunday holatda esa MMT bimodal yoki polimodal deb ataladi.

Bir xil MM li polimerlar keng va tor bo'lgan MMT ga ega bo'lishi mumkin (2.3-rasm).



2.3-rasm. Bir xil MM ga ega bo'lgan polimerlar namunalarining MMT ning keng (1) va tor (2) turiga xos bo'lgan MMT egrilari.

MMT kengligini baholashda ko'p hollarda **polidisperslik parametri** tushunchasi qo'llaniladi, u o'rtacha vaznli molekulyar massaning o'rtacha qiymatli molekulyar massaga nisbatidan iborat:

$$P = M_w / M_n \quad (2.2)$$

MMT qanchalik keng bo'lsa, polidisperslik parametrining kattaligi ham shunchalik katta bo'ladi. Ko'pincha bu nisbatda MM qiymati o'rniga polimerlanish darajasi qo'llaniladi (2.1).

2-bobga savollar

1. "Polimer" va "makromolekula" atamaları nimani bildiradi?
2. Ba'zi eng ko'p tanilgan polimerlarni aytib, ularning struktura formulasini keltiring.
3. Polimerlar strukturasi qanday farqlanadi?
4. Polimerlar asosiy zanjirining kimyoviy tuzilishiga ko'ra qanday farqlanadi?
5. Polimerlarning molekulyar massalarini aniqlashning qanday usullari mavjud?
6. Polimerlarning polidispersligi deganda nimani tushunasiz?
7. Molekulyar massalar ularni aniqlashda o'rtashasini olish usuliga qarab qanday farqlanadi? Ular qanday belgilanadi?
8. Polimerlarning o'rtacha qiymatli molekulyar massasi qanday usullar bilan aniqlanishi mumkin?
9. Polimerlarning o'rtacha vaznli molekulyar massasi qanday usullar bilan aniqlanishi mumkin?
10. Polimerning molekulyar-massaviy taqsimlanish nimadan iborat?

1 va 2 boblar uchun tavsiya etiladigan adabiyotlar

1. Rashidova S.Sh. Perspektivi razvitiya nauki i texnologii polimerov v Respublike Uzbekistan na poroge 21 veka. O'zR FA Polimerlar kimyosi va fizikasi institute tashkil etilgan kunning 20 yilligaiga bag'ishlab nashr etilgan Polimerlar kimyosi va fizikasi institutining Ilmiy ishlari to'plamida. Toshkent. 1999. B 6.
2. Semchikov Yu.D. Visokomolekulyarniye soyedineniya. M.: Akademiya. 2003.
3. Lachinov M.B., Litmanovich Ye.A., Pshejetskiy V.B. Obshiy predstavlenniy o polimerax. MDU Yuqorimolekulyar birikmalar kafedresi. Professor V.P. Shibayev tahriri ostida. – Moskva 2003. –30 s.

4. Davis F.J. (ed.) Polymer Chemistry: A Practical Approach (Devis F.J. Ximiya polimerov: Prakticheskiy podxod) The Practical Approach in Chemistry Series / Oxford N.Y.:University press, 2004. – 248 (437) p.
5. Musayev O'.N., Boboyev T.M., Kurbonov Sh.A. Hakimjonov B.Sh., Muhamediev M.G'. Polimerlar kimyosidan praktikum. Toshkent. "Universitet", 2001, 327 b..
6. Boboev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.
7. Asqarov M., Yoriyev O., Yodgorov N. "Polimerlar fizikasi va ximiyasi" Toshkent, "O'qituvchi" 1993, 350 s.
8. Kuchanov S.I. Metodi kineticheskix raschetov v ximii polimerov. M.: Ximiya, 1978. 368 s.
9. Minkin V., Simkin B., Minyayev R. Teoriya stroyeniya molekul M.: Visshaya Shkola, 1979. 390 s.
10. Lipatov Yu.S., Nesterov A.Ye., Gritsenko T.M., Veselovskiy R.A. Spravochnik po ximii polimerov. Kiyev: Naukova dumka, 1971. 536b.
11. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer Handbook. 2 ed. New York: Wiley, 1975.
12. Rafikov S.R., Budtov V.P., Monakov Yu.B. Vvedeniye v fizi-koximiyu rastvorov polimerov. M.: Nauka. - 1978. -327 b.
13. Svetkov V.N., Eskin Ye., Frenkel S.L. Struktura makromolekul v rastvorax. M.: Nauka. - 1964. - 720 b.
14. Novikov V.U., Kozlov G.V. Struktura i svoystva polimerov v ramkax fraktalnogo podxoda//Uspexi ximii. 2000. t.69. №6. c.572-599.
15. Rabek Ya. Eksperimentalniye metodi v ximii polimerov. 2-qism-da.- M.: Mir. 1983. 1 q. – 382 s.
16. Svetkov V.N. Jestkotsepnkiye polimerniye molekuli.-L.: Nauka.1986. 380 s.
17. Grosberg A.Yu., Xoxlov A.R., Statisticheskaya fizika makromolekul. M.: Nauka. 1989. 344 s.
18. Harper Charles A., Petrie Edward M. Plastics materials and processes. A Concise Encyclopedia (Svoystva i polucheniye plastmass. Kratkaya entsiklopediya) Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2003. – 988 s.
19. IUPAC. Compendium of polymer terminology and nomenclature. IUPAC recommendations 2008 Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2009. – 443 p.

20. Mark J.E. (ed.) Polymer Data Handbook. Published by Oxford University Press, 1999.

21. Askadskiy A.A., Renard T.L. va boshq. Ukazatel terminov po fizike i fiziko-ximii polimerov na rusском i angliyskom yazykax. Tahr. Bondar V.V. va boshq. – M.: VINITI, 1983. – 45 s.

22. Van Krevlen D.V. Svoystva i ximicheskoye stroyeniye polimerov. (ingliz tilidan tarj.). Gollandiya, 1972. A.Ya. Malkin tahr. ost.- M.: Ximiya, 1976. - 416 s

23. Doy M., Edvards S. Dinamicheskaya teoriya polimerov. Ingliz tilidan tarj. – M.: Mir, 1998. – 440 s.

24. Jen P. De Idei skeylinga v fizike polimerov. Frantsuz tilidan tarj. I.M. Lifshits tahr. ost. – M.: Mir, 1982. – 368 s.

25. Svirskaya S.N., Trubnikov I.L. Stroyeniye i klassifikatsiya polimerov. Rostov-na-Donu, YuFU, 2007. - 22 s.

26. Filimoshkin A.G. Vvedeniye v nauku o polimerax. (Makromolekula, Fizika polimernogo tela, Fizicheskaya ximiya polimerov). Tomsk, TomDU, 2006. - 36 s.

27. Xoxlov A.R. Kuchanov S.I. Lektsii po fizicheskoy ximii polimerov. M.: Mir, 2000. – 192 s:

28. Shtaudinger G. Visokomolekulyarniye organicheskiye soyedineniya: kauchuk I selluloza. Leningrad, ONTI-XIMTEORET, 1935. - 554 s.

29. Elias G.G. Megamolekuli. Ingliz tilidan tarj. S.Ya.Frenkel tahr. ost. – Leningrad: Ximiya, 1990. – 272 s.

30. Temkin S.M. Kto yest kto v rossiyskoy ximii. – Nauchno-informatsionnoye otdeleniye RXO, 2004. - 338 s.

31. Plate N.A. O moix uchitelyax i druziyax v ximii i v jizni. M.: Nauka, 2009-y. 432 s.

32. Plate N.A. Rossiyskaya nauka v litsax: 4 Kit. M.: Akademiya, 2004. 536 s.

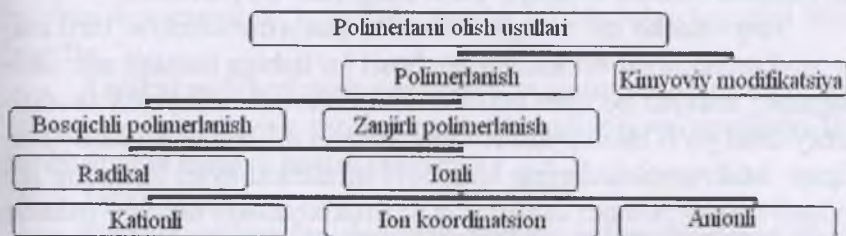
33. Kabanov Viktor Aleksandrovich // Professora i doktora nauk MGU im. M.V.Lomonosova. Bibliograficheskii slovar (Bibliografik lug'at) 1997. M.: Knijniy dom "Universitet", 1998, 214 s.

3. POLIMERLARNI OLISHNING ASOSIY USULLARI

Polimerlarni olishning asosiy usullari qisqacha tavsiflari

Polimer materiallarni olishning quyidagi asosiy usullari mavjud: **Zanjirli polimerlanish, bosqichli polimerlanish yoki polikondensatsiya, polimeranalogik o'zgarishlar yoki polimerlarning kimyoviy modifikatsiyasi.**

Polimerlanish jarayoni boshida faol markazi bo'lgan, o'sib borayotgan zanjirga monomerning birin-ketin birikishi (ulanishi) natijasida amalga oshadi. Faol markazning tabiatiga bog'liq holda polimerlanish radikal, ionli-kation va anion turlarga bo'linadi. Mos ravishda, radikal polimerlanishda o'sayotgan makromolekulalar makroradikallardan, ionli polimerlanishda makroionlardan iborat bo'ladi. Ion polimerlanishda faol radikallar kam hollarda erkin ion holatida bo'ladi. Odatda, faol markaz tarkibiga makroion bilan birgalikda qarama-qarshi zaryadlangan komponent – qarshi ion kiradi. Agar qarshi ion zanjirning o'sish jarayonida bevosita ishtirok etib, birikayotgan monomer molekulasi bilan koordinatsion kompleks hosil qilsa, bunday polimerlanish **ion-koordinatsion** deyiladi. Zanjirli polimerlanishning o'ziga xosligi – faol markazning qisqa vaqt mavjud bo'lishidir. Odatda, u sekundning (soniya) ulushini tashkil etadi. Aynan shu vaqt davomida makromolekulaning hosil bo'lishi ro'y beradi. Quyida yuqorimolekulyar birikmalarni olishning asosiy usullari o'rtasidagi o'zaro bog'liqlikni aks ettiruvchi diagramma keltirilgan.



Zanjirli kimyoviy reaksiya odatda ketma-ket boruvchi uchta bosqich – initsirlanish, kinetik zanjirning o‘shishi va uzilishidan iborat.

Kinetik zanjirning rivojlanishi material zanjir hosil bo‘lishi bilan boradi. Shuningdek, material zanjirning cheklanishi bilan boruvchi kinetik zanjirning uzatilish bosqichi ham mavjud.

Bosqichli polimerlanish yoki **polikondensatsiya** polimarlarning funktsional guruhlarini hisobiga amalga oshadi va ko‘pincha quyimolekulyar mahsulot (suv, ammiak va h.k.) hosil bo‘lishi bilan boradi. Bosqichli polimerlanish davomida makromolekulalar hosil bo‘lishi jarayoni dimerlar, trimerlar, tetramerlar va shu kabi mahsulotlarning birin-ketin hosil bo‘lishi orqali amalga oshib, bu mahsulotlar reaksiyaning ma’lum bosqichida ajralib chiqishi mumkin. Shuni aytib o‘tish kerakki, ilgari polimerlanish yoki polikondensatsiyalanish aynan stexiometriya bo‘yicha ajratiladi edi, ya’ni reaksiya mahsuli faqat polimerning o‘zidagina iborat bo‘lsa, polimerlanishga, agar reaksiya natijasida makromolekula bilan birgalikda quyi molekulyar mahsulotlar ham hosil bo‘lsa, polikondensatsiyalanishga taaluqli bo‘lar edi. Biroq, bunday ajratish u qadar to‘g‘ri bo‘lib chiqmadi. Jarayonlar kinetikasini batafsil o‘rganish natijalari farq ajralib chiqayotgan mahsulotlar tarkibida emas, reaksiya mexanizmidan ekanligini ko‘rsatdi. Zanjirli polimerlanishdan farqli ravishda polikondensatlanish bir-biri bilan kinetik bog‘lanmagan bimolekulyar reaksiyalar majmuidan tashkil topadi. Mazkur alomatga ko‘ra, masalan, diizotsianat va diollardan poliuretanlar olish jarayoni quyi molekulyar birikmalar hosil bo‘lishi ro‘y bermasa ham, polikondensatsiyalanishga kiradi. Zamonaviy adabiyotlarda polikondensatsiyalanish atamasi ko‘p hollarda bosqichli polimerlanish quyi molekulyar mahsulot ajralib chiqishi bilan bog‘lanadi.

Yuqorida ko‘rib o‘tilgan misollar yuqorimolekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan hosil bo‘lishiga taaluqli edi. Shuningdek, mavjud bo‘lgan makromolekulalardan kimyoviy modifikatsiyalash yo‘li bilan polimer materiallarni olish usullari ham yaratilgan. Makromolekulaning kimyoviy modifikatsiyasi boshlang‘ich polimer asosiy polimer zanjirining destruktiviyasiz amalga oshirilgan bo‘lsa, u **polimeranalogik o‘zgarishlar** deb nomlanadi. Qator

holatlarda polimerlarni olishning bunday usuli makromolekulalarni hosil qilishning yagona yo'li bo'lishi mumkin. Keyingi o'rinda biz polimerlarni olishning har bir usuli haqida batafsil to'xtalamiz.

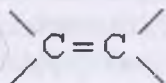
Savollar

1. Polimer materiallarni olishning asosiy usullarini aytib bering.
2. Polimerlanish va polikondensatlanishning bir-biridan asosiy farqi nimada?

3.1. Radikal polimerlanish

Radikal polimerlanishning asosiy bosqichlari. Initsirlash usullari. Zanjirning o'sishi, uzilishi, uzatilishi. Gel-effekt haqida tushuncha. Ingibirlanish. Radikal polimerlanishning kinetikasi. Molekulyar-massaviy taqsimlanish. Psevdotirik radikal polimerlanish haqida tushuncha.

O'zining nomidan ko'rinib turganidek, radikal polimerlanish faol markazi radikal hisoblanuvchi zanjirli polimerlanishga kiradi. Radikal mexanizm bo'yicha faqat tarkibida uglerod-uglerodli qo'sh bog'lari (π -bog'lari) bo'lgan monomerlar polimerlanadi. Ular stiro, (met)akrilatlar, etilen kabi monomerlardir.



Radikal polimerlanishning polimerlar olishning nihoyatda keng tarqalgan usuli bo'lib, bu radikal mexanizm bo'yicha polimerlanishga moyil bo'lgan monomerlar ko'lamining kengligi bilan bog'liq.

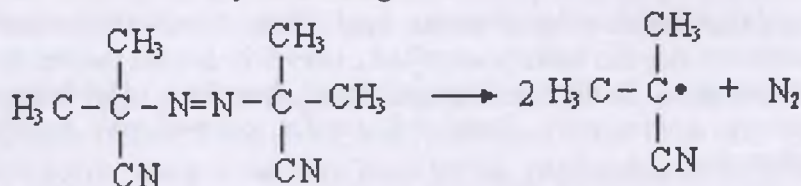
Radikal polimerlanish jarayoni 4 ta asosiy bosqich bilan tavsiflanadi – initsirlanish, zanjirning o'sishi, uzilishi va uzatilishi. Har bir bosqichni batafsil ko'rib chiqamiz.

Initsirlanish

Radikal polimerlanishda initsirlanish uchun reaksiyon tizimida monomerning π -bog'i bilan ta'sirlanishda yetarlicha faollikka

ega bo'lgan radikal hosil bo'lishi kerak. Radikal hosil qilish usuliga ko'ra initsirlanish moddali (kimyoviy), fotokimyoviy va termik turlarga bo'linadi.

Kimyoviy initsirlanishda initsiatorlar deb ataluvchi moddalar qo'llaniladi. Initsiatorlar harorat ta'sirida faol radikallar hosil qilib, parchalanish xususiyatiga ega. Eng keng qo'llaniladigan initsiatorlar peroksidlar (atsil, alkyl, gidroperoksidlar va perfirlar), shuningdek azobirikmalar hisoblanib, ulardan 2,2-azobis izobutironitril yoki azo izomoy kislotasining dinitrili ko'proq tanilgandir. Bu birikmalarning o'ziga xosligi harorat ta'sirida parchalanishidir. Quyida eng ko'p ma'lum bo'lgan initsiator - azo izomoy kislotasi dinitrilining parchalanish reaksiyasi keltirilgan:



Initsiatorning ma'lum haroratda parchalanish reaksiyasi tezligi uning kimyoviy strukturasi bog'liq. Shu sababli initsiatorni tanlashda birinchi galda, polimerlanishni amalga oshirishda talab etiladigan haroratga (faqat bugina emas) e'tibor qaratiladi. Buning uchun ma'lum haroratda parchalanish tezligini tavsiflovchi ma'lumotlarga ega bo'lish zarur. Odatda initsiatorning parchalanish konstantasi (K_{parch}) va initsirlanish energiyasi e'tiborga olinadi. Initsiatorning yarim parchalanish davri ($\tau_{1/2}$) universal tavsif hisoblanadi. $\tau_{1/2}$ qiymatini bilgan holda, polimerlanishning istalgan onida initsiator konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin:

$$[I] = [I_0] e^{-K_{\text{parch}} t} \quad (3.1.1)$$

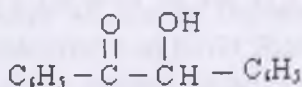
Bu yerda t - polimerlanish vaqti, $[I]$ va $[I_0]$ - initsiator joriy va boshlang'ich konsentratsiyalari, K_{parch} - initsiatorning parchalanish konstantasi.

Polimerlanishni initsirlashda yarim parchalanish davri berilgan haroratda jarayonning davomiyligi bilan o'lchovdosh bo'lgan

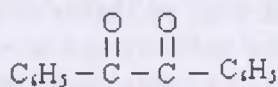
initsiatorlarni qo'llash kerak. Ko'pgina ma'lum bo'lgan initsiatorlar uchun yarim parchalanish davri va berilgan haroratda parchalanish konstantasi ma'lumot adabiyotlarida keltirilgan. Shuni ta'kidlash mumkinki, odatda, azo izomoy kislotasining dinitrili polimerlanishni 50-80 °C da, benzoil peroksidi esa polimerlanishni 60-90 °C haroratda amalga oshirishda qo'llaniladi. Sintez xususiyatlari jaryonni ancha yuqori haroratlarda olib borishni talab qiladigan holalarda initsiator sifatida 100 °C dan ortiq haroratda samarali bo'lgan tret-butilperoksibenzoat, kumil peroksidi, di-tret-butilperoksidlarni qo'llash tavsiya etiladi.

Fotokimyoviy initsirlanish

Fotoinitsilanishda faol radikalning hosil bo'lishi UB-nurlantirishning monomer molekulasi yoki fotoinitsiator tomonidan yutilishi hisobiga uz beradi. Kvant energiyasini yutgan molekularlar qo'zg'alish holatiga o'tadi, so'ng polimerlanishni initsirlash qobiliyatiga ega bo'lgan erkin radikallarga parchalanadi. Monomerni to'g'ridan-to'g'ri nurlantirish qoidaga ko'ra kam samara beradi, shuning uchun fotopolimerlanishni ko'pincha etarlicha yuqori kvant chiqaradigan UB spektrning talab qilingan sohasida parchalanuvchi moddalar – fotoinitsiatorlar ishtirokida olib boriladi. Fotoinitsiatorlar sifatida kimyoviy initsirlanishda qo'llaniladigan ba'zi initsiatorlar (masalan, azo izomoy kislotasining dinitrili yoki benzoil peroksidi) qo'llanilishi mumkin. Aromatik ketonlar va ularning hosilalari eng samarali fotoinitsiatorlar hisoblanadi. Sanoatda fotoinitsiatorlar sifatida benzoin, benzilketal va ularning hosilalari qo'llaniladi:



benzoin



benzilketal

Fotoinitsilanish tezligi quyidagi nisbat orqali aniqlanadi:

$$V_{in} = \beta I_{yut} \quad (3.1.2)$$

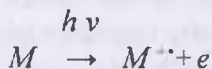
Bu yerda β – initsilanish samarasi – 1 yutilgan nurlanish kvantiga to'g'ri keluvchi hosil bo'lgan faol zanjirlar miqdori;

I_{γ} – vaqt birligi davomida hajm birligida yutilgan nurlanish kvantlari soni.

Fotokimyoviy initsirlanish amaliyotda metalga, yog'ochga, keramikaga polimer qoplamalarni tushirishda, stomatologiyada tish plombalari kompozitsiyalarini quritishda, fotolitografiyada, mikroelektronikada va boshqa sohalarida qo'llaniladi. Fotoinitsilanishning qo'llanish sohalarini cheklovchi kamchiligi- nurni yutishi natijasida nurlanayotgan qatlam qalinligining ortishi hisobiga samaradorligining tezda kamayib ketishidan iborat bo'lib, shu sababdan fotoinitsirlanishni yupqa qatlamlarda olib boriladigan polimerlanish jaryonlarida qo'llaniladi.

Radiatsion initsilanish

Fotonurlanishdan farqli ravishda, radiatsion nurlanish ionlashtiruvchi hisoblanib, zarrachalarining katta energiyasi bilan izohlanuvchi kuchli singish (tarqalish) xususiyatiga ega. Nurlanish manbalari sifatida ko'pincha γ – nurlanishli ^{60}Co izotop manbalari bo'lgan radiatsion – kimyoviy qurilmalar qo'llaniladi. Nurlantirilayotgan moddaning ionlanishi uning molekularidan elektronlar "chiqib ketishi" natijasida ro'y beradi:



Polimerlanishni initsirlash xususiyatiga ega bo'lgan radikallar tizimdagi keyingi o'zgarishlar natijasida hosil bo'ladi. Bunda reaksiyon muhitda ham radikal, ham ionli polimerlanish borishiga imkon beruvchi erkin radikallar va ionlar mavjud bo'ladi. Ko'pgina hollarda radikal polimerlanish amalga oshadi, biroq past haroratda, suvsiz muhitda va ionlar faolligini pasaytiruvchi boshqa qo'shimchalar bo'lmaganda, ba'zi monomerlarda ionli polimerlanish kuzatiladi.

Termik initsilanish

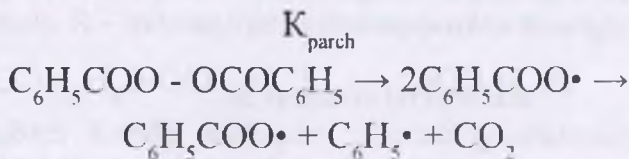
Radikal polimerlanishda termik initsilanishga juda kam misollar mavjud. Ishonchli ravishda u stiroil va vinilpiridinlar uchun belgilangan. Boshqa ko'pgina holatlarda spontan ravishda (ichki sa-

bab tufayli) amalga oshadigan termik polimerlanish yorug'lik ta'sirida havo kislorodi bilan qisqa muddatli kontaktda bo'lish natijasida oson hosil bo'ladigan peroksidli birikmalar tomonidan initsilanish hisobiga ro'y beradi.

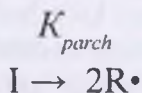
Initsilanish kinetikasi, initsilanish samarasi, qafas effekti

Radikal polimerlanishda initsilanish bosqichi 2 asosiy sodda reaksiyalardan iborat:

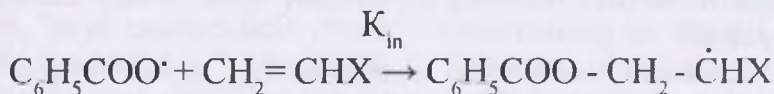
1. Initsiator molekulasining 2 faol radikalga, masalan, benzoil peroksidiga parchalanishi:



Yoki sxematik ko'rinishda:

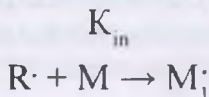


2. Faol radikalning monomerning qo'shbog'i bilan ta'sirlashib, birlamchi monomer radikalini hosil qilishi:



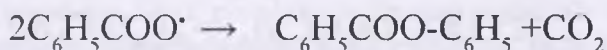
bu yerda X – o'rinbosar (bu galogenatomi, C₆H₅ yoki boshqa guruh bo'lishi mumkin)

Yoki sxematik ko'rinishda:



Radikal polimerlanishda initsilanishni amalga oshiruvchi faol radikallar miqdori initsiator molekulasining parchalanishi natijasida hosil bo'lgan radikallar miqdoridan doim kam bo'ladi. Bu R radikallari polimerlanishni initsilashdan tashqari, monomerning qo'sh-bog'i bilan ta'sirlashgan holda qo'shimcha reaksiyalarda ishtirok etishi bilan izohlanadi.

Qafas effekti shundan iboratki, initsiator parchalanishidan hosil bo'lgan ikki radikal ma'lum vaqt davomida tarqalishi mumkin, chunonchi, ularning diffuziyasiga atrofdagi monomer va erituvchi molekullari halal beradi. Bu vaqtda katta ehtimollik asosida qo'shimcha reaksiyalar amalga oshishi mumkin. Ehtimol tutiladigan reaksiyalardan biri quyida aks ettirilgan:



Initsilanishning ikkinchi bosqichida ishtirok etadigan radikallar miqdorining initsiator parchalanishidan hosil bo'lgan radikallarning umumiy miqdoriga nisbati initsilanish samarasi kattaligi f , deb tavsiflanadi. f qiymati ko'p hollarda birdan kichik bo'lib, $0,6 < f < 0,8$ oralig'ida yotadi. Initsilanish kattaligi ko'p omillar: reaksiyon muhit qovushqoqligi, initsiator, monomer, erituvchi tabiatlariga bog'liq bo'ladi. Qovushqoqlikning ortishi bilan radikallarning qafasdan chiqishi qiyinlashadi va initsilanish samaradorligi kamayadi. Konversiya darajasining ortishi, ya'ni polimerga aylangan monomer ulushining ko'payishi bilan f ning kamayishi kuzatiladi.

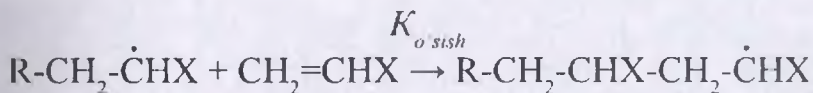
Initsiator parchalanishi konstantasi K_{parch} qiymati odatda $10^{-5} - 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ atrofida bo'ladi. Ayni holda initsilanish konstantasi K_m qiymati odatda $10 \cdot 10^3 \text{ l}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ ni tashkil etadi. Shuning uchun ham initsilanishning birinchi sodda bosqichidagi tezlik ikkinchi bosqichdagi tezlikka qaraganda ancha kam bo'ladi. Istalgan (nafaqat kimyoviy) jarayonning tezligi uning eng sust bosqichining tezligi bilan berlgilanadi. Shu sababli initsilanish tezligi eng sekin boradigan bosqich- initsiatorning parchalanish tezligi bilan belgilanadi (chegaralanadi). Initsilanish tezligi (V_m) quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$V_{in} = 2fK_{parh} [I] \quad (3.1.3)$$

Bu yerda $[I]$ – Initsiator konsentratsiyasi.

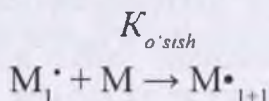
Zanjirning o'sishi

Radikal polimerlanishda zanjirning o'sishi monomerlarning faol markazga ketma-ket birikishi natijasida yuz beradi.



bu yerda X – o'rinbosar, $K_{o'sish}$ – zanjirning o'sishi tezligi konstantasi, R – initsiator parchalanishidan hosil bo'lgan

Yoki sxematik ko'rinishda:



Zanjirning o'sishi juda tez boradi. Radikalning yashash vaqti odatda, sekundning ulushini tashkil etadi. Bu vaqtda ma'lum molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekula sintezi amalga oshadi.

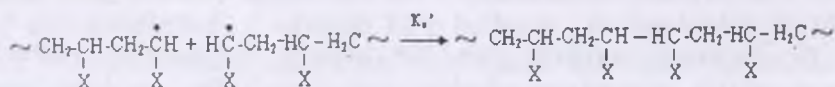
Makroradikalning (zanjirning o'sish radikali M^{\bullet}) monomer bilan ta'sirlashuvi ko'inch "bosh" va "dumga" tartibida amalga oshadi. Ya'ni makroradikal ("bosh") monomerning qo'shbog'i metilen guruhi ("dum") bilan birikadi. Zanjirning o'sishi konstantasi qiymati odatda $10^2 - 10^4$ l/(mol·s) atrofida bo'ladi. $K_{o'sish}$ kattaligi birinchi galda monomerning tabiati va reaksiya haroratiga bog'liq bo'ladi. Kimyoviy strukturasi bog'liq tarzda monomerlar reaksiya qobiliyati bo'yicha farqlanadilar (q. monomerlarning reaksiya qobiliyati bo'limi). Radikal polimerlanishda haroratning ortishi har doim zanjirning o'sishi tezligi konstantasining ortishiga olib keladi. O'sish konstantasi kattaligiga reaksiya muhit ham ta'sir ko'rsatadi. Bu holat monomer (va/yoki makroradikal) reaksiya muhitdagi

molekular bilan π -komplekslar, donor-aktseptor komplekslari yoki vodorod bog'lari hosil qilganda ro'y beradi. Ayni hollarda polimerlanish kompleksli radikal mexanizm bo'yicha borib, va $K_{o'sish}$ kattaliklari o'zgarishi mumkin. Zanjirning o'sish reaksiyasi zanjirning uzilishi yoki uzatilishi reaksiyalari hisobiga tamomlanishi mumkin.

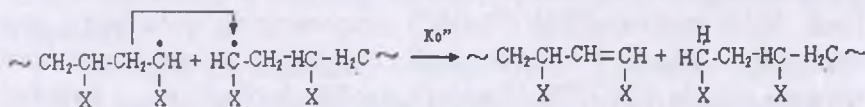
Zanjirning uzilishi

Zanjirning uzilishi reaksiyasi moddiy, shuningdek kinetik zanjirning yakun topishiga olib keladi. Klassik radikal polimerlanishda zanjirning uzilishi ikki makroradikalning o'zaro ta'siri hisobiga boradigan bimolekulyar reaksiya hisoblanadi. Zanjirning uzilishi makroradikallarning har biri o'z uzilish konstantasi bilan tavsiflanuvchi (K_{uz} va K_{uz}'), rekombinatsiyalanishi va disproporsiyalanishi sababli yuz beradi.

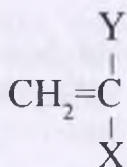
Rekombinatsiya: Rekombinatsiyada makroradikallar orasida juftlashmagan elektronlarning o'zaro ta'sirlashuvi tufayli kovalent bog' hosil bo'ladi.



Disproporsiyalanish: Disproporsiyalanishda bir makroradikalning oxirgi uglerodidan oldingi uglerodning vodorod atomi boshqa makroradikalning oxirgi uglerodiga o'tadi.



U yoki bu mexanizmga ko'ra zanjir uzilishini ehtimolli-gi makroradikalning faolligi va sterik (fazoviy) omillarga bog'liq bo'ladi. Kam faollikka ega bo'lgan radikallar uchun monomerda o'rinbosarlar miqdori X kam bo'lgan hollarda u ko'proq rekombinatsiya reaksiyasiga taaluqlidir. Disproporsiyalanish reaksiyasi ko'pincha 1,1 dimalashgan (dio'rinbosarli) etilenning polimerlanishida uchraydi.



Zanjir uzilishining tabiati polimerning molekulyar massaga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Disproportsiyalanishda ikkita makroradikallardan biri qo'shbg' bilan tugagan ikkita makromolekula, rekombinatsiyada esa ikkita makroradikallardan bitta makromolekula hosil bo'lishi ko'rinib turibdi. Shuning uchun disproportsiyalanishda polimerning molekulyar massasi rekombinatsiyalanishdagi polimerning molekulyar massasidan 2 marta kam bo'ladi.

Radikal polimerlanishda uzilish tezligi konstantasi $K_{uz} - 10^6 - 10^8 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ atrofida bo'ladi. Reaksiyon aralashmaning qovushqoqligi K_{uz} qiymatiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Qovushqoqlikning ortishi uzilish tezligi konstantasining kamayishiga olib keladi. Bu quyidagi sababga ko'ra yuz beradi. Bimolekulyar uzilish uchta ketma-kat keluvchi bosqichdan iborat:

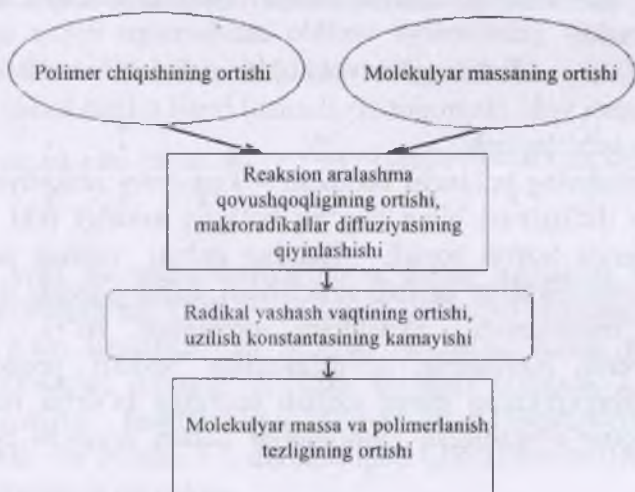
- 1) Ikki makroradikalning bir-biriga kirishish diffuziyasi;
- 2) Segmental diffuziya – makroradikallar alohida segmentlarining (qismlarining) diffuziyasi natijasida faol uchlarnig o'zaro yaqinlashishi;
- 3) Ikki radikalning bir yoki ikki makromolekula (rekombinatsiyalanish yoki disproportsiyalanish) hosil qilgan holda bevosita kimyoviy ta'sirlashishi.

Uzilishning uchinchi bosqichi – kimyoviy reaksiya makroradikallar diffuziyasi bilan bog'liq bo'lgan avvalgi ikki bosqichga qaraganda tezroq boradi. Shuning uchun radikal polimerlanishda bimolekulyar uzilish reaksiyasi diffuz-nazorat qilinuvchi jarayon hisoblanadi. Eynshteyn qonuniga ko'ra, diffuziya koeffitsiyenti muhitning qovushqoqliga teskari proporsional. Bu qovushqoqlikning zanjir uzilish tezligiga ta'sirini tushuntiradi. Ko'pgina o'rganilgan monomerlar uchun ikkinchi bosqich –

segmental diffuziya eng sekin boradigan bosqichdir. Shuning uchun u bimolekulyar uzilish tezligini belgilaydi (chegaralaydi).

Gel-effekt

Radikal polimerlanishda bimolekulyar uzilish reaksiyasining diffuz-nazorati radikal polimerlanishda gel-effekt mavjudligini ko'rsatadi. Kimyoviy kimetikaning umumiy qonuniyatlariga asoslangan holda, sintez jarayonida monomer va initsiator kontsentratsiyalarining kamayishi hisobiga polimerlanish tezligining kamayishi kutilishi kerak edi. Biroq, tajriba natijalari, ko'pchilik monomerlarning polimerlanishi jarayonida polimer unumining ko'payishi bilan reaksiya tezligi ortganligini ko'rsatdi. Bunday tezlashish gel-effekt degan nom oldi. Uning mavjudligi zanjirning bimolekulyar uzilishi reaksiyasini diffuz-nazorati orqali yuzaga chiqdi. Reaksiyon aralashmada konversiyaning (chiqiddh) ortishi bilan polimerning kontsentratsiyasi, shu bilan birga reaksiyon muhitning qovushqoqli ortib boradi. Diffuz-nazorat qilinuvchi reaksiyalarning tezlik konstantasi qovushqoqlikka teskari proporsional bo'lganligi sababli (Eynshteyn tenglamasiga q.), konversiyaning ortishi zanjir uzilish konstantasi kamayishiga olib keladi. Buni quyidagi diagramma orqali izohlash mumkin:



Shuni ta'kidlash kerakki, radikal polimerlanishda konversiyaning ortishi bilan o'sish tezligining konstantasi ham kamayadi, biroq bu kamayish uzilish tezligi konstantasi kabi ahamiyatli emas. Bu fikrni quyidagi misol tarzida ko'rsatish mumkin (3.1.1-rasm):



3.1.1-rasm. O'zgarish darajasining metilmetakrilat polimerlanish tezligiga ta'siri (1) va 22,5°C da radikalning yashash vaqti (2)
(Oudian J. *Osnovi ximii polimerov. M.: Mir. 1974. 614 s. kitobidan olindi.*)

Taxminan 40% konversiyagacha $K_{o'vish}$ ancha sust o'zgaradi. Bunda K_p 50 barobar kamayadi. Konstantalar nisbatining bunday o'zgarishi polimerlanish darajasi va tezligining ortishiga olib keladi. Konversiya 50% dan ortishi bilan uzilish konstantasi kamayib boraytganga qaramay polimerlanish tezligi kamayadi. Bu o'sish tezligi konstantasining o'zgarishi sababli ro'y beradi. Gap shundaki, konversiyaning yuqori darajalarida quyimolekulyar agentlar ishtirokidagi reksiyalar, shu jumladan zanjirning o'sish reaksiyasi ham diffuz-nazorat qilinadigan bo'ladi, va bu o'sish konstantasining kamayishiga olib keladi. O'zgarishning chuqur bosqichlarida radikallarning yashash davri ular harakatchanligining kamligi hiso-

biga ortadi va o'lab, xattoki yuzlab sekundni tashkil etadi. Gel-effekt mavjudligi kuzatiladigan o'zgarish darajasi polimerning molekulyar massasiga bog'liq. Bir xil konsentratsiyali polimer eritunasida yuqori molekulyar massali polimer saqlagan eritmaning qovushqoqligi kattaroq bo'ladi. Gel-effekt yuz beradigan polimer konsentratsiyasi (φ), polimerlanish darajasi (P) bilan quyidagi munosabatda bog'langan:

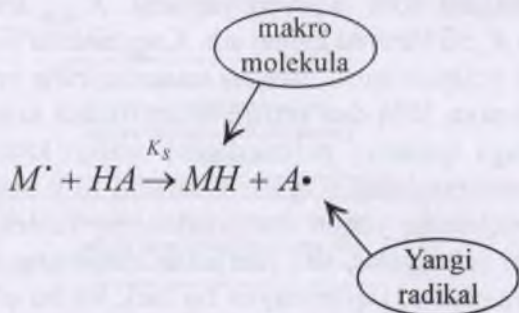
$$K = P \varphi^a$$

Bu yerda K va a – polimer, erituvchi, va haroratga bog'liq bo'lgan konstantalar.

Gel-effekt radikal mexanizm bo'yicha sintez qilinadigan polimerlar keng molekulyar-massaviy taqsimlanishga (MMT) ega bo'lishining sababidir. Kinetik konstantalarning butun sintez jarayoni davomida doimiy emasligi hosil bo'layotgan makromolekulalarning turli molekulyar massaga ega bo'lishiga olib keladi. Nisbatan tor MMT li polimerlarni olish uchun sintezni nazorat qilinuvchi kinetik reaksiyalar, masalan zanjirning uzatililish reaksiyalari hisobiga makroradikal uzunligining (moddiy zanjirning) cheklanishi sharoitlarda olib borish zarur.

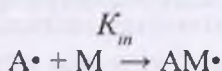
Zanjirning uzatilishi.

Zanjirning uzatilishi reaksiyasi faol radikalning molekuladan qo'zg'algan atom (yoki atomlar guruhi) bilan ta'sirlashib, nofaol molekula va yangi radikal hosil qilishidan iborat. Masalan:



Bu yerda K_s – zanjirning uzatilishi tezligi konstantasi

Agar bunday reaksiya natijasida hosil bo'lgan $A\cdot$ radikali etarlicha yuqori faollikka ega bo'lsa, u monomerning qo'shbog'i bilan ta'sirlashib, zanjir reaksiyani davom ettirish qobiliyatiga ega bo'ladi:



Zanjirning uzatilishi reaksiyasi bu holatda molekulyar-massaning kamayishiga olib keladi. Agar K_m kattaligi zanjirning o'sishi tezligi konstantasi solishtiriladigan bo'lsa, zanjirning uzatilishida polimerlanish tezligi o'zgarmaydi. Boshqacha aytganda, moddiy zanjir yakun topadi (makromolekula hosil bo'ladi), lekin kinetik zanjir yashashda davom etadi.

Radikal polimerlanishda odatda zanjir uzatilishining 4 turi – initsiatorga, monomerga, erituvchiga (yoki maxsus kiritilgan agentga) va polimerga uzatilishi o'rganiladi. Polimerlanishning boshlang'ich bosqichlarida, monomerning polimerga konversiyalanishi kam bo'lganda zanjirning polimerga uzatilish reaksiyasi hisobga olimmaydi va polimerlanish darajasi (P) quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$1/P_n = K_{uz} V_n / (K_{o'sish}^2 [M]^2) + C_M + C_S [S]/[M] + C_I [I]/[M] \quad (3.1.4)$$

Bu yerda P_n – o'rtacha sonli polimerlanish darajasi; V_n – polimerlanish tezligi; $[M]$, $[S]$ va $[I]$ – mos ravishda erituvchi va monomerning konsentratsiyasi, C_M , C_S , C_I – monomerga, erituvchiga va polimerga zanjirning uzatilishi konstantalari.

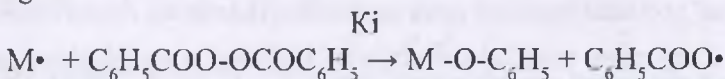
Zanjirning uzatilishi konstantasi va zanjirning uzatilish tezligi konstantasi tushunchalarini bir-biridan farqlash kerak bo'ladi. Zanjirning uzatilishi konstantalari quyidagi tenglamada keltirilgan bo'lib, ular o'lchovsiz kattalik – nisbiy konstantalar hisoblanadi. Ular mos ravishda quyidagiga teng:

$$C_M = K_M / K_{o'sish}, \quad C_S = K_S / K_{o'sish}, \quad C_I = K_I / K_{o'sish}$$

Bu yerda K_M , K_S va K_I - zanjirning uzatilish tezlik konstantalari bo'lib, $l/mol \cdot s$ larda ifodalanadi. Zanjirning uzatilishi reaksiyalariga misollar ko'rib chiqamiz:

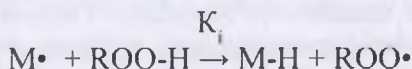
Zanjirning initsiatorga uzatilishi

Zanjirning initsiatorga uzatilishi uning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Zanjirning uzatilishi konstantalarining katta qiymatlari yetarlicha kuchsiz O-O bog'lari tutgan peroksidalarga xosdir. Quyida benzoil peroksidaiga zanjirning uzatilishi misol tariqasida keltirilgan:



Bu reaksiya o'z tabiatiga ko'ra initsiatorning indutsirlangan inqirozi hisoblanadi.

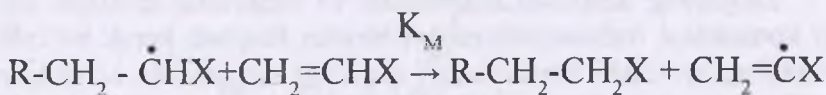
Zanjirning initsiatorga uzatilishining ancha yuqori konstantasi gidroperoksidlar- tret butyl gidroperoksidi va kumol gidroperoksida kuzatiladi. Zanjirning uzatilishi vodorod atomi ajralib chiqishi hisobiga ro'y beradi.



Zanjirning initsiatorga uzatilishining polimer molekulyar massasiga ta'siri ko'p hollarda radikal polimerlanishda qo'llaniladigan initsiatorning konsentratsiyalari kichik (10^{-4} - 10^{-3} mol/l) bo'lganligi sababli kam bo'ladi.

Zanjirning monomerga uzatilishi

Zanjirning monomerga uzatilishi ko'pincha faol radikal bilan reaksiyada monomer molekulasidagi qo'zg'aluvchan vodorod yoki galogen atomi ajralib chiqishidan tashkil topadi, masalan,

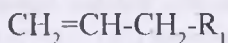


bu yerda X - o'rinbosar, K_m - zanjirning uzatilish tezligi konstantalari

Ko'pchilik vinil monomerlari uchun zanjirning uzatilish konstantalari kichik qiymatga ega bo'lib, chamasida 10^{-5} - 10^{-4} ni tashkil

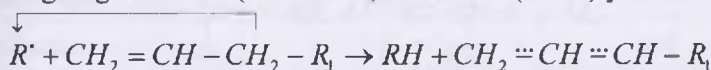
etadi. Monomerning tabiati C_m kattaliklariga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Vinilatsetat va vinilxloridning polimerlanishi C_m ning yuqori qiymatlari bilan tavsiflanadi. Bu mazkur monomerlarning zanjir o'sishining faol radikaliga ega ekanligi bilan izohlanadi. Zanjirning monomerga uzatilishi konstantalari polimerlanish darajasining erishish mumkin bo'lgan maksimal qiymatini belgilaydi $\lim P_n \rightarrow 1/C_m$. Bu (3.1.4) tenglamani tahlili orqali ko'rinadi. Umuman olganda, zanjirning vinil monomerlariga uzatilishi konstantalarining kichik qiymatlari yuqorimolekulyar birikmalar olishga to'sqinlik qilmaydi.

Strukturasida qo'shbog'ga nisbatan α - holatda joylashgan metilen guruh mavjud bo'lgan allil qatoridagi birikmalarining polimerlanishida mutlaqo boshqa holat kuzatiladi.



Bu yerda R_1 - allil guruhidagi o'rinbosar

Allil birikmalari ishtirokidagi radikal-zanjirli jarayonda qo'shbog'ga nisbatan α - holatda joylashgan beqaror vodorod atomining ugleroddan ajralib chiqishi hisobiga allil radikalining hosil bo'lishidagi zanjirning degradatsion (tanazzulli) uzatilishi (ZDU) yuz beradi:

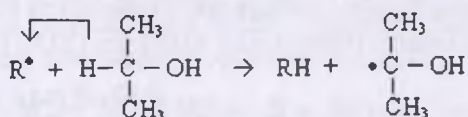


Hosil bo'lgan faol radikal birikish bilan barqarorlashadi, buning oqibatida u kam faol bo'lib, ko'pincha polimerlanayotgan monomerning qo'shbog'i bilan ta'sirlashgan holda zanjirning o'sishin davom ettira olmaydi. Buning natijasida, zanjirning degradatsion uzatilishi deb nomlanuvchi zanjirning uzatilish jarayoni tabiatiga ko'ra zanjirning uzilishini yuzaga keltiradi. Allil radikalining barqarorlashishining sababi π - orbital bo'yicha jufatlashmagan elektronning delokalizatsiyasidir. Zero, yuqorida ko'rib o'tirilgan misollardan tashqari, ZDU moddiy va kinetik zanjirning yakun topishiga olib keladi. Zanjirning allil birikmalariga uzatilishi α - CH_2 - bog'ning nihoyatda beqarorligi va radikalining barqarorlashishi tufayli ancha kattadir. Zanjirning allil birikmalariga uzatilishi konstantasiga R_1 o'rinbosarning tabiati ham ta'sir qiladi. Zanjirning allilbensolga uzatilishida nafaqat allil guruhi uglerod atomlari, balki benzol halqa-

sining uglerod atomlari ham birikishda ishtirok etadi. Buning natijasida allilbenzol radikali yanada barqarorlashadi va unga zanjirning uzatilish konstantasi boshqa allil birikmalarga nisbatan yuqori bo'ladi. Bu holat 4.1. bobda batafsilroq ko'rib chiqiladi. ZDU allil birikmalari asosida klassik radikal polimerlanish orqali yuqorimolekulyar birikmalar olishga imkon bermaydi. Allil monomerleri asosida polimerlar olish uchun proton yoki lyuis kislotalari ishtirokidagi kompleksli radikal polimerlanish yondashuvlari qo'llaniladi.

Zanjirning erituvchiga yoki maxsus kiritiluvchi agentga uzatilishi. Zanjirning erituvchiga uzatilishi uning kimyoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

Turli monomerlarning polimerlanishida benzol eng inert erituvchi $C_s \sim 10^{-5}$ hisoblanadi. Undan keyingi o'rinlarda uglevododlar, normal tuzilmali spirtlar $C_s \sim 10^{-4}$ joylashadi. Zanjirning uzatilish reaksiyasida ikkilamchi, va ayniqsa uchlamchi uglerod atomiga ega bo'lgan erituvchilar faolroq hisoblanadi. Quyida izopropil spirtiga zanjirning uzatilishi reaksiyasi misol tariqasida keltirilgan:



Mazkur reaksiya natijasida hosil bo'lgan radikal faol bo'lib, monomerning qo'shbog'i bilan ta'sirlashgan holda zanjirli reaksiyani davom ettirish qobiliyatiga ega bo'ladi.

Zanjirning uzatilishi reaksiyalarida eng yuqori faollikka galogen saqlovchi birikmalar (CCl_4 , CBr_4) va asosan merkaptanlar ega. Keyingilari uchun $C_s \gg 1$ xosdir. Zanjirning uzatilishi konstantasi kattaligi nafaqat zanjir uzatish agentining kimyoviy tuzilishi bilan, balki polimerlanayotgan monomerning tabiati bilan ham belgilanishini e'tiborga olish kerak. Bu holatda radikalning faolligi belgilovchi omil bo'lib xizmat qiladi. Zanjir uzatilishining bitta agenti uchun zanjirning uzatilishi konstantasining kattaliklari sezilarli darajada farqlanishi mumkin. Makroradikal qanchalik faol bo'lsa, ayni agentga zanjirning uzatilishi konstantasi kattaligi shunchalik yuqo-

ri bo'lad. Bu quyidagi misollarda yaqqol ko'rinadi (3.1.2-jadval). Stirol polimerlanishidagi makroradikal molekulada π - π birikish mavjudligi sababli kam reaksiyon faollikka ega bo'lad. Vinilatsetat molekulasida esa, aksincha, bunday birikish mavjud emas va makroradikal yuqori faollikka ega. Buning natijasida zanjirning uzatilish konstantasi kattaliklarida katta farq yuzaga keladi.

3.1.2-jadval

Stirol va vinilatsetat polimerlanishida birikmalar qatoriga $C_s \times 10^4$ zanjir uzatilishi nisbiy konstantalari qiymatlari
(Semchikov Yu.D. *Visokomolekulyarniy soyedineniya*.
M.: Akademiya. 2003. kitobidan olindi)

Zanjir uzatuvchi	Monomer	
	Stirol	Vinilatsetat
Benzol	0.023	2.4
Siklogeksan	0.063	7
n – butil spirti	0.8	20
Trietilamin	7.1	370
Uglerod tetraxloridi	98	7300
n – butilmerkaptan	21000	480000

Zanjir uzatilish konstantasi qiymatini tajriba yo'li bilan aniqlashda Mayo tenglamasidan foydalaniladi:

$$1/P_n = 1/P_{n0} + C_s [S]/[M]$$

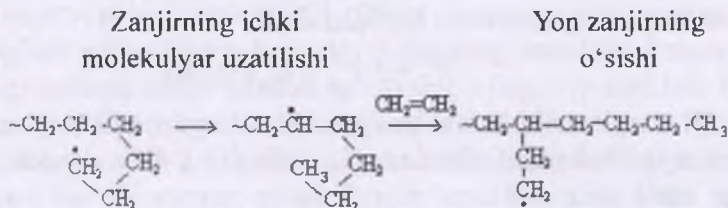
Bu tenglama kam faol bo'lgan initsiatorni zanjirning uzatilishi reaksiyasida kam miqdorda qo'llashning (3.1.4) asosiy tenglamasidan hosil qilingan.

Zanjirning uzatilish reaksiyalari polimerlar molekulyar massasini nazorat qilishda keng qo'llaniladi. Zanjir uzatish agentlari bu maqsadlarda qo'llanilganda ular regulyatorlar (boshqaruvchilar) degan nom oladi. Ayniqsa, zanjir uzatish konstantalarining katta qiy-

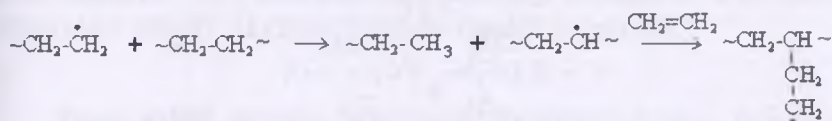
matlariga bo'lgan regulyatorlar katta amaliy ahamiyatga ega, chunki bu reaksiyon aralashmaga regulyatorning kichik miqdorini kiritish orqali polimerlarning molekulyr massasini samarali tarzda boshqarish imkonini beradi. Biroq, shuni hisobga olish kerakki, radikal polimerlanishida $C_s \gg 1$ kattaliklarida regulyatorning sarfi monomer sarfiga qaraganda tezroq amalga oshadi. Shuning uchun konversiyaning ma'lum darajasida hamma regulyator sarflanib bo'ladi va polimerlanishida boshqarilmaydigan tartibda (rejimda) amalga oshib, bu MMT ning kengayishiga olib keladi. $C_s \sim 1$ bo'lgan holat optimal (maqbul) variant hisoblanadi. Bunda sintez jarayonida monomer va regulyator bir vaqtda sarflanadi. Zanjirning uzatilishi reaksiyasi oligomerlar sintezida va radikal polimerlanishida gel-effektini kamaytirish maqsadida qo'llaniladi.

Zanjirning polimerga uzatilishi

Zanjirning polimerga uzatilishi reaksiyasi o'zgarishning chuqur darajalarida, ya'ni reaksiyon muhitdagi polimerning kontsentratsiyasi yetarlicha yuqori bo'lganda sezilarli bo'ladi. Mazkur reaksiya zanjir o'sishining faol radikallarini hosil qiluvchi monomerlarga taaluqlidir. Bunday monomerlar qatoriga etilen, vinilatsetat, vinilxlorid kiradi. Zanjirning polimerga uzatilishi reaksiyasi etilennning polimerlanishida faolroq amalga oshadi. U ichki va molekulararo mexanizmlarga muvofiq boradi. Birinchi holatda o'sayotgan radikal zanjirning egiluvchanligi tufayli o'z makromolekulasiga "hamla qiladi".



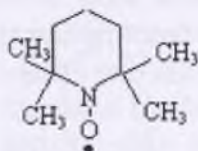
Zanjirning molekulararo uzatilishida makroradikal boshqa makroradikaldan vodorod atomini tortib oladi:



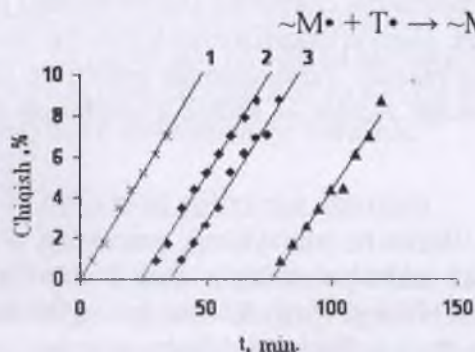
Zanjirning polimerga uzatilishi reaksiyasi har ikkala ko'rib chiqilgan holatlarda tarmoqlangan polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Bunday mexanizm vinilatsetat va vinilxlorid uchun birdek taalluqli, biroq ulardagi tarmoqlanish chastotasi (takrorlanishi) polietilenda qaraganda kichikdir. Tarmoqlangan tuzilish polietilening xossalriga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Tarmoqlangan polietilen chiziqli polietilenga nisbatan kichik zichlik va kichik kristallanish darajasiga ega.

Ingibirlanish

Ingibirlar deb, radikal bilan birikib, kinetik zanjirning o'sishiga to'sqinlik qiluvchi yoki ushbu yo'nalishda kam faol bo'lgan birikmalar hosil qiluvchi moddalarga aytiladi. Barcha ingibitorlar kuchli va kuchsiz turlarga bo'linadi. Bu bo'linish shartli xususiyatga ega. Rtnng doiradagi amaliy masalalarni hal etishda $K_x > 1000$ л/моль×с qiymatli ingibitorlar kuchli, $K_x < 100$ л/моль×с qiymatli ingibitorlar esa kuchsiz deb qabul qilinadi. K_x – ingibirlanish tezligi konstantasi. Kuchli ingibitorlar 1-2 monomer halqasi saqlagan o'sish radikallari yoki (initsiator parchalanishida hosil bo'lgan) birinchi radikallar bilan ta'sirlahadi. Kuchli ingibitorlarga barqaror radikallar deb nomlanuvchi birikmalar kiradi. barqaror radikallar bu o'z tarkibida juflashmagan electron tutgan va yashash vaqti uzoq bo'lgan kimyoviy birikmalardir. Bunday zarralarning reaksion faolligi juda kam. Ular polimerlanishi jarayonini initsirlash qobiliyatiga ega emas, lekin faol radikallar bilan ta'sirlashib, o'shayotgan zanjirlarni uzishi mumkin. Barqaror radikallarning tipik vakillari qatoriga nitroksil radikallarini, masalan, struktura ko'rinishi quyida aks ettirilgan 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksilni (TEMPO) kiritish mumkin:



Barqaror radikalning zanjirning o'sish radikali bilan o'zaro ta'siri natijasida to'yingan birikma hosil bo'ladi:



3.1.2-rasm. Hosil bo'lgan polimer miqdoringin $[TEMPO] \times 10^5 = 0$ (1), 3.97 (2), 6.62 (3), 13.25 (4). $[VK] = 0.37$ mol/l. $[DAK] = 10^{-2}$ mol/l konsentratsiyalarda sintez vaqtiga bog'liqligi

Induksion davr deb nomlanadigan bu vaqt oralig'ida barcha hosil bo'lgan faol radikallar barqaror radikal bilan ta'sirlashadi. Hosil bo'lgan polimer miqdoringin sintez vaqtiga bog'liqligi N-vinil-kaprolaktanning TEMPO ishtirokida va uning ishtirokisiz radikal polimerlanishi misolida 3.1.2- rasmda keltirilgan.

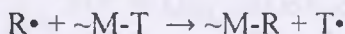
Polimerlanish jarayoni barcha barqaror radikallar sarflanganidan so'ng boshlanadi. Bunday yondashuv amalda ko'pincha initsirlanish tezligini aniqlash uchun qo'llaniladi. Shunday qilib, agar ingibitorning bitta molekulasini bitta kinetik zanjirni uzishga qodir bo'lsa, u holda

$$V_m = [X]/\tau_{md}, \text{ bu yerda } [X] - \text{ingibitor konsentratsiyasi}$$

$$\tau_{md} - \text{induksion davr}$$

Induksion davr tugagach, polimerlanish tezligi ko'pincha ingibitor ishtirokisiz polimerlanish tezligiga teng bo'ladi. Biroq ba'zi

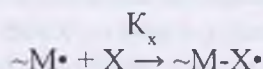
monomerlarda $\sim M-T$ adduktining zanjirning uzatilish reaksiyasida qatnashishi tufayli ikkilamchi ingibirlanish kuzatiladi.



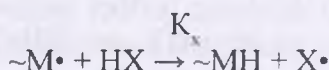
Shuni aytish kerakki, ikkilamchi ingibirlanishning polimerlanish kinetikasiga sezilarli ta'siri TEMPO ning 10^{-3} mol/l atrofidagi yuqori konsentratsiyalarida namoyon bo'ladi. Ayni o'rinda initsirlanish tezliginin aniqlash uchun deyarli o'n barobar kichik konsentratsiyalar qo'llaniladi. Kuchli ingibitorlar qatoriga barqaror radikallardan tashqari benzoxinon, xloranil kabi ba'zi molekulyar birikmalar kiritiladi.

Ingibirlanishning molekulyar mexanizmi bir necha reaksiyalardan iborat bo'ladi:

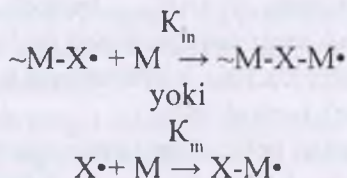
1. Faol radikalning molekulaga – ingibitorga birikishi tufayli zanjirning uzatilishi



Yoki vodorod (yoki galogen) atomining HX turidagi ingibitor-dan makroradikalga uzatilishi



2. Agar hosil bo'lgan radikal $\sim M-X\cdot$ yoki $X\cdot$ monomerning qo'shbog'i bilan ta'sirlashib, zanjirli reaksiyani davom ettirishga moyil bo'lsa:

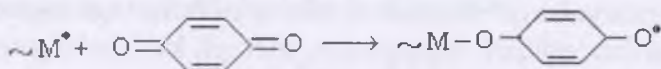


U holda jarayon ingibirlanish emas, balki zanjirning uzatilishi deb ataladi. Agar radikallar



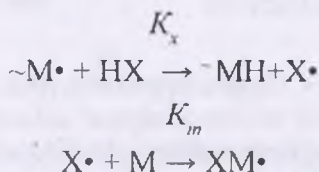
monomerining qo'shbog'i bilan ta'sirlashib, polimerlanishni reinit-sirlashga moyil bo'lmasa, yoki $K_{in} \ll K_{o'sish}$ bo'lsa, bunday jarayon ingibirlanish deyiladi.

Quyida faol radikaning xinon (kuchli ingibitor) bilan ta'sirlashishi natijasida radikal polimerlanishning ingibirlanishiga misol kentrilgan:



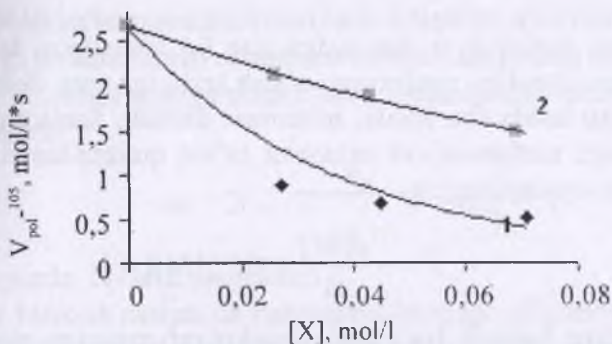
Mazkur reaksiya natijasida hosil bo'lgan radikalning faolligi kam bo'lib, u zanjirli reaksiyani davom ettira olmaydi.

Kuchsiz ingibitorlar odatda polimerlanish darajasini va tezligini kamaytirish uchun qo'llaniladi. Kuchsiz ingibitorlar ma'lum polimerlanish darajasiga erishgan o'sish radikallari bilan ta'sirlashadi. Ular ta'sirlashuvining mahsuli yangi zanjirlarning o'sishini rag'batlantirishi mumkin:



Yuqorida aytib o'tilganidek, mazkur holatda zanjir uzatuvchilardan farqli ravishda $K_{in} \ll K_{o'sish}$ bo'ladi, shuning uchun kuchsiz ingibitorlar ishtirokidagi polimerlanish tezligi sezilarli darajada kamayadi. Shu sababli kuchsiz ingibitorlarni polimerlanishning sekinlashtiruvchilari deb ham ataladi.

Allil birikmalari polimerlanishning sekinlashtiruvchilari qatoriga kiradi. Bu holatda kuchsiz ingibirlanish effekti asosida yuqorida ko'rib o'tilgan zanjirning degradatsion (tanazzulli) uzatilishi yotadi. Allil birikmalari ishtirokidagi polimerlanish jarayoni davomida polimerlanish darajasi va tezligi sezilarli darajada kamayadi (3.1.3 rasm).



3.1.3-rasm. Stirolning polimerlanish tezligining reaktсион aralashmadagi allilbenzol (1) va allilfenol efiri (2) konsentratsiyalariga bog'liqligi. Initsiator azo izomoy kislotasining dinitrili, 50°C.

Ingibirlanish konstantasining kattaligi ($K_x/K_{o'sish}$) polimerlanayotgan monomerning tabiatiga bog'liq bo'ladi. Bu yerda qutblanganlik omili ahamiyatga molikdir. Asosan, faol markazlari qarama-qarshi qutblardan iborat bo'lgan radikallar va ingibitorlar ta'sirlashadi. Shuningdek makroradikalning faolligi ham muhim rol o'ynaydi. Polimerlanayotgan radikal qanchalik faol bo'lsa, ingibirlanish konstantasining kattaligi ham shunchalik yuqori bo'ladi.

Radikal polimerlanishning asosiy kinetik qonuniyatlari

Radikal polimerlanish tezligi V ni monomer $[M]$ va initsiator $[I]$ konsentratsiyalari bilan bog'lovchi tenglamaga, ikki farazga ko'ra erishish mumkin.

1. Radikallar konsentratsiyasi $[m]$ polimerlanishi boshlanishi bilan doimiy qiymatga erishadi va keyinchalik o'zgarmaydi (ya'ni **statsionar holatga** erishiladi);

2. Makroradikallarning reaktсион qobiliyati ularning polimerlanish darajalariga bog'liq bo'lmaydi.

Birinchi faraz Bodenshteynning stasionarlik printsipi asosida yuzaga kelgan bo'lib, unga ko'ra tarmoqlanmagan zanjirli reaksiyada radikallarning hosil bo'lish tezligi ularning yakun topish tezligiga teng. Ikkinchi faraz esa Flori printsipiga muvofiq kelib chiqqan bo'lib, u kimyoviy birikma funksional guruhining reaktсион qobi-

liyati uning molekulyar massasiga bog'liq emasligini ta'kidlaydi. Polimerlanish tezligi zanjirning o'sish tezligiga teng ekanligini hisobga olgan holda (bu holda, monomer asosan, zanjirning o'sish reaksiyasiga sarflanadi) va massalar ta'siri qonunidan foydalanib, quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V = -\frac{d[M]}{dt} = K_{o'sish}[M][m']$$

Mazkur holatda $[m']$ turli molekulyar massaga ega bo'lgan o'sish radikallari kontsentratsiyasini bildiradi.

Birlamchi radikallar R' ning umumiy statsionar radikallar kontsentratsiyasidagi ulushi juda kam, zero, ular hosil bo'lgan zahotiyoq monomerga birikadi. Statsionar holatda, radikallarning hosil bo'lishi va yakun topishi tezliklari tengligi, ya'ni initsirlanish tezligi uzilish tezligiga teng $V_{uz} = V_{in}$ ekanligi tufayli $[m\bullet] = \text{const}$ bo'ladi. Zanjirning uzilishi bimolekulyarligini hisobga olgan holda quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V_{in} = V_{uz} = K_{uz} [m\bullet]^2$$

Mazkur tenglamadan makroradikallar kontsentratsiyasini ifodalaymiz:

$$[m\bullet] = V_{in}^{0.5} / K_{uz}^{0.5}$$

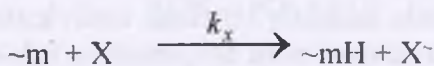
makroradikallar kontsentratsiyasi kattaligini zanjirning o'sish tezligi tenglamasiga qo'ygan holda, quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V = V_{in}^{0.5} [M] K_{o'sish} / K_{uz}^{0.5}$$

Mazkur ifoda radikal polimerlanish tezligining asosiy tenglamasi hisoblanadi. Undan kelib chiqadiki, radikal polimerlanish tezligi birinchi bosqichdagi (monomer bo'yicha tartib 1 ga teng) monomer kontsentratsiyasiga va initsirlanish tezligining kvadrat il-dizga proporsional (mutanosib). Initsirlanish tezligi initsiator kontsentratsiyasiga proporsional (3.1.3) ekanligini hisobga olib, radikal polimerlanish tezligi initsiator bo'yicha qiymati 0.5 ga teng bo'lgan tartibga ega deb hisoblanadi.

Kinetik zanjirning cheklanishi bimolekulyar uzilish hisobiga bormay, balki monomolekulyar mexanizm bo'yicha boradigan ho-

latlarda boshqacha manzara kuzatiladi. Masalan, allil birikmalari ishtirokidagi polimerlanish uchun xos bo'lgan zanjirning degradatsion uzatilishi hisobiga amalga oshadigan holatlarda statsionarlik printsi-pi qo'l keladi:



bu yerda X- allil monomeri

X[·]- birikish natijasida barqarorlashtirilgan allil monomeri

k_x - zanjirning degradatsion uzatilish tezligi konstantasi

$$V_{uz} = k_x [m^{\cdot}] [X]$$

V_{uz} = V_m ekanligini hisobga olgan holda makroradikallar kontsentratsiyasini quydagicha ifodalash mumkin:

$$[m^{\cdot}] = \frac{V_c}{k_x [X]}$$

Mazkur ifodani polimerlanish tezligi tenglamasiga qo'yish orqali quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V_n = k_{o'sish} [m^{\cdot}] [M],$$

$$V_n = \frac{k_{o'sish} V_m}{k_x [X]} [M]$$

Bu formuladan ko'rinib turibdiki, zanjirning uzilishi monomolyekulyar uzilish hisobiga boradigan radikal polimerlanish tezligi birinchi darajadagi initsirlanish tezligiga proporsional. Ya'ni initsiator bo'yicha reaksiya tartibi 1 ga teng. Monomer bo'yicha ham reaksiya tartibi 1 ga teng.

Bunday holat hamma radikallar zanjirning degradatsion uzatilishi mexanizmi bo'yicha yakun topganda kuzatiladi. Ko'pincha, tizimda ham bimolekulyar, ham monomolekulyar uzilish mavjud bo'ladigan holatlar uchraydi.

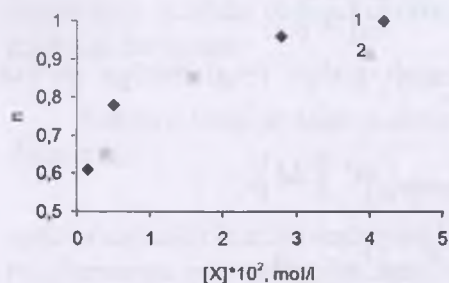
$$V_{uz} = k_{uz} [m^\bullet]^2$$

$$V^i_{uz} = k_x [m^\bullet] [X]$$

Bu holatda initsiator bo'yicha tartib kattaligi uzilish reaksiyalari tezliklari nisbati bilan aniqlanadi va $0,5 < n < 1$ ni tashkil etadi. Ayni holat polimerlanish kuchsiz ingibitorlar ishtirokida boganda kuzatiladi. initsiator bo'yicha tartib kattaligi n ni ingibirlash samarasi (V/V_0) bilan bog'lovchi sodda ifoda mavjud:

$$n = 1/(1 + (V/V_0)^2)$$

bu yerda V va V_0 – ingibirlovchi qo'shimchali va ingibirlovchi qo'shimchasiz polimerlanish tezliklari. 3.1.4-rasmda allil birikmalari konsentratsiyasining initsiator bo'yicha reaksiya tartibi kattaligiga qanday bog'liqligi ko'rsatilgan:

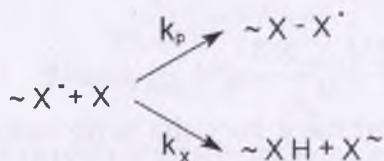


3.1.4-rasm. Vinilkaprolaktam polimerlanishida initsiator bo'yicha polimerlanish reaksiyasi tartibining reaksiyon aralashmadagi allilbenzol (1) va allilkaprolaktam (2) konsentratsiyalariga bog'liqligi, $[X]$ – allilbenzol yoki allilkaprolaktam konsentratsiyalari, n – initsiator bo'yicha tartib.

Yuqorida ko'rib o'tilgan holat kam radikal hosil qiluvchi zanjir uzatish agentlari ishtirokidagi **vinil** monomerlarining polimerlanishiga taaluqli edi.

Endi esa bir vaqtning o'zida ham monomer, ham zanjir uzatish agentlari hisoblanuvchi allil birikmalarining polimerlanish jarayonini ko'rib chiqamiz.

Allil birikmalarining polimerlanishida qo'shbog'ning ochilishi bilan o'sish radikali reaksiyasi bilan birga zanjirning degradatsion uzatilishi ham borishi mumkinligini e'tiborga olgan:



holda o'sish tezligi quyidagiga teng bo'ladi

$$V_{o'sish} = k_{o'sish} [X^{\cdot}] [X]$$

Monomolyekulyar uzilish tezligi

$$V_{uz} = k_x [X^{\cdot}] [X]$$

Statsionarlik printsiptini (qoidasini) $V_{in} = V_{uz}$ qo'llagan holda radikallar kontsentratsiyasi uchun quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V_{in} = k_x [X^{\cdot}] [X] \rightarrow [X^{\cdot}] = \frac{V_{in}}{k_x [X]}$$

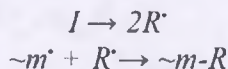
Bu tenglamani o'sish tezligi uchun qo'llab quyidagiga erishamiz:

$$V_{o'sish} = \frac{k_{o'sish}}{k_x} V_{in} \frac{[X]}{[X]} = \frac{k_{o'sish}}{k_x} V_{in}$$

Shunday qilib, allil birikmalarning polimerlanish tezligi monomerning kontsentratsiyasiga bog'liq va initsirlanish tezligiga chiziqli ravishda bog'liq bo'ladi (monomer bo'yicha nolinchii tartib, initsiator bo'yicha birinchi tartib).

Initsiator va monomer bo'yicha reaksiyalarning kinetik tartiblari zarur, ammo u qadar yetarli bo'lmagan ma'lumotni beradi. Initsiator bo'yicha tartibning 0,5dan chetlanishi faqatgina zanjirning degradatsion uzatilishi tufayligina emas. Initsiatorning yuqori kontsentratsiyalarida birlamchi radikallardagi zanjirning uzilish ehtimoligi yuqori bo'ladi:

Initsiatorning parchalanishi:



Bu holatda initsiator bo'yicha tartib kattaligi 0,5dan kichik bo'ladi:

O'sayotgan barcha zanjirlar birlamchi radikallar tomonidan uziladigan chegaraviy holatda quyidagi tenglama o'rinli bo'ladi:

$$V = \frac{k_{o'sish} k_m}{k_o} [M]^2$$

Bu yerda k_o – birlamchi radikallarning makroradikallar bilan reaksiyasi tezlik konstantasi. Bu sharoitda polimerlanish tezligi initsiator kontsentratsiyasiga bog'liq emas.

Polimer cho'kmaga tushadigan geterogen (geterofazali) polimerlanishda makroradikallar o'ramlari zichlashgan bo'lib, radikalning faol uchi bunday o'ramning markazida va (yoki) yopishib qolgan makromolekulalar agregatining ichida bo'lishi hamda bu boshqa radikallar uchun to'sqinlik qilishi mumkin. Bu o'sish radikalining kinetik yakun topishi, ya'ni monomolekulyar uzilishini bildiradi. Yuqorida ko'rsatilganidek, monomolekulyar uzilish initsirlash tezligi bo'yicha birinchi tartibga olib keladi. Haqiqatda, geterofazali polimerlanishda mono- va bimolekulyar uzilish mavjud bo'ladi, shuning uchun initsiator bo'yicha tartib $0,5 < n < 1$ bo'ladi.

Monomerning kontsentratsiya bo'yicha tartibi kamdan-kam hollarda 1 ga teng bo'ladi. U odatda, 1 va 1,5 oralig'ida bo'lib, taxminiy ravishda monomerning initsirlanish samaradorligi va initsiator parchalanishi tezligiga monomerning ta'siri bilan izohlanadi. Keyingi holatda monomer- initsiator kompleksi hosil bo'lishi mumkin. Radikal polimerlanishga harorat katta ta'sir ko'rsatadi. Polimerlanish jarayoni oddiy (elementar) reaksiyalardan tashkil topganligi uchun, oddiy reaksiyalarning faollanish energiyalarini qo'shish orqali hosil qilinadigan polimerlanishning jami faollanish energiyasi tushunchasi mavjud. Klassik radikal polimerlanish tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = k_{o'sish} [M] \frac{(2fK_{parch} [I])}{k_o^{0.5}}$$

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

$$K = A \exp(-E/RT)$$

bu yerda K – kimyoviy reaksiyaning tezlik konstantasi, E – faollanish energiyasi, A – eksponentsial old ko'paytuvchi, R – universal gaz doimiysi. Polimerlanish tezligi tenglamasidagi konstantalarning har birini uning Arrenius tenglamasidagi ifodalanishiga almashtirsak, quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$\ln V = \ln [A_{o'sish} (A_{parch}/A_{uz})^{0.5}] + \ln(2f[I]^{0.5} [M]) - (E_{o'sish} + 1/2E_{parch} - 1/2 E_{uz})/RT$$

bu yerda $E_{o'sish}$, E_{parch} , E_{uz} – zanjirning o'sishi, uzilishi, initsiator parchalanishi oddiy reaksiyalarining faollanish energiyalari, $A_{o'}$, A_{parch} , A_{uz} – tegishli chastota omillari.

Klassik radikal polimerlanishda jami faollanish energiyasi quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$E_a = E_{o'sish} + 1/2E_{parch} - 1/2E_{uz}$$

Polimerlanish darajasiga haroratning ta'siri xuddi shu tarzda kinetik zanjir uzunligini (ν) topish tenglamasidan hosil qilinishi mumkin.

$$\nu = V_{o'sish}/V_{uz} = K_{o'sish} [m\bullet][M] / K_{uz} [m\bullet]^2 = K_{o'sish} [M] / K_{uz} [m\bullet]$$

Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, mazkur ifodani

$$[m\bullet] = V_{in}^{0.5} / K_{uz}^{0.5} = (2fK_{parch} [I])^{0.5} / K_{uz}^{0.5},$$

kinetik zanjirning uzunligi tenglamasiga qo'yiah orqali quydagiga ega bo'lamiz:

$$\nu = V_{o'sish}/V_{uz} = K_{o'sish} [M] / (2fK_{parch} [I])^{0.5} K_{uz}^{0.5}$$

Elementar konstantalarning har birini Arrenius tenglamasi orqali ifodalab, polimerlanish darajasi uchun faollanish energiyasi-jami qiymatini (E_p) olish mumkin:

$$E_p = E_{o'sish} - 1/2 E_{parch} - 1/2 E_{uz}$$

Shuni ta'kidlash kerakki, yuqorida keltirilgan tenglamalar klassik polimerlanish jarayoniga taaluqlidir. Yuqorida ko'rib o'tilgan polimerlanish tezligi tenglamasi ko'rinishiga qarab, mos ravishda faollanish energiyasi tenglamasi ham o'zgaradi. Masalan, allil birikmalari ishtirokidagi polimerlanish uchun jami faollanish energiyasi tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$E_a = E_{o'sish} + E_{parch} - E_x$$

bu yerda E_x – zanjirning degradatsion uzatilishi faollanish energiyasi. Polimerlanishning energetik parametrlarining ma'lum bo'lgan qiymatlaridan foydalangan holda haroratning polimerlanish darajasi va tezligiga ta'siri haqida quyidagi xulosalarga kelish mumkin.

1. Odatda qo'llaniladigan initsiatorlarning E_{parch} 125-150 kJ/mol, E_o va E_{uz} esa mos ravishda 20-40 kJ/mol, va 2-20 kJ/mol atrofida ekanligi uchun eng ko'p qo'llaniladigan monomerlar uchun faollanish energiyasi $E_a \approx 80-90$ kJ/mol ga teng bo'ladi. Bu esa polimerlanish tezligi 10°C ga 2-3 barobar ortishini va Vant-Goff qoidasiga muvofiqligini bildiradi. Oksidlanish-qaytarilish tizimlarining qo'llanilishi E_a qiymatini ikki barobar kamaytiradi. Polimerlanish darajasining jami faollanish energiyasi kattaligi manfiy bo'lib, odatda “-60 kJ/molga yaqindir, shuning uchun harorat ortishi bilan polimerning molekulyar massasi sezilarli darajada kamayadi.

2. Fotokimyoviy polimerlanishda initsirlanish energiyasi $E_{in} = 0$ bo'ladi, shuning uchun jami faollanish energiyasining 20 kJ/molga yaqin musbat qiymati sababli harorat ortishi bilan polimerlanish darajasi va tezligi ortadi.

3. Zanjirning uzatilish reaksiyasi faollanish energiyasi o'sish reaksiyasi faollanish energiyasi qiymatidan sezilarli darajada katta bo'lib, odatda $E_{o'sish} - E_x = -(20-60)$ kJ/mol ni tashkil etadi. Bu esa zanjir uzatish agentlari ishtirokidagi polimerlanish jarayonida haro-

ratning ortishi polimerlanish darajasining kamayishiga olib kelishini bildiradi.

Radikal polimerlanish mahsulotlarining molekulyar mas-saviy taqsimlanishi (MMT)

Radikal polimerlanishning ko'rib o'tilgan kinetik sxemasi asosida hosil bo'ladigan makromolekulalarning polimerlanish darajalari bo'yicha taqsimlanish funksiyasini hisoblab topish mumkin. Bu funksiya ta'rifi zanjir o'sishini cheklashning turli reaksiyalari ahamiyatini aks ettiradi. polimerlanish mahsulotlarining MMT ni o'rganish jarayon mexanizmini batafsil tushunishga imkon beradi. MMT funksiyasini aniqlash uchun o'sayotgan radikalning yakun topishi ehtimolligini belgilovchi α , parametrni kiritamiz:

$$\alpha = \frac{\sum V_{uz}}{V_{o'sish}}$$

Bu yerda V_{uz} o'z ichiga o'sayotgan zanjirlarni cheklashning mazkur tizimga bo'lgan barcha usullarini oladi. U holda zanjir o'sishi davom etishining ehtimolligi $1 - \alpha$ ga teng bo'lib, M - halqalar tutgan makroradikal hosil bo'lish ehtimolligini tavsiflovchi funksiya quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$W_n(M) = \alpha(1 - \alpha)^{M-1}$$

Faraz qilamizki, o'sayotgan zanjirlarni cheklanishi disproportsiyalanish va zanjir uzatish reaksiyalari natijasida amalga oshadi. Statistika jihatidan bu reaksiyalar ekvivalentdir, zero ikkala holda ham makroradikallar monomolekulyar qonuniyat asosida yakun topadi, ya'ni M polimerlanish darajasiga ega bo'lgan har bir makroradikaldan ayni polimerlanish darajasiga ega bo'lgan bitta makromolekula hosil bo'ladi. Bunda "notirik" zanjirlarning taqsimlanish funksiyasi $W_n(M)$ "tirik" zanjirlarning taqsimlanish funksiyasiga mos keladi va yetarlicha katta bo'lgan M ($\alpha \ll 1$) qiymatida zanjir o'sishining diskretligi hisobga olinmasa ham bo'ladi, ya'ni umum-

lashtirishdan yaxlitlashga o'tish mumkin. $(1-\alpha)^{M-1} \approx e^{-\alpha M}$ ekanligini hisobga olgan holda, "notirik" zanjirlarning taqsimlanishining qiymatli funksiyasi uchun quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\rho_n(M) = \alpha e^{-\alpha M}$$

Me'yorlashtirish shartidan $\alpha = 1/M_n$ ekanligi kelib chiqadi, bu yerda M_n – polimerlanish mahsulotlarining o'rtacha qiymatli molekulyar massasi.

Disproportsiyalanish va uzatish reaksiyalari bo'yicha o'sayotgan zanjirlarning cheklanishi holatida $P_n(M)$ uchun uzil-kesil quyidagi ifodaga ega bo'lamiz.

$$\rho_n(M) = \frac{1}{M_n} e^{-M/M_n}$$

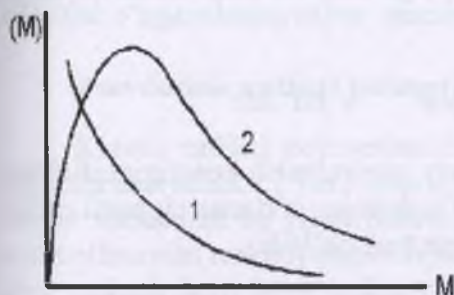
Taqsimlanishning vaznli funksiyasi uchun quyidgicha aniqlanadigan ifoda

$$\rho_w(M) = \frac{M}{M_n} \rho_n(M)$$

bilan quyida keltirilgan tenglamani olamiz:

$$\rho_w(M) = \frac{M}{M_n^2} e^{-M/\bar{M}_n}$$

Quyida bitta polimer namunasi uchun yuqorida keltirilgan tenglamalar bilan tavsiflangan molekulyar massalar bo'yicha taqsimlanishning vaznli va qiymatli funksiyalari keltirilgan:



3.1.5-rasm. Radikal polimerlanish usulida disproporsiyalanish va zanjir uzatish mexanizmi bo'yicha o'sayotgan zanjirni cheklash bilan olingan polimerning o'rtacha qiymatli (1) va o'rtacha vaznli (2) molekulyar massaviy taqsimlanishi
 M – molekulyar massa;
 (M) – taqsimlanish funktsiyasi

Endi rekombinatsiyalanish mexanizmi bo'yicha o'sayotgan zanjirlarning cheklanishin holatini ko'rib chiqamiz. Makroradikal molekulyar massalar bo'yicha avvalgi holatdagi qoida bo'g'icha taqsimlanadi. Biroq "notirik" zanjirlar ikkita "tirik" zanjirlarning birikishi hisobiga hosil bo'laveradi. Ya'ni M molekulyar massali zanjir N va $M-N$ molekulyar massalarga ega bo'lgan zanjirlarning o'zaro ta'siri natijasida hosil bo'lib, bu yerda $N-0$ dan M gacha o'zgaradi. "Notirik" polimerning taqsimlanish funktsiyasi N va $M-N$ massali makroradikallarning mavjudligi ehtimollarining hosilasini integrallash orqali topiladi.

$$\rho_n(M) = \int_0^M \rho_n(N) \rho_n(M-N) dN = \int_0^M \alpha e^{-\alpha N} e^{-\alpha(M-N)} dN$$

Bundan quyidagi ifoda kelib chiqadi:

$$\rho_n(M) = \alpha^2 M e^{-\alpha M}$$

Uzilishning har ikkala mexanizmi bir vaqtning o'zida amal qilsa, taqsimlanish funktsiyasi P_w va P_n funktsiyalarini ularning o'sayotgan zanjirlar cheklanishining jami tezligiga sarflangan ulushini hisobga olgan holda oddiy qo'shish orqali aniqlanadi. Agar re-

kombinatsiyalanishda uzilish ulushi p ga, disproportsiyalanish va zanjirning uzatilish ulushi $(1-p)$ ga teng bo'lsa, u holda quyidagi ifoda o'rinli bo'ladi:

$$\rho_n(M) = (1-p)ae^{-\alpha M} + pa^2Me^{-\alpha M}$$

Bunda molekulyar massaviy taqsimlanish kengligini ifodalovchi o'rtacha vaznli molekulyar massaning o'rtacha qiymatli molekulyar massaga nisbati quyidagiga teng bo'ladi:

$$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = 2 \frac{1+2p}{(1+p)^2}$$

Yuqorida keltirilgan ifodadan agar zanjirning uzilishi rekombinatsiyalanish hisobiga amalga ohsa ($p = 1$), polidisperslik parametri 1,5 ga teng bo'lishi kelib chiqadi. Agar makromolekulalar o'sishining cheklanishi disproportsiyalanish yoki zanjirning uzatili-shi hisobiga borsa ($p = 0$), u holda polidisperslik parametri 2 ga teng bo'ladi. Polidisperslik parametrining bunday qiymati zanjirning uzatili-shi kuchsiz ingibirlanish bilan boradigan holatlarda kuzatili-shi mumkin.

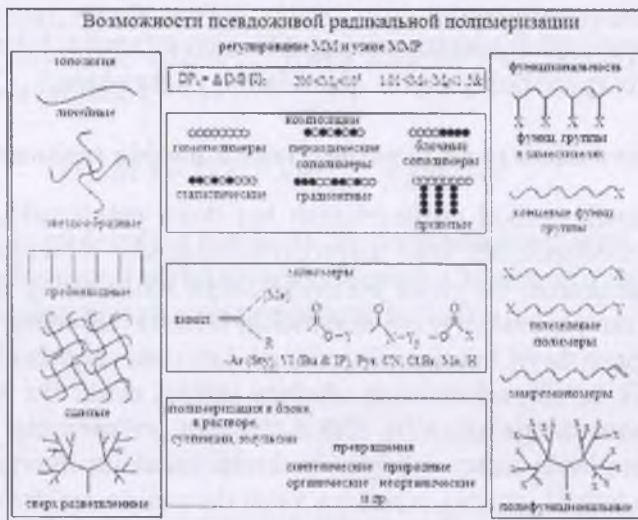
Yuqorida keltirib chiqarilgan barcha tenglamalar monimerning kichik (10% dan ortmaydigan) darajalariga polimerga o'zgarishi bilan boradigan radikal polimerlanish uchun xosdir. O'zgarishning katta chuqurlikda olib borilishida reraksiyon muhitda erigan polimer kontsentratsiyasining ortishi tufayli qovushqoqlikning ortishi bilan bog'liq chetlanishlar yuzaga kelib, bu makroradikallarning diffuziyasi sustlashishiga va ularning rekombinatsiyalanishi yoki disproportsiyalanishi ehtimolligini kamaytiradi. Shu sababli uzilish tezligining samarali konstantasi sezilarli darajada kamayadi. Tizimda radikallar kontsentratsiyasi ortib boradi, polimerlanish tezligi ham ortadi. Yanada kengroq MMT ga olib leluvchi "gel-effekt" yuzaga keladi. Agar radikal polimerlanish natijasida reaksiyon muhitda erimaydigan yoki chekli darajada bo'kadigan polimer hosil bo'lsa, bi-

molekulyar uzilish reaksiyasining diffuzion to'xtashi bilan bog'liq effektlar o'zgarishning sayoz qismidanoq yuzaga keladi.

Pseudotirik radikal polimerlanish haqida tushuncha

Klassik radikal polimerlanish har doim makroradikallarning rekombinatsiyalanishi yoki disproportsiyalanishi hisobiga bimolekulyar mexanizm bo'yicha boruvchi zanjir uzilishining diffuz-nazorat qilinuvchi reaksiyalari mavjudligi bilan tavsiflanadi. Radikalning yashash davri butun polimerlanish jarayoni vaqtidan bir necha bor kichik bo'lib, sekundning ulushini tashkil etadi. Bu o'zgarishning chuqur darajalarigacha sintez qilingan polimerning tarkibida turli sharoitlarda sintez qilingan makromolekulalar mavjud bo'lishiga olib keladi, chunki reaksiya vaqti davomida reaksion aralashmadagi komponentlar kontsentratsiyasi o'zgarib turadi. Natijada turli o'zgarish darajalarida sintez qilingan makromolekulalar molekulyar-massaviy tavsiflari bilan sezilarli darajada farqlanadi. Ayon bo'ladiki, radikal polimerlanish usulida sintez qilingan polimerlar keng MMT bilan tavsiflanadi. Zanjirning bimolekulyar uzilishi qaytmas reaksiyasi mavjudligi tufayli radikal polimerlanishning mazkur kamchiligining oldini olib bo'lmaydi.

Radikal polimerlanishning klassik nazariyasida hosil bo'lgan polimer qoidaga ko'ra keyingi reaksiyalarda ishtirok etmaydigan (zanjirning polimerga uzatilishidan tashqari) notirik mahsulot bo'ladi. Keyingi vaqtlarda makromolekulaning hosil bo'lishi qaytmas bo'lmaydigan polimerlanish jarayonlarining yangi turiga ko'proq e'tobor qaratilmoqda. Dunday tizimlarda makroradikal bir necha bor yakun topadi va polimer sintezi vaqti davomida qayta tug'iladi. Bunday jarayonlar pseudotirik radikal polimerlanish atamasi bilan nomlandi. Bu holatda zanjirning bimolekulyar uzilishi qaytmas reaksiyasi o'rniga maxsus qo'shimchali radikallar qaytar reaksiyasi qo'llaniladi. Pseudotirik polimerlanish oldindan berilgan struktura va molekulyar tavsiflarga ega makromolekulalarning nazorat qilindigan sintezini amalga oshirishga imkon beradi (3.1.6 rasm).



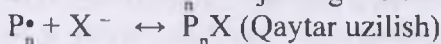
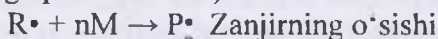
3.1.6 -rasm. Pseudotirik polimerlanishning imkoniyatlari
(K. Matyujevskiga ko'ra)

Keyingi o'rinlarda pseudotirik radikal polimerlanishga ba'zi misollar keltirilgan

Iniferterlar ishtirikidagi polimerlanish

Iniferterlar deb, bir vaqtning o'zida zanjirning uzilish va uzatilish reaksiyalarida ishtirok eta oladigan radikal initsiatorlariga aytiladi. Iniferter parchalanganda faolligi jihatidan o'zaro farq qiluvchi 2 radikalni hosil qiladi. Faol radikal polimerlanishni initsirlaydi, nofaol radikal esa zanjirning uzilishi reaksiyasida ishtirok etadi:

$R-X \rightarrow R\cdot + X^-$ (Iniferterning faol ($R\cdot$) va nofaol (X^-) radikalarga parchalanishi)



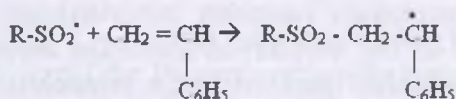
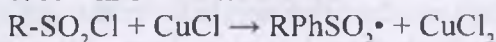
Polimerlanishning pseudotirik mexanizmi oxirgi reaksiyaning aynan qaytarlik xususiyati evaziga ta'minlanadi. Iniferterlar ko'lami ancha keng. Ular qatoriga organik ditiokarbamatlarni, trifenilmetil va difenilmetil birikmalarini va boshqalarni kiritish mumkin.

Galogen atomining ko'chishi bilan boradigan polimerlanish (ATRP)

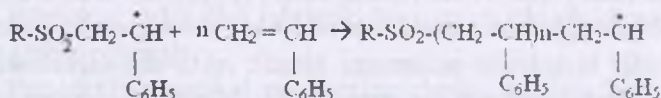
Pseudotirik radikal polimerlanishning jadallik bilan rivojlanib borayotgan sohasi galogen atomining ko'chishi bilan boradigan polimerlanish ATRP (Atom transfer radical polymerization) hisoblanadi. ATRP mexanizmi bo'yicha boradigan polimerlanishga misol quyida keltirilgan:

Tizimda initsiator – para o'rinbosarli fenilsulfonilxlorid ($R-SO_2Cl$), bipiridin bilan kompleks shaklidagi $CuCl$ katalizatori, monomer –stiroil mavjud. Polimerlanishning umumiy sxemasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

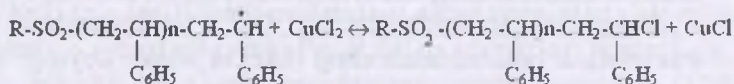
1. $R \cdot + nM \rightarrow$ Initsirlanish:



2. Zanjirning o'sishi:



3. Makroradikalning yakun topishi va qayta hosil bo'lishi:

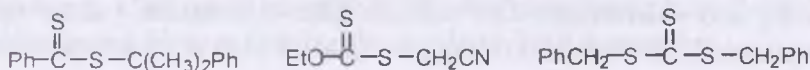


Birinchi bosqichda misning bir valentli tuzi initsiator bilan ta'sirlashadi va galogeni ajratib olib, o'z valentligini 1 dan 2 ga o'zgartiradi. Bunda qo'shbog' bizan ta'sirlashish uchun yetarlicha faol bo'lgan radikal hosil bo'ladi. Uchinchi bosqichda misning ikki valentli tuzi xlor radikali bilan ta'sirlashib, yakun topgan makroradikal bilan reaksiyaga kirishadi, bunda mis yana bir valentli

bo'lib qoladi. Keyingi o'rinlarda qaytar jarayon - CuCl ning zanjirning oxiridagi galogen bilan ta'sirlashishi va makromolekuladan makroradikal hosil bo'lishi (3 qaytar reaksiya) ro'y berishi mumkin. Shunday qilib, tizimda CuCl₂ va CuCl jo'shqin muvozanatda bo'ladi va reaksiya monomerning butunlay sarflanib bo'lgunicha davom etadi. Bunday polimerlanishning ajralib turadigan xususiyati konversiya darajasi o'sishi bilan polimer molekulyar massaning ortib borishidan iborat bo'ladi. Bunda molekulyar massaviy taqsimlanish yetarli darajada tor (M_w/M_n 1,8 dan ortiq emas) bo'lib, unga ko'rinib turganidek, bimolekulyar uzilishning yo'qligi sabab bo'ladi. Tavsif etilayotgan jarayon tashqi alomatlariga ko'ra tirik (jo'shqin) polimerlanishga o'xshashdek tuyuladi. Ammo qat'iy farq shundaki, radikalning yashash davri haqiqatda kam, biroq har bir hosil bo'layotgan makromolekula yangidan initsirlanishga, ya'ni "qayta tug'lishga" moyil bo'lib, bu jarayon sintezning butun vaqti davomida ko'p bora takrorlanishi mumkin. Lekin, umuman olganda reaktor hajmida sintez vaqtidan konversiyaning uzluksiz ortib borishi kuzatiladi, chunki reaksion muhitda doimo o'sayotgan radikallar bilan birgalikda makromolekulalar ham mavjud bo'ladi. Bunday tizimlarda blok-sopolimerlanish borishi ham mumkin. Agar jarayonning qaysidir bosqicida polimerni ajratib olib, uni tarkibida CuCl mavjud bo'lgan boshqa monomer muhitiga kiritilsa, makroradikalarda boshqa monomerning ketma-kat birikishi hisobiga zanjirning o'sishi davom etadi.

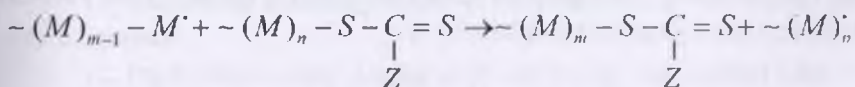
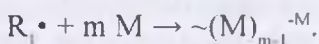
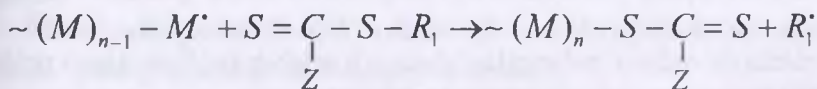
Birikish mexanizmi bo'yicha zanjirning uzatilishi –fragmentatsiya bilan boradigan polimerlanish (RAFT-polimerlanish)

Psevdotirik polimerlanishning mazkur shakli keyingi vaqtlarda eng istiqbolli va jo'shqinlik bilan rivojlanib borayotgan yondashuvlardan hisoblanadi. Uning mexanizmi ancha murakkab bo'lib, arildisulfidlar ishtirokida zanjirning ko'p bora uzatilishidan iborat. Hozirgi vaqtda RAFT agentlarning juda ko'p miqdori sintez qilingan bo'lib, quyida ularga misollar keltirilgan:



Bu yerda Ph - C₆H₅, Et - C₂H₅
 Reaktsiya sxemasini quyidagi ko'rishda yozish mumkin:
 Initsiatorning parchalanishi: I → 2R'
 Initsirlanish va zanjirning o'sishi: R' + nM → ~ (M)_{n-1}-M'

Zanjirning uzatilishi:



RAFT – jarayon monomerlarning keng doirasini polimerlash uchun yaroqlidir. Bu usul yordamida kam faollikka ega bo'lgan monomerlar – vinilxlorid va vinilatsetatlarning polimerlarini olishga muvaffaq bo'lingan.

Barqaror radikal ishtirokidagi qaytar ingibirlanish sharoitlarida polimerlanish

Pseudotirik radikal polimerlanishning boshqa bir yondashuvi barqaror nitroksil radikalari ishtirokidagi polimerlanishdir. Nitroksil radikalari ishtirokida qaytar ingibirlanish sharoitlarida pseudotirik polimerlanishni amalga oshirishning 2 asosiy usuli yoritiladi. Birinchisi – initsiatorlar sifatidagi alkoksiaminlar yoki nitroksil radikalari T ning faol radikal R bilan adduktleri ishtirokida. Bu holatda nitroksillar alkoksiaminlarning yuqori haroratda (120-130 0C) parchalanishi evaziga hosil bo'ladi. Bunday haroratlarda makroradikal - barqaror radikal o'zaro ta'siri qaytar tabiatga ega bo'ladi.



Alkoksiaminlar ko'p hollarda initsiatorning inert muhitda nitroksil ishtirokida parchalanishi orqali olinadi. Nitroksillar ishtiroki-

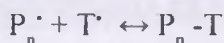
da polimerlanishni amalga oshirishning yana bir usuli barqaror radikalarni polimerizatsion muhitga barqaror radikal:initsiator-1,2:1 nisbatida kiritishdan iborat.

Bu usul asosan stirol va uning sopolimerlarini polimerlash maqsadida qo'llaniladi. Barcha yondashuvlarga xos bo'lgan umumiy alomatlar bu konversiyaning ortishi bilan polimer molekulyar massasining chiziqli ravishda ortishi, shuningdek, klassik sharoitlarda radikal polimerlanish orqali erishib bo'lmaydigan polimer MM ning tor oralig'ida taqsimlanishidir.

Yuqori haroratda alkoksiaminlar ishtirokida adduktning faol va barqaror radikalarga parchalanishi amalga oshadi. Faol radikal polimerlanish jarayonini initsirlaydi:



Zanjirning uzilishi o'sayotgan zanjir faol radikalining barqaror radikal bilan o'zaro ta'siri natijasida yuz beradi:



Bu reaksiyaning qaytarlik tabiati jarayonning psevdotirik mexanizmini ta'millaydi.

Shuningdek, qaytar ingibirlanish blok sopolimerlanishda qo'l kelishi mumkin. Agar jarayonning qaysidir bosqicida polimerni ajratib olib, uni boshqa monomer muhitiga kiritilsa, makroradikalarda boshqa monomerning ketma-kat birikishi hisobiga zanjirning o'sishi davom etadi.

3.1-bobga savollar

1. Qanday polimerlanish radikal polimerlanish deyiladi?
2. Radikal polimerlanishda qanday asosiy oddiy reaksiyalar boradi?
3. Radikal polimerlanishda initsirlanish qanday amalga oshiriladi?
4. "Qafas effekti" nima va u initsirlanish samarasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
5. Radikal polimerlanishda zanjirning o'sishi qanday amalga oshiriladi? Radikal taxminan qancha vaqt yashaydi?

6. Radikal polimerlanishda zanjirning bimolekulyar uzilishi qaysi mexanizm bo'yicha boradi? Polimeerlarning molekulyar massasi bimolekulyar uzilish mexanizmiga qanday bog'liq?
7. Bimolekulyar uzilishi qanday bosqichlardan iborat? Qaysi bosqich cheklovchi bosqich hisoblanadi?
8. Gel effect nima? Nima uchun u radikal polimerlanishda yuzaga keladi?
9. Zanjirning uzatilish reaksiyasi nima? Zanjirning uzatilish reaksiyasida qanday moddalar ishtirok etishi mumkin?
10. Monomerga, erituvchiga yoki maxsus kiritilgan moddaga zanjirning uzatilishida polimerning molekulyar massasi qanday o'zgaradi?
11. Zanjirning polimerga uzatilishida polimerning strukturasi qanday o'zgaradi?
12. Ingibirlanish nima? Ingibirlanish zanjirning uzatilishdan nima bilan farq qiladi?
13. Zanjirning kuchsiz ingibitor (sekinlashtiruvchi) hisoblanuvchi birikmaga uzatilishida polimerning molekulyar massasi va polimerlanish tezligi qanday o'zgaradi?
14. Polimerlanish tezligi zanjirning bimolekulyar uzilishi bilan bo'radigan radikal polimerlanishning klassik mexanizmida initsiator va monomer konsentratsiyasiga qanday bog'liq?
15. Stirolning azo- izomoy kislotasining dinitrili initsiatori ishtirokida polimerlanishi jarayonida initsiatorning konsentratsiyasini 2 barobar ko'paytirish natijasida polimerlanish tezligi 1,8 barobarga ortdi. Bunda qanday sabablarga ko'ra polimerlanishning klassik mexanizmidan og'sh ro'y berdi?
16. Klassik polimerlanish holati va zanjirning degradatsion uzatilishi hisobiga molekulyar massaning cheklanishi holati uchun radikal polimerlanishning jami faollanish energiyasi uchun tenglamalarni keltiring.
17. Harorat polimerlanish darajasi va tezligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
18. Polidisperslik parametrining qanday kattaliklari radikal polimerlanish uchun xos?
19. Pseudotirik radikal polimerlanish qanday ma'noni anglatadi?
20. Pseudotirik radikal polimerlanish ma'lum bo'lgan qaysi usullar bilan amalga oshiriladi?

3.2 Kationli polimerlanish

Kationli polimerlanish tushunchasi. Asosiy initsiatorlar. Kationli polimerlanishning oddiy reaksiyalari. Polimerlanish kinetikasi. Sintez sharoitlarining polimerlanish tezligi va polimerlarning molekulyar massasiga ta'siri.

Kationli polimerlanish – faol markazi kation bo'lgan zanjirli reaksiyadir. Kationli polimerlanish elektronlarning akseptorlari hisoblangan keng ko'lamdagi moddalar bilan vujudga keladi. Bunday moddalarga quyidagilar kiradi:

1. Proton kislotalar: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, CF_3COOH , HI .
2. Umumiy formulasi MeX_n bo'lgan aproton kislotalar (Lyuis kislotalari), bu yarda Me – metall, X – galogen, masalan, BF_3 , BCl_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$ va shu kabilar.
3. Galogenlar– I_2 , ICl , IBr .
4. Karboniy tuzlari : $Ph_3C^+Al^-$, $Ph_3C^+SbCl_6^-$, $Ph_3C^+PF_6^-$ и др.
5. Oksoniy tuzlari $(CH_3)_3O^+BF_4^-$, $(C_2H_5)_3O^+SbCl_6^-$ va shu kabilar.
6. Umumiy formulasi R_3Al , R_3Zn bo'lgan metal alkilhosilalari bu yerda R - CH_3 , C_2H_5

Kationli polimerlanishi yuzaga keltiruvch moddalar katalizatorlar deb nomlanadi. Shuningdek, ularga nisbatan "initsiator" atamasi ham qo'llaniladi. Kationli polimerlanish yuqori energiyali nurlanish hisobiga ham yuzaga kelishi mumkin. Kationli polimerlanish tarkibida to'yinmagan $C=C$, $C=O$ bo'lar tutgan monomerlar va geterosiklik birikmalar uchun xosdir. Vinil monomerlari orasida elektrodonor o'rinbosarlarga ega bo'lgan monomerlar kationli polimerlanishga moyildir:

$CH_2=CH-O-R$
Oddiy vinil efilari

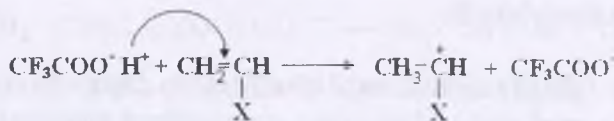
$(CH_3)_2C=CH_2$
Izobutilen

$CH_2=CH-C_6H_5$
Stirol

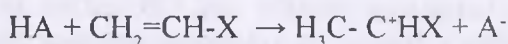
Kationli polimerlanishni initsirlashining (yuzaga keltirishining) asosiy usullarini ko'rib chiqamiz.

Proton kislotalar bilan initsirlash.

Kationli polimerlanishni initsirlash maqsadida eng ko'p qo'llaniladigan kislotalar sarasiga CF_3COOH , HI kabilar kiradi:

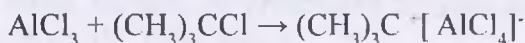
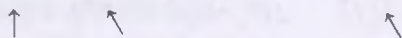
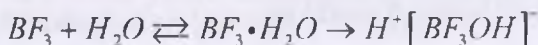


yoki umumiy holda:



Lyuis kislotalari bilan initsirlash

Lyuis kislotalari aproton kislotalar hisoblanadi. Ular kation polimerlanishning eng ko'p tarqalgan initsiatorlardan biridir. Lyuis kislotalari kationni yuzaga keltirish qobiliyatiga ega bo'lgan birikmalar bilan birgalikda qo'llaniladi. Masalan:

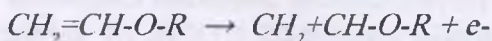


Protonlar yoki karbkationlar monomerning elektron jufti bilan ta'sirlashish qobiliyatiga egadir.

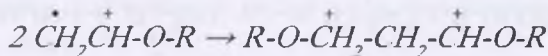
Ionlashtiruvchi nur bilan initsirlash

Vinilalkil efirlarini nurlantirishda ionlashtiruvchi nur kation-radikallarning hosil bo'lishiga olib keladi:

nurlantirish



kation-radikallar polimerlanishni initsirlovchi dikationlarni hosil qilib dimerlanadi:

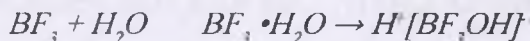


Kationli polimerlanishning fotoinitsirlanishi

Initsirlanishning mazkur turi UB nurlari ta'sirida, reaksiyon moyil bo'lgan kationlar va yetarlicha barqaror bo'lgan anionlarga parchalanuvchi birikmalar ishtirokida amalga oshishi mumkin. Fotoinitsirlanuvchi kationli polimerlanish fotolitografiyada qo'llaniladi. Kationli polimerlanish mexanizmini batafsilroq ko'rib chiqamiz:

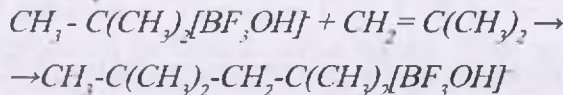
Initsirlanish

Kationli polimerlanishdagi initsirlanishga izobutilenning BF_3 va oz miqdordagi suv (sokatalizator) ishtirokida polimerlanishini misol tariqasida keltirish mumkin:



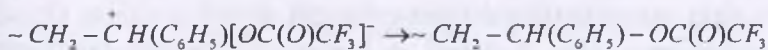
Reaksiya natijisida karboniy kationi va kation bilan bevosita yaqin qolib, ion juftlikni aks ettiruvchi tegishli anion (qarshiion), hosil bo'ladi.

Zanjirning o'sishi monomer molekularining kationga birin-ketin birikishi natijasida amalga oshadi:

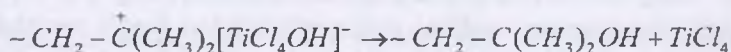


Kationli polimerlanishda Zanjirning uzilishi kamdan-kam uchraydigan holatdir. Radikal polimerlanishdan farqli ravishda kationli polimerlanishda zanjirning uzilish reaksiyasi faol markazlar kontsentratsiyasiga nisbatan birinchi tartibga ega. Ba'zi tizimlar uchun faol markazlarning halokati makrokationning qarshiion bilan o'zaro ta'siri natijasida yoki ion bog'lanishning kovalent bog'lanishga

o'tishi tufayli yuz beradi. Mazkur holat, masalan, CF_3COOH bilan katalizlangan stirol polimerlanishida kuzatilishi mumkin:



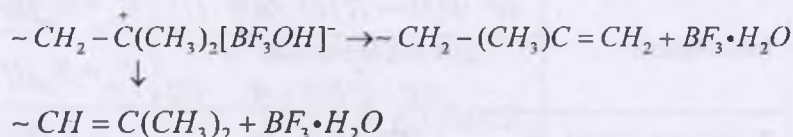
Yuqorida qayd etilgan holat qarshiionga tegishli anion qismining o'sayotgan karbkationga birikishi hisobiga ham yuz berishi mumkin:



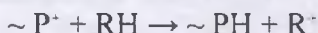
Keltirilgan tenglamalardan zanjirning uzilish reaksiyasi faol markazlar kontsentratsiyasiga nisbatan birinchi tartibga ega ekanligi ko'rinib turibdi. Muhim jihat shundaki, kationli polimerlanishda polimerlanish jarayoni ko'pincha zanjirning uzilishi reaksiyasisiz amalga oshadi, moddiy zanjir uzunligining cheklanishi esa zanjirning uzatilish reaksiyalari hisobiga yuz beradi.

Zanjirning uzatilishi

Izobutilen- BF_3 tizimida hosil bo'layotgan makromolekulalar uzunligining cheklanishi birinchi galda zanjirning uzatilishi natijasida yuz berib, bu jarayon protonning o'sayotgan makroiondan qarshiionga ko'chishi bilan boradi:



Uzatuvshi agent vazifasini monomer yoki erituvchi ham bajarishi mumkin. Undan tashqari, zanjirning uzatilishi H^- или CH_3^- ionlarining quydagi sxema bo'yicha ko'chishi bilan borishi ham mumkin:



Kationli polimerlanish darajasi va tezligi tenglamalari

Kationli polimerlanish tezligini va molekulyar massalarini ifodalovchi yagona kinetik sxema mavjud emas, zero, deyarli har bir aniq monomer-katalizator-erituvchi tizimi o'zining kinetik qonuniyatlariga ega. Kationli polimerlanish tezligi tenglamalarini keltirib chiqarishda, birinchi galda initsirlanishning qaysi bosqichi (3.2.1-jadvalning 1-tenglamasi yoki 2-tenglamasi) initsirlanish tezligini chegaralovchisi ekanligini bilgan holda, buni hisobga olish zarur. Chegaralovchi bosqichi doimo initsiatorning parchalanishi bosqichi hisoblangan radikal polimerlanishdan farqli ravishda kationli polimerlanishda initsirlanish tezligi initsirlanishning birinchi yoki ikkinchi bosqichi bilan belgilanadi. Initsirlanish reaksiyasi (3.2.1-jadvalning) 1-tenglamasi bilan belgilanadi, degan faraz bilan polimerlanishning kinetik sxemasini ko'rib chiqamiz, bunda zanjirlar uzunligining cheklanishi keltirilgan tenglamalar bo'yicha amalga oshadi va erituvchiga zanjir uzatilmaydi. Tegishli oddiy bosqichlar tezligi uchun ifodalar quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

3.2.1-jadval

Kation polimerlanishning elementar bosqichlari

Polimerlanish bosqichi	Kinetik tenglama	Reaksiya tezligi uchun tenglama
Initsirlanish	$BF_3 \cdot H_2O \rightarrow H^+ [BF_3OH]^- \quad (1)$	$V_{in} = K_{in} [I]$
	$HA + CH_2=CH-X \rightarrow H_2C-C^+HX + A^- \quad (2)$	$V_{in} = K_{in} [I] [M]$
Zanjirning o'sishi	$\sim P^+ + M \rightarrow \sim P^+$	$V_p = K_p [P^+] [M]$
Zanjirning uzilishi	$\sim P^+ \rightarrow \sim P$	$V_o = K_o [P^+]$
Zanjirning ko'chishi	$\sim P^+ + M \rightarrow \sim P + M^+$	$V_n = K_n [P^+] [M]$

Bu yerda $[I]$ – katalizator konsentratsiyasi, $[M]$ – monomer konsentratsiyasi, $[P^+]$ – faol markazlar konsentratsiyasi,

Kvazistatsionarlik sharti bajarilmoqda, ya'ni $V_m = V_{uz}$ deb faraz qilamiz va polimerlanish tezligi uchun quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz.

$$V_{o'sish} = (K_m K_{o'sish} / K_{uz}) \times [M] [I]$$

O'rtacha qiymatli polimerlanish darajasi zanjir o'sishi tezligining zanjirni cheklovchi (zanjirning uzilishi va uzatilishi) jami reaksiyalarning yig'indisiga nisbati bilan aniqlanadi:

$$P_n = V_{o'sish} / (V_{uz} + V_n)$$

Mazkur tenglamaga oddiy reaksiyalar uchun yuqoridagi ifodasini kiritish orqali quyidagiga ega bo'lamiz:

$$P_n = K_{o'sish} [M] / (K_{uz} + K_n [M])$$

Yoki:

$$1/P_n = (K_{uz} / K_{o'sish} [M]) + K_n / K_{o'sish}$$

Mazkur nisbatlardan ko'rinib turganidek, polimerlanish tezligi $[I]$ ga proporsional, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi esa $[I]$ ga bog'liq emas.

Endi initsirlanish tezligi 3.2.1-jadvalning 2-tenglamasi bilan aniqlanadigan holatni ko'rib chiqamiz, bunda boshqa ifoda hosil bo'ladi:

$V_{in} = V_o$ (bu holatda kvazistatsionarlik printsipli (qoidasi) o'rinli bo'ladi)

$$K_m [I] [M] = K_{uz} [P^*],$$

$$[P^*] = K_m [I] [M] / K_{uz}$$

Mazkur ifodani o'sish tezligi ifodasiga qo'yish orqali

$$V_{o'sish} = (K_m K_{o'sish} / K_{uz}) \times [M]^2 [I],$$

ifodani olamiz. O'sish jarayonining jami faollanish energiyasi quyidagiga teng:

$$E_{um} = E_m + E_{o'sish} - E_{uz}$$

Yuqorida keltirilgan reaksiyalar bo'yicha boruvchi zanjir uzilishining faollanish energiyasi E_{uz} ko'pincha $E_{in} + E_{o'stish}$ yigindisidan katta bo'lishi mumkin, u holda $E_{um} < 0$, ya'ni radikal polimerlanishdan farqli ravishda harorat pasayishi bilan reaksiya tezligi ortadi. Bunday hol, xususan, izobutilenning kationli polimerlanishda kuzatiladi.

Ion polimerlanishda **muhitning ta'siri** asosan faol markazning hosil bo'lgan ionlashgan tarkibiy qismlarining u yoki bu shaklining barqarorlashishiga va faol markazlar reaksiyon qobiliyatining o'zgarishiga kelib taqaladi. Ionlashgan faol markazlarning barqarorlashishi ularning paydo bo'lishida muhim o'qinga egadir, chunki bunda ionlovchi ionlar hosil bo'lishida kimyoviy bog'larning geterolitik uzilishiga sarflangan energetik yo'qotishlar o'rni to'ldiriladi. Turli muhitlarda faol markazning reaksiyon qobiliyatining o'zgarishi muhitning qutblanganligi ta'siri, erituvchining sokatalitik ta'siri, xususiy solvatlanishi sababli amalga oshadi. Kationli polimerlanishda mazkur omillar orasida muhitning qutblanganligi asosiy o'rin tutadi. Odatda, muhitning qutblanganligi ortganda kationli polimerlanish tezligi va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi ortadi. Shuningdek, stirol-SnCl₄-erituvchi tizimidagi polimerlanishda reaksiya tezligi taxminin 100 marta ortadi, molekulyar massa esa benzoldan ($\epsilon=2,3$) nitrobenzolga ($\epsilon=36$) o'tganda 5 marotaba ortadi, bu yerda ϵ – muhitning dielektrik o'tkazuvchanligi. Qator holatlarda erituvchining qutblanganligigina emas, balki uning solvatlanish xususiyati ham hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi. Qo'zg'atuvchi molekullari bilan kompleks hosil qila oluvchi erituvchi molekullarini bu yo'l bilan o'zgartirish mumkin, ba'zi hollarda esa uning faolligini butunlay yo'qolishiga erishish mumkin. Mazkur jihatdan, o-nitrotoluol va etil spirit yaqin dielektrik o'tkazuvchanlikka ega, biroq spirtli muhitda reaksiyadan farqli ravishda o-nitrotoluolning kationli polimerlanishi amalga oshmaydi.

Kationli va radikal polimerlanish tezliklarini solishtirish

Odatda, kationli polimerlanish tezligi radikal polimerlanish tezligiga qaraganda yuqori bo'ladi. Bu ikki sababga ko'ra ro'y beradi:

1. Kationli polimerlanishda zanjirning o'sishi va uzilishi oddiy reaksiyalari tezligi radikal polimerlanish tezligiga nisbatan kam. Biroq, polimerlanish tezligi kattaligini oddiy reaksiyalar tezlik konstantalari emas, balki ularning nisbati belgilaydi, bu kattalik radikal polimerlanish uchun $K_{o'sish}/K_{uz}^{0.5}$, kationli polimerlanish uchun esa $K_{o'sish}/K_{uz}$ (yoki $K_{o'sish}/K_n$) dan iborat bo'ladi. Radikal polimerlanishda $K_{o'sish}/K_{uz}^{0.5}$ qiymati $\sim 10^{-2}$ ga, kationli polimerlanishda $K_{o'sish}/K_{uz} \sim 10^2$ ga teng bo'ladi.

2. Kationli polimerlanishda faol markazlarning konsentratsiyasi radikal polimerlanishdagiga qaraganda juda yuqori bo'ladi. Uni kattaligi $\sim 10^{-3}$ mol/l ga teng bo'lgan katalizator konsentratsiyasi bilan taqqoslash mumkin. Radikal polimerlanishda radikallar konsentratsiyasi odatda $\sim 10^{-7} - 10^{-9}$ mol/l ni tashkil etadi. Shuning uchun kationli polimerlanish tezligi yuqori bo'ladi.

Molekulyar-massaviy taqsimlanish

Molekulyar-massaviy taqsimlanish zanjirning uzilishi mexanizmi bilan belgilanadi. Kationli polimerlanishda bitta kinetik zanjir bitta makromolekulani hosil qiladi. Shuning uchun molekulyar-massaviy taqsimlanish kengligi zanjir uzatuvchi ishtirokida va (yoki) kinetik zanjirning disproportsiyalanish hisobiga uzilishi bilan bora-digan radikal polimerlanish holatidagi kabi, ya'ni $M_w/M_n = 2$ bo'ladi.

3.2-bobga savollar

1. Qanday polimerlanish kationli polimerlanish deb ataladi?
2. Kationli polimerlanishni amalga oshirishda qanday moddalar qo'llaniladi?
3. Qanday monomerlar kationli mexanizm bo'yicha polimerlanadi? Vinil monomerlarining strukturasi ularning kationli mexanizm bo'yicha polimerlanish moyilligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Kationli polimerlanishda qanday asosiy oddiy reaksiyalar ro'y beradi? Bu oddiy reaksiyalarga misollar keltiring.
5. Monomer va initsiator konsentratsiyasi kationli polimerlanishning tezligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?

6. Kationli polimerlanish mexanizmi bo'yicha sintez qilingan polimerning molekulyar massasi monomer va initsiator konsentratsiyasiga qanday bog'liq?

7. Kationli polimerlanishning tezligiga harorat qanday ta'sir ko'rsatadi?

8. Kationli polimerlanishning tezligi va polimerning molekulyar massasiga erituvchining ta'siri nimadan iborat?

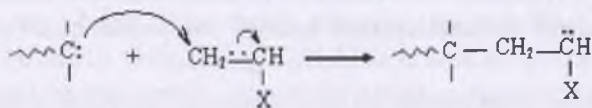
9. Nima uchun odatda kationli polimerlanishning tezligi radikal polimerlanish tezligiga qaraganda katta bo'ladi?

10. Kationli polimerlanish mexanizmi bo'yicha sintez qilingan polimerlarning polidispersligi qanday bo'ladi?

3.3. Anionli polimerlanish

Anionli polimerlanish initsiatorlari. Oddiy reaksiyalar. Kinetika. Erituvchi va qarshioning polimerlanish kinetikasiga ta'siri. Tirik anionli polimerlanish.

Anionli polimerlanish, deb, o'sayotgan zanjirning oxirgi atomi manfiy zaryadga ega bo'lishi, ya'ni anion o'sayotgan zanjirning oxiridagi faol markaz vazifasini bajarishi bilan boradigan ionli polimerlanishga aytiladi. Anionli polimerlanishda zanjirning o'siishi monomerning β -uglerod atomiga anionning nukleofil hujumi natijasida yangi σ -bog' paydo bo'lishi va π -bog'li elektronlar jufti oxirgi α -uglerod atomiga ko'chishidan iborat:



Anionli polimerlanish monomerlarning keng doirasi uchun taalluqli. Ular orasida eng muhimlari quyidagilar hisoblanadi:

A) To'yinmagan birikmalar $\text{CH}_2=\text{CXY}$, bu yerda X – qo'sh-bog'dagi elektron zichlikni kamaytiruvchi o'rinbosar, ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$, C_6H_5), Y – vodorod, alkyl yoki X turidagi ikkin-

chi guruh. Vinyl va divinil monomerlarning anionli polimerlanish qobiliyatlari o‘rinbosarning elektromanfiyligi ortishi bilan ortadi;

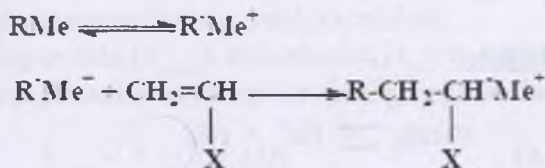
Б) Tarkibida C=O guruhini tutgan karbonil birikmalar;

В) Siklning ochilishi bilan polimerlanadigan qator geterosiklik birikmalar.

Anionli polimerlanishni initsirlanish uchun anionli polimerlanish katalizatorlaridan foydalaniladi. Bunday katalizatorlar qatoriga *elektrodonor birikmalar* – I va II guruh metallari, ularning alkilari (ko‘pincha n-butillitiy qo‘llaniladi), arillar, amidlar kiradi, polimerlanish shuningdek, ionlovchi nurlanish ta‘sirida ham borishi mumkin. Odatda ishqoriy metallar amidlari, ishqoriy metallar va ularning suyuq ammiakdagi va elektronlarni solvatlovchi boshqa e‘firsimon erituvchilardagi eritmaları, ishqoriy metallarning metallorganik birikmalari, masalan metalalkillar kabi birikmalar katalizatorlar sifatida qo‘llaniladi.

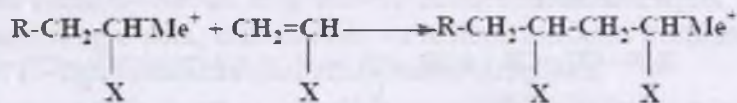
Metallalkil ta‘siri ostidagi anionli polimerlanish mexanizmini quyidagi sxema ko‘rinishida aks ettirish mumkin.

Initsirlanish:



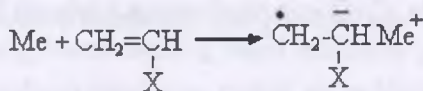
bu yerda X-C₆H₅, -CN, -CH=CH₂, -COOR va b.

Zanjirning o‘sishi:

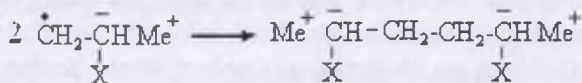


Ishqoriy metallar vositasida katalizlanuvchi anionli polimerlanish ham o‘xshash mexanizm bo‘yicha boradi. Farq shundaki, bu

yerda initsirlanish bosqichida elektronning metallardan monomer molekulasiga ko'chishi natijasida *anion-radikallar* hosil bo'ladi:

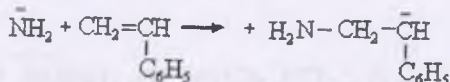
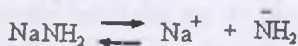


Anion-radikallar dianionlar hosil qilib, tez rekombinatsiyalanadi. Shunday qilib, o'sayotgan zanjirning ikkala uchi (oxiri) ham reaksiyon moyil bo'lib chiqadi.

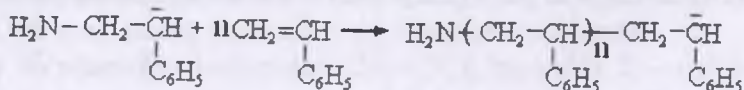


Anion polimerlanishda zanjirning o'sishining cheklanishi reaksiyasi zanjir uzatish reaksiyalaridagi kabi (faol markaz erituvchi yoki monomerdan protonni ajratib olishi bilan) borishi mumkin. Zanjirning erituvchi orqali uzatilishini, natriyning suyuq ammiakdagi eritmasi vositasida katalizlangan stirolning anionli polimerlanishi misolida quyidagicha ifodalash mumkin:

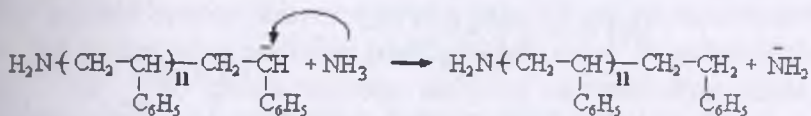
Initsirlanish:



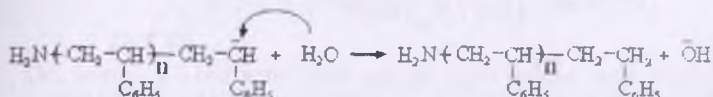
Zanjirning o'sishi:



Zanjirning uzatilishi:



Anionli polimerlanishda zanjirning uzilishi makroanionning reaksiya aralashmadagi yot qo'shimchalar, masalan suv bilan reaksiyaga kirishishi natijasida amalga oshishi mumkin:



Shuning uchun ham, anionli polimerlanishni olib boorish jarayoni monomer va erituvchini yot qo'shimchalardan nihoyatda tozalangan bo'lishini talab etadi. Nazariy jihatdan, yot qo'shimchalardan holi tizimda zanjir o'sihsining cheklanishi erituvchiga zanjirning uzatilishi hisobiga amalga oshishi mumkin.

Zanjirli polimerlanishning boshqa turlaridagi kabi, anionli polimerlanish uchun ham polimerlanish jarayonidagi faol markazlarning (mazkur holatda anionlarning) konsentratsiyasi doimiyligini ilgari suruvchi stasionar holat printsipli o'rinalidir.

Zanjirning o'sihi ($V_{o'sish}$), initsirlanish (V_m) va uzilishi (V_{uz}) tezliklari uchun tenglamalar quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$V_{o'sish} = K_{o'sish} [m][M] \quad (3.3.1)$$

$$V_m = \frac{KK_m[M][\text{NaNH}_2]}{[Na']} \quad (3.3.2)$$

$$V_{uz} = K_{uz} [m] [\text{H}_2\text{O}] \quad (3.3.3)$$

Bu yerda K – NaNH_2 ning dissotsiatsiya konstantasi, K_m , $K_{o'sish}$ – zanjirning o'sihi, initsirlanishi va uzilishi tezliklari konstantalari, $[m]$ – faol markazlar (anionlar) konsentratsiyasi.

Stasionarlik sharti initsirlanish va uzilish tezliklarining tengligini ta'kidlaydi (3.3.2 va 3.3.3 reaksiyalar). Bu yerdan faol markazlar konsentratsiyasi $[m]$ ifodasini olamiz:

$$[m'] = \frac{K K_{in} [M] [NaNH_2]}{[Na^+] K_{uz} [H_2O]} \quad (3.3.4)$$

Mazkur ifodani polimerlanish tezligining 3.3.1 tenglamasiga qo'yish orqali quyidagiga ega bo'lamiz:

$$V_{o'sish} = \frac{K_p K K_{in} [M]^2 [NaNH_2]}{[Na^+] K_{uz} [H_2O]} \quad (3.3.5)$$

Polimerlanish darajasi zanjirning o'sishi tezligining zanjir uzunligini cheklovchi reaksiyalar yig'indisiga nisbati bilan belgilanadi:

$$P = V_{o'sish} / (V_{uz} + V_S)$$

Bu yerda V_S – zanjirni uzatish reaksiyasi tezligi.

$$\frac{1}{P} = \frac{K_{uz} [m'] [H_2O] + K_S [m'] [NH_3]}{K_{o'sish} [m'] [M]}$$

qisqartirish natijasida quyidagi ifodaga ega bo'lamiz:

$$\frac{1}{P} = C_{uz} \frac{[H_2O]}{[M]} + C_S \frac{[NH_3]}{[M]} \quad (3.3.6)$$

Bu yerda $C_{uz} = K_{uz} / K_{o'sish}$, $C_S = K_S / K_{o'sish}$

Ko'pincha anion polimerlanishda zanjir o'sishining cheklanishi reaksiyasining oldini olishga erishiladi. Bunday hollarda jarayon "tirik" zanjirlar (tirik anion polimerlanish) tartibida boradi. Bu vaqtda barcha monomer sarflanib bo'lganidan so'ng, reaksiyon masada miqdori polimerizatsion muhitning katalizatorni ishdan chiqaruvchi iflos qo'shimchalari bilan ta'sirlashgan qismini hisobga olgan holda dastlabki kiritilgan katalizator molekulariga teng bo'lgan

faol polimer karbanionlari – “tirik” zanjirlar saqlanib qoladi. Oddiy holatda bunday jarayonning kinetikasi faqatgina initsirlanish va o‘shish reaksiyalari tezliklari konstantalari nisbati bilan tavsiflanadi. $K_{in} \gg K_{o'sish}$ bo‘lganda reaksiya tezliklari va molekulyar massa uchun quyidagi oddiy nisbatlar amal qiladi:

$$V_{o'sish} = K_{o'sish} [I][M] \quad (3.3.7)$$

$$P = nq [M_0] / [I_0] \quad (3.3.8)$$

Bu yerda q – bir yoki ikki zanjir uchi uchun mos ravishda $n=1$ yoki 2 deb ifodalanadigan zanjir o‘shish mexanizmiga bog‘liq bo‘lgan o‘zgarish darajasi, $[M]_0$ va $[I]_0$ – tizimdagi monomer va initsiatorning (katalizatorning) boshlang‘ich konsentratsiyalari, $K_{in} \gg K_{o'sish}$ bo‘lganda, ya‘ni barja zanjirlar bir vaqtda o‘sa boshlaganda tor oraliqli molekulyar massaviy taqsimlanishga ega bo‘lgan polimerlar hosil bo‘lishi mumkin ($M_w/M_n \leq 1.1$).

Tirik polimerlanish holatida jarayon monomerning butunlay sarflanib bo‘lgunicha davom etadi, va u tugagach, faol markazlar (makroanionlar) 1-2 hafta davomida saqlanadi. Mazkur davr mobaynida polimerlanish jarayoni monomerning yangi miqdorini kiritish orqali qayta jonlantirilishi mumkin. Tirik polimerlanishning asosiy alomatlari o‘zgarish darajasining ortishi bilan molekulyar massaning chiziqli ravishda ortishi (3.3.8 tenglama), tor oraliqli MMT bilan namoyon bo‘ladi.

Polimerlanishni tirik zanjirlar rejimida olib borish blok-sopolimerlar olinishiga imkon beradi. Bu jarayon sanoat miqyosida yo‘lga qo‘yilgan. Umumiy yondashuv shundan iboratki, bitta monomerning polimerlanishi tugagach, uning tirik zanjiriga boshqa monomer birikadi. Ba‘zi holatlarda polimerlanishning navbatliligi muhim ahamiyat kasb etadi. Shu o‘rinda - stirolning tirik zanjirlari metilmetakrilatning polimerlanishini initsirlashi mumkin, biroq buning aksi bo‘lmaydi.

Umumiy holatda turli monomerlarning bosqichli tirik anionli polimerlanishi orqali tarkibida ko‘p miqdorda turli bloklar tutgan

sopolimerlar (multiblok sopolimerlar) olinishi mumkin. Eng ko'p tanilgan blok- sopolimerlar termoelastoplastlar hisoblanib, ulardagi bitta blok- elastomerlarga, boshqasi esa – plastiklar sinfiga mansub bo'ladi. Termoelastoplastlar orasida stirolning butadien va izopren bilan hosil qilgan blok-sopolimerlari keng tarqalgandir.

Erituvchi, qarshiion tabiatlari va haroratning ta'siri

Anionli polimerlanish tezligi kationli polimerlanish tezligi kabi erituvchining tabiatiga sezilarli ravishda bog'liq bo'lib, odatda, uning dielektrik o'tkazuvchanligi ortishi bilan ko'payadi. Bunda anionli polimerlanish tezligiga erituvchining ta'siri kationli polimerlanishdagiga nisbatan katta bo'ladi, bu esa birinchi galda ion juftining dissotsiatsiya darajasining o'zgarishi bilan bog'liq. Tirik anionli polimerlanish uchun polimerlanish tezligi 3.3.7 tenglama bilan aniqlanadi. Quyidagi 3.3.1-jadvalda erituvchining dielektrik doimiy-sining zanjirning o'sishi konstantasiga ta'siri keltirilgan:

3.3.1-jadval

Stirolning tirik anionli polimerlanishiga erituvchining ta'siri,
 $t = 25^{\circ}\text{C}$ (Semchikov Yu.D. Visokomolekulyarniye soyedineniya.
 M.: Akademiya. 2003.).

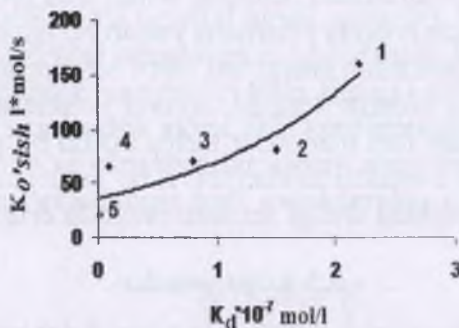
Erituvchi	Dielektrik doimiy qiymat, e	K_{osish} , l/(mol*s)
Benzol	2.2	2
1,4-Dioksan	2.2	5
Tetragidrofuran	7.6	550
1,2 - Dimetoksietan	5.5	3800

Anionli polimerlanishning mexanizmi va kinetik qonuniyatlari ko'pincha reaksiyalarni ayniqsa qutblanmagan muhitlarda olib borishda zanjirning o'sishiga sabab bo'livchi katalizator molekulari va faol markazlarning birlashib olishi tufayli murakkablashadi.

Anionli polimerlanishda kationli polimerlanishdagi kabi o'sayotgan zanjirlar uchlaridagi faol markazlar bo'linishning turli darajalariga (kontaktli, solvate bo'linganlik) ega bo'lgan ion juftlari va

erkin ionlar shaklida bo'lishi mumkin. Ion juftlaridagi polimerlanish jarayonida qarshiion tabiati ion juftining dissotsiatsiya konstantasiga va polimerlanish tezligiga ta'sir ko'rsatadi (3.3.1-rasm).

3.3.1-rasmda keltirilgan effekt qarshiion zaryadi zichligi va uning solvatlanish darajasining erituvchi tufayli kamayishi bilan bog'liq. Tabiiyki, o'sishning erkin ionlarining reaksiya qobiliyati qarshiion tabiatiga bog'liq bo'lmaydi.



3.3.1-rasm. Stirolning polimerlanishida qarshiionning 1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- K^+ , 4- Rb^+ , 5- Cs^+ tabiatiga bog'liq ravishda zanjirning o'sishi tezligi konstantasining ($K_{o'sish}$) ion juftining dissotsiatsiya konstantasiga (K_d) bog'liqligi

(Semchikov Yu.D. *Visokomolekulyarniye soyedineniya*.

M.: Akademiya. 2003).

Haroratning anion polimerlanish tezligiga ta'siri ion juftining dissotsiatsiya darajasi o'zgarishi hamda $K_{o'sish}$ ning haroratga Arrhenius bog'liqligi bilan aloqador. Ion juftining faollanish energiyasi manfiy qiymatga ega, shuning uchun harorat pasayishi bilan ion juftining dissotsiatsiya konstantasi ortadi. Boshqa tomondan, zanjir o'sishining faollanish energiyasi (polimerlanish ion juftlarida yoki erkin ionlarda borishidan qat'iy nazar) musbatdir, bundan kelib chiqadiki, harorat pasayishi bilan o'sish konstantasi kamayadi. Haroratning dissotsiatsiya konstantasiga bunday qarama-qarshi ta'sir

ko'rsatishi yaxshi erituvchilar ishtirokidagi tirik anion polimerlanishning faollanish energiyasi kichik qiymatlarga ega bo'lishiga olib keladi. Stirolning solvatlovchi erituvchi – tetrogidrofuran muhitida (initsiator – naftalin) polimerlanishida faollanish energiyasi $E=4,2$ kJ/mol bo'ladi. Biroq, kuchsiz solvatlovchi erituvchi – dioksan muhitida faollanish energiyasi $E=37,6$ kJ/mol dir. Bu kuchsiz solvatlovchi erituvchilarda dissotsiatsiya konstantasi haroratga kuchli bog'liq bo'lmasligi bilan tushuntiriladi, shuning uchun jami faollanish energiyasi asosan mazkur holatda yetarlicha yuqori bo'lgan zanjir o'sishi reaksiyasining faollanish energiyasi bilan belgilanadi.

Yana shuni ta'kidlash kerakki, anionli polimerlanishda zanjir o'sishi konstantasi faol markazlar turiga kuchli bog'liq bo'ladi. Faol markazlarning kontaktli turidan solvat bo'lingan turiga o'tishda anionli polimerlanishning tezligi sezilarli ravishda ortadi.

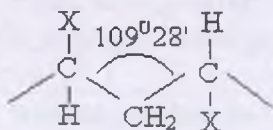
3.3-bobga savollar

1. Qanday polimerlanish anionli polimerlanish deb ataladi?
2. Anionli polimerlanishni amalga oshirishda asosan qaysi turdagi initsiatorlar qo'llaniladi?
3. Qanday monomerlar anionli mexanizm bo'yicha polimerlanishi mumkin? Vinil monomerlarining strukturasi ularning anionli mexanizm bo'yicha polimerlanish moyilligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Nima uchun anionli polimerlanishni amalga oshirishda monomer va erituvchalar yot qo'shimchalardan o'ta tozalangan bo'lishi talab etiladi?
5. Monomer kontsentratsiyasi anionli polimerlanishning tezligi va polimerlanish darajasiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
6. Tirik anionli polimerlanish qanday ma'noni anglatadi? Tirik polimerlanishning qanday asosiy alomatlari mavjud?
7. Anionli polimerlanish tezligiga erituvchi qanday ta'sir ko'rsatadi?
8. Anionli polimerlanish tezligiga qarshi ionning ta'siri qanday bo'ladi?
9. Anionli polimerlanishda faollanish energiyasi qanday bo'ladi? Unga qaysi omillar ta'sir ko'rsatadi?
10. Psevdotirik radikal polimerlanishning tirik anionli polimerlanishdan qay'iy farqi nimada?

3.4. Ion-koordinatsion polimerlanish

Polimer zanjirining stereozomeriyasi haqida tushuncha. Sigler-Natta katalizatorlari. Polimerlanish mexanizmi. Oddiy reaksiyalar. Sigler-Natta katalizatorlari yordamida olingan polietilening strukturaviy xususiyatlari.

Vinil monomerlari asosida olingan polimerlarda polimer zanjirdagi har uchlamchi uglerod atomi asimmetrik bo'lib, fazoviy izomeriya markazi yoki stereomarkaz hisoblanadi. Makromolekulaning imkon qadar cho'zilgan zanjiri tekis zigzag ko'rinishiga ega. Bunda uglerodning asimmetrik atomi ikki konfiguratsiyada mavjud bo'lishi mumkin, ya'ni o'rinbosarlar asosiy zanjirning uglerod atomlari joylashgan tekislikning turli tomonlaridan o'rin olgan bo'lishi mumkin:



Adabiyotlarda assimetrik uglerod atomining ikkita turli konfiguratsiyasi (shakli) *r* va *s*, yoki *d* va *l* tarzida ifoda etiladi.

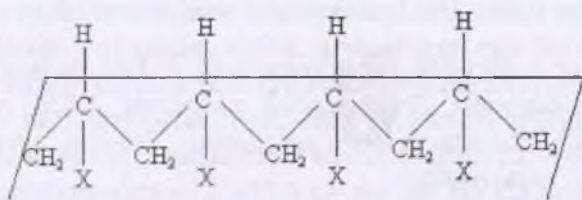
Asosiy zanjirdagi assimetrik uglerod atomlari joylashuvidagi tartiblilik (regulyarlik) taktiklik tushunchasi bilan belgilanadi. Bunda quyidagi holatlar mavjud bo'lishi mumkin:

1. Ataktik polimer – bu tarkibidagi *d* va *l* atomlari zanjir bo'ylab tasodifiy tarzda joylashgan polimer.

2. Taktik polimer – bu tarkibidagi *d* va *l* atomlari zanjir bo'ylab mumkin bo'lgan usullardan biri bo'yicha tartibli ravishda joylashgan polimer.

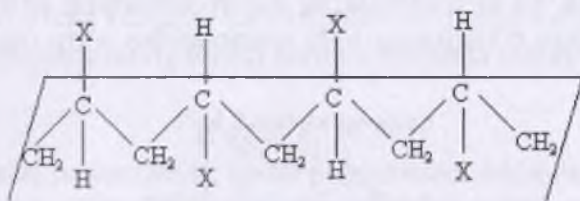
Taktik polimer izotaktik yoki sindiotaktik bo'lishi mumkin.

Izotaktik polimerda bitta konfiguratsiyali assimetrik atomlar bo'ladi, ya'ni barcha X o'rinbosarlari polimer zanjiri zigzagi tekisligining bitta tarafida joylashadi.



izotaktik polimer

Sindiotaktik polimerda esa o‘rinbosarlar polimer zanjiri zigzagi tekisligining ikkala tarafida joylashadi, ya’ni polimer zanjirining asimmetrik uglerod atomlari *d* va *l* konfiguratsiyalari tartibli ravishda o‘rin almashib keladi.



sindiotaktik polimer

Taktik (izotaktik yoki sindiotaktik) strukturaga ega bo‘lgan polimerlar stereoregulyar polimerlar deb ataladi. Stereoregulyar polimerlarni radikal yoki ionli polimerlanish sharoitlarida zanjirning “erkin” o‘sishi orqali olishning imkoni yo‘q. Masalan, radikal polimerlanishda makroradikalning oxirgi halqasi asosiy zanjirning oxirgi C – C bog‘i atrofida erkin aylanishi mumkin. Uning fazoviy holatining o‘rnashishi navbatdagi monomer halqasini birlashtirishda tasodifiy tarzda amalga oshadi. *Sis*- yoki *sindio*- holatda monomerni birlashtirishdagi faollanish energiyalari orasidagi farq ingarigi halqaga nisbatan juda kam va issiqlik harakati energiyasiga yaqin bo‘ladi. Shuning uchun zanjirning erkin o‘sishi bilan boradigan zanjirli polimerlanishda ataktik polimerlar hosil bo‘ladi.

Taktik polimerlarni olish uchun monomerning fazoviy holatini uning faol markazga birikishi fursatidan boshlab to o‘sishning keyingi harakati boshlangunicha, ya’ni keyingi monomerning biri-

kishigacha oʻrnatish kerak. Bu masala monomerning oʻsayotgan zanjirning faol markazi bilan koordinatsion bogʻ hosil qilishi tufayli koordinatsion-ionli polimerlanishi doirasida hal etiladi. Kompleksda koordinatsiyalash monomer molekulasining yoʻnalganligini va karrali bogʻning stereoxususiy ochilishini taʼminlaydi, hamda bu bilan oʻsayotgan zanjirga birikayotgan har bir navbatdagi monomer halqasining maʼlum konfiguratsiyasi tanlanishiga yoʻl ochadi.

3.4.1. Ion-koordinatsion polimerlanish mexanizmi

Ion-koordinatsion polimerlanish deb, Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida boradigan polimerlanish jarayoniga aytiladi. Ular stereoregulyar polimerlanishning eng universal initsiatorlari hisoblanib, faqatgina ularning yordami bilan α – olefinlar, masalan, polipropilenning polimerlanishi amalga oshirilishi mumkin.

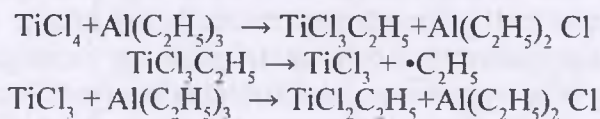
Hozirgi vaqtda Sigler-Natta katalizatorlari deyilganda ikki birikma – oʻtuvchi metal va I – III guruhlar metallaridan iborat kombinatsiya (uygʻun birikma) tushuniladi. Bunday tizimga $TiCl_3 + AlR_n Cl_{3-n}$ misol boʻla oladi. Dastlab Sigler oʻz tadqiqotlarida $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ tizimidan foydalangan.

Koʻp holatlarda Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokidagi polimerlanish anion- koordinatsion polimerlanish turiga kiritilishi mumkin. Bu, birinchi galda etilen, propilen, stirol singari qutblanmagan monomerlarning polimerlanishiga taalluqli. Elektrodonor oʻrinbosarlari boʻlgan α –metilstirol yoki izobutilen, vinilatsetst yoki akrilatlar kabi monomerlar qoʻshbogʻining qutblanganligiga qarab, kationli yoki anionli mexanizmlar boʻyicha polimerlanadi.

Sigler-Natta katalizatorlari ayniqsa olefinlar – etilen, propilenning polimerlanishi va olefinlarning sopolimerlanishida keng koʻlamda qoʻllanila boshladi.

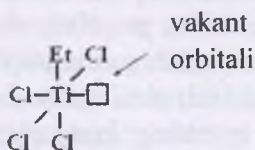
Sigler-Natta katalizatori uning komponentlari aralashishi davomida rivojlanuvchi murakkab jarayonlar natijasida hosil boʻladi. Kompleksning hosil boʻlishi qator reaksiyalar bilan boradi, ulardan eng ahamiyatlisi oʻtuvchi metalni alkillash hisoblanadi, chunki ke-

yingi o‘rinlarda zanjirning o‘sishi reaksiyasi monomerni titan-uglerod bog‘i bo‘yicha kiritish orqali amalga oshiriladi:

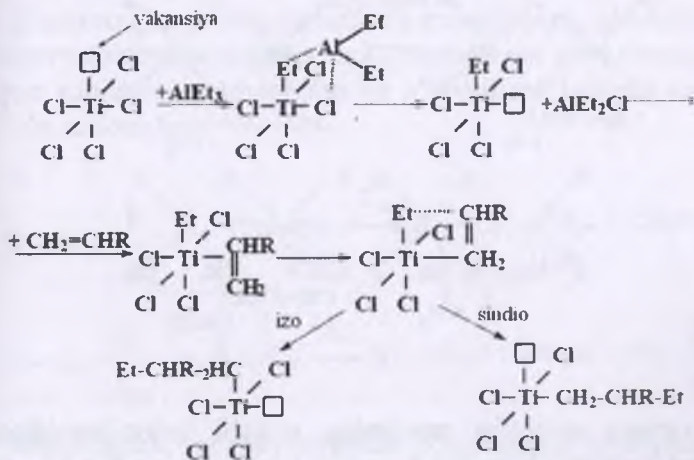


Ti₄ ning Ti₃₊ gacha qaytarilishi (ikkinchi reaksiya) bilan Sigler-Natta katalizatorlarida ba‘si monomerlarning radikal polimerlanishi initsirlanishi haqidagi fikrni tasdiqlovchi erkin radikallar hosil bo‘lishi amalga oshadi.

Sigler-Natta geterogen katalizatorida faol markazning ikkita modeli - mono- va bimetal modellari mavjud. O‘shishning monometall mexanizmi italiyalik tadqiqotchi Kossi tomonidan taklif etilgan. Mazkur variantda bosh e‘tibor katalitik tizimning faqat birinchi komponentiga qaratiladi, ikkinchi component esa bor-yo‘gi yordamchi vazifasini bajaradi. Monometall mexanizm Ti boshlang‘ich tetraedrik konfiguratsiyadan uning alkilalyuminiy bilan o‘zaro ta‘siri natijasida hosil qilinadigan Ti atomining oktaedrik konfiguratsiyasiga asoslangan. Natijada Ti atomi kristall panjarada to‘g‘ri oktaedr markazida joylashadi va beshta ligandga hamda oktaedr cho‘qqilarining birida joylashgan bitta vakant d-orbitalga ega bo‘ladi. To‘rt ligand – xlor atomlari qo‘shni titan atomlariga ham taalluqli bo‘ladi:



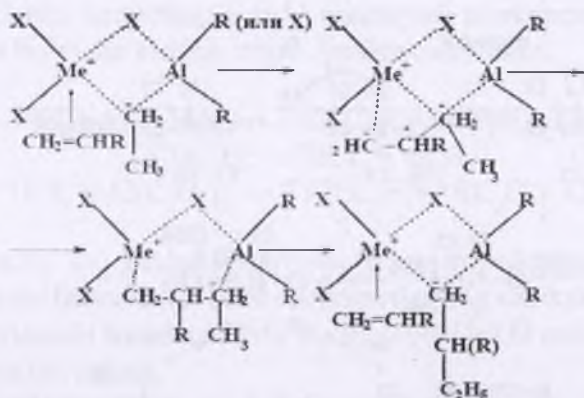
Vakant (bo‘sh) d-orbitalga birikayotgan monomer molekulasining koordinatsiyali zanjir o‘sishi sxemasini quidagicha tasvirlash mumkin:



Bu yerda Et – C₂H₅ dir.

Mazkur mexanizmga muvofiq monomerning koordinatsiyasi alkil guruhlanishi bilan birgalikda to'rtta atomdan iborat bo'lgan o'tuvchan kompleks hosil bo'lishiga olib keladi. Keyin o'tuvchan kompleks monomer molekulasining Ti– Et bog'i bo'yichia kirishi hisobiga tezda qayta tuziladi. Monomerning kirishi va zanjirning o'sishi bilan bir vaqtda vakant d-orbitalining Ti ga qayta tiklanishi amalga oshadi. Uni qayta tiklash usuli olinadigan polimerning u yoki bu stereostrukturasini belgilaydi. Agar vakant orbital boshlang'ich holatidagi kabi qayta tiklansa, polimerlanmish izotaktik polimer hosil bo'lishiga olib keladi. Agar Ti ning vakant d-orbitali qayta tiklanishi (regeneratsiyasi) har gal uning oktaedrik konfiguratsiyada joylashuvining o'zgarishi bilan borsa, polimerlanish sindiotaktik polimer hosil bo'lishiga olib keladi.

Natta tomonidan taklif etilgan bimetalli mexanizmni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:

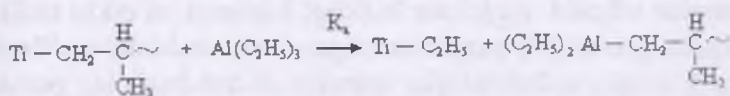
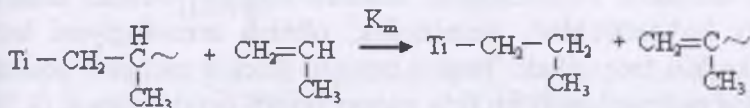


Sxemaga muvofiq zanjirning o'sishi anion-koordinatsion mexanizm bo'yicha boradi. Monomer biirikishining har bir qadami monomer qo'shbog'ining (donor) katalizator o'tuvchi metalli (elektro-nlar aktseptori) bilan p – kompleksini hosil qilish bosqichidan boshlanadi. To'yinmagan d-elektronlar mavjudligi tufayli o'tuvchi elementlar yuqori koordinatsion qiymatli (6÷8) kompleks birikmalar hosil qilgan holda elektrodonor moddalarning elektronlarini aktseptir-laydi. p - kompleksning hosil bo'lishi *Me...R* ko'pri-k bog'ining kuchsizlanishiga olib keladi, bu bilan esa monomerning o'sayot-gan polimer zanjirining "ildiziga" kirib borishi osonlashadi. Bunday mexanizm orqali Sigler-Natta katalizatorlarining yuqori tanlovchan-ligini va ulardan faqat izotaktik strukturali polimerlar olinishi imko-niyatini izohlash mumkin bo'ladi. Ular bilan p -komplekslarni hosil qilishga qo'shbog'ining elektron zichligi katta bo'lgan, ya'ni kati-on polimerlana oladigan monomerlar ko'proq moyil bo'lishi kerak. Ayni vaqtda navbatdagi monomerning *Me-C* bog'i bo'yicha biri-kishini anion o'sish bilan taqqoslagan holda ko'rib chiqish mumkin.

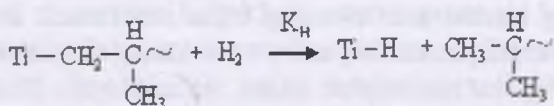
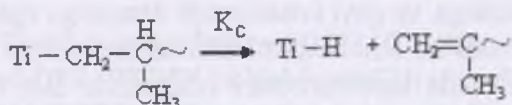
Stereoboshqarilish har ikkala holatda ham monomerlar qo'sh-bog'idagi o'rinbosar va titan qurshovi, ya'ni o'tuvchi metall ligand-lari o'rtasidagi hajmiy va elektrostatik o'zaro ta'sirnga bog'liq.

Katalizatorlar vositasidagi polimerlanishda initsirlanish va zanjirning o'sishi reaksiyalari deyarli farq qilmaydi. Ikkala holatda ham Ti – C bog'i bo'yicha birikish amalga oshadi.

Zanjirning uzatilishi va uzilishi reaksiyalari ion-koordinatsion polimerlanishga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Ko'proq ahamiyat kasb etadigan zanjirning monomerga va o'tuvchi bo'lmagan metallarga uzatilishi reaksiyasi:



Shuningdek, spontan ravishda (o'z-o'zidan) boradigan uzilish va molekula holidagi vodorod bilan birgalikda qo'zg'aluvchan vodorod atomini tutgan birikmalardagi uzilish reaksiyasi:

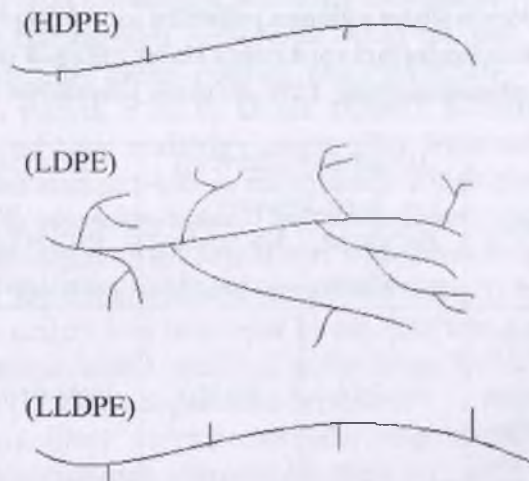


Keyingi reaksiya sanostda polimerning molekulyar massasi-ni boshqarishda keng qo'llaniladi. Shuningdek, qayd etish kerakki, yuqorida keltirilgan reaksiyalar natijasida olingan titansaqlovchi mahsulotlar polimerlanishni initsirlanish qobiliyatiga ega. Shuning uchun Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokidagi polimerlanishni tirik jarayon sifatida ko'rib chiqish mumkin.

3.4.2 Radikal va ion-koordinatsion polimerlanish usuli bilan olinadigan polietilenlarni taqqoslash. Sho'rtan gaz-kimyo-majmuasida ishlab chiqariladigan polietilen

Polietilen radikal va ion-koordinatsion usullar yordamida olinishi mumkin. Polimerlanish mahsulotlari bir- biridan fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari, shuningdek, olinish texnologiyasi bo'yicha keskin farq qiladi. Yuqori bosimli (kichik zichlikli polietilen) radikal polimerlanish usulida yuqori bosim ostida olinadi (LDPE). Initsiatorlar sifatida molekula holdagi kislorod va erkin radikallar hosil qilib, gomologik parchalanadigan turli moddalar qo'llaniladi. Eng ko'p tarqalgan initsiatorlar qatoriga di-tret-butilning peroksidi, tret-butilperbenzoat kabi moddalar kiradi. Qattiq sharoitlarda radikal polimerlanishni o'tkazishda zanjir uzatish reaksiyasi borganligi sababli radikal mexanizm bo'yicha olingan polietilennin yuqori tarmoqlanish darajasiga ega bo'lishi kuzatiladi. U keng molekulyar-masaviy taqsimlanishga va quyi kristallanish darajasiga ega bo'ladi.

Polimerlanishni anion-koordinatsion mexanizm bo'yicha olib borish Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida olib borishda quyi tarmoqlanish darajasiga ega bo'lgan polietilen olinadi. Bu polimerlanishni past haroratda olib borilishi va jarayonda zanjir uzatish reaksiyasining hissasi kam ekanligi bilan izohlanadi. Bu jarayonda polimerning chiziqli tuzilishi uni yuqori kristallanganlik darajasi va yuqori zichligi ko'rsatkichlari bilan ta'minlaydi. Shuning uchun anion-koordinatsion mexanizm bo'yicha Sigler-Natta katalizatorlari yordamida olingan polietilen quyi bosimli (yuqori zichlikli (HDPE)) polietilen deb nomlanadi. Yuqori bosimli (kichik zichlikli) polietilennin quyi bosimli (yuqori zichlikli) polietilendan farqlanishi makromolekulalarning tuzilishida sababli kuzatiladi (3.4.1-rasm).



3.4.1- rasm. Quyi bosimli polietilen (HDPE (ПЭНД)), yuqori bosimli polietilen (LDPE (ПЭВД)) va kichik zichlikli chiziqli polietilen (LLDPE (ЛПЭНП)) makromolekularining tuzilish sxemasi

Radikal mexanizm bo'yicha yuqori harorat va bosimda olinadigan polietilenda qisqa va uzun zanjirli tarmoqlar mavjud bo'lib, ularning molekulyar massasi asosiy zanjirning molekulyar massasiga yaqin bo'ladi. Bunday struktura etilenning radikal polimerlashida zanjir uzatilish reaksiyasi borganligi sababli hosil bo'ladi. LDPE da qisqa zanjirli tarmoqlar oz miqdorda bo'ladi. Sigler-Natta katalizatorlari yordamida sintez qilingan polietilen asosidagi plyonkalarining fizik-mexanik xossalari yuqori bosimda sintez qilingan polietilen plyonkalaridan farq qiladi. Ekstruziya usulida yangni puf-lash usulida olinadigan plyonkalarining fizik-mexanik ko'rsatkichlari 3.4.1-jadvalda keltirilgan qiymatlarga ega bo'ladi:

Yuqori bosimda sintez qilingan polietilen asosidagi plyonkalar va Sigler-Natta katalizatorlari yordamida sintez qilingan polietilendan olingan plyonkalarining fizik-mexanik xossalarini taqqoslash

Xomashyo	Uzilishdagi (uzuvchi) kuch, kgs/sm ²		Uzilishdagi uzunligining ortishi,%	
	Bo'ylama yo'nalishda	Ko'ndalang yo'nalishda	Bo'ylama yo'nalishda	Ko'ndalang yo'nalishda
Radikal polimerlanish usulida yuqori bosimda olingan polietilen	161-336	91-189	150-410	180-560
Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida olingan polietilen (quyi bosimli polietilen)	224-721	252-308	150-340	20-40

Quyi bosimli (katta zichlikli) polietilen qoidaga ko'ra, yuqori bosimli (kichik zichlikli) polietilenga nisbatan yuqori bo'lgan parchalanichga mustahkamligi bilan tavsiflanadi.

O'zbekistonda poliolefinlarning ishlab chiqarilishi

Keyingi yillarda O'zbekistonda polimerlar, jumladan polietilen va polipropilen ishlab chiqarishnida mustahkam asoslar shakllantirildi.

Sho'rtan gaz-kimyoy majmuasi – O'zbekistonning yetakchi korxonalaridan biri hisoblanib, mazkur korxonada 2002 yilda ishga tushirilgan. Korxonada polimerlanishning suyuq fazali texnologiyasini qo'lagan holda polietilenni anion-koordinatsion mexanizm

bo'yicha ishlab chiqarish texnologiyasi yo'lga qo'yilgan. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasida olinadigan polietilen siklogeksan eritmasida Sigler-Natta katalizatorlari ishtirokida sintez qilinadi. Mazkur texnologiya halqalarning asosiy polimer zanjiriga buten-1 halqalarini kiritish orqali yuqori, o'rta va kichik zichlikli polietilen olish va polimer zichligini keng oralqida nazorat qilish imkonini beradi. Shuning uchun Sho'rtan gaz-kimyo majmuasida ishlab chiqariladigan polietilen aslida etilenning buten-1 bilan sopolimeri hisoblanadi. Quyi bosimda olinadigan etilen sopolimeri makromolekulalarining tarkibiga uzunligi sopolimerlanuvchi monomer (buten-1) bilan boshqariluvchi qisqa zanjirli yon tarmoqlar kiradi. Sho'rtan gaz-kimyo majmuasida olinadigan kichik zichlikli polietilenga kichik zichlikli chiziqli polietilen (LLDPE) degan nom berilgan.

ShGKM polietileni makromolekulalarining chiziqli tabiati uning asosidagi plyonkalarga anizotropik (turli yo'nalish bo'yicha xossalarning bir xil emasligi) xususiyatlarini beradi. Kichik zichlikli chiziqli polietilen ba'zi ko'rsatkichlari (uzilishdagi mustahkamligi, yorilishga chidamliligi, issiqlikda barqarorligi) bo'yicha radikal polimerlanish usulida olinadigan kichik zichlikli polietilenga nisbatan, boshqa ko'rsatkichlari (plyonkalarining tiniqligi, uzilishdagi nisbiy uzayish) bo'yicha esa quyi bosimli polietilenga nisbatan afzalliklarga ega.

Ustyurt gaz-kimyo majmuasining yillik ishlab chiqarish quvati yuqori zichlikli polietilen uchun 387 ming tonnani, polipropilen uchun 83 ming tonnani tashkil etadi, mazkur qiymat Sho'rtan gaz-kimyo majmuasida olinadigan polietilen hajmidan uch barobar ko'pdir. Ustyurt GKM da polietilen olish usuli katta hajmdagi ikkita ketma-ket o'rnatilgan reaktorlarni qo'llashdan iborat. Reaksiya suyuq geksan fazasida katalizatorlar ishtirokida boradi. Ustyurt gaz-kimyo majmuasida polietilendan tashqari polipropilen ham ishlab chiqariladi. Polipropilenni olishning texnologik jarayonida polimerlanishni massada amalga oshirish uchun ikkita ketma-ket o'rnatilgan halqali reaktorlar va sopolimerlarning zarbaga bardoshli rusumlarini olish uchun gazli fazalar reaktorlari qo'llaniladi. Reaksiya halqali reaktorda 70°C haroratda va 30-35 kgs/sm² bosimda

boradi. Propilen suyuq fazada berilgani sababli halqali reaktorlarda suyultiruvchilar qo'llanilmadi. Polipropilenning zarbaga bardoshli rusumlarini olishda gaz faza reaktori qo'llaniladi. Reaktorga gaz fazasidagi etilen va propilen yuboriladi. Gaz fazali reaktorda reaksiya 10-18 kgs/sm² bosimda boradi. Mavjud texnologiyalar etilen va propilenni amaliyotda qo'llashning keng doirasini qamrab oluvchi turli rusumlarini olish imkoniyatini beradi.

Polietilen va polipropilennining konstruksion rusumlaridan tashqari, quyimolekulyar polietilen ham ishlab chiqariladi (QMPE). Polimerlanish jarayonida quyimolekulyar fraktsiyaning hosil bo'lishi holati zanjir o'sishini, xususan, zanjirning vodorodga o'tishini cheklovchi muqarrar reaksiyalar natijasida sodir bolladi (3.4.1 bo'limga qarang). QMPE beton va metal yuzalarni gidroizolyatsiyalash uchun mo'ljallangan rezina-bitum kompozitsiyalarini olishda qo'llanilmoqda. U, shuningdek, polimerlarni tayyor mahsulotlarga qayta ishlashda ikkilamchi modda sifatida ham qo'llaniladi.

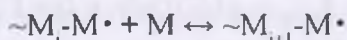
3.4-bobga savollar

1. Taktiklik tushunchasi nimani anglatadi?
2. Asosiy zanjirdagi asimmetrik uglerod atomlari joylashuvining mumkin bo'lgan holatlarini tasvirlang.
3. Qanday polimerlar stereoregulyar deb ataladi?
4. Nima uchun radikal yoki ionli polimerlanish sharoitlarida zanjirning "erkin" o'sishi orqali stereoregulyar polimerlar olib bo'lmaydi?
5. Siglar-Natta katalizatorlari nimadan iborat?
6. Siglar-Natta katalizatorlarida zanjirning o'sish mexanizmini tushuntiring.
7. Zanjirning uzatilishi yoki uzilishi reaksiyalari ionli-koordinatsion polimerlanishga qanday ta'sir ko'rsatadi?
8. Sho'rtan va Ustyurt gaz-kimyó majmualarida polietilen ishlab chiqarish jarayonlari qaysi jihatlari bilan o'xshash va nimasi bilan farq qiladi?
9. Sho'rtan va Ustyurt gaz-kimyó majmualarida ishlab chiqariladigan polietilen strukturasi va xossalari jihatidan yuqori bosimli polietilen va quyi bosimli polietilendan qanday farq qiladi?

3.5 Polimerlanish termodinamikasi

Zanjir o'sishi reaksiyasining qaytarligi. Polimerlanishning termodinamik imkoniyati. Monomerning muvozanatli konsentratsiyasi. Monomer strukturasi polimerlanishning termodinamik imkoniyatga ta'siri.

Zanjirning o'sish reaksiyasi qaytardir. Shuning uchun monomerning faol markazga birikishi bilan birgalikda uning uzilishi- polimerlanish amalga oshishi mumkin:



Mos ravishda to'g'ri va qaytar reaksiyalar tezliklari quyidagicha bo'ladi:

$$\begin{aligned} V_{o'sish} &= k_{o'sish} [M\cdot][M] \\ V_a &= k_a [M\cdot] \end{aligned}$$

Reaksiyon muhitda har doim monomerning qandaydir miqdori qoladi, uning muvozanatli konsentratsiyasi tizimning termodinamik xususiyatlari bilan belgilanadi, shu sababli jarayonning mexanizmiga bog'liq bo'lmaydi. Polimerlanishning termodinamik imkoniyati boshqa istalgan kimyoviy reaksiya singari quyidagi shart bilan aniqlanadi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (3.5.1)$$

Bu yerda ΔG , ΔH , ΔS – 1 mol monomerning polimerga aylanishida tizimning izobar-izotermik potentsiali (kuch, imkoniyat), entalpiya va entropiyasining o'zgarishlari. Reaksiya izobar-izotermik potentsialning o'zgarishi uning muvozanat konstantasi ($K_{\text{muvozanat}}$) bilan quyidagi tenglama orqali bog'langan:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K \quad (3.5.2)$$

Bu yerda ΔG° – standart holatlarda (monomer uchun- suyuqlik yoki bir molyarli eritma holati, polimer uchun – amorf yoki kam kristallangan polimer, yoxud polimerning takrorlanuvchi halqasiga

nisbatan hisoblangan bir molyarli eritmasi holati) monomer va polimerning izobar-izotermik potentsiallari orasidagi farq. Muvozanat holatida $\Delta G = 0$ bo'ladi, shunga ko'ra:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (3.5.3)$$

Muvozanatning kinetik sharti zanjirning o'sishi va depolimerlanishi tezliklarining tengligidan iborat.

$$\begin{aligned} V_{o'sish} &= V_d \\ k_{o'sish} &= [M^\bullet][M] = k_d[M^\bullet] \end{aligned}$$

Polimerizatsion-depolimerizatsion muvozanat konstantasi ($K = k_{o'sish}/k_d$) hosil bo'lgan polimerning yetarlicha yuqori bo'lgan molekulyar massasida faqatgina monomerning muvozanat kontsentratsiyasiga bog'liqdir:

$$K = k_{o'sish}/k_d = [M^\bullet]/[M^\bullet][M] = 1/[M] \quad (3.5.4)$$

3.5.3 va 3.5.4 tenglamalardan quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= RT \ln [M] \text{ yoki} \\ \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ &= RT \ln [M] \end{aligned}$$

Kelib chiqadiki:

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R \ln [M]} \quad (3.5.5)$$

$$\text{yoki} \quad \ln [M] = \frac{\Delta H^\circ}{RT} - \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (3.5.6)$$

Mazkur (3.5.5 va 3.5.6) tenglamalarfan ko'rinadiki, T va $[M]$ orasida bir xil bog'liqlik bo'lib, mazkur haroratda polimerlanish

(3.5.6) tenglamadan aniqladigan muvozanatli konsentratsiyadan ortuvchi monomer konsentratsiyasidgina boradi. Shu vaqtda istalgan konsentratsiyadagi monomer eritmasi uchun shunday haroratni topish mumkinki, bunda polimerlanish jarayoni amalga oshmaydi, chunki o'siah va depolimerlanish tezliklari ayni sharoitlarga bir-biriga teng bo'ladi. Yuqorida keltirilgan (3.5.1) tenglamadan ko'rinib turganidek, polimerlanishni amalga oshirishning termodinamik imkoniyati tizim entalpiyasining, shuningdek, entropiyaning o'zgarishi bilan belgilanadi, zero entropiya omilining hissasi (ulushi) reaksiya haroratiga bog'liq ravishda o'zgaradi. To'yinmagan qo'shbog'lar bo'yicha polimerlanishda tizimning entropiyasi har doim kamayadi, ya'ni entropiya jihatidan jarayon samarasiz hisoblanadi. Ko'pchilik vinil monomerlarining entropiya hisoblaridan va o'lchovlaridan ko'rinadiki, ularda ΔS^0 qiymati 100-120 kJ/mol ni tashkil etadi. Monomer tabiatiga ΔS^0 qiymatining kam ta'sir ko'rsatishiga ΔS^0 qiymatiga asosiy ulushni monomer molekularining ilgarlanma erkinlik darajalarining yo'qotilishi sabab bo'ladi. Aksincha, ΔH^0 esa monomerming yetarlicha keng chegaralardagi ($\Delta Q = -\Delta H$ bir necha kJ/mol dan 100kJ/mol gacha bo'lgan oraliqda turllanadi) kimyoviy tabiatiga bog'liq ravishda o'zgarib, bu karrali bog'lar va uning o'rinbosarlari tabiatining turlicha ekanligi bilan bog'liq. ΔH^0 ning manfiy qiymatlari shuni ko'rsatadiki, entalpiya omili jihatidan polimerlanish samaralidir. Issiqlik effekti 40 kJ/mol dan ortuvchi monomerlar uchun 25°C atrofidagi odatiy haroratlarda termodinamik jihatdan polimerlanishni amalga oshirish mumkin. Ko'pgina vinil monomerlarining polimerlanishi uchun mazkur shartga rioya qilinadi. Odatda, uglerod-uglerod qo'shbog'lariga ega bo'lgan monomerlar uchun entalpiyaning qiymatlari 70-90kJ/mol ni tashkil etadi. Bu polimerlanishning yuqori chegaraviy haroratlari va monomerning kichik qiymali muvozanat konsentratsiyasini ta'minlaydi. Polimerlanish entalpiyasi 34,3 kJ/mol ni tashkil etuvchi (3.5.1-jadv.) α -metilstirol bundan mustasnodir. Mazkur monomer 61°C dan yuqori bo'lgan haroratlarda polimerlana olmaydi, bu harorattoza monomer polimerlanishining yuqori chegaraviy harorati hisoblanadi. Biroq termodinamik jihatdan juda kichik haroratda α -metilstirolning polimerlanishi ham nomufoviqdir. 25°C da α -metilstirolning

muvozanatli konsentratsiyasi 2,2 kJ/mol ni tashkil etib, bu 50 % atrofidagi chegaraviy konversiyaga muvofiqdir. Karbonil birikmalar, masalan aldegidlarning polimerlanishida undan ham nobop holat kuzatiladi. C=O bog' bo'yicha polimerlanishda issiqlik effektlari 40 kJ/mol dan kichik bo'ladi. Shuning uchun $\Delta G < 0$ sharti $|\Delta T \Delta S^0| < |\Delta H^0|$ bo'lganda ancha kichik haroratlarda bajariladi. $\Delta H^0 = 46,4$ kJ/mol ni tashkil etuvchi fomaldegid esa bundan mustasnodir.

Shunday monomerlar borki, ularning polimerlanishida entropiyaning ortishi kuzatiladi. ΔS^0 ning bunday o'zgarishi ba'zi kuchlanishsiz sikllar uchun taaluqlidir. Chunonchi, polimerlanish entropiya nuqtai nazaridan qanchalik samarali bo'lib chiqsa, u xatto manfiy issiqlik effektlarida ham amalga oshishi mumkin (S_x va S_{e_x} sikllarini chiziqli polimerlar hosil qilib, polimerlanishi)

3.5.1-jadval

Ba'zi monomerlarning polimerlanish-depolimerlanish muvozanati parametrlari. (Lachinov M.B., Chernikova Ye.V. Metodicheskiye razrabotki k prakticheskim rabotam po sintezu visokomolekulyarnix soyedineniy. Chast I. M.: MGU, 2002. 58s.)

Monomer	$-\Delta H^0$ (kJ/mol)	$[M]_{\text{muv}} (25^\circ\text{C})$ (mol/l)	Polimerlanishning yuqori chegaraviy harorati $T_{y.ch.}, ^\circ\text{C}$
vinilatsetat	88.0	1×10^{-9}	-
stiroil	69.0	1×10^{-6}	310
metilmetakrilat	57.0	1×10^{-3}	220
α -metilstirol	34.3	2.2	61

Ba'zi monomerlar uchun $T_{y.ch.}$ qiymatlari va polimerlanish-depolimerlanish muvozanatining boshqa parametrlari 3.5.1-jadvalda keltirilgan bo'lib, batafsil ma'lumotlarni ma'lumot adabiyotlaridan topish mumkin.

3.5 - bobga savollar

1. Qanday shartga rioya qilish polimerlanishning termodinamik imkoniyati qaror topishi uchun zarur hisoblanadi?
2. Polimerlanish-depolimerlanish muvozanatining konstantasi nimaga bog'liq?
3. Polimerlanishda muvozanatli harorat va muvozanatli konsentratsiyaning o'zaro bog'liqligini ko'rsating.
4. Monomerning strukturasi polimerlanishning termodinamik imkoniyatiga qanday ta'sir ko'rsatadi?

3- bobga tavsiya etiladigan adabiyotlar

1. Semchikov Yu.D. Visokomolekulyarniy sovedineniya. M.: Akademiya. 2003..
2. Odian G. Principles of polymerization (Оудиан Дж. Закономерности полимеризации). Fourth edition, City University of New York, 2004, 812p.
3. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semichkov Yu.D. Kompleksno-radikalnaya polimerizatsiya. M.: Ximiya, 1987. 254 s.
4. Lachinov M.B., Chernikova Ye.V. Metodicheskiye razrabotki k prakticheskim rabotam po sintezu visokomolekulyarnix sovedineniy. Ch-1. M.: MGU, 2002. 58 s.
5. Muzaffarov A.M., Kuznetsov A.A. Vvedeniye v ximiyu visokomolekulyarnix sovedineniy. Moskva: MGU, 2010. 47 b.
6. Avvakumova N.I., Budarina L.L., Divgun S.M. Praktikum po ximii I fizike polimerov. M: Ximiya, 1990 g. 304 s.
7. Gladishev G.P., Popov V.A., Radikalnaya polimerizatsiya pri glubokix stepenyax prevrsheniya. M.: Nauka.- 1974.-243 b.
8. Zaremskiy M.Yu., Golubev V.B. Obratimoye ingibirovaniye v radikalnoy polimerizatsii //Visokomolekulyarniy sovedineniya. Seriya C. 2001. - T.43.-№9.- B.1689-1728
9. Bagdasaryan X.S., Kabanov V.A., Smirnov B.R. Ingibirovaniye polimerizatsii. Entsiklopediya polimerov. M.: Sovetskaya entsiklopediya. 1972. T.1., B.836.
10. Lachinov M.B., Zubov V.P. Radikalnaya polimerizatsiya. Ximicheskaya entsiklopediya. M.: "Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya". 1995. T.4., B. 157.

11. Bagdasar'yan X.S. Teoriya rasikalnoy polimerizatsii. M.: SSSR FA nashriyoti, 1959. 298 s.
12. Rafikov S.R., Budtov V.P., Monakov Yu.B. Vvedeniye v fizikoximiyu rastvorov polimerov. M.: Nauka. - 1978. -327 s.
13. Boboev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.
14. Kuchanov S.I. Metodi kineticheskix raschetov v ximii polimerov. M.: Ximiya.- 1987.- 367 s.
15. Kuchanov S.I. Kinetika polimerizatsii v prisutsytvii iniferterov.// Visokomolekulyarniye soyedineniya. A. 1993. - T.35.-№2.- B.199.
16. Grishin D.F., Semyonicheva L.L. Problemi regulirovaniya reaktivnoy sposobnosti makroradikalov i upravleniya rostom polimernoy sepi // Uspexi ximii. - 2001. - T.70,N5.-B.486-510.
17. Controlled Radical Polymerization, Ed. K. Matyjaszewski, ACS Symposium Series, 685 (1997).
18. Kudyshkin V.O., Bozorov N.I., Sidorenko O.E., Ruban I.N., Voropaeva N.L., Kogan G., Rashidova S.Sh. Radical polymerization of N-vinylcaprolactame in the presence of chain transfer agents.// Chem. Papers. 2004. N4(58). P. 286-291.
19. Ivanchev S.S. Radikalnaya polimerizatsiya, Leningrad, Ximiya, 1985.
20. Gladishev G.P., Popov V.A. Radikalnaya polimerizatsiya pri glubokix stepenyax prevrasheniya. Moskva, Nauka, 1974.
21. Veselovskaya Ye. V., Severova N.I., Duntov F.I. va boshq. Sopolimeri etilena. L: "Ximiya", 1983. 224 s.
22. Gul V.Ye., D'yankova V.P. Fiziko-ximicheskiye osnovi proizvodstva polimernix plynok. M.: Visshaya shkola. 1978. 279 s.
23. Askarov M., Oyx'o'jayev B. "Polimerlar ximiyasidan praktikum"
24. Kirsh Yu.E. Polivinilpirrolidon i drugiy N-vinilamidi. - M.: Nauka, 1998. - 251 s.
25. Matyjaszewski K. Controlled radical polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 1998. 484 p.
26. Matyjaszewski K. Living radical polymerization. Oxford: Oxford Univ. Press, 2002. 568 p.
27. Korolev G.V., Marchenko G.V. Radikalnaya polimerizatsiya v rejime jivix sepey. // Uspexi ximii. 2000. T. 69. №5. B. 447-475.
28. Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. Polymer Synthesis: Theory and Practice. Fundamentals, Methods, Experiments (Braun

D., Sherdron X. i dr. Sintez polimerov: Teoriya i praktika. Osnovi, metodi, eksperiment) Fourth Edition. Springer, 2004. – 385 p.

29. Fried J.R. Polymer Science and Technology. (Фрид Дж.Р. Химия и технология полимеров) 2nd ed. – New Jersey, Prentice Hall PTR, 1995. – 509 p.

30. Lovell P.A., El-Aasser M.S. (ed.) Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers. Wiley, 1997. - 802 p.

31. Marcarian X., Falk L., Müller A.H.E., Pla F. Effect of Micromixing in the Continuous Anionic Polymerisation of Methyl Methacrylate. Proceedings, 6th Intl. Workshop on Polymer Reaction Engineering, Berlin, October 1998.

32. Mishra M.K., Yagci Y. (editors). Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology - Мишра М.К., Ягчи Ю. (red.) Uchebnik po vinilovim polimeram: radikalnaya polimerizatsiya, sposobi osushestvleniya i texnologiya. 2nd Ed. Edited by Munmaya K. Mishra , Yusuf Yagci. – Boca Raton, FL: CRC Press, Taylor & Francis Group, LLC, 2009. – 746 p.

33. Nicholson J.W. The Chemistry of Polymers (Химия полимеров). 3rd edition – RSC Publishing, 2006. – 212 p.

34. Antonova-Antipova I.P. Ximiya I fizika polimerov. Moskva, MGOU, 2001. - 233 s.

35. Arxipova Z.V., Grigoryev V.A., Veselovskaya V.A. Polietilen nizkogo davlaniya. Leningrad, Izdatelstvo “ Ximiya”, 1980 g. - 240 str.

36. Polyakov A.V., Duntov F.I., Sofiyev A.E. i dr. Polietilen visokogo davlaniya. Nauchno-texnicheskiye osnovi promishlennogo sinteza. – L.: Ximiya, 1988 – 200s.:

37. Goncharova Yu.E., Yemelyanov S.V. Polimerizatsiya. Moskva, MITXT, 2003. - 42 s.

38. Grishin D.F. Kontroliruemyy sintez makromolekul. Uchebno-metodicheskiy material po programme povsheniya kvalifikatsii “Fiziko-ximicheskiye osnovi nanotexnologiy”. Nijniy Novgorod: 2007, 82 s.

39. Zaremskiy M.Yu. “Psevdojivaya radikalnaya polimerizatsiya pod deystviyem nitroksilov” avt. diss. dokt. xim. nauk. M.: MGU. 2009 g.

40. Kudishkin V.O. “Radikalnaya polimerizatsiya v sistemax, oslojnennix slabim ingibirovaniem i peredachey sepi” Kimyo fan. dokt. diss. avto-ref. Toshkent: O‘zR FA PKFI. 2007 y

41. Komarov V.M., Bakeeva I.V. i dr. Termodinamika polimerizatsionnix protsessov. Moskva, MITXT imeni M. V. Lomonosova, 2008. - 84 s.
42. Savada X. Termodinamika polimerizatsii Moskva, Ximiya, 1979. - 312 s.
43. Kurenkov V.F. Ximiya visokomolekulyarnix soyedineniy: Konspekt lektsiy. Kazan: Izdatelstvo – Redaktsiya Butlerovskiyey soobsheniya. 2004. 146 s.
44. Nikiforov V.A., Pankratov Ye.A. Laguseva Ye.I. Starovoytova N.Yu. Ximicheskiye protsessy v proizvodstve polimerov. Redaktor T.S. Sinitsina. Uchebnoye posobiye. – TVER, TGTU, 2005. - 104 s.
45. Preobrajenskiy S.A. Opredeleniye kineticheskix parametrov radikalnoy polimerizatsii. Voronej: VGU.. 2005. - 31 s.
46. Rovkina N.M., Lyapkov A.A. Laboratorniy praktikum po ximii i tekhnologii polimerov. Ch. II. Isxodniye reagenti flya polucheniya polimerov. Tomsk: Izd. TPU, 2008. 275 s
47. Malyukova Ye.B. Osnovi sozdaniya ekologicheskix bezopasnix protsessov emulsionnoy polimerizatsii - Kiyev: Texnika, 2001. - 63 s.
48. Romanovskiy B.V. Osnovi ximicheskoy kinetiki. – M.: Ekzamen, 2006. - 415 s.
49. Kudishkin V.O., Rashidova S.Sh., Surdina A.V., Zaremskiy M.Yu., Golubev V.B. Radikalnaya polimerizatsiya vinilpirrolidona v usloviyax vtorichnogo ingibirovaniya // Visokomolekulyarniye soyedineniya. B 2007. №10. S. 2205–2210.

4. SOPOLIMERLANISH

Binar sopolimerlanish tushunchasi. Zanjir o'sishining asosiy kinetik tenglamalari. Sopolimerlanishning asosiy tenglamasi. Sopolimerlanish konstantasi. Sopolimerlarning kompozitsion har xilligi. Sopolimerlanishning ayrim hollari.

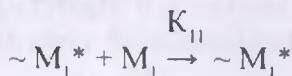
Sopolimerlanish deb, ikki va undan ortiq monomerlarning polimerlanish jarayoniga aytiladi. Sopolimerlanish amalga oshayotgan faol markazlar turiga qarab, radikal va ionli (kationli va anionli) sopolimerlanishlar farqlanadi. Sopolimerlanish boryotgan faol markazlar turiga qarab, radikal va ionli (kationli va anionli) sopolimerlanish farqlanadi. Sopolimerlanish polimerlar xossalarini, modifikatsiyalash usullaridan biri bo'lib, bu usul orqali ularning xossalarini o'zgartirish mumkin. Polimer zanjirida boshqa monomer halqalarining mavjudligi uning kristallanish darajasini kamaytirishi mumkin. Sopolimerlanish orqali polimer materiallarga qo'yiladigan talablarga muvofiq holda, molekulalararo o'zaro munosabatga samarali ta'sir ko'rsatish (uni kamaytirish yoki orttirish) mumkin.

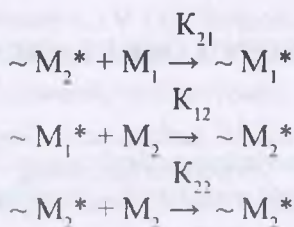
Agar sopolimerlanishda 2 ta turli monomer ishtirok etayotgan bo'lsa, u **binar sopolimerlanish** deyiladi. Agar sopolimerlanishda uchta turli monomer ishtirok etayotgan bo'lsa, u **trepolimerlanish** deb ataladi.

Zanjirli sopolimerlanishning kinetik sxemasi

Binar sopolimerlanishda reaksiyon aralashmada ikkita monomer mavjud bo'ladi. Bunda polimer tarkibi deyarli har doim monomer aralashma tarkibidan farq qiladi. Bu faol markazning bir yoki boshqa monomer bilan ta'sirlashishi tezliklarining tudlich ekanligidan kelib chiqadi.

Odatiy holda ikki monomer M_1 va M_2 larning sopolimerlanishida zanjirning o'sishi to'rtta oddiy reaksiya orqali amalga oshadi:





bu yerda $\sim M_1^*$ va $\sim M_2^*$ oxirida M_1 yoki M_2 monomer halqa tutgan tegishli faol markazlar (makroradikallar yoki makroionlar)

Monomer tarkibini reaksiyon aralashma tarkibi bilan bog'lovchi tenglamani keltirib chiqarish uchun yuqordagi to'rtta reaksiyaning har biri uchun kinetik tenglamalarni yozish lozim:

$$d[M_1]/dt = K_{11} [\sim M_1^*] [M_1]$$

$$d[M_1]/dt = K_{21} [\sim M_2^*] [M_1]$$

$$d[M_2]/dt = K_{12} [\sim M_1^*] [M_2]$$

$$d[M_2]/dt = K_{22} [\sim M_2^*] [M_2]$$

Yuqorida keltirilgan ifodalardan kelib chiqadiki, A monomer va B monomerning sarfi sopolimimerlanish jarayonida tengdir:

$$d[M_1]/dt = K_{11} [\sim M_1^*] [M_1] + K_{21} [\sim M_2^*] [M_1] \quad (4.1)$$

$$d[M_2]/dt = K_{12} [\sim M_1^*] [M_2] + K_{22} [\sim M_2^*] [M_2] \quad (4.2)$$

Bir tenglamani boshqasiga bo'lish orqali quyidagiga ega bo'lamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11} [\sim M_1^*] [M_1] + K_{21} [\sim M_2^*] [M_1]}{K_{12} [\sim M_1^*] [M_2] + K_{22} [\sim M_2^*] [M_2]} \quad (4.3)$$

Sopolimerlanish jarayonining stasionar holatini belgilash sharoitlarida ko'ndalang o'sish reaksiyalari tezligi o'zaro tengdir.

$$K_{21} [\sim M_2^*] [M_1] = K_{12} [\sim M_1^*] [M_2]$$

Mazkur tenglamadan faol markazlar kontsetnratsiyasini keltirib chiqargan holda,

$$[\sim M_1^*] = K_{21} [\sim M_2^*] [M_1] / K_{12} [M_2],$$

uni (4.3) tenglamaga qo'yib, surat va maxrajni K_{21} K_{12} ga almashtirish orqali quyifagiga ega bo'lamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2[M_2] + [M_1])} \quad (4.4)$$

$$\text{bu yerda } r_1 = K_{11} / K_{12}, \quad r_2 = K_{22} / K_{21}$$

Klassik sopolimerlanishda A va B monomerlar sarfi ularning polimer zanjiriga kirgan miqdoriga teng bo'ladi, ya'ni:

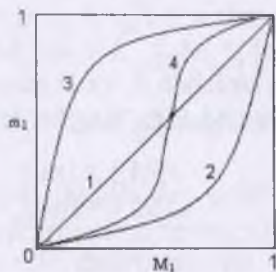
$$\begin{aligned} d[M_1] &= [m_1] \\ d[M_2] &= [m_2], \end{aligned}$$

bu yerda $[m_1]$ va $[m_2]$ – sopolimerdagi M_1 va M_2 halqalarning konsentratsiyalari.

Yuqorida aks ettirilgan (4.4) tenglama sopolimerlanishning asosiy tenglamasi hisoblanib, Mayo-Lyuis tenglamasi, deb ataladi. r_1 va r_2 konstantalari **sopolimerlanish konstantasi** yoki **monomerlarning nisbiy faolligi** deb ataladi. Bu zanjirli sopolimerlanish nazariyasining r muhim tushunchalari hisoblanadi. Ular faol markazning ta'sirlashish tezligi "o'z" monomerida "begona" monomerga qaraganda niecha marta yuqori ekanligini ko'rsatadi. Boshqacha aytganda, mazkur tushunchalar sopolimerlanishda o'sish reaksiyasining tanlovchanligini (tanlash xususiyatini) belgilaydi. Shuning uchun sopolimerlanish jarayonini o'rganishda birinchi galda r_1 va r_2 konstantalarini aniqlash zarur. Sopolimerlanish konstantalarini (4.4)

tenglamadan kelib chiqib, sopolimer tarkibining monomer aralashma tarkibi bilan bog'liqligini o'rgangan holda aniqlash mumkin. (4.4) tenglama polimerning bir ondagi tarkibini, ya'ni uning sopolimerlanishning mazkur onidagi tarkibini ifodalaydi. Shuning uchun r_1 va r_2 konstantalarini aniqlashda sopolimerlanish jarayoni o'zgarishning kichik darajalarida (10% dan kichik) olib boriladi. monomerlar turli tezliklarda sarflanishi tufayli o'zgarish darajasi ortganda monomerlarning reaksiyon aralashmadagi nisbati o'zgaradi. Bu o'zgarish o'z navbatida sopolimer tarkibining boshlang'ich tarkibga nisbatan o'zgarishiga olib keladi. Kelib chiqadiki, o'zgarish darajasi ortishi bilan sopolimer turli tarkibli makromolekulalardan iborat bo'lib boradi. Makromolekulalar tarkibidagi bunday farq sopolimerning **kompozitsion har xilligini** ifodalaydi.

Sopolimerlanishda mavjud bo'ladigan sopolimer tarkibining monomer aralarma tarkibi bilan asosiy bog'liqligini ko'rib chiqamiz:



4.1-rasm Reaksiyon aralashmadagi m_1 halqalar miqdorining M_1 monomer miqdoriga bog'liqligi.

Tarkib diagrammasidagi egri chiziqlar shakli r_1 va r_2 qiymatladiga bog'liq. Bunda quyidagi holatlar kuzatilishi mumkin:

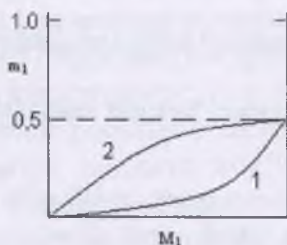
1) $r_1 = r_2 = 1$, ya'ni reaksiyon aralashmadagi monomer konsentratsiyasining barcha nisbatlari uchun sopolimer tarkibi boshlang'ich aralashma tarkibiga teng bo'ladi (1 - to'g'ri chiziq);

2) $r_1 < 1$ va $r_2 > 1$, monomerlar konsentratsiyalarining barcha boshlang'ich nisbatlari uchun sopolimerdagi M_2 monomer halqalari soni ko'proq bo'ladi. (2-egri chiziq),

3) $r_1 > 1$ va $r_2 < 1$, monomerlar konsentratsiyalarining barcha boshlang'ich nisbatlari uchun sopolimerdagi M_1 monomer halqalari soni ko'proq bo'ladi. (3-egri chiziq),

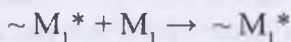
4) $r_1 < 1$ va $r_2 < 1$, ya'ni monomerlarning boshlang'ich aralashmadagi miqdori kam bo'lsa sopolimer tarkibida M_1 halqalari ko'proq, ko'p bo'lsa, - M_2 halqalari ko'proq bo'ladi (b va d egri chiziq). Keyingi holatda sopolimerda ortishi bilan r_1 va r_2 qiymatlari nolga yaqinlashib borishiga olib keluvchi M_1 va M_2 halqalarining navbatlashishga moyilligi kuzatiladi.

Aralashmadagi monomerlarning alohida polimerlanishiga muvofiq shart bo'lgan $r_1 > 1$ va $r_2 > 1$ holat odatda amalda joriy etilmaydi. $r_1 = 0$, va $r_2 \neq 0$ bo'lgan holatga esa alohida to'xtalish kerak. Mazkur holda tarkiblar bog'liqligi chiziqlari quyidagi rasmda keltirilgan ko'rinishga ega bo'ladi:



4.2-rasm Sopolimerlanishda $r_1 = 0$, va $r_2 > 1$ (1), $r_1 = 0$, va $r_2 < 1$ (2) bo'lgan holatlarda sopolimerdagi m_1 halqalarning reaksiyon aralashmadagi M_1 monomer miqdoriga bogliqligi

Jarayonda polimerlanish chegarasi kuzatiladi. Quyida keltirilgan reaksiyaning imkoniyati bo'lmaganligi sababli sopolimer M_1 monomer halqalarining 50% dan ortig'ini biriktira olmaydi:



Sopolimerlanish jarayoni faol monomer M_2 ning butunlay sarf etilishi natijasida to'xtaydi. Bunday holat allil monomerlarining polimerlanishida kuzatiladi. Xususan, allalglitsidilefirining dimetila-

mino-etilmetakrilat bilan sopolimerlanishi (1) egri chiziqqa taaluqli bo'ladi.

Sopolimerlanish konstantalari kattaliklari sopolimerlanayotgan monomerlarning reaksiyon qobiliyatiga bog'liq bo'ladi..

4-bobga savollar

1. Sopolimerlanish tushunchasi. Binar sopolimerlanish termopolimerlanishdan qanday farq qiladi?

2. Binar sopolimerlanish uchun zanjir o'sishining asosiy kinetik tenglamalarini keltiring

3. Sopolimerlanishning asosiy tenglamasini keltiring.

4. Sopolimerlanish konstantasi nima?

5. Sopolimerlarning kompozitsion har xilligi deganda nimani tushunasiz?

6. Sopolimerlanish konstantalarining turli qiymatlari uchun sopolimer tarkibi bilan monomer aralashma tarkibi o'rtasidagi o'zaro bog'liqlik grafisini keltiring.

7. Polimerlanish chegarasi nimani anglatadi? U qachon kuzatiladi?

4.1. Monomerlarning reaksiyon qobiliyati

Monomerlarning reaksiyon qobiliyatini belgilovchi omillar. Birikish, qutblanganlik, stirik omil. Faol va nofaol monomerlar. Monomerlarning reaksiyon qobiliyatini belgilovchi omillarning sopolimerlanishga ta'siri. Alfrey-Prays yarimmiqdoriy sxemasi.

Reaksiyon qobiliyat tushunchasi ostida monomerlarning makromolekulalar hosil qilgan holda reaksiyaga kirisha olishi tushuniladi. Monomerlarning reaksiyon qobiliyatini tegishli reaksiyalarning tezlik konstantalari, faollanish energiyalari yoki faollanish entalpiyalari orqali ifodalash mumkin. Polimerlanishda nisbiy reaksiyon qobiliyatning o'lchami bitta faol markazning o'ziga birikish reaksiyalarining tezlik konstantalari hisoblanadi:



Mazkur reaksiya tezlik konstantalari qiymatini bevosita aniqlash mushkul. Shuning uchun ba'zi monomerlarning nisbiy faolligini belgilash uchun unarning bitta (ayni) monomer (masalan, stiro) bilan sopolimerlanishini o'rganish mumkin. Shunda nisbiy reaksiyon qobiliyat o'lchami sifatida sopolimerlanishning teskari konstantasi $1/r_1 = k_{11}/k_{12}$ ni olish mumkin. Bunda r_1 ning qiymatlari sopolimer tarkibining monomer aralashma tarkibiga bog'liqligi orqali topilishi mumkin.

Radikal sopolimerlanishda monomerlarning reaksiyon qobiliyati o'z navbatida qo'shbog' uglerod atomidagi o'rinbosarlar soni, joylashuvi va o'lchami bilan aniqlanuvchi birikish, qutblanganlik va sterik omil bilan belgilanadi. Monomerda birikish energiyasi ortishi bilan uning o'tish holatining rezonans barqarorlashuvi tufayli radikalarga birikish reaksiyalaridagi faolligi ortadi. Shu sababli ham hosil bo'lgan radikalarning barqarorligi ortadi.

Yuqorida keltirilganidek, M_1 va M_2 monomerlarning klassik binar sopolimerlanishi jarayonning mexanizmini zanjir o'sishining to'rtta asosiy tenglamasi orqali tasavvur qilish mumkin.

Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 ning qiymatini hisoblash uchun sopolimer tarkibining boshlang'ich monomer aralashmasidagi komponentlar nisbatiga tajribaviy bog'liqligini aniqlash kerak. Shunga ko'ra, keyingi o'rinlarda olingan sopolimerlanish konstantalari boshlang'ich monomer aralashmaning ma'lum tarkibida olinadigan sopolimer tarkibini hisoblash imkonini beradi.

Hozirgi vaqtgacha sopolimerlanishda monomerlarning reaksiyon qobiliyatini miqdoriy baholash uchun Alfrey-Prays yarim miqdoriy sxemasi keng tarqaldi, u sopolimerlanish konstantalarini monomerlar tabiatini tavsiflovchi parametrlar bilan bog'lash imkonini beradi ($Q - e$ sxemasi). Mazkur usulning asosi i radikalning j monomerga birikish tezligi konstantasini quyida keltirilgan formula orqali aniqlash mumkinligini anglatuvchi farazdan iboratdir:

$$k_{ij} = P_i Q_j \exp(-e_i e_j)$$

bu yerda P va Q – radikal va monomerning reaksiyon qobiliyatini tavsiflovchi parametrlar, e – qutblanganlik xossalari ifodalov-

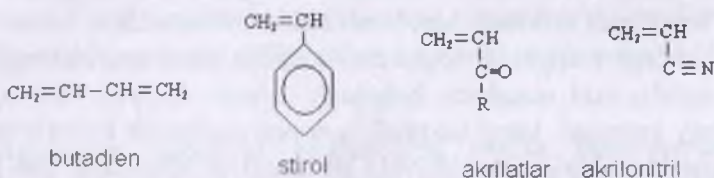
chi parametr bo'lib, monomer va unga tegishli radikal e ning bir xil qiymatiga ega. Q parametri to'yinmagan monomerdagi birikish darajasi va qandaydir darajada sterik xususiyatlar bilan belgilanadi. Mazkur sxemaning sodda va taqribiy sifatiga qaramay, undan foydalanib, ma'lum nisbatlardan kelib chiqqan holda monomerlar jufti uchun sopolimerlanish konstantalarini nazariy jihatdan hisoblab topish mumkin:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (4.1.1)$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (4.1.2)$$

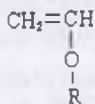
Q va e kattaliklari sopolimerlanish konstantalarining tajribaviy qiymatlaridan kelib chiqqan holda hisoblanadi. Endi sanab o'tilgan har bir omilning monomerlar reaksiyon faolligiga ta'sirini ko'rib chiqamiz.

Q parametri to'yinmagan monomerning birikish darajasi va qisman, sterik omil bilan aniqlanadi. Barcha monomerlarni faol va nofaol turlarga ajratish mumkin. Faol monomerlar sarasiga tarkibida birikish zanjiri tutgan monomerlar kiradi. Bunday monomerlar qatoriga vinil guruhi alkenil, fenil, karbonil yoki nitril guruhlari bilan birikkan birikmalar kiradi, masalan:

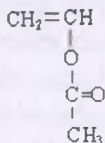


Keltirilgan strukturalarda qo'shbog'ning reaksiyon faolligini orttiruvchi $\pi - \pi$ -birikish amal qiladi.

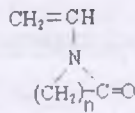
Nofaol monomerlarga birikish mavjud bo'lmagan monomerlar masalan, etilen, hamda birikish zanjiri uzilgan monomerlar kiradi.



vinilalkil efirlari



vinilatsetat



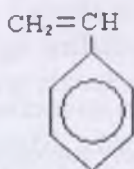
N-vinillaktamlar

Keltirilgan birikmalarda birikish zanjiri vinil guruhi bilan bevosita bog'langan geteroatomda uziladi.

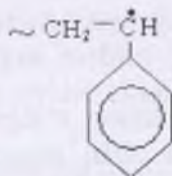
Vinilatsetat va metilmetakrilatni solishtirish alohida qiziqish uyg'otadi. Bu monomerlar o'z strukturasiiga ko'ra bir-biriga yaqin, bir hil tarkibga ega bo'lib, har ikkisi ham tarkibida murakkab efir guruhi tutadi. Biroq, metilmetakrilatda C=O guruhi vinil guruhi bilan bevosita bog'langan. Shuning uchun mazkur monomerda $\pi - \pi$ – birikish amal qilib, u faol hisoblanadi. Vinilatsetatda esa vinil va C=O guruhlari o'rtasida kislorod atomi joylashgan. Buning hisobiga birikish zanjiri buzilib, monomer nafaol hisoblanadi.

Demak, monomerda birikish energiyasi ortishi bilan uning radikallarga birikish reaksiyalaridagi faolligi o'tish holatining rezonans barqarorlashuvi tufayli kuchayadi. Shu sababli ham, hosil bo'layotgan radikallarning barqarorlashishi ortadi. Kelib chiqadiki, monomerlar faolliklari qatori tegishli radikallar faolliklari qatoriga qarama-qarshidir. Mazkur tasdiq antibatlik qoidasining mohiyatini tashkil etadi. Monomer qanchalik ko'p faol bo'lsa, undan hosil bo'lgan radikal shunchalik kam faol bo'ladi yoki teskarisi – monomer qanchalik kam faol bo'lsa, undan hosil bo'lgan radikal shunchalik ko'p faol bo'ladi:

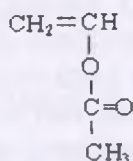
Faol monomer (stiro)l



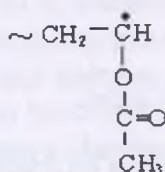
Kam faol radikal



Nofaol monomer (vinilatsetat)

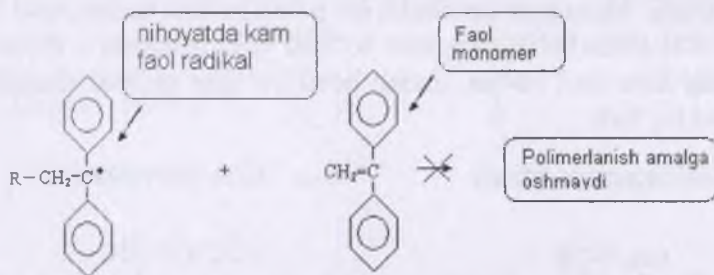


Faol radikal



Bunda o'rinbosar bilan birikish radikal faolligini monomer faolligini orttirishiga qaraganda ko'proq darajada kamaytiradi. Sopolimerlanishda monomer ko'proq faol bo'lib, odatda kichik tezlik bilan gomopolimerlanadi. Kam faol monomerlarning gomopolimerlanish tezligi faol monomerlarga nisbatan yuqori bo'ladi. Agar monomer molekulasida ikki guruhli $\pi - \pi$ - birikish mavjud bo'lsa, birikish effekti yanada kuchayadi. Bunga 1,1 difenil etilen yaqqol misol bo'la oladi.

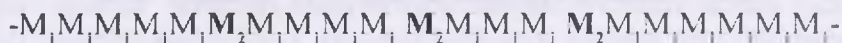
Mazkur monomerdagi birikish vinil guruhining ikkita fenil guruhlari bilan bevosita bog'langanligi sababli juda kuchli bo'ladi. Antibatlik qoidasiga muvofiq, undan hosil bo'lgan radikalning faoligi shunday kichikki, mazkur monomerning polimerlanishi radikal mexanizm bo'yicha amalga oshmaydi.



Birikishning o'ziga xos ta'siri nofaol monomerlarning faol monomerlar bilan sopolimerlanishida kuzatiladi. Masalan, vinilatsetatning stiroil bilan sopolimerlanishida faol stiroilning ozgina qo'shimchasi sopolimerlanishning sekinlashuviga olib keladi. Faol

stirol vinilatsetat radikallariga birikib, ularni nofaol radikalarga o'zgartiradi va buning natijasida mazkur nofaol radikalning o'zaro ta'siri qiyinlashadi. Kelib chiqadiki, sopolimerlanish tezligi kamayadi. Bu effekt kam faol monomerlarning faol monomerlar bilan sopolimerlanishida umumiy hisoblanadi.

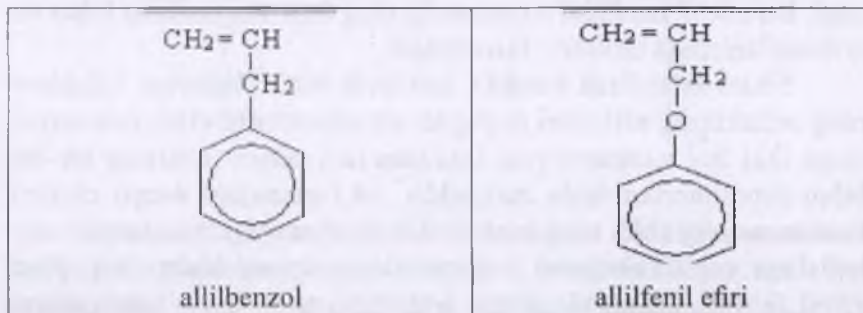
Shuni ta'kidlash kerakki, tarkibida bitta monomer halqalarining solishtirma nisbatini saqlagan sopolimerlarni olish imkoniyati faqat ikki faol monomer yoki ikki kam faol monomerlarning bir-biri bilan sopolimerlanishida mavjuddir (4.1-rasmdagi 4-egri chiziq). Faol monomer (M_1) ning kam faol monomer (M_2) bilan sopolimerlanishida sopolimerlanish konstantalari o'zaro katta farq qiladi $r_1 \gg 1, r_2 \ll 1$. Bunda monomer aralashma tarkibining butun diapazoni bo'ylab sopolimer tarkibidagi M_1 monomer ko'proq bo'ladi (4.1-rasmdagi 3-egri chiziq). Agar $r_1 \gg 1, r_2 \sim 0$ holat mavjud bo'lsa, makromolekula M_2 monomerning kattaligi boshlang'ich monomer aralashma tarkibiga bog'liq bo'lgan M_1 monomer bloklari bilan ajratilgan alohida halqalarini biriktiradi, masalan:



Bunday makromolekulalar xususan, allil monomerlarining vinil monomerlari bilan sopolimerlanishda hosil bo'ladi. Shuni aytib o'tish kerakki, molekuladagi birikish nafaqat zanjirning o'sish jarayoniga, balki zanjirning uzatilish reaksiyasiga ham ta'sir ko'rsatadi. 3.1 bo'limda zanjir uzatish reaksiyalarida yuqori faollikka ega ekanligi sababli polimerlanishning boshqaruvchilari hisoblangan allil birikmalari haqida so'z ketgan edi. Qator allil birikmalarining zanjir uzatish reaksiyasidagi faolligiga ta'sirini o'rganish bo'yicha olib borilgan tajribaviy tadqiqotlar natijasida zanjir uzatish konstantalarining eng katta qiymatlari allilbenzol ishtirokida kuzatilishi aniqlandi. Eslatib o'tamiz, allil birikmalariga zanjirning uzatilishi qo'shbog'ga nisbatan α -holatda joylashgan metilen guruhiga tegishli qo'zg'aluvchan vodorod atomining ajralib chiqishi hisobiga boradi.

Allilbenzol va allilfenil efiriga zanjirning uzatilish konstantalari kattaliklarini taqqoslash natijalari qiziqish uyg'otadi (4.1-jad-

val). Mazkur birikmalar faqat allil guruhi va benzol halqasi orasida keyingi birikmada kislorod atomining mavjudligi bilan farqlanadi.



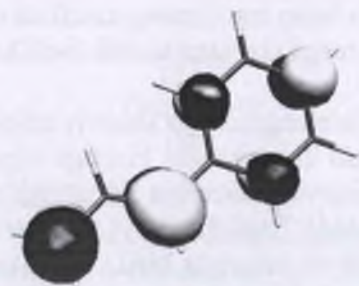
4.1-jadval

Allilbenzol va allilfenil efiriga zanjirning uzatilish konstantalari qiymatlari. Izitsiator azo izomoy kislotasining dinitrili, erituvchi – dioksan, t 50°C

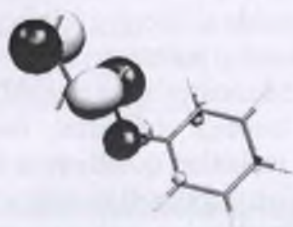
Monomer	Allil birikmalariga zanjirning uzatilish konstantasi C_x	
	Allilbenzol	Allilfenil efiri
Vinilpirrolidon	0.078	0.036
Stiroll	0.084	0.048
Vinilkaprolaktam	0.370	0.295
Metilakrilat	0.014	0.011
Butilmetakrilat	0.073	0.035

Allilbenzolning zanjirning uzatilish jarayonida allilfenil efirga nisbatan yuqoriroq faolligi molekuladagi birikish nuqtai nazariidan izohlanadi. Kvant-kimyoviy hisob-kitoblarning ko'rsatishicha allilbenzol qo'shbog'ga nisbatan α –holatda joylashgan metilen guruhiga tegishli CH – bog'ining dissotsiatsiya energiyasining kichik qiymatlari bilan tavsiflanadi. Allilbenzol va allilfenil efir radikalla-

rining yuqori molekulyar orbitalari shakli quyidagi sxemalarda keltirilgan:



Allilbenzol radikal



Allilfenil efiri radikal

Yuqorida keltirilgan sxemalardan ko'rinib turibdiki, allilbenzol radikalida juftlashmagan elektron allil guruhining uchta uglerod atomi bilangina emas, balki benzol halqasi bilan birgalikda barcha uglerod atomlari bilan delokallashgan. Allilfenil efirida faqat allil guruhining uglerod atomlari birikishda ishtirok etadi. Shunday qilib, allilbenzol radikalida uzunroq birikish zanjiriga ega bo'lib, allilfenil efirining radikaliga nisbatan barqarorroq bo'lib chiqadi. Bu molekulyar tuzilish xususiyatlari bilan izohlanadi. Allilbenzolning juftlashmagan elektroni tomonidan hosil qilinadigan elektron buluti benzol halqasi bilan birgalikda barcha uglerod atomlari bilan delokallashadi. Shunga ko'ra allilbenzol radikalining juftlashmagan elektroni katta to'lqin uzunligi va kichikroq energiyaga ega bo'ladi. Bu uning barqarorlashishini ta'minlaydi. Allilfenil efirida delokallashish faqat allil guruhlari bo'yicha boradi. Bu markaziy atom – efir bog'i kislorodining elektron tuzilishi bilan izohlanadi. Kislorod atomining sp^3 -gibridlanishi natijasida tetraedr cho'qqisiga qarab yo'nalgan to'rtta tengqiyamatli gibrid orbitalar yuzaga keladi. Ikkita sp^3 – orbitalari juftlashmagan elektronlar bilan, qolganlari

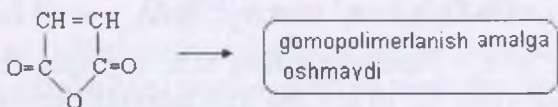
elektron juftlari bilan band. Energetik barqaror bo'lish uchun orbitalar o'rinbosarlar atomlarini qoplana olmasligiga sabab bo'luvchi ma'lum burchak ostida joylashadi. Bu bilan zanjirning uzatilish reaktivitasida allilfenil efirining allilbenzolga nisbatan kichik faollikka ega ekanligi tushuntiriladi.

Monomerlar va radikallarning qutblanganlik va fazoviy effektlarini hisobga olmasdan, faqat birikish energiyasini hisobga olgan holda reaksiyon qobiliyatini ko'rib chiquvchi nazariya ideal radikal reaksiyon qobiliyati nazariyasi deb ataladi. Real (haqiqiy) tizimlarda monomerlarning reaksiyon qobiliyatini ifodalashda birikishdan tashqari, qutblanganlik omili ta'siri va sterik (fazoviy) murakkabliklarni ham hisobga olish kerak bo'ladi.

Qutblanganlik omili Alfrey-Prays sxemasida e kattaligi bilan ifodalanadi. Mazkur kattalik monomerlarning vinil (vinildien) guruhi qutblanganligi bilan bog'liq bo'lib, to'yinmagan bog'ning β -uglerod atomi yaqinidagi manfiy yoki musbat zaryadlar mavjudligini tavsiflaydi. Belgilanganki, e kattaligi qo'shbo'g'dagi α - va β - uglerod atomlarining ^{13}C dagi YaMR (yadro magnet rezonansi) kimyoviy siljishlar qiymatlarining farqi bilan sezilarli darajada bog'lanishga ega. Qo'shbo'g'lari qarama-qarshi qutblanishga ega bo'lgan monomerlarning radikal sopolimerlanishida ko'ndalang o'sishga, ya'ni monomerlarni boshqa (begona) radikallarga biriktirishga bo'lgan moyillik yorqin namoyon bo'ladi, yoki boshqacha aytganda $r_1 < 1, r_2 < 1$ holat amal qiladi. Monomer qo'shbo'g'ining qutblanganligi ion (so) polimerlanish jarayonlariga katta ta'sir ko'rsatadi. e kattaligining manfiy qiymatlari bilan ifodalanuvchi birikmalar qoidaga ko'ra, kation mexanizm bo'yicha, musbat qiymatlilari esa anion mexanizm bo'yicha polimerlanadi.

Fazoviy effektlar (sterik omil) etilenning dialmashigan birikmalarining reaksiyon qobiliyatini ko'rib chiqishda namoyon bo'ladi. Etilenning hajmi bo'yicha ko'p bo'lmagano'rinbosarlar tutgan 1,1-dialmashigan birikmalarining polimerlanishida qandaydir murakkablik kuzatilmaydi. Aksincha, etilenning 1,2-dialmashigan birikmalari o'tish holatida monomer va radikalning o'rinbosarlarini itarishi sababli polimerlanishga moyil emas. Stastik murakkablik-

lar sababli polimerlanish imkoniyati bo'lmagan monomerlarga eng maqbul misol malein anhidrididir:



Biroq, 1,2-dialmashigan birikmalar tarkibida β -uglerod atomida o'rinbosarlari bo'lmagan etilenning mono yoki 1,1-dialmashigan birikmalari bilan sopolimerlanadi. Yuqorida aytib o'tilganidek, Q va e kattaliklarining qiymatlari monomerlar juftining sopolimerlanish konstantalarini oldindan bilish imkoniyatini beradi. Biroq reaksiyon qobiliyat parametrlari bo'yicha ob'yektiv ma'lumotlarga ega bo'lish ma'lum qiyinchiliklar bilan bog'liqlik, ular ko'pchilik tizimlarning sopolimerlanishi mexanizmi ancha murakkabligi va zanjir o'sishining yuqorida keltirilgan to'rtta reaksiyalari bilan cheklanmasligidan iboratdir. Bunday turdagi tizimlar murakkablashgan tizimlar degan nom oldi. Qator holatlarda rafikal sopolimerlanishga reaksiyon muhitning tabiati ta'sir ko'rsatadi. Masalan kuchsiz kimyoviy boglar orqali erituvchi va reagentlar molekullari orasida komplekslar hosil bo'lishi bunga misol bo'la oladi. O'zaro ta'sir monomerlarning funktsional guruhlari, shuningdek, faol markazlar ishtirokida amalga oshishi mumkin. Donor-aktseptor bog'lar hosil qilish bilan bog'liq effektlar yahshi ma'lum. Monomerning funktsional guruhi reaksiyon markaz bilan birikkanda sopolimer tarkibida katta o'zgarish kuzatiladi. Bunday effektlar sopolimerlanishning klassik sxemasida hisobga olinmaydi. Shuning uchun, bir juft monomerning sopolimerlanishini tadqiq etisha anosida 4.1.1 va 4.1.2 formulalar bilan hisoblash natijalari orqali Q va e kattaliklarini aniqlab bo'lmaydi. Bu tarzfa olingan natijalar ko'p hollarda tayinli ma'lumotni anglatmaydi va sog'lom fikrga to'g'ri kelmaydi.

Monomerlarning reaksiyon qobiliyati parametrlari Q va e ning ob'yektiv qiymatlarini olish, o'rganilayotgan monomerning sopolimerlanish konstantasini aniqlash bo'yicha davomli tajribalarni

yaxshi o'rganilgan monomerlar bir qatorda olib borib, keyin olingan natijalarni quyida keltirilgan tenglama koordinatalarida ishlab chiqishni talab etadi:

$$(\ln Q_1/r_1) - e_1^2 = -e_1e_2 + \ln Q_2 \quad (4.1.3)$$

bu yerda Q_1 va e_2 – monomerlarning izlanilayotgan reaksiyon qobiliyati parametrlari, Q_2 va e_1 – ma'lum monomerlarning reaksiyon qobiliyati parametrlari, r_1 – sopolimerlanish konstantasi.

Mazkur holatda Q va e ning o'rtachaga yaqin qiymati olinadi. Sopolimerlanish konstantasini olish uchun qanchalik ko'p tizimlar o'rganilsa, monomerlarning olingan reaksiyon qobiliyati parametrlari qiymatlari shunchalik haqiqatga yaqinlashib boraverishi tushunarli, albatta.

Q va e kattaliklari monomerlarning fizikaviy xossalaridan kelib chiqib baholanishi mumkin. Shu tarzda, $Lg Q$ va monomer qo'shbog'ining UB (ultrabinafsha) – spektrda yutish chiziqlari maksimumi $\lambda\pi$ - π orasidagi chiziqli bog'liqliklar belgilangan. Yuqorida aytib o'tilganidek, e kattaligi YaMR usulida aniqlanadigan monomer qo'shbog'ining kimyoviy siljishlari qiymatlari bilan o'zaro bog'liqlikka ega.

Monomerlarning reaksiyon qobiliyati parametrlarini oldindan baholash uchun, shuningdek kvant-kimyxo usullarini ham qo'llash mumkin. Quyidagi belgilanishlar mavjud:

$Q \sim P'$	$L \sim RT \ln Q$	$e \sim q$
P' – Monomerning qo'shbog'i tartibi	L – lokallashish energiyasi	q – monomerning β –uglerod atomidagi zaryad

Shunday qilib, kvant-kimyoviy hisoblar natijalari orqali monomerlarning reaksiyon qobiliyati haqida xulosa chiqarish va ularning sopolimerlanish jarayonidagi holatini avvaldan taxmin qilish mumkin.

Monomerlarning reaksiyon qobiliyatini baholash uchun matematik modellashtirish usuli qo'llaniladi. Xususan, graflar nazariyasini qo'llashga asoslangan struktura-xossa miqdoriy nisbatlari bunga

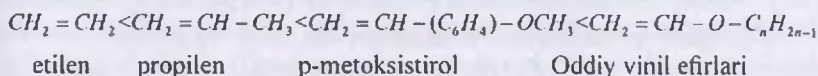
misol bo'la oladi. Bunday yondashuv ma'lum darajada monomerlarning Q va e kattalıkları, shuningdek ularning kimyoviy tuzilishi tuzilishi haqidagi ma'lumotdan kelib chiqqan holda sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 ning qiymatini taxmin qilish imkonini beradi. Matematik modellashtirish usullarining qo'llanilishi sopolimerlanishda monomerlar holatini taxmin qilish va tajribalar sonini qisqartirish imkoniyatini beradi.

Ionli polimerlanishda monomerlarning reaksiyon qobiliyati odatda vinil yoki vinildien guruhlarning elektron strukturasi ga moyil bo'aladi. Bu holat Gamet qoidaga ko'ra amalga oshiradi, uning ionli sopolimerlanishga muvofiq ko'rinishini quyidagicha yozish mumkin:

$$\text{Lg}(1/r_1) = \rho\sigma \quad (4.1.4)$$

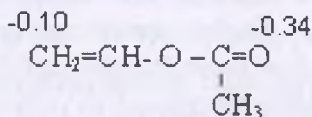
bu yerda ρ – polimerlanishning mazkur turiga tegishli bo'lgan konstanta, σ – monomerdagi o'rinbosarning elektrodonor yoki elektroakseptorlik xossalari ni ifodalovchi konstanta. Stirolning (M_1) benzol halqasida turli o'rinbosarlar tutgan o'z hosilalari bilan sopolimerlanishini tadqiq etish bo'yicha olingan natijalar ρ kattaligining anionli tizimlar uchun musbat qiymatlarga, kationli tizimlar uchun manfiy qiymatlarga ega bo'lishini ko'rsatdi.

Vinil monomerlarining ionli polimerlanishida monomerlarning reaksiyon qobiliyati bilan monomer atomining β –uglerod atomidagi zaryad o'rtasida o'zaro bog'liqlik kuzatiladi. Kationli polimerlanishda monomerlarning reaksiyon qobiliyati monomer atomining β –uglerod atomidagi manfiy zaryad ortishi bilan ko'payib boradi. Shunga ko'ra, kationli polimerlanishda monomerlarning reaksiyon qobiliyati quyidagi qator bo'ylab o'sib boradi:



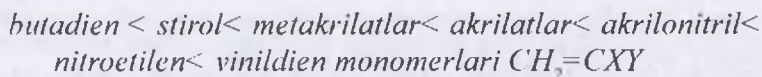
Agar monomerlar o'z tarkibida $\text{C}=\text{C}$ bog' bilan raqobatlasha oladigan nukleofil markazlar tutgan bo'lsa mazkur qoida buziladi. Bunga murakkab vilil efirlaridagi karbonil guruhni misol qilib keltirish mumkin. Uning nisbatan yuqori bo'lgan manfiy zaryadi kati-

onli polimerlanishda o'xshash monomerlarning β -uglerod atomida yetarlicha yuqori bo'lgan manfiy zaryadi bo'lishiga qaramay, ularning amaliy sustligini keltirib chiqaradi:



Kationli jarayonlar uchun reaksiyon qobiliyat va monomerning elektron strukturasi o'rtasidagi aniq bog'liqlik oddiy vilil efirlari $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{R}$ va $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_6\text{OCH}=\text{CH}_2$ ning o'zaro sopolimerlanish jarayoni misolida belgilangan. Mazkur holatda monomerlarning nisbiy faolligi R o'rinbosarning elektrodonorlik xossalari ortishi bilan ko'payadi, bu esa 4.1.4 qoida bajarilishini yaqqol namiyon qiladi.

To'yinmagan monomerlarning anionli polimerlanishida reaksiyon qobiliyatning strukturaviy va elektron xossalari bilan o'zaro bog'liqligi stirol hosilalari orqali ma'lum. Bu monomerlar uchun 4.1.4-qoida amal qiladi. Umuman olganda, anionli polimerlanishda monomerlarning nisbiy faolligi ortishi quyidagi qator bo'ylab ortib boradi:



bu yerda X va Y turli yoki bir xil qutblangan guruhlar. Biroq qator sabablariga ko'ra anionli polimerlanishda monomerlarning strukturaviy o'ziga xosliklari va ularning reaksiyon qobiliyatlari o'rtasidagi bog'liqlik haqida qat'iy xulosaga kelish qiyin. Ulardan eng muhimlari anionli faol markazlar qarshi ionlarining M_1 yoki M_2 monomerlar bilan komplekslar hosil qilishga moyilligidir.

Ionli tizimlarda monomerlarning reaksiyon qobiliyatini baholashda faol markazning hatto reaksiyalarning umumiy sinfi doirasidagi tabiatini nazarda tutish kerak (masalan, anionli). Ionli faol markazlarning ko'p xilligi monomerlarning reaksiyon qobiliyatini aniqlashga o'sayotgan zanjirlarning mavjud bo'lish shakllarini taqqoslanadigan holatlarni hisobga olgan holda yondashishni talab etadi.

4.1-hobga savollar

1. Monomerlarning reaksiyon moyilligi deganda nimani tushunasiz? U qanday omillar bilan belgilanadi?
2. Birikish monomer va radikalning reaksiyon qobiliyatiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
3. Tarkibida birikish zanjiri mavjud bo'lgan monomerlarga misol keltiring.
4. Qanday monomerlar faol, qanday monomerlar nofaol hisoblanadi? Ulardan qaysilari yuqoriroq tezlik bilan polimerlanadi?
5. Birikish sopolimerlanish tezligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
6. Monomerlarning qutblanganlik (qarama-qarshi qutblarga egalik) omili sopolimerlanishga qanday ta'sir ko'rsatadi?
7. Qaysi holatlarda sterik omilning (faktorning) polimerlanish jarayoniga sezilarli ta'siri kuzatiladi?
8. Nima uchun Alfryey-Praysning yarim miqdoriy sxemasi sopolimerlanish konstantalarini bashorat qilishda (oldindan belgilashda) ishonchli manbaa hisoblanmaydi?
9. Alfryey-Prays parametrlari – Q va e qiymatlari qay tarzda aniqlanadi?
10. Monomerlarning Q va e qiymatlari spektroskopik tadqiqotlar asosida olingan tavsiflar bilan qanday bog'liqlik hosil qiladi?
11. Monomerlarning Q va e qiymatlari kvant-kimyoviy tadqiqotlar asosida olingan tavsiflar bilan qanday bog'liqlik hosil qiladi?

4-hobga tavsiya etiladigan adabiyotlar

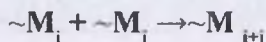
1. Хем D. Сopolimerizatsiya. M.: Ximiya, 1971. 616 s.
2. Zaikov G.E., Howell B.A. (ed.) Polymer Reactivity (Реакционная способность полимеров) N-Y. :Nova Science Publishers, 2006. – 194 p.
3. Semchikov Yu.D. Sovremennaya interpretatsiya sxemi Q-e. // Visokomolekulyarniye soyedineniya. A. -1990. - 32, № 2. - S. 243 – 252
4. Greenly R. An expanded listing of revised Q and e values // J. Macromolec. Sci. Chemistry. 1980. Vol. A14. N 4. P. 427-443.
5. Semchikov Yu.D. Statisticheskiye sopolimeri. //Sorosovskiy obrazovatelniy jurnal. 1997. №5, s.43-47.

6. Myagchenkov V.A., Frenkel S.Ya. Kompozitsionnaya neodrodnost sopolimerov. L.: Ximiya 1988. 248 s
7. Rzayev Z.M. Polimeri i sopolimeri maleinovogo ангидрида. Baku, Elm, 1984. - 160 s.
8. Boboev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.
9. I.N. Nurgaliyev Kompyuternoye modelirovaniye xitina, xitozana i yego proizvodnix. Tashkent, FAN, 2016, 83 s.
10. Fried J.R. Polymer Science and Technology. (Фрид Дж.Р. Химия и технология полимеров) 2nd ed. – New Jersey, Prentice Hall PTR, 1995. – 509 p.
11. Gnanou Y., Fontanille M. Organic and physical chemistry of polymers (Gnanu I., Fontanil M. Organicheskaya i fizicheskaya ximiya polimerov) Hoboken, New Jersey: Wiley, 2008. – 617 p
12. Kudishkin V.O., Voxidova N.R., Sidorenko O.Ye., Rashidova S.Sh. i dr. O primenii allilbenzola i allilfenilovogo efira v kachestve agentov peredachi sepi v rarikalnoy polimerizatsii. // Journ. Prikl. ximii 2004. T.77. №6
13. Toropov A.A., Kudishkin V.O., Rashidova S.Sh. i dr. Modelirovaniye parametrov reaktsionnoy sposobnosti monomerov v rarikalnoy sopolimerizatsii // Journ. Struk. ximii. 2004. T.45. №6. S.994-998

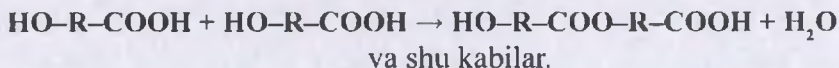
5. POLIKONDENSATSIYA

Polikondensatlanish tushunchasi. Polikondensatlanishning turlari. Polikondensatlanish termodinamikasi va kinetikasi. Molekulyar massa va molekulyar-massaviy taqsimlanish. Polikondensatlanishni olib borish usullari. Polikondensatlanish usuli bilan olinadigan eng ko'p tarqalgan polimerlar.

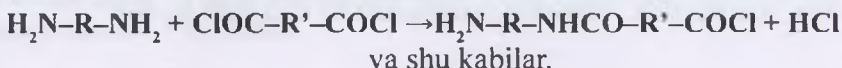
Polikondensatlanish – bu makromolekulalarning o'sishi boshlang'ich molekularlarning reaksiya davomida hosil bo'luvchi reaksiyon qobiliyatga ega bo'lgan guruhlar tutgan n-merlar bilan (di-, tri-, tetre-a- va hk.), shuningdek n-merlarning bir-biri bilan o'zaro kimyoviy ta'sirlashishi orqali boradigan makromolekulalar sintezi jarayonidir. Zamonaviy adabiyotlarda ko'pincha bosqichli polimerlanish atamasi uchraydi. Mazkur aniqlanmaga muvofiq polikondensatlanish reaksiyasining sxemasini quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:



Bu yerda $\sim M_i$, $\sim M_j$ va $\sim M_{i+j}$ – mos holda i , j va $i+j$ – o'lchovlar bo'lib, i va j istalgan songa, shu jumladan birga teng bo'lishi ham mumkin. Polikondensatlanish usulida makromolekulalarni olish uchun umiman, organik kimyoda ma'lum bo'lgan istalgan kondensatlanish yoki birikish reaksiyasi qo'llanilishi mumkin. Kondensatlanish reaksiyalarida quyimolekulyar moddalar (suv, spirt, ammiak, vodorod xloridi kabi) ajralib chiqishi kuzatiladi. Bunga polieterefikatsiyalanish reaksiyalari misol bo'la oladi:



Yoki poliamidlanish reaksiyasi:



Bunda *zanjirli polimerlanishdan farqli* ravishda polikondensatlanish mahsulotlarining elementar tarkibi monomer birikmalar tarkibiga mos kelmaydi, zero polikondensatlanishning har bir kimyoviy bosqichi quyimolekulyar mahsulot (H_2O , HCl va hk.) molekulasi ajralib chiqishi bilan boradi. Shuningdek, quyimolekulyar mahsulot ajralib chiqishi kuzatilmaydigan jarayonlar turilari ham mavjud. Ularga misol sifatida glikollar va diizotsianatlardan poliuretannarning sintezini keltirish mumkin:



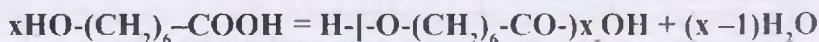
va shu kabilar.

Bunday polikondensatsion jarayonlar ko'pincha *polibirikish* deb ataladi. Polibirikish reaksiyasi kinetik qonuniyatlariga ko'ra polikondensatlanish reaksiyasiga o'xshaydi. Polikondensatsion jarayonlarning har ikkala turida makromolekulalar o'sishi monomerlarning funktsional guruhleri yoki hosil bo'lib ulgurgan turli molekulyar massali zanjirlarning uchlaridagi funktsional guruhlarining o'zaro ta'sirlashishlari orqali amalga oshadi. Mazkur reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan oraliq mahsulotlar ancha barqaror birikmalar bo'lib, ularni erkin holda ajratib olish mumkin. Biroq ular makromolekulalarining oxirgi halqalarida reaktсион moyil guruhlar tutganligi sababli, bir-biri bilan, shuningdek, tegishli monomer molekulari bilan keyingi kondensatlanish reaksiyasiga kirishishga moyil bo'ladi. Bundan kelib chiqadiki, nazariy jihatdan polikondensatlanish hamma oxirgi halqadalgari funktsional guruhlar reaksiyaga kirishib, bitta ulkan siklik molekularni hosil qilganda tugagan hisoblanadi. Biroq, amalda esa bunga hech qachon erishib bo'lmaydi.

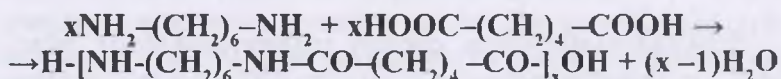
Shunday qilib, polikondensatlanishning zanjirli polimerlanishdan qat'iy farqi makromolekulalarning o'sish usulining o'zidan iborat. Eslatib o'tamiz, polimerlanishda zanjirning o'sishi o'sayotgan zanjirning faol uchiga faqat monomer birliklarining birin-ketin birikishi hisobiga amalga oshadi. Adabiyotlarda polikondensatlanish, shuningdek, bosqichli polimerlanish deb ham ataladi.

5.1. Polikondensatsiya turlari

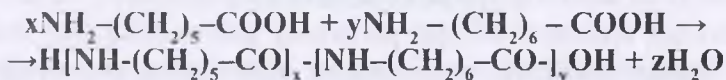
Faqat bifunksional molekular ishtirokidagi polikondensatlanish chiziqli makromolekulalarning hosil bo'lishiga olib keladi. Bunday polikondensatlanish odatda *chiziqli polikondensatlanish* deyiladi. Uchta yoki uncha ko'p bo'lmagan funksional guruhlar tutgan molekular ishtirokidagi polikondensatlanish tarmoqalangan, yoki, oxir oqibatda, uch o'lchamli (to'rsimon) strukturalar hosil bo'lishiga olib keladi. Bunday polikondensatlanish *tarmoqlangan (yoki uch o'lchamli) polikondensatlanish* deb yuritiladi. Tarkibida kamida ikkita funksional guruh tutgan bitta monomer ishtirokidagi polikondensatlanish *gomopolikondensatlanish* deb ataladi:



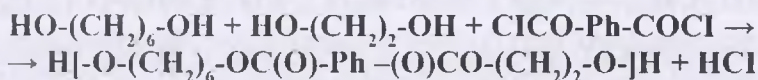
Tarkibida bir hil funksional guruhlar tutib, boshqa monomer-ning funksional guruhi bilan ta'sirlashadigan har xil toifaga mansub kamida ikkita turli monomerlar ishtirokidagi polikondensatlanish *geteropolikondensatlanish* deb ataladi (misol- geksametilendiamin va adipin kislotasidan poligaksametilenadip amidning (naylon-6,6) sintez qilinishi):



Gomo- va geteropolikondensatlanishda bir turdagi takrorlanuvchi halqalardan tashkil topgan gomopolimerlar hosil bo'ladi. Shuningdek, sopolimerlar hisil bo'lishiga olib keluvchi sopolikondensatlanish reaksiyalari ham mavjud. Keyingi holatda makromolekulalar bir necha turdagi takrorlanuvchi halqalardan iborat bo'ladi. Bunday reaksiyalar qatoriga har biri gomopolikondensatlanish reaksiyasiga kirishish qobiliyatiga ega bo'lgan monomerlarning (amino- yoki oksikislotalarning) birgalikdagi polikondensatlanishi kiradi. Aminokapron va aminoenant kislotalarining bipolikondensatlanishi bunga misol bo'la oladi:



Mazkur reaksiyada tarkibida bir-biridan farq qiluvchi ikkita halqalar tutgan sopolimer hosil bo'ladi. Uchta monomer ishtirokidagi interbipolikondensatlanish ancha keng tarqalgan. Bu monomerlarning (somonomerlar deb ham atash mumkin) funktsional guruhlari bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashmaydi, lekin uchinchi monomerning (intermonomer deb atash mumkin) funktsional guruhlari bilan ta'sirlashish qobiliyatiga ega bo'ladi. Mazkur holat, masalan, geksametilendiol va etilenglikolning tereftal kislotasining xlorangidridi bilan ta'sirlashishida kuzatiladi:

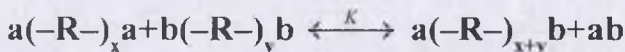


Bunda intermonomerning halqalari somonomerlar halqalari bilan navbatma-navbat joylashuvchi navbatlashgan sopolimer hosil bo'ladi.

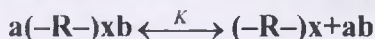
5.2 Polikondensatsiya termodinamikasi

Polikondensatlanishda chiziqli makromolekulalar bilan bir qatorda qo'shimcha mahsulotlar sifatida siklik quyimolekulyar birimlar ham hosil bo'ladi. Polikondensatlanishda muvozanatning ikki turi ko'riladi:

1) Kondensatlanishning chiziqli mahsulotlari va reaksiya natijasida ajralib chiqqan quyimolekulyar modda o'rtasidagi, K muvozanat konstantasi bilan ifodalanuvchi muvozanat:



2) polikondensatlanishning chiziqli va siklik mahsulotlari orasidagi, K' muvozanat konstantasi bilan ifodalanuvchi muvozanat:



K' ning kattaligi chiziqli va siklik mahsulotlarning termodinamik potentsiallari farqiga bog'liq:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -RT \ln K' \quad (5.1)$$

bu yerda ΔG , ΔH , ΔS – asos – molga hisoblangan termodinamik potentsial. entalpiya, entroopiyalar standart kattaliklarining farqi. Olinishi mumkin bo'lgan har bir siklik mahsulotning hosil bo'lishi uchun o'z muvozanat konstantasi K' mavjud bo'lib, uning kattaligi birinchi yaqinlashishda monomer kontsentratsiyasiga teskari proporsionaldir. Sikllanish monomolekulyar reaksiya bo'lsa, polikondensatlanish bimolekulyar reaksiya hisoblanadi. Shuning uchun tizimni suyultirishda siklik birikmalarning nisbiy miqdori ortadi, va yetarlicha kichik kontsentratsiyalarda polikondensatlanishning asosiy mahsuloti – sikllardan iborat bo'lishi kerak (Siglarning suyultirish qoidasi). Aksincha, monomer kontsentratsiyasining ortishi chiziqli mahsulot hosil bo'lishida omil bo'ladi. Ma'lumki, 5 va 6 a'zoli sikllar, shuningdek, 20 dan ortiq atomlar sonidan iborat bo'lgan sikllar eng kam kuchlanishga ega bo'ladi (ya'ni siklning ochilish ΔH_0 qiymatini maksimal bo'ladi). Ko'pgina tizimlar uchun ΔS_0 qiymati manfiy bo'lib, sikldagi atomlar soni ko'payishi bilan ortib boradi. Для большинства систем отрицательна и возрастает с увеличением числа атомов в цикле. Shu sababli polikondensatsuya harorati ortishi bilan qoidaga ko'ra, siklik mahsulotlar chiqishi ortadi. 5 va 6 a'zoli sikllar eng kattatermodinamik barqarorlikka ega (ochilish ΔG_0 qiymati maksimal va musbat). Boshqa sikllar uchun ochilish ΔG_0 qiymati manfiydir, shuning uchun boshqa bifunksional birikmalar polikondensatsuyasining asosiy mahsuloti sifatida chiziqli polimer hosil bo'ladi.

20 dan ortiq atomlar soniga ega bo'lgan birikmalar uchun sikllanish ehtimolligi bitta makromolekulaning o'zidagi oxirgi guruhlar to'qnashuvlari ehtimolligining turli makromolekulalarga tegishli bo'lgan oxirgi guruhlar to'qnashuvlari ehtimolligiga nisbati bilan aniqlanadi. Katta sikllar hosil bo'lish ehtimolligi juda kichik bo'lib sikl o'lchami ortishi bilan yanada kamayib boradi. Endi boshlang'ich quyimolekulyar moddalar va chiziqli polikondensatlanish mah-

sulotlari orasidagi muvozanatga kelsak. Polikondensatlanish muvozanat konstantasi K ning absolyut qiymatiga ko'ra qaytar (muvozanatli) va qaytmas (muvozanatsiz) polikondensatlanishga ajratiladi. Agar reaksiya sharoitlarida olinadigan polimerlarning o'zgarish darajasi va molekulyar massasi reagentlar va reaksiya mahsulotlarining muvozanatli konsentratsiyalari bilan aniqlansa, bunday polikondensatlanish muvozanatli yoki qaytar polikondensatlanish deb ataladi. Shu o'rinda aytish kerakki, polikondensatlanishning barcha reaksiyalari qaytar hisoblanadi, biroq, polikondensatlanish reaksiyalari muvozanat konstantalari monomerlar tabiatiga ko'ra qat'iy farq qiladi. Muvozanat konstantasi $K=10 \div 100$ bo'lgan jarayonlar qaytar jarayon deb yuritiladi. Masalan, pentametilenglikol va adipin kislotasining polieterifikatsiyasida $K=6$, ω -aminoundekan kislotasining poliamidlanishida $K=8,9$ tenglik o'rinlidir. Agar $K > 10^3$ tengsizlik mavjud bo'lsa, funktsional guruhlarning o'zgarish darajasi va olinadigan polimerning molekulyar massasi termodinamik emas, balki kinetik omillar bilan aniqlanadi va bunday polikondensatlanish muvozanatsiz yoki qaytmas polikondensatlanish deb ataladi. Shunga ko'ra, diaminlarning aromatik dikarbon kislotalar bilan polikondensatlanishida $K \gg 10^{15}$ bo'ladi. Qaytar polikondensatlanish holatida kondensatlanish mahsulotlari va ajralayotgan qiyimolekulyar birikmalar o'rtasidagi muvozanat o'zgarishning nisbatan kichik darajalarida amalga oshadi. Shuning uchun, mazkur holatda yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan polimerni olish maqsadida, hosil bo'layotgan qiyimolekulyar mahsulotni tizimdan doimiy ravishda chiqarib turish talab etiladi. Aksincha, qaytmas polikondensatlanishda o'sishga teskari bo'lgan reaksiyalar deyarli amalga oshmaydi.

5.3. Polikondensatlanish kinetikasi

Odatda polikondensatlanish mexanizmi (yuzaga kelish va davom etish tartibi) o'rganilayotganda funktsional guruhlarning reaksiya qobiliyati unga taalluqli bo'lgan molekulyar zanjir uzunligiga va reaksiya muhitning polikondensatsiyalanish jarayonida nihoyatda ortuvchi qovushqoqligiga (Flori printsiplari) bog'liq emas, deb qabul qilinadi. Kinetikani o'rganishda mazkur farazning qabul qilinishi

hi kondensatlanish reaksiyasining bitta konstantasi va funksional guruhlar kontsentratsiyasidan foydalanish imkonini beradi.

1. Chiziqli polikondensatlanish. Chiziqli polikondensatlanish tezligi reaksiyada sarf bo'layotgan funksional guruhlar kontsentratsiyasining (C_a yoki C_b) o'zgarish tezligi bilan o'lchanadi.

$$-\frac{d[C_a]}{dt} = -\frac{d[C_b]}{dt} = k'[C_{kat}][C_a][C_b] \quad (5.2)$$

Bu yerda k' – tezlik konstantasi. $[C_{kat}]$ – katalizatorning butun jarayon davomida doimiy deb qabul qilinuvchi kontsentratsiyasi. Agar $[C_a]=[C_b]=[C]$ bo'lsa, u holda:

$$-\frac{d[C]}{dt} = k[C]^2 \quad (5.3)$$

Bu yerda $k=k'[C_{kat}]$.

Polikondensatlanishning katalizatorlari sifatida ko'p funksionalli moddalarning o'xshash reaksiyalarini katalizlovchi birikmalar qo'llaniladi. Masalan, polieterifikatsiyalanish katalizatorlari sifatida mineral kislotalar, sulfokislotalar, nordon tuzlar va boshqalar qatnashadi. (5.2) tenglamani integratsiyalash orqali quydagi tenglamaga erishamiz:

$$kt[C_0] - \frac{q}{1-q} \quad (5.4)$$

Bu yerda:

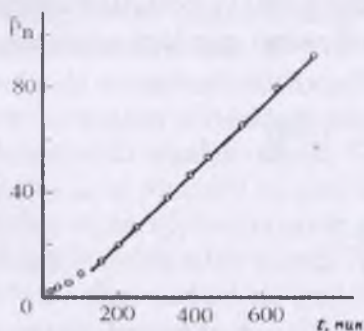
$$q = \frac{[C_0] - [C]}{[C_0]}$$

q – o'zgarish chuqurligi. $[C_0]$ va $[C]$ – funksional guruhlarining mos ravishda boshlang'ich va joriy kontsentratsiyalari. Muvozanatsiz jarayonlar va teskari reaksiya tezligi ahamiyatsiz bo'lgan muvozanatli jarayonlarning boshlang'ich bosqichlari uchun (5.4) tenglama o'rinlidir. Bu jarayonlarning kinetik tavsiflari bir-biridan katta farq qiladi. Muvozanatli jarayonlar kichik tezliklar ($k \sim 10^{-3} - 10^{-5}$ l/mol.s) va faollanish energiyasining nisbatan katta qiymatlari (85 - 170 kJ/mol) bilan tavsiflanadi; ular ekzo- va endotermik bo'lishi

mumkin. Muvozanatsiz polikondensatlanishning ko'p hollari uchun yuqori tezlik ($k \cdot 10^5$ l/mol \cdot s gacha boradi) va faollanish energiyasining kichik qiymatlari ($8 \div 40$ kJ/mol) xos bo'lib, qoidaga ko'ra bu jarayonlar kuchli ekzotermikdir. Hosil bo'lgan polimerning o'rtacha polimerlanish darajasi \bar{P}_n o'sishga teskari reaksiyasiz quyidagi ko'rinishda aks etadi:

$$\bar{P}_n = \frac{[C_0]}{[C]} = \frac{1}{1-q} = 1 + k[C_0]t \quad (5.5)$$

Bu aniqlanmaga muvofiq \bar{P}_n kattaligi polikondensatsion jarayonlar uchun reaksiyon muhitda mavjud bo'lgan monomerlar jamlanmasini ham o'z ichiga olgan barcha n-merlar jamlanmasini hisobga oladi. (Eslatib o'tamiz, polimerlanish jarayonlari uchun bu kattalik monomer molekulari jamlanmasisiz, faqatgina polimer molekularini tavsif etadi). (5.5) tenglamadan ko'rinadiki, \bar{P}_n reaksiya vaqtiga mos holda chiziqli tarzda ortib boradi, mazkur fikrni tajriba natijasi (5.1-rasm) ham yaqqol tasdiqlaydi.



5.1-rasm. Adipin kislotasi bilan etilenglikolning 109°C dagi polikondensatlanishida o'rtacha qiymatli polimerlanish darajasining reaksiya vaqtiga bog'liqligi.

Yuqorida keltirilgan (5.5) tenglamadan ko'rinib turganidek, yuqorimolekulyar mahsulotlar faqatgina o'zgarishning 1 ga teng ($q > 0,95$) bo'lgan darajalarida olinishi mumkin. O'zgarishning kichik darajalarida oligomer moddalarning ozi hisil bo'ladi (yuqorimolekulyar mahsulotlar o'zgarishning kichik darajalaridayoq hosil bo'ladigan zanjirli polimerlanishdan farqli ravishda). Chiziqli polikondensatlanishda (5.5) tenglamaga muvofiq ravishda polimer-

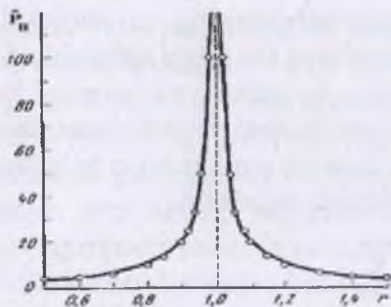
lanish darajasining chegaraviy qiymati q kattaligining ortishi bilan nazariy jihatdan cheksiz ortib borishi kerak. Biroq amalda 10^4 dan ortuvchi polimerlanish darajasiga erishish juda mushkul. Buning sabablaridan biri qo'shimcha (yonaki) reaksiyalar borishi tufayli ta'sirlashuvchi funktsional guruhlarning qat'iy stexiometriyasiga erishishning qiyinligidir. Agar stexiometriya saqlanmasa, masalan, $[C_a] < [C_b]$ bo'lsa, o'rtacha qiymatli polimerlanish darajasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\bar{P}_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \quad (5.6)$$

$$r = \frac{[C_a]}{[C_b]} < 1 \quad - \text{Funktsional guruhlarning boshlangich}$$

konsentratsiyalari.

Polimerlanish darajasi chegaraviy qiymatining $q = 1$ bo'lganda, ya'ni boshlang'ich reaksiyon aralashmada tanqis bo'lgan barcha funktsional guruhlar sarflangandan so'ng erishilishi mumkin bo'lgan r ning qiymatiga bog'liqligi 5.2-rasmda keltirilgan. Ko'rinib turibdiki, yuqori molekulyar massali mahsulotlarni olish uchun aralashma tarkibi stexiometrik tarkibga yaqin bo'lishi kerak, masalan $r = 0,82$ da $P_n = 10$, $r = 0,98$ da $P_n = 100$ tenglik o'rinli hisoblanadi va $P_n = 1000$ bo'lishi uchun esa $q = 0,998$ sharti bajarilishi talab etiladi.



5.2-rasm. Polikondensatlanishda bifunktsional reagentlar nisbatining polimerlanish darajasi P_n ga ta'siri

P_n ning kamayishiga, xususan, o'sayotgan zanjirning uchiga birikishi natijasida reaksiyon qobiliyatga ega bo'lmagan uchlar hosil

bo'lishiga olib keluvchi ko'p funktsionalli birikmalar mavjudligi sabab bo'lishi mumkin. Monofunktsional birikmalar reaksiyon tizimda qo'shimcha reaksiyalar natijasida hosil bo'lishi mumkin, masalan, yuqori haroratlarda karboksil guruhlarining dekarboksillanishi natijasida. Ba'zi holatlarda, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasini boshqarish maqsadida reaksiyon aralashmaga monofunktsional birikmalarning oz miqdori kiritiladi. Bunday qo'shimchalar molekulyar massalarning barqarorlashtiruvchilari deb ataladi. Shuningdek, monofunktsional birikmalar ishtirokidagi polikondensatlanishda P_n qiymatining o'zgarish darajasiga bog'liqligi (yuqorida keltirilgan) (5.6) tenglama bilan ham ifodalanadi, mazkur tenglamadagi

$$r = \frac{[C_a]}{([C_a] + [C_x])}$$

bo'lib, $[C_x]$ – monofunktsional qo'shimcha konsentratsiyasidir.

Polikondensatlanishda o'sayotgan zanjirlar cheklanishining yana bir sababi sikllanish reaksiyalaridir. Chiizikli polikondensatlanishdan farqli ravishda sikllanishda bitta molekulaning funktsional guruhlarini ishtirok etadi va bu reaksiya zanjirning keyingi o'sishiga moyil bo'lmagan sikllar hosil bo'lishiga olib keladi.

Chiziqli muvozanatli polikondensatlanishda molekulyar massa cheklanishining bosh omillari asosiy reaksiyaning qaytarligi, shuningdek, hosil bo'lgan makromolekulalarning quyimolekulyar moddalar bilan qo'shimcha reaksiyalarga kirishishi natijasida destruktivlanishidan iboratdir. Qo'shimcha reaksiyalar mavjud bo'lmaganda, muvozanatli polikondensatlanishda erishiladigan chegaraviy polimerlanish darajasi termodinamik omillar bilan belgilanadi va quyidagi tenglama orqali ifodalanishi mumkin:

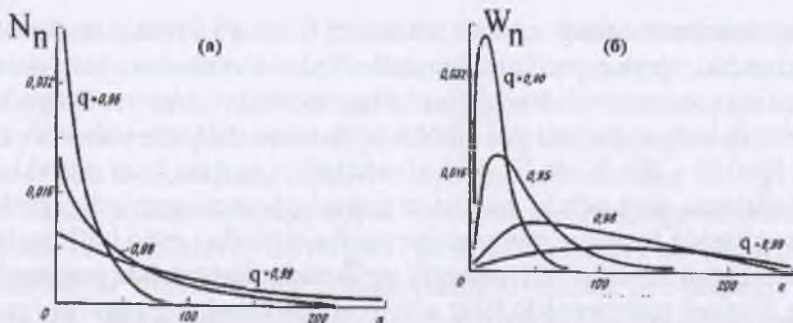
$$\bar{P}_n \cong \sqrt{\frac{K}{v}} \quad (5.7)$$

bu yerda K – polikondensatsion muvozanat konstantasi, v – tizimda polimer mahsulot bilan muvozanatda bo'luvchi quyimolekulyar re-

aktsiya mahsulotining molyar ulushi. (5.6) va (5.7) tenglamalardan ko'rinadiki, qaytar polikoondensatlanishda molekulyar massaning yetarlicha yuqori bo'lgan qiymatlariga erishish uchun reaksiyadan quyimolekulyar mahsulotni sinchkovlik bilan chiqarib yuborish zarur. $P_n = 100$ (280 °C da $K=4,9$) qiymatlariga ega bo'lgan murakkab poliefirlarni olish uchun reaksiyon tizimdagi suvning miqdori reaksiya so'ngida foizning mingdan bir necha qismidan ortiq bo'lmashligi kerak. Biroq amalda, muvozanatli polikondensatlanishda polimerlanish darajasi makromolekulalar o'sish reaksiyalarining parallel (yondosh) tarzda borib, funktsional guruhlar faolligining yo'qolishiga olib keluvchi jarayonlar bilan raqobatlashishi tufayli, odatda, chegaraviy qiymatlarga yetib bormaydi. Ko'p holatlarda polikondensatsion polimerlarning molekulyar massasi termodinamik omillar bilan emas, balki kinetik omillar va monomer aralashma tarkibining stexiometriyasi bilan aniqlanadi. Qaytar, shuningdek qaytmas polikondensatlanish molekulyar massa bo'yicha bir xil bo'lmagan mahsulotlar hosil bo'lishiga olib keladi. Taqsimlanish funktsiyasining statistik xulosasi funktsional guruhlar reaksiyon qobiliyatiga barobar bo'lgan qoidaning (Flori printsiipi) bajarilishini taxmin qilgan holda quyidagi formula bilan ifodalanuvchi "eng ehtimolli taqsimlanish"ga olib keladi:

$$\begin{aligned} N_x &= q^{x-1}(1-q) \\ W_x &= xq^{x-1}(1-q)^2 \end{aligned} \quad (5.8)$$

bu yerda N_x – polimerlanish darajasi x bo'lgan fraktsiyaning qiymatli (sonli) ulushi, W_x – polimerlanish darajasi x bo'lgan fraktsiyaning vaznli ulushi, q – reaksiyaning tugaganlik darajasi bo'lib, uning qiymati reaksiyaga kirishgan funktsional guruhlar sonining mazkur funktsional guruhlarning boshlang'ich soniga nisbatiga teng. Eslatib o'tamiz, ayni turdagi taqsimlanish radikal polimerlanishda zanjirning disproportsiyalanish va zanjir uzatilishi mexanizmlari bo'yicha uzilishida hosil bo'ladi. q kattaligining turli qiymatlarida molekulyar massalar bo'yicha taqsimlanishning qiymatli va vaznli funktsiyalari nazariy egri chiziqlari 5.3-rasmda keltirilgan:



5.3-rasm. O'zgarishning turli darajalarida polikondensatlanish mahsulotlari MMT ning qiymatli (a) va vaznli (b) funksiyalari

Chiziqli polikondensatlanishning yuqorida ko'rib o'tilgan kinetik qonuniyatlari Flori printsiptiga rioya qilinganfa amalga oshadi. Aslida ko'p tizimlarda mazkur printsiptan "qo'shni effekti" bilan bog'liq funksional guruhlarining reaksiyon qobiliyatiga teng og'ishlar kuzatilishi mumkin. Aromatik qator monomerlarida (masalan, tereftal kislotasining xlorangidridi) birinchi funksional guruhning o'zgarishi qolgan funksional guruhlarining reaksiyon qobiliyatiga bog'liq bo'ladi. Bunday jarayonlarning kinetik qonuniyatlari ancha murakkab bo'ladi.

2. *Qo'shma (birgalikdagi) polikondensatlanish.* Polikondensatsion sopolimerlarning tarkibi va makromolekulalaridagi halqalarning taqsimlanishi somonomerlar miqdorining noekvivalentliklari yoki ularning turlicha reaksiyon qobiliyatga ega ekanligi sababli jarayon davomida o'zgarishi mumkin. Agar somonomerlar ekvivalent (teng) miqdorda olingan bo'lsa, qaytar yoki qaytmaz sopolikondensatlanish orqali intermonomer bo'yicha yuquri bo'lmagan o'zgarishlarda olingan sopolimerlarning tarkibifa reaksiyon qobiliyati kattaroq bo'lgan somonomer ko'proq bo'ladi. Reaksiyaning borishi davomida kam faol bo'lgan somonomerning sopolimerdagi ulushi ortib boradi va monomerlar butunlay tugaganda olingan sopolimerning tarkibi boshlang'ich monomer aralashmasi tarkibiga muvofiq bo'ladi (agar sopolikondensatlanish natijasida quyimolekulyar mah-

suloot hosil bo'lsa, u hisobga olinmaydi). Qaytar sopolikondensatlanishda o'zgarishning turli bosqichlarida olingan makromolekular orasdagi almashinish reaksiyasi odatda, somonomerlar halqalarining qayta taqsimlanishiga olib keladi va oxir-oqibatda, butunlay statistik sopolimerlar hosil bo'lishi imkoniyati tug'iladi.

3. *Uch o'lchamli polikondensatlanish.* Ikki va undan ortiq reaksion moyil funksional guruhlar tutgan monomerlarning polikondensatlanishida tarmoqlangan na choklangan (to'rsimon) polimerlar hosil bo'ladi. Uch o'lchamli polikondensatlanishga xos bo'lgan alomat o'zgarishning ma'lum darajasida, reaksiya sharoitlariga bog'liq gel hosil bo'lishi hisoblanadi. Polimer geli makroskopik o'lchamdagi kimyoviy bog'langan to'rsimon strukturadan iborat bo'lganligi sababli, erimaslik xususiyatiga ega bo'ladi. Reaksion muhitda geldan tashqari eruvchan zol-fraktsiya ham mavjud bo'ladi. Gel-nuqtaga erishilgach, zol-fraktsiyaning miqdori chiziqli makromolekulalarning to'rsimon strukturaga birikishi natijasida tezda kamayadi. Bunda reaksion massaning fizik holati keskin o'zgaradi. Gel-nuqtaga yaqinlashgach, tizimning qovushqoqligi tezda ortadi, gel-nuqtaga reaksion massa o'z oquvchanligini yo'qotib, elastiklik xossasiga ega bo'ladi, reaksiya nihoyasiga yetganda esa qattiq va suyuqlanmaydigan materialga aylanadi. Gel hosil bo'lishining kinetik sharti tizimning o'rtacha vaznli molekulyar massasining cheksizlikka murojaat qilishidan iborat bo'lib, bunda o'rtacha qiymatli molekulyar massa katta bo'lmaydi, chunki gel-nuqtaga kelib, reaksion muhitda hali reaksiyaga kirishib ulgurmagan ko'p molekularlar qolgan bo'ladi. Funksional guruhlar reaksion qobiliyatiga barobar qoidaning bajarilishida P_n va P_w qiymatlari bilan reaksiyaning tugaganlik darajasi (gel-nuqtagacha bo'lgan holat) o'rtasidagi bog'liqlik quyidagi nisbatlar orqali ifodalanadi:

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1 - \frac{fq}{2}} \quad (5.9)$$

$$\bar{P}_w = \frac{1+q}{[1-(f-1)q]} \quad (5.10)$$

bu yerda f – reaksiyon muhitda mavjud bo‘lgan monomerlarning funktsionalligi. Shunga ko‘ra, $f=2$ bo‘lgan holatda (chiziqli polikondensatlanish holati) (5.9) tenglama (5.5) tenglamaga o‘tadi va nazariy jihatdan P_w ning qiymati faqat $q \rightarrow 1$ bo‘lgan holat uchun cheksizlikka o‘tadi. Funktsionalligi $f > 2$ bo‘lgan monomerlarning polikondensatlanishda gel hosil bo‘lishining kritik o‘zgarishi (5.10) tenglama orqali aniqlanishi mumkin, bunda $P_w \rightarrow \infty$ bo‘ladi, ya’ni:

$$q_{kr} = \frac{1}{f-1}$$

Funksionallik $f = 3$ holida $q_{kr} = 0,5$ g bo‘lib, bunda $P_n 4$ ga teng bo‘ladi. Gel hosil bo‘lishining tajriba yo‘li bilan aniqlanadigan o‘zgarishi Flori printsipining bajarilmasligi, shuningdek, sikllar hosil bo‘lishi mumkinligi tufayli hisoblab topilgan gel-nuqtadan farq qilishi mumkin.

5.4. Polikondensatsiyani olib borish usullari

Chiziqli polikoondensatlanish suyuqlanmada, eritmada, fazalar bo‘linish chegarasida (“fazalararo polikondensatlanish”) shuningdek, qattiq holatda olib borilishi mumkin. Suyuqlanmadagi polikondensatlanish odatda inert gaz atmosferasida 200-280°C da olib boriladi. So‘nggi bosqichda reaksiya davomida ajralib chiqqan quyimolekulyar birikmalarni chiqarib yuborish maqsadida reaktorda kuchli vakuum hosil qilinadi. Suyuqlanmadagi polikondensatlanish – chiziqli polikondensatlanishning asosiy sanoat usulidir. Uning afzalligi yuqorimolekulyar polimerni ancha yuqori tezlikda va erituvchi ishtirokisiz olinishida bo‘lib, kamchiligi esa polimer suyuqlanmasini hosil qilish zaruriyatidadir, chunki yuqori darajada suyuqlanadigan polimerlarni olish uchun bu jarayonni amalga oshirish juda

qiyin, ba'zi hollarda esa buning imkoni ham bo'lmaydi. Suyuqlanmadagi polikondensatlanish polamidlar, poliefirlar kabi moddalarni olishda qo'llaniladi.

Eritmadagi polikondensatlanishda suyuqlanmani olish zaruriyati yo'qoladi. Biroq reaksiyalarning kichik tezliklari, siklik mahsulotlar hosil bo'lishining katta ehtimolligi va reaksiyaning quyi-molekulyar mahsulotlarini chiqarib yuborishning qiyinligi mazkur usulning qo'llanilishini chegaralaydi. Eritmadagi qaytar polikondensatlanish sanoatda kamdan-kam hollarda qo'llaniladi. Aksincha, eritmadagi qaytmas polikondensatlanish keyingi yillarda sanoat jarayonlarida tobora keng qo'llanilmoqda.

Eritmadagi polikondensatlanishning yana bir ko'rinishi deb, qaytmas fazalararo polikondensatlanishni hisoblash mumkin, bunda polimer ikkita o'zaro aralashmaydigan suyuq fazalarning ajralish chegarasida hosil bo'ladi. Misol uchun 1) glikol yoki diaminning suvli eritmasi va 2) ikki asosli kislotalar xlorangidridining organik erituvchilardagi eritmasi. Mazkur reaksiyada monomerning ta'sirlashuvi past haroratda tez borib, deyarli qaytmasdir, undan tashqari, ajralib chiqayotgan vodorod xloridi shu zahotiyoyq suvli muhit tomonidan yutiladi. Reaksiya borayotgan qismga komponentlarning yetkazilishi ularning fazalar bo'linish chegarasidagi diffuziyasi tezligi bilan boshqariladi, shuning uchun boshlang'ich komponentlarning stexiometrik nisbatiga rioya qilish zaruriyati yo'qoladi. Fazalar bo'linish chegarasidagi polikondensatlanishda yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlar olinadi. Mazkur usulning yana bir afzalligi yuqori darajada suyuqlanadigan polimerlarni olish mumkinligida bo'lib, bu usulda poliefirlar, poliamidlar, poliuretanlar, polimochevinalar va boshqa moddalar olingan. Fazalararo polikondensatlanishni qo'llagan holda, polimerni olish va undan tolalar, plyonkalar kabi buyumlarni tayyorlash jarayonlarini qo'shib, birgalikda olib borish mumkin. Bu usulning kamchiliklari qatoriga uning yuqori darajada toza emasligi va olinadigan polimerlarning bir xil emasligi kiradi.

Uch o'lchamli polikondensatlanish. Mazkur holda polikondensatlanish usullari shunday aniqalnadiki, reaksiyaning oxirgi

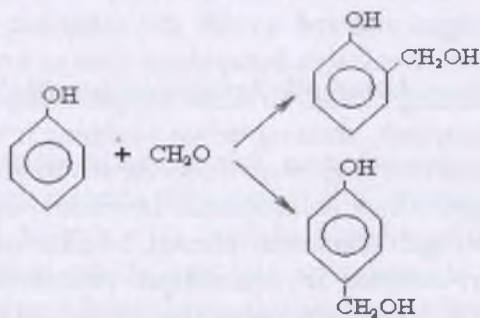
mahsulotiga mexanik qayta ishlashdan tashqari hech qanday qayta ishlov berib bo'lmaydi. Reaksiyaning dastlabki bosqichida suyuqlanuvchan yuqorimolekulyar chiziqli mahsulotlar olinib, keyingi bosqichlarda uch o'lchamli polimer olgan holda ular choklanishga jalb etiladi. Keyingi bosqich buyumlar yoki qoplamalar olish jarayoni bilan umumlashtirib yuboriladi.

5.5 Polikondensatsiya usulida olinadigan eng ko'p tarqalgan polimerlar

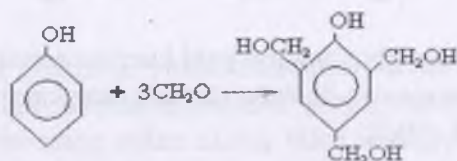
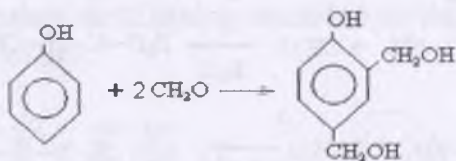
Hozirgi vaqtda dunyoda sanoat miqyosida olinayotgan ko'pchilik polimerlar polimerlanish usulida sintez qilinadi. Biroq, polikondensatsion jarayonlar ham turli polimerlarni hosil qilishda ancha keng qo'llanilmoqda. Bunga quyidagi misollarni keltirish mumkin:

Fenol-formaldegid smolalari.

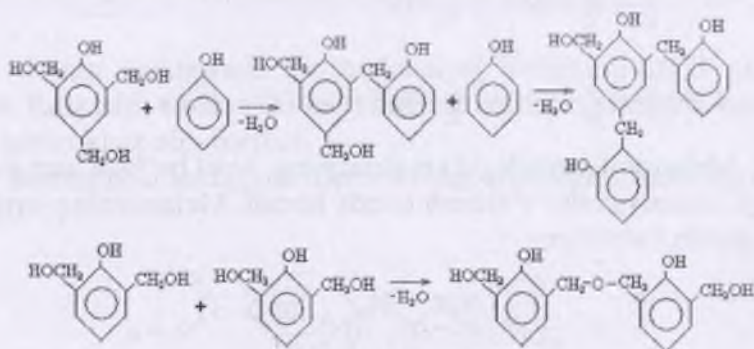
Fenolning formaldegid bilan o'zaro reaksiyasining birinchi bosqichida quyidagi jarayonlar amalga oshadi:



Formaldegid ortiqcha bo'lgan hollarda quyidagi birikmalar ham hosil bo'lishi mumkin:



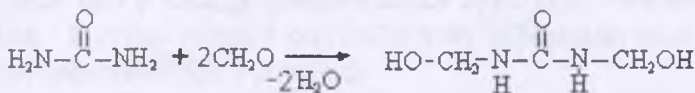
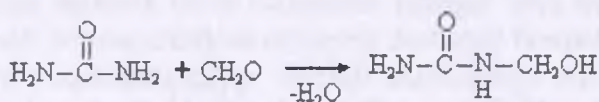
Polikondensatlanishning ikkinchi bosqichida benzol yadrolari orasida to'rsimon strukturaning hosil bo'lishiga olib keluvchi metilen bog'lari va oddiy dibenzilefir guruhlari hosil bo'ladi.



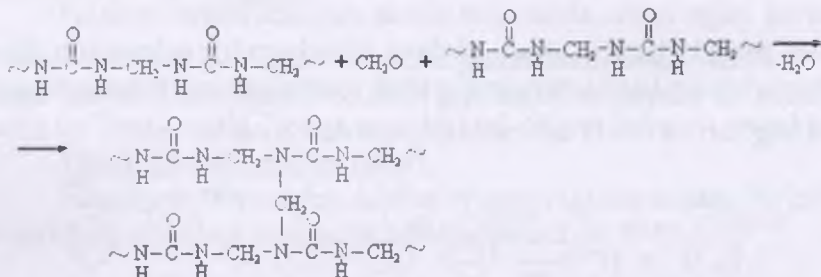
Fenol-formaldegid smolalari – dunyoda sanoat miqyosida olingan birinchi sintetik polimer hisoblanadi. U ilgari elektrotexnik buyumlar ishlab chiqarishda keng qo'llanilgan. Hozirga kelib, polimer smolalarining keng tarqalishi tufayli, fenol-formaldegid smolalarining qo'llanilish sohalari birmuncha kamaydi.

Mochevina-formaldegid smolalari

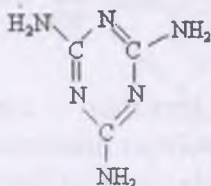
Mochevina-formaldegid smolalari katalizatorlar ishtirokida mochevina va formaldegidning polikondensatlanishi orqali olinadi. Mo'tadil (o'rtacha) asosli muhitlarda mochevinaning metilol hosilalari olinadi. Quyida mono- va dimetilolmochevinaning hosil bo'lish jarayonlari keltirilgan:



Ikkinchi bosqichda neytral yoki kuchsiz asosli muhitlarda turli molekulyar massaga ega bo'lgan chiziqli molekular uch o'lchamli strukturani hosil qiladi:



Melamin-formaldegid smolarining hosil bo'lishi ham yuqoridagi reaksiyalarga o'xshash tarzda boradi. Melaminning strukturasi quyida keltirilgan:

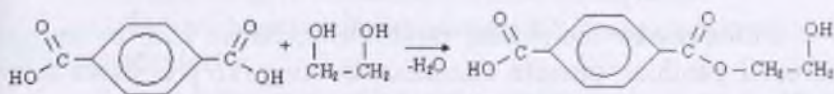


Mochevina-formaldegid va melamin-formaldegid smolari umumiy holda *aminodormaldegid smolari (aminoplastlar)* deb atalib, mebel qoplamalari, loklar olish kabi sohalarda qo'llaniladi.

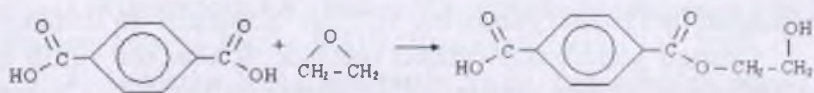
Polietilentereftalat

Polietilentereftalat tereftal kislotasining etilenglikol bilan polikondensatlanishi orqali olinadi. Tereftal kislotasining suspenzi-

yasi etilenglikol muhitida eterifikatsiyalanadi. Katalizator sifatida Ca, Mn, Co va boshqa metallarning atsetatlari qo'llaniladi. Jarayon 200°C da amalga oshadi:

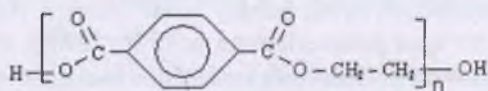


Agar bosim orttirilsa, polikondensatlanish jarayonini katalizatorsiz ham amalga oshirish mumkin. Polietilentereftalat, shuningdek, tereftal kislotasining etilen oksidi bilan reaksiyasi orqali ham olinishi mumkin:



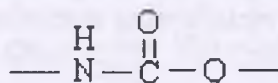
Mazkur reaksiyada quyimolekulyar mahsulot ajralib chiqmaydi. Reaksiya suvda yoki inert organik erituvchi muhitida katalizator ishtirokisiz olib boriladi.

Barcha holatlarda polietilentereftalat quyidagi strukturaga ega bo'ladi:

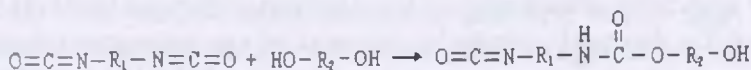


Polietilenterftalat poliefir tolalari, plyonkalar, quyma buyumlar, idishlar tayyorlashda qo'llaniladi. Keyingi yillarda u juda keng miqyosda tarqaldi. Kichik darajada gaz o'tkazuvchanlik xossasiga ega bo'lganligi sababli polietilentereftalatdan salqin ichimliklar uchun qadoqlash idishlari (tara) ishlab chiqarilmoqda.

Poliuretallar – polimerlarning ancha katta sinfi hisoblanadi. Poliuretanlar deb, strukturasi quyidagi halqalarni tutgan yuqorimolekulyar birikmalarga aytiladi.



Poliuretanlar molekulasida ikkitadan kam bo'lmagan gidroksil guruhlar tutuvchi diizotsianatlarning (ko'p hollarda tolulendiizotsianat qo'llaniladi) polibirikishi natijasida olinadi:



Tarmoqlangan va choklangan poliuretanlarni sintez qilish uchun komponentlarining birining molekulasida uchtadan kam bo'lmagan funktsional guruhi bor bo'lgan birikmalar qo'llaniladi.

Chiziqli poliuretanlar yuqori qattiqlik va kam suv yutish xususiyatiga ega bo'lgan plastmassalar sifatida qo'llaniladi. Choklangan poliuretanlar penoplastlar sifatida, shuningdek, loklar, tolalar, yelimlar va germetiklar tayyorlashda qo'llaniladi.

5-bobga savollar

1. Polikondensatsiya va polimerizatsiya jarayonlarining bir-biridan qat'iy farqi nimada?
2. Polikondensatsiyaning qanday turlari chiziqli yoki uch o'lchamli strukturaga ega bo'lgan polimerlarning hosil bo'lishiga olib keladi? Polikondensatsiyalanishda polimerning strukturasi nimaga bog'liq?
3. Polikondensatsiyaning qanday asosiy turlari ma'lum?
4. Polikondensatsiya termodinamikasini o'rganishda muvozanatli reaksiyalarning qaysi ikki turini hisobga olish kerak bo'ladi?
5. Reaksiya mexanizmi bo'yicha sikllanish polikondensatsiyadan qanday farq qiladi?
6. Sigllarning suqultirish qoidasi nimadan uborat?
7. Polikondensatsiya muvozanat konstantasining absalyut qiymatiga ko'ra qanday 2 turga ajratiladi?
8. Polikondensatsiya kinetikasini o'rganishda qanday faraz e'tiborga olinadi?
9. Chiziqli polikondensatsiyada molekulyar massa o'zgarish darajasiga qanday bog'liq?

10. Muvozanatli polikondensatsiyada chegaraviy erishiladigan polimerlanish darajasi qo‘shimcha reaksiyalar bo‘lmaganda qaysi tenglama bilan ifofalanadi?

11. Birgalikdagi polikondensatsiya nimani anglatadi?

12. Uch o‘lchamli polikondensatsiyada gel-nuqta qanday alomatlar bilan tavsiflanadi?

13. Polikondensatsiya olib boorish usuliga ko‘ra qanday farqlanadi?

14. Polikondensatsiya usulida olinadigan eng ko‘p ma‘lum bo‘lgan polimerlarga misol keltiring.

5-bobga tavsiya etiladigan adabiyotlar

1. Vinogradova S.V., Vasnev V.A., Polikondensatsionniye protsessi i polmeri. Moskva: Nauka, MAIK “Nauka/Inter-periodika”. 2000. - 373 s.

2. Andrianov R.A., Ponomarev Yu.Ye. Penoplesti na osnove fenol-formaldegidnix polimerov. Izdatelstvo Rostovskogo universiteta. 1987. 80 s.

3. Ivanov P.V., Maslova V.I., Ximicheskaya sborka makromolekul v protsessax polikondensatsii. Moskva, MITXT, 2001. - 50 s.

4. Korshak V.V. (red.) Monomeri dlya polikondensatsii. Moskva, Mir, 1976. - 632 s.

5. Korshak V.V., Vinogradova S.V. Ravnovesnaya polikondensatsiya Moskva, Nauka, 1968. - 440 s.

6. Sokolova L.V., Shershnev V.A. Stupenchatkiye reaktsii sinteza polimerov. Moskva, MITXT im. M. V. Lomonosova, 1998. - 23 s.

7. Boboyev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.

6. POLIMER ZANJIRLARIDAGI REAKTSIYALAR

Polimer zanjirlaridagi reaksiyalar. Sintetik va tabiiy polimerlarni modifikastiyalashga misollar. Polivinil spirtining olinishi. Sellyulozaning oddiy va murakkab efilari. Payvandlangan sopolimerlanish. Kaucuklarni vulkanizatsiyalash. Bo'yoqlarning qurishi. Epoksid smolalarning qotishi.

Makromolekulalarning reagentlar sifatidagi xususiyatlari.

Flori faraziga ko'ra, funktsional guruhlarning reaksiyon qobiliyati bu guruh bilan bog'langan zanjirning uzunligiga bog'liq bo'lmaydi. Ko'pincha mazkur printsipga amal qilinadi. Biroq ko'p hollarda reagentning makromolekulyar tabiati qator xususiyatlarni keltirib chiqaradi. Suyultirilgan eritmalaridagi polimeranalogik o'zgarishlarda erituvchi va quyimolekulyar reagent molekullari tanlab sorbsiyalanishi va solvatlanishi tufayli polimer o'ramlari va qolgan eritma hajmi orasida notekis taqsimlangan bo'lishi mumkin. Bunday o'ramga reagentning lokal konsantratsiyasi uning eritmadagi o'rtacha konsantratsiyasidan katta farq qiluvchi mikroreaktor, deb qarash mumkin. Bunday konsantratsion effekt sababli polimeranalogik o'zgarishlar va ularga o'xshash quyimolekulyar reaksiyaning kinetik qonuniyatlari turlicha bo'ladi. Polionlar ishtirokidagi polimeranalogik o'zgarishlar kinetikasi ionlanish darajasining bir xil pH qiymatidagi o'xshash quyimolekulyar reaksiyalarga nisbatan kamayishi va ionlanish darajasi o'zgarganda quyimolekulyar ionning elektrostatik tortilishi yoki itarilishi o'zgarishida namoyon bo'luvchi elektrostatik effektlar hisobiga murakkablashadi. Polimeranalogik o'zgarishlarda halqalarning kimyoviy tabiatining o'zgarishiqo'shni funktsional guruhlarning reaksiyon qobiliyatiga ta'sir ko'rsatishi mumkin. Qo'shni halqalarning mazkur effekti reaksiyaning sezilarli darajada o'z-o'zidan tezlashishiga (avtotezlashish) (poliakrilatlar, polimatakrilatlar, polivinilatsetat gidrolizi), yoki sekinlashishiga (polietilenni xlolash, poli-4-vinilpiridinning benzilgalogenidlar bilan kvaternizatsiyasi) olib kelishi mumkin.

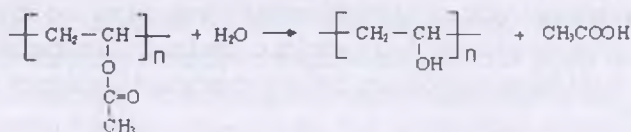
Turli konfiguratsiyali polimerlarning polimeranalogik o'zgarishlarining kinetikasi va mexanizmidagi farqlanishlar konfiguratsion effektlar bilan bog'liq. Shu jihatdan, izotaktik konfiguratsiyali polimetilmetakrilat va polimetilakrilatning gidrolizi tezligi sindiotaktik konfiguratsiyali polimetilmetakrilat va polimetilakrilatning gidrolizi tezligiga qaraganda yuqoridir.

Makromolekula konformatsiyasining reaksiya jarajonining o'zida o'zgarishi bilan funktsional guruhlarining quyimolekulyar reagentga moyilligining o'zgarishi natijasida konformatsion effekt yuzaga keladi va buning asosida nafaqat yaqin masofadagi guruhlar, balki zanjir bo'ylab uzoq masofada joylashgan guruhlar reaksiya qobiliyatiga ta'sir ko'rsatish imkoniyati ham tug'iladi. Mazkur effekt asosan, xususiy konfiguratsiyalariga ega bo'lgan biopolimerlar reaksiyalarida yuqin namoyon bo'ladi.

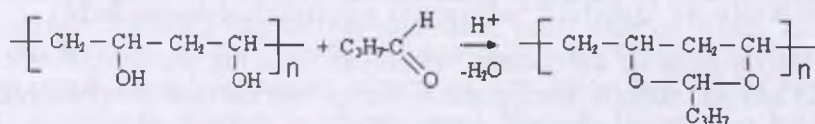
Nadmolekulyar effekt geterogen tizimlarda funktsional guruhlarining moyilligi kamayishi bilan bog'liq bo'lib, bu o'rinda polimeranalogik o'zgarishlarning tezligi ko'p jihatdan polimerning morfologiyasi bilan belgilanadi (masalan, polietilenni qattiq fazada xlrlash jarayonida reaksiyaning amorf sohadagi tezligi kristall sohadagiga nisbatan yuqori bo'ladi, yoki dastlabki yo'nalganlik (orientatsiya) polipropilenning oksidlanish tezligini kamaytiradi).

Polimeranalogik o'zgarishlar – polimerlarni olishning makromolekulalar funktsional guruhlarining quyimolekulyar birikmalar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishishi jarayonida makromolekulalar funktsional guruhleri tabiatining makromolekulalar uzunligi saqlanib qolgan holda o'zgarishiga olib keluvchi usullaridan biridir.

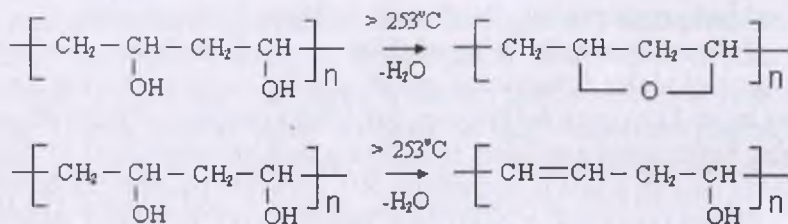
Polimeranalogik o'zgarishlar polimerlarni kimyoviy modifikatsiyalash turlaridan biri bo'lib, amaliyotda ancha keng qo'llaniladi. Qator holatlarda polimeranalogik o'zgarishlar polimerlarni olishning yagona mumkin bo'lgan usuli hisoblanadi. Bunday reaksiyalarga polivinil spirtining olinishini misol qilib keltirish mumkin. U polivinilatsetatning gidrolizi natijasida olinadi:



Mazkur polimer faqat polimeranalogik oʻzgarishlar yoʻli bilan olinishi mumkin, zero, vinil spirtining monomeri mavjud emas. Polivinil spirti sanoat miqyosida ishlab chiqariladi va toʻqimachilik sanoatida qoʻllaniladi, shuningdek, uning oʻzi polimeranalogik oʻzgarishlar uchun boshlangʻich homashyo hisoblanadi. Polivinil spirtiga aldegidlar va ketonlar bilan ishlov berish yaxshi plyonka hosil qiluvchi moddalar hisoblanuvchi poliatsetallar va poliketallar paydo boʻlishiga olib keladi. Shu jumladan, undan polivinilbutiral olinadi:

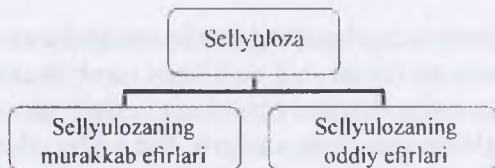


Polivinilbutiral plyonkalari tripleks turidagi koʻp qavatli shishalar shaklida butun dunyoda keng qoʻllaniladi. Polivinil spirtiga termik ishlov berish natijasida degidratlanish va ichki molekulyar sikllanish reaksiyalari borishi mumkin:

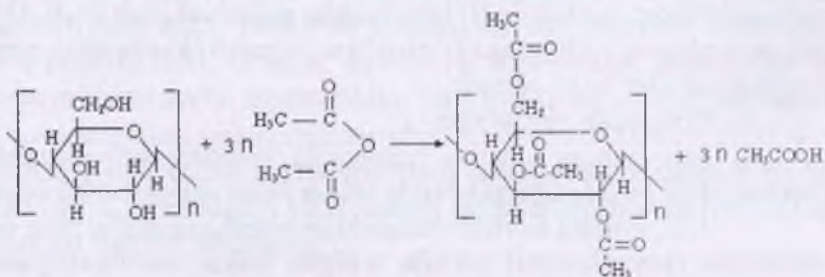


Mazkur reaksiyalar, shuningdek, amaliyotga keng joriy etilgan. Eritmadan tortish (choʻzish) bilan shakllantirilgan polivinil spirit iplariga (tolalariga) termik ishlov berish natijasida vinol nomi bilan yaxshi tanilgan polivinilspirt tolalari olinadi.

Polimeranalogik oʻzgarishlarning eng keng qoʻllaniladigan sohasi – tabiiy polimerlar hosilalarini olishdir. Polimeranalogik oʻzgarishlar usuli bilan sellyulozadan qator qimmatli polimer materiallar olinadi:

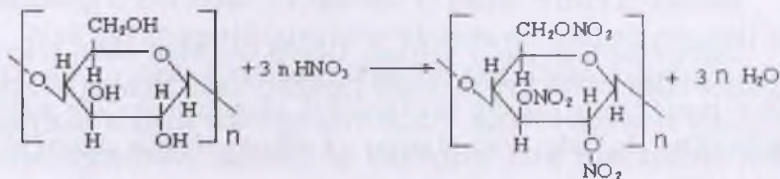


Sellyulozaning murakkab efilari – atsetatlar – sellyulozaning sirka anhidridi bilan katalizator sifatidagi sulfat yoki xlor kislotasi ishtirokida olinadi:



Keltirilgan reaksiya ekzotermik hisoblanadi. Sellyuloza atsetatidan atsetat tolalar tayyorlanadi. Mazkur polimer ilgari kinotasma (kinoplyonka) olishda keng qo'llanilgan.

Sellyuloza nitratlari sellyulozaga nitrate va sulfat kislotalari-ning ta'sir etishi natijasida olinadi:



Mazkur reaksiya 0°C dan boshlab amalga oshadi. Eterifikatsiyalanish darajasi nitratlovchi aralashma tarkibi bilan belgilanadi. Sellyuloza nitratlari tarkibidagi azotning miqdoriga qarab plastmassalar, selluloid ishlab chiqarishda, lok va emallar tayyorlashda, tu-

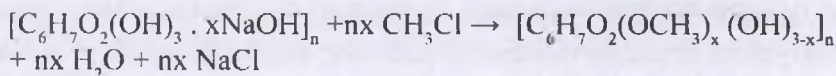
tunsiz porox, dinamit va boshqa portlovchi moddalarni olishda qo'llaniladi. Sellyuloza nitratlari eng dastlabki modifikatsiya qilingan tabiiy polimer materiallardan biri hisoblanadi. Sellyulozaning HNO_3 bilan o'zaro ta'sirlashuvini mahsuloti ilk bor 1832 yilda A.Brakkonno tomonidan olingan. Sellyuloza nitratlarining asosiy kamchiligi – ularning yuqori yonuvchanligidir, shuning uchun ularning o'rni-ga boshqa polimerlar – selluloza atsetatlari va sintetik polimerlar qo'llanish maydoniga kirib kelmoqda.

Sellyulozaning yana bir strukturaviy modifikatsiyasi bo'lgan gidratsellyuloza (selluloza II) ham muhim ahamiyat kasb etadi. U tabiiy sellulozani (selluloza I) strukturaviy modifikatsiyalash orqali quyidagi usullar bilan olinadi:

1. Eritmadan cho'ktirish.
2. Jarayonning keyingi bosqichida ishqoriy sellulozaning parchalanishi ko'zda tutilgan holda ishqor bilan ishlov berish orqali.
3. Jarayonning keyingi bosqichida murakkab efilarning parchalanishi (sovunlanishi) ko'zda tutilgan holda eterifikatsiyalash yo'li bilan.
4. Maydalash bilan.

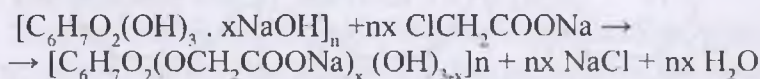
Tabiiy sellulozaning gidratsellyulozaga aylanishi selluloza makromolekulalari halqalarining fazoviy joylashuvi o'zgarishi bilan boradi. Gidratsellyuloza o'zining kimyoviy tarkibi bilan boshlang'ich sellulozaga o'xshash bo'ladi. Gidratsellyulozadan gidratsellyuloza tolalari deb nomlanuvchi sun'iy tolalar olinadi. Sellofan deb ataluvchi gidratsellyuloza pilyonkalari keng tanilgan.

Sellyulozaning oddiy efilari. Ularni olishdan oldin selluloza ishqor bilan ishlov berish orqali faollantiriladi. Buning natijasida selluloza ishqorda bo'kadi. Alkillovchi agentlar sifatida alkilgalojenidlar, alkilsulfatlar kabi birikmalar qo'llaniladi. Metilsellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasi $80-100^\circ\text{C}$ da, bosim ostida amalga oshadi:



Reaksiyaning unumi (mahsulotning chiqishi) bosimning ortishi va haroratning pasayishi bilan ko'payadi. Metilsellyuloza turli almashinish darajalarida ishlab chiqarilishi mumkin. Suvda eruvchan metilsellyuloza texnikaning turli sohalarda turli maqsadlarda qo'llaniladi. Undan turli maqsadlarga (teri uchun, penoplastlar uchun, qog'oz uchun) mo'ljallangan yelimlar olishda foydalaniladi. Shuningdek, metilsellyuloza kulolchilikda, qurilish eritmalarida, betonlarda bog'lovchi, plastifikatsiyalovchi va massalarning kichrayishga (kirishishga) turg'unligini boshqaruvchi agent sifatida qo'llaniladi. Metilsellyulozadan lateks bo'yoqlari, akvarel pastalari emulgatori va plastifikatori, kremlar, suv-moyli emulsiyalar, shampunlarda barqarorlashtiruvchi, insektitsidlar va insektofungitsidlar eritinalari va suspenziyalari quyuqlashtiruvchisi va barqarorlashtiruvchisi, donador o'g'itlar uchun suvda eruvchan qadoqlash plyonkasi o'rnida, shuningdek, suspenzion va emulsion polimerlanishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilib kelmoqda.

Karboksimetilselluloza (NaKMS) ishqoriy sellulozaning monoxlorsirka kislotasi yoki uning natriyli tuzi bilan o'zaro ta'sirlashishi natijasida olinadi:



Reaksiya ekzotermik bo'lib, 1,5-2 soat davom etadi. Bunda haroratning o'z-o'zidan 20 dan 400°C gacha ortishi kuzatiladi.

NaKMS chuqurliklarni burg'ulashda qo'llaniladigan gilli suspenziyalar, yuvish vositalari uchun qo'shimchalar, matolarga ishlov berishda quyuqlashtiruvchi, kulolchilikda gilning plastifikatori, yelimlovchi modda sifatida va yana ko'pgina boshqa sohalarda qo'llaniladi.

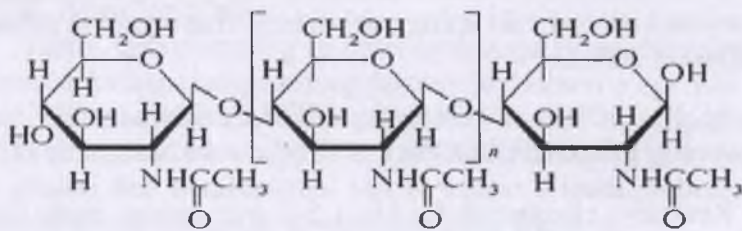
Xitin va xitozan. Xitin tarqalishiga ko'ra sellulozadan keyin ikkinchi o'rinda turuvchi tabiiy polimerdir. Uning tabiatda hosil bo'lishi yiniga o'nlab milliard tonnani tashkil etadi. Xitin qisqichbaqasimonlar qobig'i, hashorotlar terisining to'qimalarini tutib turuvchi skelet tizimining, shuningdek, zamburug' va bakteriyalar

hujayralari devorlarining asosini tashkil etadi. Xitinning eng qulay manbalari dengiz umurtqasizlari ovining chiqindilari va oddiy zamburug'lar mitselalari hisoblanadi. Ipakchilik (pillachilik) sohasi yaxshi rivojlangan O'zbekiston uchun ipak qurti g'umbagidan xitin olish katta istiqbolga egadir.

Hozirgi vaqtda xitinning dunyo miqyosida ishlab chqarilishi yiliga deyarli 3000 t ni tashkil etadi.

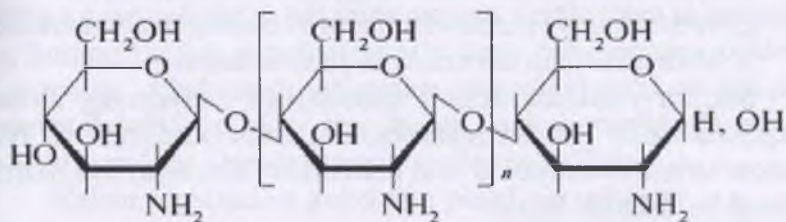
Tabiiy resurslardan oqilona foydalanishga bo'lgan e'tibor, ekologik muammolarni hal etishda biodegradirlanuvchi (atrof muhitdagi mikroorganizmlar ta'sirida parchalanuvchi) polimerlarni, shu jumladan ularga mansub bo'lgan xitinni qo'llanilishini kengaytirish masalalari, shuningdek xitinning kimyoviy o'zgarishlarining katta imkoniyatlari mazkur polimerning turli sohalar uchun qiziqarli va istiqbolli xomashyolardan biri sifatida maydonga kelishida muhim omil bo'ldi.

Xitin chiziqli polisaxarid bo'lib, uning tarmoqlanmagan zanjirlari 1,4- β -glikozid bog'i bilan bog'langan 2-atsetamido-2-dezoksi-D-glyukoza elementar halqalaridan tashkil topadi:



Polimer zanjirining nisbatan yuqori bo'lgan qattiqligi, katta intensivlikka ega bo'lgan molekulararo ta'sir tufayli xitin erituvchilarning nisbatan cheklangan miqdorida - kotsentrlangan mineral kislotalar (xlorid, sulfat, nitrat, fosfor), suvsiz chumoli kislotasi, geksatorizopropanol va geksatoratsetonda, litiy xloridining dime-tilatsetamididagi eritmasida eriydi.

Xitinning eng oddiy xosilasi xitozan – 2-amino-2dezoksi- β -B-glyukan aminosaxaridi xitinni dezatsetillash natijasida hosil bo'ladi.



Xitindan farqli ravishda uning dezatsetillanishi natijasida olingan xitozan xatto suyultirilgan organik kislotalarda ham, masalan sirka kislotasining suvli eritmasida yaxshi eriydi.

Xitin va xitozanning kimyoviy o'zgarishlari yarim asrdan ortiqroq vaqy davomida katta qiziqish uyg'otib kelmoqda, buning asosida mazkur polisaxaridlar va sellyuloza funksional tarkiblarining o'zaro yaqinligi (elementar halqada gidroksil guruhlarining mavjudligi), xitozan uchun esa shuningdek, aminoguruhlarining mavjudligi va ilgari sintez qilingan tegishli sellyuloza hosilslriga o'xshash bo'lgan hosilalarni sintez qilish imkoniyatlari mavjudligi yotadi. Ular qatoridan turli oddiy (metal, etil, karboksimetil, gidroksietil) efirlar va murakkab efirlar (nitratlar, sulfatlar, ksantogenatlar va organik kislotalarning efirlari (atsetatlar)) o'rin olgan.

Xitin va xitozan oziq-ovqat va to'qimachilik sanoatida, tibbiyot va biotexnologiyada keng qo'llanilmoqda. Keyingi yillarda xitozanning sintetik polimerlar bilan payvandlangan sopolimerlarini sintez qilishga katta e'tibor qaratilmoqda. Xitin va xitozanning sopolimerlariga bo'lgan qiziqish ortishining boisi shundaki, ularga o'xshash tizimlar ularni tashkil etuvchi polimerlarning xossalari birgalikda namoyon etibgina qolmay, qator holatlarda boshlang'ich komponentlarga xos bo'lmagan xususiyatlarga ega bo'ladi. Kimyoviy bog'larning mavjudligi tizimning alohida fazani ajratib makroqatlamlanishiga to'sqinlik qiladi. Payvandlangan sopolimerlarning sintezi bitta makromolekulada polimerlarining xossalari turlicha bo'lgan halqalarni shakllantirish imkonini beradi. Hozirgi vaqtda xitin va xitozanning radikal mexanizm bo'yicha payvandlangan sopolimerlarini olishning uchta yo'nalishini ajratib ko'rsatish mumkin:

1. Seriy ionlari bilan initsirlangan polimerlanish.
2. Persulfatlar va peroksidlar bilan initsirlangan polimerlanish.
3. Nurlanish bilan initsirlangan polimerlanish.

Mazkur yondashuvlarning umumiyligi, jarayonning birinchi bosqichida tabiiy polimer makromolekulasida (katalizatorlar bilan o'zarota'sirlashuv natijasida yoki nurlantirish hisobiga) faol radikal-lar hosil bo'lishidan iborat.

Общим в этих подходах является то, что на первом этапе процесса активные радикалы образуются на макромолекуле природного полимера (за счет взаимодействия с катализаторами или за счет облучения).

Gidroksil guruhlar saqlovchi polimerlar, masalan, sellyuloza-va xitozan seriy ionlari va boshqa oksidlovchilar ishtirokidagi oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga jalb etiladi, natijada polisaxarid zanjirida vinil monomerining polimerlanishini initsirolovchi polimer radikal-lar hosil bo'ladi.

Hozirgi vaqtda xitozanning payvandlangan juda ko'p turli sopolimerlari sintez qilingan. Xitozanning turli metakrilatlar, akri-lonitril, vinilatsetat, vinilkaprolaktam va vinilpirrolidon bilan hosil qilgan sopolimerlari yaxshi tanilgan.

6.1. Uch o'lchamli strukturaga ega bo'lgan polimerlarni olish. Polimer zanjirlarining choklanishi

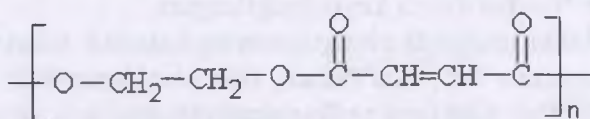
Makromolekulyar zanjirlarning choklanishi polimerlar xossalari-niing sezilarli darajada yaxshilanishiga, ularning termobarqarorli-gi ortishiga, erituvchilar ta'siriga chidamliligining oshirishga imkon beradi. Quyida uch o'lchamli strukturalarni olishning ba'zi misollari keltirilgan.

Bo'yoqlarning qurishi

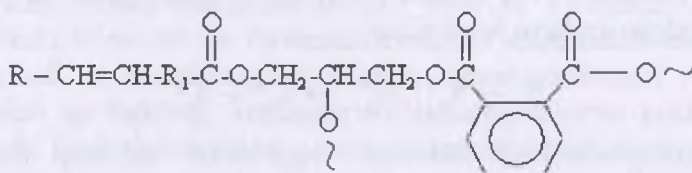
Lok-bo'yoq qoplamalarini olish polimer material-larni amalda qo'llashning eng muhim sohalaridan biridir. Lok-bo'yoq sanoati tilida lok-bo'yoq qoplamalarining uch o'lchamli strukturasi qurish deb ataladi. Poliefirlar, alkid smolalarining choklanishi turli mono-

merlar tutgan poliefirlar tarkibiga maxsus kiritiladigan to'yinmagan bog'larning radikal sopolimerlanishi usuli bilan amalga oshirilishi mumkin. Choklanish jarayonida ishtirok etuvchi qo'shbog'lar makromolekula zanjirida, shuningdek, oxirgi guruhlarda mavjud bo'lishi mumkin. Quyida bunga misollar keltirilgan.

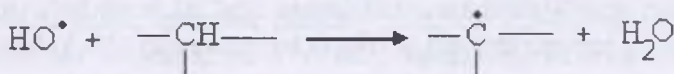
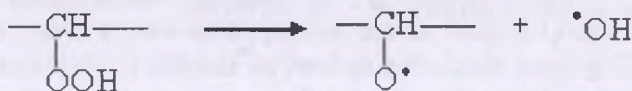
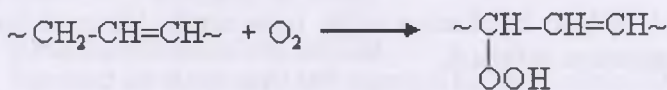
Malein anhidridi va glikolning poliefir-sopolimeri:



Alkidlar va alkid smolalari:



Eskirgan lok-bo'yoq mahsulotlari – asosini olflar va to'yinmagan alkid smolalari tashkil etadigan moyli bo'yoqlarning choklanishi yoki qurishi radikallarga oson parchalanuvchi gidroperoksidlar hosil bo'lishi orqali havo kislorodi bilan ta'sirlashishi natijasida yuz beradi.



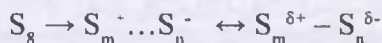
Hosil bo'lgan radikallar makromolekulalar orasida uch o'lchamli strukturaning shakllanishini ta'minlovchi C-C, C-O, O-O bog'larni hosil qilib, o'zaro rekombinatsiyalanadi.

Kaucuklarni vulkanizatsiyalash.

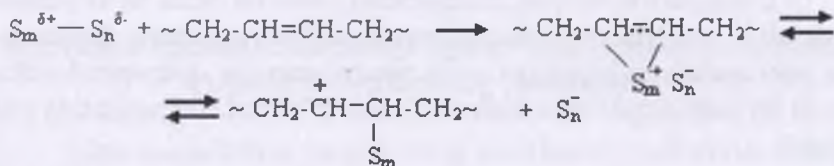
Sanoatda 1,3-dienlarning choklanishi oltingugurt bilan vulkanizatsiyalash orqali olib boriladi. Birinchi marta bu jarayon Gud'ir tomonidan 1839 yilda amalga oshirilgan. Biroq vulkanizatsiyalash mehanizmi bundan ancha keyin belgilangan.

Dastlabki vaqtlarda oltingugurtning kauchuk bilan reaksiyasi radikal mexanizm bo'yicha boradi, deb hisoblanar edi. Biroq, keyingi tadqiqotlar olimlarni vulkanizatsiyalashning ionli mexanizmi haqidagi xulosaga keltirdi.

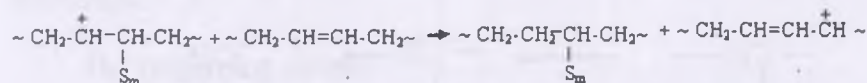
Oltingugurt sakkiz a'zoli S_8 sikl shaklida mavjud bo'ladi. Yuqori haroratda (100°C dan ortiq) siklik oltingugurt ion juftlari yoki ajralgan ionlarni hosil qiladi:



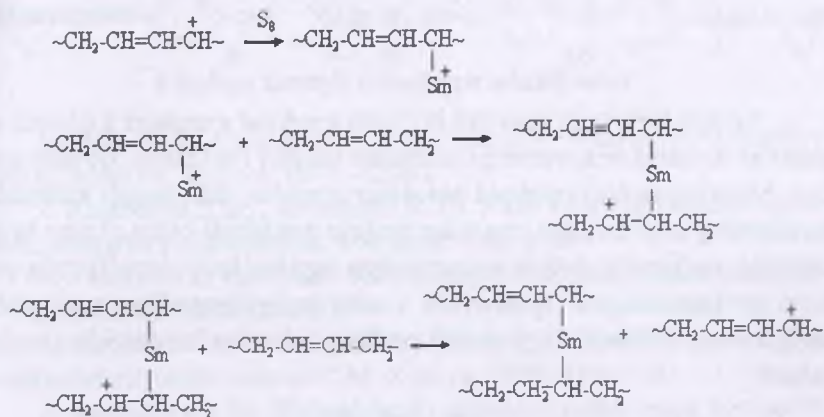
Vulkanizatsiyani initsirlash reaksiyasi sulfoniy ionining makromolekulaning to'yinmagan bog'iga birikishidan iborat:



Hosil bo'lgan karbkation tezlik bilan ancha barqaror bo'lgan allil karbkationiga aylanadi.



Keyingi reaksiyalar molekulararo bog'lar hosil bo'lishi va karbkationning regeneratsiyasiga (qayta tiklanishiga) olib keladi.



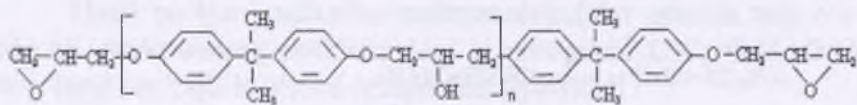
Amaliyotda vulkanizatsiyalash jarayoni vulkanizatsiyalashning tezlashtiruvchi va faollashtiruvchi qo‘shimchalari bilan tezlashtiriladi. Tezlashtiruvchilar sifatida 2-merkaptobenzol va uning hosilalari qo‘llaniladi. Tezlashtiruvchilarning ta‘sirini kuchaytiruvchi faollashtiruvchilar o‘rnida esa metal oksidlarining (masalan, ZnO ning) moy kislotalari bilan aralashmalari qo‘llaniladi.

Avtomobil sanoatida shinalar va kameralar tayyorlashda qo‘llaniladigan rezinani olish uchun vulkanizatsiyalash jarayonida taxminan 4-5% oltingugurt qo‘shiladi. Bunda materialning yetarlicha yuqori elastikligida (850 %) mustahkamligining maksimal qiymati (29 MPa) kuzatiladi. Oltingugurtning katta miqdori (50 % gacha), bilan kauchuk deformatsiyaga deyarli uchramaydigan qattiq va chidamli material – ebonitga aylanadi.

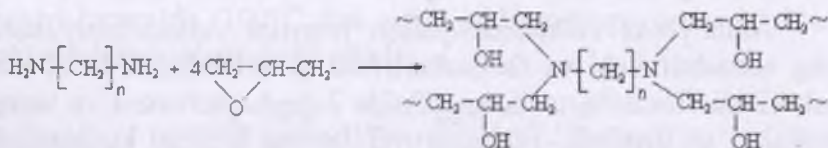
Epoksid smolalarning qotishi

Epoksid smolalar turli tabiatga ega bo‘lgan materiallarga yaxshi adgeziyalanishi (yopishish xususiyati) tufayli yelimlar o‘rnida, radioelektron sanoatda quyma elektr izolyatsiyalovchi materiallar (kompaundlar) sifatida va boshqa sohalarda keng qo‘llaniladi.

Epoksid smolalar epixlorgidrinning gidrosil saqlovchi brikmlar bilan, masalan ishqoriy muhitda 2,2-difenilolpropan bilan reaksiyasi natijasida hosil bo‘ladi. Bunda organik erituvchilarda eruvchan, molekulyar massasi 450-4000 bo‘lgan smola hosil bo‘ladi:



Smola tarkibida mavjud bo‘lgan epoksid guruhlar kislotali va aminlar turidagi reagentlarga nisbatan yuqori reaksiya qobiliyatga ega. Shuning uchun epoksid smolalar aminlar, ikki asosli kislotalar va ularning angidridlari, masalan malein angidridi bilan o‘zaro ta’sirlashishi natijasida qotish xususiyatiga ega bo‘ladi. Amaliyotda eng ko‘p qo‘llaniladigan qotiruvchi vosita polietilenpoliamin hisoblanadi. Uning ishtirokidagi qotish reaksiyasi xona haroratida amalga oshadi:



Qotgan smoladagi gidroksil guruhlarining boshqa materiallarga adgeziyasi yaxshilanishiga olib keladi. Bu esa uning qo‘llanilish sohasini belgilaydi.

6-bobga savollar

1. Qanday jarayonlar polimeranalogik o‘zgarishlar hisoblanadi?
2. Polimeranalogik o‘zgarishlar usulida sintetik polimerlar olishga misollar keltiring.
3. Polimeranalogik o‘zgarishlar usulida modifikatsiyalangan tabiiy polimerlar olishga misollar keltiring. Sellyulozaning oddiy va murakkab efillarini olishga misollar keltiring.
4. Xitozan qanday olinadi? Buning uchun xomashyoning qaysi turlaridan foydalaniladi?
5. Uch o‘lchamli strukturaga ega bo‘lgan polimerlarni olishga misollar keltiring.
6. Bo‘yoqlarning qurishi jarayoninig ximizmi nimaga asoslangan?
7. Kaucuklarni vulkanizatsiyalash jarayoni qaysi mexanizm bo‘yicha boradi?

8. Epoksid smolalar nima? Ularning qotishi jarajoni qanfay qilib amalga oshadi?

6-bobga tavsiya etiladigan adabiyotlar

1. Plate N.A., Litmanovich A.D., Noa O.V. Makromolekulyarniye reaktzii. Moskva, Ximiya, 1977. - 256 s.
2. Rashidova S.Sh., Milusheva R.Yu. Xitin i xitozan Bombyx mori: Sintez, svoystva i primeneniye. Toshkent: Fan, 2009.
3. Entelis S.G., Yevreinov V.V., Kuzayev A.I. Reaktsionnosposobniye oligomeri. M.: Ximiya, 1985.
4. Sorokin M.F., Kochnova Z.A., Shode L.G. "Ximiya i texnologiya plyonkoobrazuyushix veshestv" M. Ximiya. 1989. 480 s i 20.
5. Rashidova S.Sh. Biologicheskii aktivniye polimerniye kompozitsii v semenovedenii // Toshkent, FAN, 1987, 108 b.
6. Boboiev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.
7. Rogovin Z.A. Ximiya sellulozi. M.: Ximiya. 1972. 520 s.
8. Sarimsakov A.A. Sredne- i nizkozameshennaya karboksimetil-sellyuloza – polucheniye, svoystva i primeneniye. Toshkent: FAN. 2005 y. 179 b.
9. Kudishkin V.O., Milusheva R.Yu., Futoryanskaya A.M., Yunusov M.Yu., Rashidova S.Sh., // Jurn. Prikl. Ximii 2007. T.80, №10.
10. Muzzarelli R., Peter M. (eds.) Chitin handbook (Muzarelli R., Peter M. Spravochnik po xitinu) Chitin handbook R.A.A. Muzzarelli and M.G. Peter, eds., Atec, Grottammare, 1997.
11. Azarov V.I., Burov A.V., Obolenskaya A.V. Ximiya drevesini i sinteticheskix polimerov: Uchebnik dlya vuzov. SPb.: SPbLTA, 1999, 628 s.
12. Berlin A.A., Korolyov G.V., Kefeli T.Ya., Sivergin Yu.M. Akri-loviye oligomeri i materiali na ix osnove. M.: Ximiya, 1983. – 232 s.: il.
13. Burov A.V. i dr. Ximiya drevesini i sinteticheskix polimerov. Sankt-Peterburg: SPb.: GTURP, 2006. - 43 s.
14. Osovskaya I.I. i dr. Xitin-glyukanoviye kompleksi. (Fiziko-xi-micheskiiye svoystva I molekulyarniye xarakteristiki). Sankt-Peterburg: SPb.: GTURP, 2010. - 52 s.
15. Skryabin K.G., Vixoreva G.A., Varlamov V.P. Xitin i xitozan: Polucheniye, svoystva i primeneniye. Moskva. Nauka, 2002. - 360 s.
16. Chernin I.Z., Smexov F.M., Jerdyayev Yu.V. Epoksidniye poli-meri i kompozitsii. – M.: Ximiya, 1982. – 232 s.

7. POLIMERLAR DESTRUKTSIYASI

Polimerlarning eskirishi. Fizikaviy va kimyoviy destruksiya.

Polimerlar qo'llash va caqlash davomida eskirib, bu ularning xossalari majmuidagi salbiy o'zgarishlarda namoyon bo'ladi. Polimerlarning eskirishi fizik jarayonlar, masalan plastifikatorlarning o'z-o'zidan kristallanishi yoki "terlashi", shuningdek polimerning strukturalanishi va destruksiyasidan iborat bo'lgan kimyoviy jarayonlar natijasida yuzaga keladi. Polimerning destruksiyasi asosiy zanjirning uzilishi yoki parchalanishi (depolimerlanish), o'rinbosarlarning (makromolekulalarning yon guruhlarining) ajralib chiqishi yoki buzilishi tufayli amalga oshishi mumkin.

Destruksiyaning fizik va kimyoviy turlari farqlanadi. Fizik destruksiya issiqlik, nur, yuqori energiyali nurlanish, mexanik ta'sir natijasida yuzaga kelib, tegishli ravishda termik, fotokimyoviy, radiatsion, mexanokimyoviy destruksiya deb nomlanadi.

Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi ishqorlar, kislotalar, suv, kislorod va boshqa kimyoviy agentlar ta'sirida amalga oshadi. Haqiqiy sharoitlarda polimerlarning eskirishida destruksiya odatda, bu jarayon tezligining ortishiga olib keluvchi bir necha omilning ta'siri orqali aniqlanadi. Polimerlarni qayta ishlanishi, ko'pincha esa qo'llanilishi yuqori haroratlar ta'siri ostida amalga oshishi, bu vaqtda polimerlar havo muhitida bo'lganligi bois, polimerlarning termik va termooksidlanish destruksiyasi katta ahamiyat kasb etadi.

7.1. Termik destruksiya. Siklik halqa hosil bo'lishi

Termik destruksiya. Polimerlar tabiatining termik destruksiyaga ta'siri. Ba'zi ko'p tarqalgan polimerlarning destruksiyalanishiga misollar.

Polimerning termik destruksiyasi yuqori haroratlarda inert muhitda yoki vakkumda boradi. Ba'zan bu jarayon piroliz deb ataladi. Barqarorligi kamroq bo'lgan polimerlar - polivinilxlorid va polimetilmetakrilatning termik parchalanishi 150 va 220 °C larda, barqaror polimerlar - polimetilsiloksan, politetraforetilan va poli-

imidning termik parchalanishi mos ravishda 300, 400 va 450 °C larda amalga oshadi.

Ko'p hollarda polimerlarning termik parchalanishi zanjirli radikal jarayon singari borib, bunga muvofiq tarzda zanjirning initsirlanishi, o'sishi, uzatilishi va uzilishi bosqichlari bilan ifodalalanadi. Termik parchalanishining initsirlanishi ikki turdagi kimyoviy bog'lar, allil yoki peroksid bog'lari kabi kuchsiz bog'lar va asosiy zanjirning takrorlanuvchi bog'lari hissobiga ro'y beradi. Bunga muvofiq ravishda ko'pgina polimerlarning termik parchalanishi ikki bosqichda – turli haroratlarda va qat'iy farq qiluvchi faollanish energiyalari sharoitida boradi. Qoidaga ko'ra, polimerning asosiy qismi termik parchalanishning ikkinchi bosqichida parchalanadi.

Polimerlarning termik parchalanishida kinetik zanjir uchta oddiy reaksiyalar depolimerlanish, zanjirning uzatilishi va radikal-larning β -parchalanishi natijasida rivojlanadi. Termik destruksiya natijasida polimer tarkibi zanjirning o'sishi oddiy reaksiyalari tezliklari nisbati bilan aniqlanuvchi ucuvchan mahsulotlarga (ko'pincha butunlay) parchalanadi. Polimetilmetakrilat, poli- α -metilstirol, poliformaldegid kabi monomerlar destruksiyasi depolimerlanish -teskari polimerlanish reaksiyasi orqali amalga oshadi. Bunday polimerlar termik parchalanishining yagona amaliy mahsuloti monomer hisoblanadi (7.1-jadval).

7.1-jadval

Ba'zi polimerlarning termik parchalanishi mahsulotlari

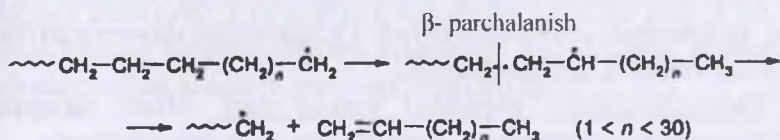
Polimer	Q	T, °C	Parchalanish chuqurligi	Parchalanishi mahsulotlari, %		
				monomer	oligomer	uglevodorodlar
Polimetilmetakrilat	0,74	300	0,5 soatda 60%	~100	izlari	izlari
Polistirol	1,00	336	2 soatda 50%	39	57	Toluol-3 Boshqalar-1
Polietilen	0,0	330	0,5 soatda 3.4%	0.2	96	Buten-1 Butan- 0.8

Karbozanjirli polimerlarning depolimerlanishi radikal mexanizm bo'yicha boradi, geterozanjirli polimerlarning (masalan, poliformaldegidning) depolimerlanishi esa ko'proq ionli mexanizmga taaluqlidir. Depolimerlanish uchun termodinamik shartlari $T > T_n$ va $[M] < [M]_{\text{muvozz}}$ dan iboratdir. Ko'pchilik vinil monomerlari uchun $T > 200$ °C da monomerlarning muvozanatli konsentratsiyalari 10^{-3} - 10^{-5} mol/l dan ortmaydi. Biroq, depolimerlanish natijasida hosil bo'lgan monomer yuqori haroratda tez uchib ketadi, shuning uchun odatda $[M] < [M]_{\text{muvozz}}$ sharti bajariladi.

Termodinamik mezonlarga rioya qilish depolimerlanishning zarur, ammo yetarli bo'lmagan shartidir. Uning rivojlanishi uchun zanjirining oxirida faol markazi bo'lgan makroradikallar yetarlicha barqaror bo'lishi, polimer esa tarkibida odatda uchlamchi uglerod atomida joylashadigan qo'zg'aluvchan vodorod atomlarini tutmagan bo'lishi kerak. Zanjirining oxiridagi faol markazni barqarorlanish darajasi sifat jihatidan Q parametri kattaligi bilan baholanishi mumkin. 7.1 jadvalda keltirilgan ma'lumotlar mazkur fikrga to'liq muvofiq keladi. Metilmetakrilat holatida depolimerlanishga olib keluvchi har ikkala shart (Q ning katta qiymati va nisbatan yuqori $[M]_{\text{muvozz}}$ (3.5.1-jadval)) bajariladi. Shuning uchun bu polimerning termik parchalanishida monomerning chiqishi miqdoriy qiymatga yaqin bo'ladi. Polistiroil uchun esa ikki shartdan biri (Q ning katta qiymati, biroq $[M]_{\text{muvozz}}$ kichik qiymatga ega (3.5.1-jadval)) bajariladi. Polistiroilning termik parchalanishida monomer ulushi ancha katta bo'lib, unga ko'ra depolimerlanish reaksiyasi sezilarli ahamiyat kasb etadi. Polietilen (boshqa ko'pgina poliolefinlar) holatida depolimerlanishga olib keluvchi shartlardan bironyasi ham bajarilmaydi. Shuning uchun bunday polimerlarning termik parchalanishida yuqoridagi jarayon deyarli yuz bermaydi.

Polimerlarning termik parchalanishida zanjirining uzatilishi muhim o'rin tutadi. Metilmetakrilatli sopolimerda akril efirlari, stiroil yoki akrilonitril halqalarining oz miqdorda (10-15 %) mavjud bo'lishi uning termik parchalanishi tezligini gomopolimerga (polimetilmetakrilatga) nisbatan bir necha marta kamayishiga olib keladi. Akril efirlari polimerlarining termik parchalanishi mahsulotlari

orasida monomer deyarli bo'lmaydi. Bu holat qo'zg'aluvchan vodorod atomlari tutgan akril efirlari halqalariga ichki- va molekulararo zanjir uzatilishi natijasida depolimerlanish zanjirining uzilishi bilan izohlanadi. Zanjir uzatilishining ahamiyati shuningdek, bu reaksiyaning erkin valentlikning ko'chishiga olib kelishi bilan ham belgilanadi. 7.1 jadvalda ko'rinib turganidek, ba'zi polimerlarning termik parchalanishi natijasida oligomer hosil bo'ladi. Ayni holat masalan, polietilenda kuzatiladi. Polietilening termik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan oligomer, kimyoviy tarkibi bilan unga o'xshash bo'ladi. Oligomerning o'rtacha molekulyar massasi 700 ga teng bo'lib, oligomer molekularining deyarli har biri oxirida qo'shbog' mavjud. Polietilen, polistirol va boshqa polimerlar termik destruksiyasida oligomerning hosil bo'lishi zanjirning ichki molekulyar uzatilishi va hosil bo'layotgan radikallarning β -parchalanishi reaksiyalarining ketma-ket borishi bilan tushuntiriladi:



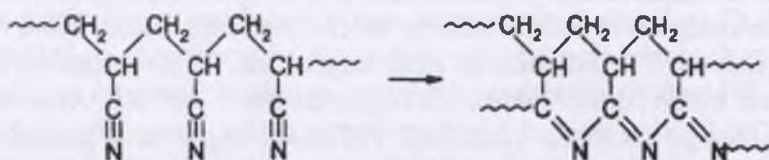
Zanjirning molekulararo uzatilishi natijasida hosil bo'lgan radikallarning β -parchalanishi reaksiyasi asosiy zanjirning uglerod-uglerod bog'larining taqodif qonuniyatiga ko'ra uzilish reaksiyasi bilan bir qatorda polietilen va boshqa polimerlarning termik parchalanishi natijasida ular molekulyar massasining tez kamayishiga olib keladi.

Eng ko'p tarqalgan polimerlarning destruksiyasiga aniq misollarni ko'rib chiqamiz.

Poliakrilonitrilning sikllanishi.

Bu polimer armirlovchi to'qimachilik va yuqorimodulli tolalarni ishlab chiqarishda boshlang'ch material sifatida keng qo'llaniladi. Poliakrilonitrilni 250°C gacha qizdirganda polimer avval och jigarrang tusga kiradi, so'ng to'q jigarrang rangga otadi, bu nitril

guruhlarning radikal mexanizm bo'yicha polimerlanish natijasida birikkan bog'lar hosil qilishi bilan bog'liqdir:

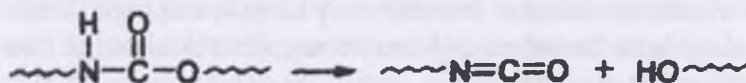


Bu jarayon ekzotermik hisoblanadi. Parallel ravishda birikkan strukturalarning oxirgi iminoguruhlaridan –ammiak va sianvodorod ajralib chiqadi. Keyingisi qisqa birikkan nitril strukturalari orasida joylashgan, sikllanish jarayonida ishtirok etmayotgan akrilonitril halqalaridan ajralib chiqadi. Asosiy zanjirning uzilishi bilan bog'liq bo'lgan polimer molekulyar massasining sezilarli darajada kamayishi va oligomer fraksiyasining ajralib chiqishi bilan boruvchi bu jarayon ekzotermik jarayondan o'tadi. Qizdirishinig davom ettirilishi natijasida vodorod ajralib chiqadi.

Destruksiyaning noradikal reaksiyalari. Misol tariqasida ba'zi tanilgan polimerlarning destruksiyasini ko'rib chiqamiz.

Poliuretanlar

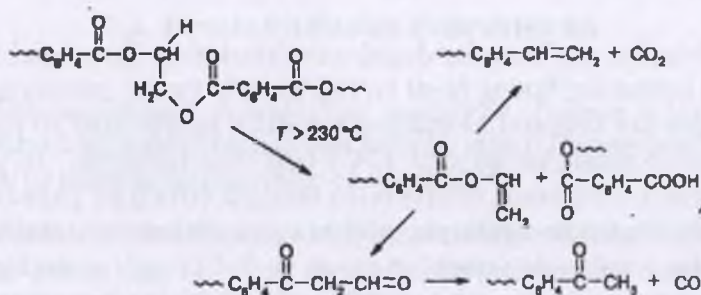
Poliuretanlarning termik parchalanishi ikki bosqichda boradi. Harorat $T > 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ bo'lganda hech qanday uchuvchan mahsulotlar ajralib chiqmagan holda polimerdagi uretan guruhlarining yo'qolishi ro'y beradi. Bu depolimerlanish natijasida amalga oshadi:



Yuqorida ko'rib o'tilgan zanjirli depolimerlanishdan farqli ravishda uretan guruhlarining uzilishi tasodif qonuni bo'yicha amalga oshadi. Parchalanishning ikkinchi bosqichida depolimerlanishning "issiq" zonada mavjud bo'lgan yetarlicha yuqorimolekulyar mahsulotlarining ko'psonli o'zgarishlari natijasida uchuvchan moddalarning ajralib chiqishi kuzatiladi.

Poliefirlar.

Asosiy zanjirning uzilishiga olib keluvchi efir guruhining parchalanishi birlamchi reaksiya hisoblanadi. Reaksiyalar siklik kompleks hosil bo'lishidan o'tadi:

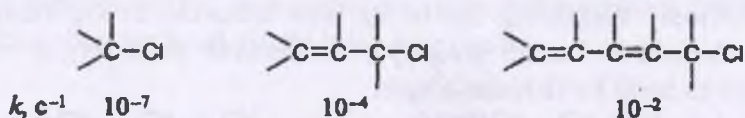


Parchalanishning asosiy ucuvchan mahsulotlari – tereftal kislotasi, atsetaldegid, uglerod oksidi oxirgi vinil benzoat guruhning keyingi kimyoviy o'zgarishlari natijasida hosil bo'ladi. Kam miqdorda benzoy va atsetilbenzoy kislotalari, anhidridalar, atsetofenon, ketonlar, etilen, atsetilen, metanol hosil bo'ladi.

Polivinilxlorid

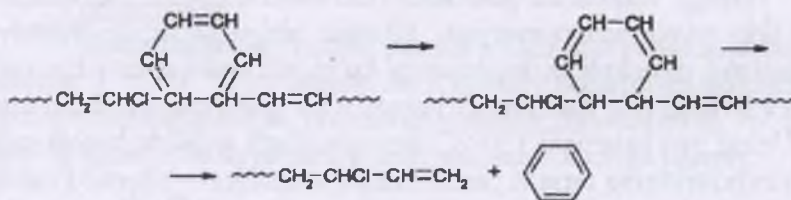
Hozirgi vaqtgacha polivinilxlorid destruksiyasi mexanizmi ning ikki nuqtai nazari mavjud. Ulardan biriga ko'ra, destruksiya mexanizmi molekulyar, boshqasiga ko'ra esa radikal tavsifga ega. Polivinilxlorid eng kam termik barqaror bo'lgan polimerlardan biridir. Uning parchalanishi 150 °C danoq sezilarli tezlikda boshlanadi. Polivinilxloridning termik parchalanishi mahsuloti vodorod xlorididir, shuningdek, chuqur bosqichlarda benzol izlari ham paydo bo'ladi.

Polivinilxlorid parchalanishi mexanizmini aniqlashtirish uchun qator model birikmalarni degidroxlorirlash kinetikasi o'rganilgan. Quyida keltirilgan qiymatlar asosida 170 °C da degidroxlorirlash monomolekulyar reaksiyasi tezlik konstantasi qiymati tarkibida bitta yoki ikkita to'yinmagan bog'li C-Cl bog'lari birikuv mavjud bo'lgan birikmalarda sezilarli darajada ortishini payqash mumkin.



Mazkur ma'lumotlar degidroxlorirlashning ilk bosqichidayoq polien ketma-ketlikning hosil bo'lishini juda yaxshi izohlaydi. Asosiy zanjirdan vodorod xloridning tasodifiy ajralishidan so'ng hosil bo'lgan qo'shbog'lar qo'shni C-Cl bog'larni faollaydi. To'yinmagan qism uzunligining ortishi bilan faollash effekti ko'payadi.

Polien ketma-ketlikning o'sishi ko'payib boruvchi tezlik bilan borib, bu o'sishga to'yinmagan guruh va C-Cl bog'i orasidagi birikishning yo'qolishiga olib keluvchi reaksiyalardan biri nuqta qo'y-maguncha davom etadi. Ulardan biri bo'lgan Dils-Alder reaksiyasi zanjirlarning choklanishi va polimer eruvchanligining yo'qolishiga olib keladi. Polien ketma-ketlikning C-Cl bog'I tutgan birikuvining buzilishiga ichki molekulyar sikllanish reaksiyasi ham sabab bo'lishi mumkin. Hosil bo'lgan siklodienil parchalar yuqori haroratda beqarordir. Ketma-ket birikkan ikkita C-C bog'ning birgalikda parchalanishi natijasida benzol molekulasi ajralib chiqadi:



Polivinilxloridan vodorod xloridining tasodifiy ajralib chiqishi natijasida initsirlangan degidroxlorlanish reaksiyasi tezligi tajribalarda kuzatiladiganidan keskin farq qiladi. Bu natijalar asosida initsirlanish bosqichi deb qaralishi mumkin bo'lgan vodorod xloridi ajralib chiqishining birinchi qadamlari anomal (odatdagidek bo'lmagan)-qo'zg'aluvchan xlor atomlari ishtirokida yuzaga keladi, degan xulosaga kelinadi. Polivinilxloridning sanoat namunalari ko'pincha labil (o'zgaruvchan) deb ataladigan xlor atomlari polimer zanjir-

ning tasodifiy nuqsonlari – tarmoqlanishga, peroksid- yoki kislorod-saqlovchi to'yimmagan guruhlarga monomerlarning "bosh-boshga" turida ta'sirlashishiga bevosita yaqin bo'ladi.

7.2. Termooksidlanish destruksiyasi

Termooksidlanish destruksiyasi mexanizmi. Polimer tabiatining termooksidlanish destruksiyasi turg'unligiga ta'siri. Polimer zanjirning uzilishi va makromolekulalarning choklanishi.

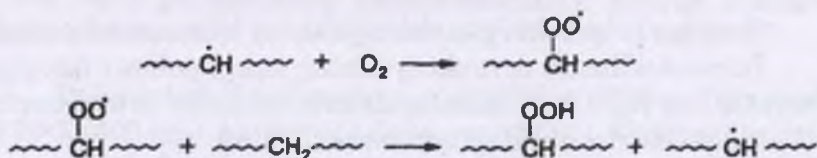
Termooksidlanish destruksiyasi o'zining oqibatlarini bilan polimerlar uchun eng halokatli sanaladi. Polimerlarning oksidlanish mexanizmi yaxshi o'rganilgan uglevodorodlar oksidlanishining radikal mexanizmidan aytarli farq qilmaydi, deb hisoblanadi. "Toza" polimer oksidlanishining initsirlanishi yuqori reaksiya qobiliyati bilan farqlanuvchi havo kislorodi ta'sirida C-H bog'larning oksidlanishi natijasida amalga oshishi mumkin:



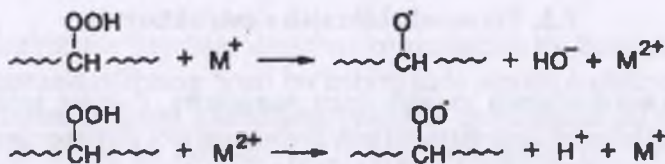
Biroq bu reaksiya nihoyatda kichik tezlikda boradi. Haqiqiy polimerlarda initsiator qoldiqlari, o'zgaruvchan valentli metall birikmalari, oson oksidlanadigan birikmalar kabi yot qo'shimchalar initsiatorlar vazifasini bajaradi. Yot qo'shimchalar termooksidlanish destruksiyasini initsirlovchi radikallarni yuzaga keltiradi:



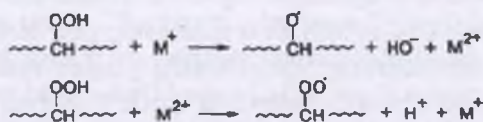
Oksidlanish zanjirining o'sishi o'xshash sxema bo'yicha boradi:



Kinetik zanjir o'sishining yuqorida keltirilgan ikki tenglamasidan ko'rinib turganidek, jarayon bitta kislorod molekulasining yutilishi va bitta gidroperoksid guruhi hosil bo'lishi bilan boradi. Keyingisi issiqlik va nur ta'sirida radikallar hosil qiladi:

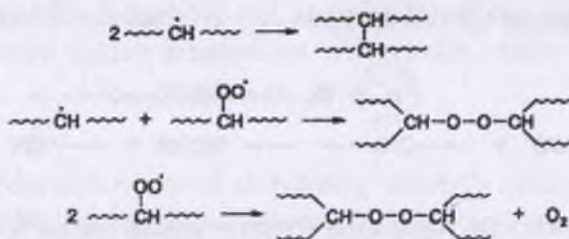


Gidroperoksidlarning parchalanishi o'zgaruvchan valentli metallar ta'sirida ro'y beradi:



Gidroperoksidlarning parchalanishi kinetik zanjirning majburiy tarmoqlanishiga olib kelib, oksidlanish jarayoni avtokatalitik tus oladi.

Termooksidlanish destruksiyasida zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida amalga oshishi mumkin:

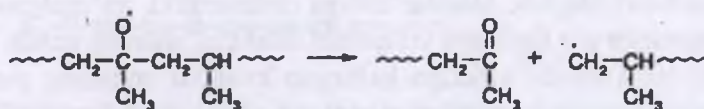


Sharoitga ko'ra keltirilgan reaksiyalarning bittasi ustunlik qiladi.

Termooksidlanish destruksiyasining tezligi polimer tabiatiga nihoyatda bog'liq. Unga muvofiq uglevodorodli va geteroatomlar saqlovchi polimerlar quyidagi qatorni hosil qiladi:

Poliizobutilen > polibutadien > polistirol > polipropilen > polietilen > polivinilxlorid > polimetilakrilat > polimetilmetakrilat > poliakrilonitril > politetraftoretlen.

Termooksidlanish destruktivasiyasing eng katta oqibatlaridan biri polimer molekulyar massasining sezilarli ravishda kamayishi bo'lib, uning reaksiysi polipropilen misolida quyida aks ettirilgan:



Termooksidlanish destruktivasiyasi polimerlar, xususan dien kauchuklar xossalriga katta ta'sir ko'rsatadi, zero, asosiy zanjir-da qo'shbog'lar tutgan polimerlar to'yinganlariga nisbatan (deyarli o'n barobar) katta tezlikda oksidlanadi. Xossalarning o'zgarishiga asosiy zanjirning uzilishi, shuningdek makromolekulalarning choklanishi tufayli polimer molekulyar massasining kamayishi sabab bo'lishi mumkin. Tabiiya kauchuk uchun harorat $T < 80^\circ\text{C}$ bo'lganda choklanish, $T > 80^\circ\text{C}$ bo'lganda esa zanjirning uzilishi ro'y beradi. Tabiiy kauchukni 80 soat davomida 100°C haroratda qizdirish uning mustahkamligi va elastikligi yo'qolishiga olib keladi. Butadien polimerlari va so polimerlari qo'shbog' saqllovchi yon halqalarni tutadi, shuning uchun ular choklanishga ko'proq moyil bo'ladi. Shu sababli ham bu materiallardan tayyorlangan rezinotexnik buyumlar dvigatellarda $T > 100^\circ\text{C}$ haroratda qo'llanilganda elastikligini tez yo'qotadi.

7.3. Fotodestruksiya. Fotooksidlanish

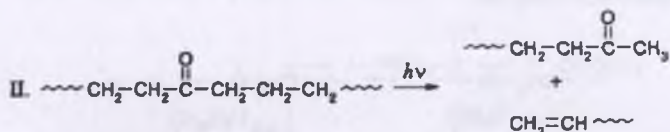
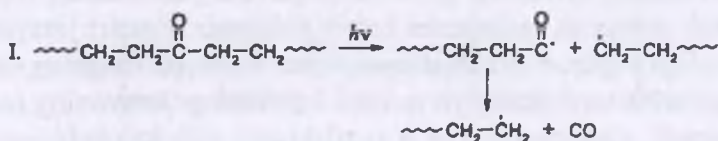
Fotodestruksiya mexanizmi. Polimerdagi xromofor guruhlar o'rni. Ba'zi polimerlarning fotodestruksiyasiga misollar. Fotobarqorlashtirish.

Polimerdagi fotokimyovuy o'zgarishlar ultrabinafsha nurlar ($180 < \lambda < 400 \text{ nm}$) va ko'rinadigan nur ($400 < \lambda < 800 \text{ nm}$) ta'sirida yuzaga kelib, bunga sabab, polimer tarkibida spektrning mazkur so-

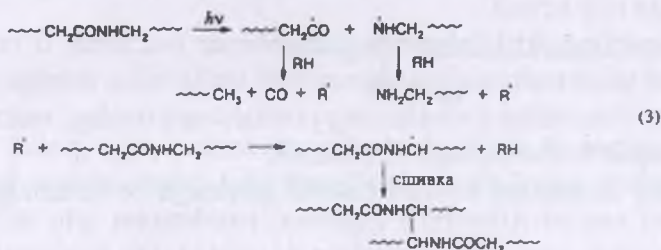
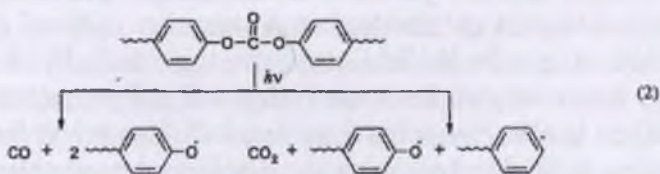
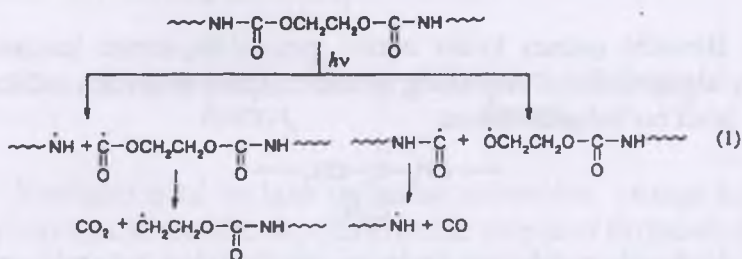
hasiga tegishli nurlarni yutuvchi (xromofor guruhlar deb ataluvchi) kimyoviy bog'lar yoki guruhlar mavjud bo'lishidir. Fotoni yitish natijasida xromofor guruhlar energiyasi kimyoviy bog' dissotsiatsiastiyasi energiyasidan katta bo'lgan qo'zg'algan holatga o'tadi. Bu holatda bog' parchalanishning temnivoy deb ataluvchi fotokimyoviy reaksiyalari, shuningdek depolimerlanish, izomerlanish, zanjirning uzatilishi kabi reaksiyalar natijasida radikallar hosil qilish bilan dissotsiatsiastiyalanadi. Shuni e'tiborga olishkerakki, go'zgalgan xromofor guruhlar o'z faolligini yo'qotishi mumkin, shuning uchun kvant chiqishi (reaktsiyani vujudga keltirgan kvantlar sonining yutilgan kvantlarning umumiy miqdoriga nisbati) odatda juda kam bo'ladi.

Yer yuzasiga kirib kelgan quyosh nuri tarkibida $\lambda > 270$ nm li spektrning UB qismi mavjud bo'ladi. Bir qarashda fotodestruktsiyaga tarkibida yaqin sohalardagi nurni yutuvchi xromofor (karbonil, aromatik) guruhlari bo'lgan makromolekulalargina uchrashi kerakdek tuyuladi. Biroq, tabiiy yorug'lik ta'siridagi fotoeskirishga deyarli barcha polimerlar yo'liqadi. Bu xromofor guruhlarning qo'shimchalar (plastifikatorlar, barqarorlashtiruvchilar) va polimerning oksidlanish mahsulotlari tarkibida mavjud ekanligini bildiradi. Nazorat qilinmaydigan mazkur xromofor guruhlar fotosensibilizatorlar yoki fotoinitsiatorlar vazifasini bajarib, polimerning fotoeskirishini initsirlashi mumkin. Sensibilizator molekulari kvant nurini yutib, qo'zg'alish energiyasini makromolekulalarga uzatadi, bu esa kimyoviy bog'larning dissotsiatsialanishiga olib keladi. Fotoinitsiator esa nur ta'sirida makromolekulalar ishtirokidagi zanjirli reaksiyalarni initsirlovchi radikallarga parchalanadi.

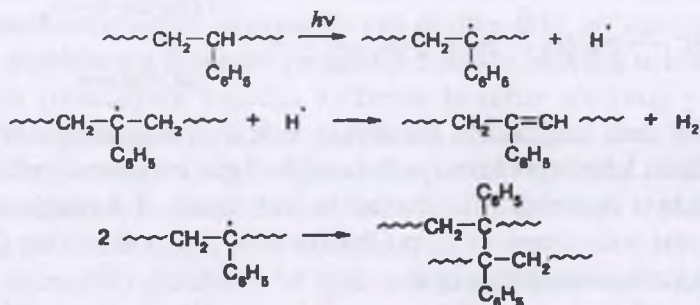
Polimerlarda nur ta'sirida boradigan birlamji jarayonlar xromofor guruhlarning tabiatiga bog'liq. Yuqorida aytib o'tilganidek, karbonil va aromatik xromofor guruhlar ko'p roq uchraydi. Karbonil guruhlarga to'liq uzunligi 270-330 nm bo'lgan nurlar ta'sir etganda ular osongina qo'zg'algan singlet (π -bog'li spinsrning noparallel yo'nalganligi) va triplet (spinsrning parallel yo'nalganligi) holatlarga o'tadi. Keyingi o'rinlarda I va II tur Norrish mexanizmiga xos bo'lgan jaryonlar boradi. Quyida etilen sopolimerining uglerod oksidi bilan reaksiyasiga xos bo'lgan sxema keltirilgan:



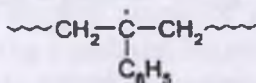
Ko'rinib turganidek, har ikkala reaksiya zanjirning uzilishiga olib keladi. I turdagi reaksiyada hosil bo'lgan erkin radikallar polimerlarda o'zgarishlar yuz berishiga olib keladi. I turdagi Norrish reaksiyasi poliuretanlar (1), polikarbonatlar (2), poliamidlar (3) fotolizida katta ahamiyatga ega:



Aromatik xromofor guruhlar saqllovchi polimerning fotoliziga misol tariqasida polistirolni ko‘rib chiqamiz. Fotoliz jarayoni oz miqdordagi vodorod ajralib chiqishi bilan borib, polimerning sarg‘ayishi va eruvchanligining yo‘qolishi fotolizning jarayoning natijasi hisoblanadi. Quyida mazkur o‘zgarishlarga olib keluvchi jarayonning sxemasi keltirilgan:



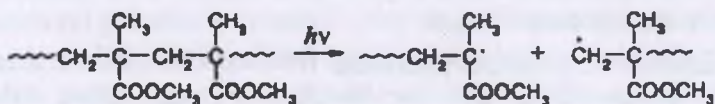
Birinchi qadam kvant nurini yutgan monomer halqasidagi qo‘zg‘algan vodorod atomining ajralib chiqishi natijasida radikallarning hosil bo‘lishidan iborat:



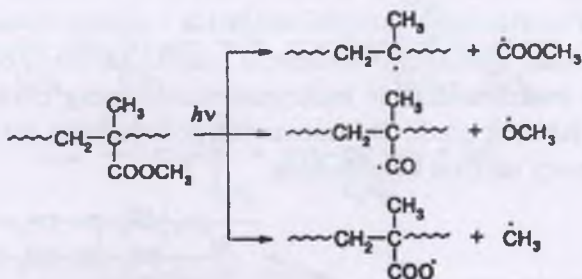
Vodorod molekulasini vodorod atomlarining rekombinatsiyalanishi natijasida yoki qo‘shni ug‘lerod atomidan vodorod ajralib chiqib, qo‘shbog‘ paydo bo‘lishi orqali hosil bo‘ladi. Mazkur reaksiyaning zanjir bo‘ylab ketma-ket tarqalishi polimerga rang beruvchi birikkan bog‘lar “orolchasi” yuzuga kelishiga sabab bo‘ladi. Radikallarning birikishi choklanishga va polimer eruvchanligining yo‘qolishiga olib keladi.

Polimetilmetakrilatning fotolizi polimer $\lambda < 250\text{nm}$ li ultrabi-nafsa nurlar bilan nurlantirilganga sezilarli tezlik bilan amalga oshadi. Polimer tomonidan kvantlarning yutilishi uch turdagi reaksiyaning bir vaqtda boshlanishiga olib keladi.

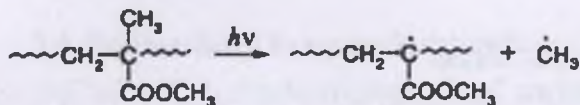
Asosiy zanjirning uzilishi tasodif qonuniga ko‘ra amalga oshadi:



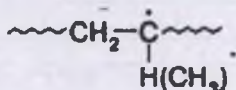
Efir guruhlarning parchalanishi:



Metil o'rinbosarlarining ajralib chiqishi:



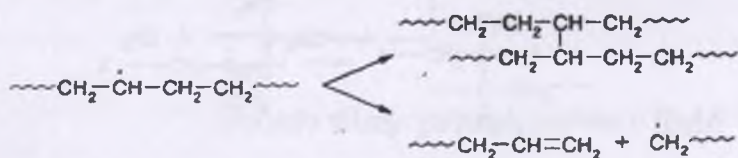
Fotolizda hosil bo'lgan radikallar tomonidan yuzaga keladigan reaktsiyalar orasida depolimerlanish alohida o'rin tutadi. Xona haroratida depolimerlanishda zanjirning uzunligi u qadar katta bo'lmaydi va bitta uzilgan zanjir besh-olti monomer halqadan iborat bo'ladi. Haroratning ortishi bilan mazkur kattalik ortib boradi va 160 °C da 220 birlikni tashkil etadi. Metakril va akril efirlari polimerlarining fotolizida murakkab efir guruhlarning uzilishi va radikallarning hosil bo'lishi eng umumiy reaktsiya hisoblanadi.



Biroq, agar, polimetilmetakrilat holatida bu radikallar zanjirning β -parchalanish tufayli uzilishiga olib kelsa, polimetilakrilat holatida ular rekombinatsiyalanadi (birikadi), bu esa polimerning choklanishiga olib keladi. Har ikkala holatda ham uchuvchan mod-

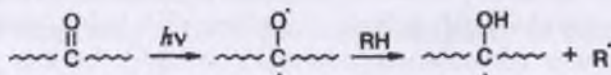
dalar sifatidagi formaldegid, metanol, metan, oksid va uglerod dioksidi ko'p qismni tashkil etadi.

Polietilen va polipropilening fotodestruksiyasi turli aralashmalar, qoshimchalar, polimer oksidlanish mahsulotlari tarkibida mavjud bo'lgan xromofor guruhlar, shuningdek, makromolekulyar strukturaning nuqsonlari (defektlari) tufayli ro'y beradi. Ular tomonidan nur kvantlarining yutilishi natijasida vodorod atomini makromolekulalardan ajratuvchi "birlamchi" radikallar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan makroradikallar makromolekulalarning choklanishi va uzilishida ishtirok etadi. Bu jarayonlar poliolefinlar fotodestruksiya-sining asosiy natijasi hisoblanadi:



Fotooksidalanish

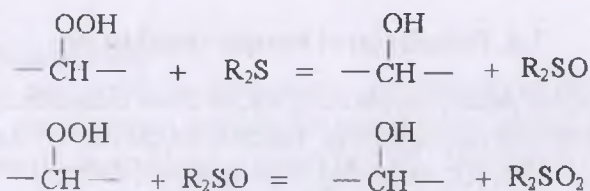
Yaxshi ma'lumki, issiqxonalarda qo'llaniladigan polietilen plonka juda qisqa xizmat muddatiga ega. Uning ishdan chiqishiga fotooksidalanish destruksiyasi sabab bo'ladi. Bu jarayonda nurning roli oksidlanish jarayonini initsirlashdan iborat bo'ladi. Oksidlanish jarayonini initsirlovchi radikallar nurning xromofor guruhlar tomonidan yutilishi natijasida hosil bo'ladi. Ular polimer, qo'shimchalar, masalan plastifikator tarkibida, shuningdek, yot qo'shimchalar sifatida mavjud bo'lishi mumkin. Qoidaga ko'ra, polimerlardagi kislorod saqlovchi turli guruhlar ularning suyuqlanmalar ko'rinishida qayta ishlash jarayonida hosil bo'ladi. Xususan, IQ-spektroskopiya usuli yordamida polietilenda karbonil guruhlari mavjud ekanligi aniqlangan. Karbonil guruhi tomonidan nur kvantining yutilishi I-turdagi Norrish reaksiyasi, shuningdek, quyidagi reaksiya bo'yicha radikallar hosil bo'lishiga olib kelishi mumkin:



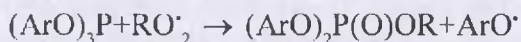
Bu yerda IH – yuqorida sanab o‘tilgan qo‘zg‘aluvchan vodorod atomi saqllovchi fenollar, naftollar, aminofenollar, va boshqa birikmalar. I⁻ - kam faol radikal.

Bu moddalarning samaradorligi ularning tuzilishiga, xususan, aromatik yadroda o‘rinbosarlarning mavjudligiga qat‘iy bog‘liqdir. Yuqori faol ingibitorlar sarasiga 2,6-di-tret-butil-4-metilfenol (ionol) kabi fazoviy murakkab fenollar va N-fenil-2-naftilamin (neozon D) turidagi aromatik aminlar kiradi. Mazkur barqarorlashtiruvchilar poliolefinlarni barqarorlashtirishda samaraliroqdir.

Barqarorlashtiruvchilarning yana boshqa bir turi oksidlanish mahsulotlari - gidroperoksidlar bilan ta‘sirlashib, ularni qaytarish qobiliyatiga ega bo‘lgan birikmalardir. Bunday ta‘sirleshuv natijasida faol radikallar hosil bo‘lmasligi kerak. Bunday barqarorlashtiruvchilarga organik sulfidlar (R₂S) misol bo‘la oladi:



Fosfor kislotasining efirlari (fosfitlar) ham barqarorlashtirishda qo‘llanilishi mumkin. Oksidlanish zanjirlarining aromatik fosfitlar ta‘sirida uzilishi quyidagi sxema bo‘yicha borishi mumkin:



(ArO[·] – nofaol fenoksil radikali). Polimerlarni barqarorlashtirishda fosfidlar va sulfidlar o‘zlarining oksidlanuvchanliklari bois, tez sarflanishlari mumkin. Buning oldini olishga polimerning ham, fosfitning ham oksidlanishini sekinlashtiruvchi modda bo‘lgan fenol (yoki amin) polimerga kiritish orqali erishilishi mumkin. Makromolekuladagi gidroperoksid guruhlarni parchalovchi moddalarga, dilaurilditiopropionat misol bo‘la oladi. Shuningdek, amin-

lar, selenidlar kabi moddalar ham gidroperoksidlarning qaytaruvchilari hisoblanadi.

Polimerlarning barqarorlashuviga reaksiyalkarda kirishib, polimerning eskirishiga olib keluvchi moddalarni polimer tarkibidan chiqarib tashlash orqali erishilishi mumkin. Polimerlar zanjirli reaksiyalar bilan parchalanadigan holatlarda zanjirlar paydo bo'lishini initsirlovchi (kislorod, initsirlovchi qo'shimchalar kabi) moddalarning faolligini yo'qotish zarur. Zararli qo'shimchalardan (polimerlanish initsiatorlari qoldiqlari, katalizatorlar qoldiqlari, apparatlar korroziyasi mahsulotlari, polimer destruksiyasi mahsulotlaridan) qutulish usullari ulardan polimerni tozalash yoki ularga barqaror komplekslarni birlashtirishdan iboratdir. Ikkinchi usulga metal-katalizatorlarning etilendiamin tetrasirka kislotasi bilan nafaol kompleks birikmalar hosil qilishi misol bo'la oladi. Polimerdan yoki uning suyuqlanmasidan O_2 , H_2O , HCl larni yo'qotishga aktseptor moddalarni kiritish orqali erishish mumkin. Keyingilarini qo'llash faol moddalar kontsentratsiyasi kichik bo'lganda yoki zanjir turidagi ingibitorlarning $250^\circ C$ dan yuqori haroratda ro'y beradigan samaradorligini yo'qotishi holatlarida o'rindir. Agar aktseptor tizimdan kislorodni butunlay yo'qotsa, u holda termooksidlanish destruksiyasi ancha kichik tezlikda boradigan termik destruksiyaga o'tadi. Yuqori faollikka ega bo'lgan aktseptorlar qatoriga mayda disperslikka ega bo'lgan metallar, quyi valentli o'tivchi metallar oksidlari Fe , FeO , Ni , Cu kabi moddalar kiradi. Polivinilxloridni barqarorlashtirishda HCl aktseptori sifatida qo'rg'oshinning asosli va o'rta tuzlari, qalay organik birikmalar singari moddalar qo'llaniladi. Poliefirlar, poliamidlar, poliarilatlarni namlikning zararli ta'siridan karbodiimidlar, jumladan difenilkarbodiimidlar $ArN=C=NAr$ yordamida saqlanadi.

Foto- va fotoooksidlanish destruksiyasining oldini olish maqsadida ultrabinafsha nurlanishni qaytaruvchi yoki yutuvchi foto-barqarorlashtiruvchilar qo'llaniladi. Ular jumlasiga metall oksidlari, salitsilatlar, o-oksibenzofenonlar, oksibenzotriazolalar kabi moddalar kiradi. Polietilen uchun eng samarali fotobarqarorlashtiruvchi qurum (texnik uglerod) hisoblanib, u polimer massasining 2-2,5% miqdorida qo'llaniladi. Bu miqdordagi qurumning barqarorlashtiruvchi

sifatida yahshi natija ko'rsatishu uchun u polimer hajmi bo'yicha bir tekis taqsimlangan bo'lishi kerak. Qurum polimer qatlami ichkarisiga yorug'likni o'tkazmaydi va uning yuzasini himoyalaydi. Polietilening qurum bilan to'ldirilgan rusumlaridan, asosan, qishloq xo'jaligida qo'llash uchun polietilen quvurlar ishlab chiqariladi. Quvurlarning qora rangi ularning tarkibida yorug'likka barqarorlikni ta'minlab, qo'llash muddatini uzaytiruvchi qurum mavjudligini anglatadi.

7-bobga savollar

1. Polimerlar destruktiviyasi deganda nimani tushunasiz? U qanday mexanizm bo'yicha boradi?
2. Qanday destruktiviyasi termik destruktiviyasi deb ataladi?
3. Termik destruktiviyada polimer tabiati uning parchalanish mahsuliga qanday bog'liq bo'lishi mumkin?
4. Depolimerlanishning termodinamik sharoitlari qanday?
5. Termik destruktiviyada zanjirning uzatilish reaksiyasi qanday vazifani bajaradi?
6. Ba'zi ko'p tarqalgan polimerlarning termik destruktiviyasi reaksiyalariga misollar keltiring.
7. Qanday destruktiviyasi termoksidlanish destruktiviyasi deb ataladi? U qanday tashqi omillar ta'sirida yuzaga keladi?
8. Termoksidlanish destruktiviyasi jarayonlarida polimerlar tarkibidagi qo'shimchalar qanday rol o'ynashi mumkin?
9. Termoksidlanish destruktiviyasining tezligi polimerning tabiatiga qanday bog'liq?
10. Qaysi omillar polimerlarning fotodestruktiviyasi yuzaga kelishiga sabab bo'ladi?
11. Polimerlarning xromofor guruhlari ularda yorug'lik ta'siri ostida boradigan jarayonlarga qanday ta'sir ko'rsatadi?
12. Ba'zi keng tarqalgan polimerlarning fotodestruktiviyasi reaksiyalariga misollar keltiring.
13. Fotobarqarorlashtirish nima? Qanday moddalar fotobarqarorlashtiruvchilarga kiradi?
14. Nima uchun qishloq xo'jaligida qo'llaniladigan polietilen quvurlar qora rangda bo'lishi kerak?

7-bobga tavsifiya etiladigan adabiyotlar

1. Semchikov Yu.D. Visokomolekulyarniye soyedineniya. M.: Akademiya. 2003..
2. Mixaylin Yu.A. Termoustoychiniye polimeri i polimerniye materialy. Izdatelstvo "Professiya", 2006 g. - 624 s.
3. Madorskiy S. Termicheskioye razlojeniye organichheskix polimerov M.:Mir 1967. 328 s.
4. Grassi N., Skott D. Destruktsiya i stabilizatsiya polimerov. M.: Mir 1988. 246 s.
5. Prinalko V.P.Molekulyarnoye stroyeniye i svoystva polimerov. L.: Ximiya. 1986. 238 s.
6. Patrick S.G. Practical Guide to Polyvinyl Chloride (Patrik S. Prakticheskoye rukovodstvo po polivinilxloridu). Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Rapra Technology Limited, 2005. – 162 p.
7. Asyeyeva R.M., Zaikov G.Ye. Goreniye polimernix materialov. M.: Nauka, 1981. - 280 s.
8. Vorobyova G.Ya. Ximicheskaya stoykost polimernix meterialov. M.: Ximiya, 1981. –296 s.
9. Zuyev Yu.S. Razrusheniye polimerov pod deystviyem agressivnix sred. M.: Ximiya, 1972. – 232 s.
10. Mogilevich M.M., Pliss Ye.M. Okisleniye i okislitel'naya polimerizatsiya nepredelnix soyedineniy. M.: Ximiya, 1990. - 240 s.
11. Petryuk I.P., Gaydadin A.N., Yefremova S.A. Opreddeniye kineticheskix parametrov termodestruktsii polimernix materialov po dannim dinamicheskoy termogravimetrii. VolgGTU. – Volgograd, 2010.–12 s.
12. Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Mar'in A.P. Antiokislitel'naya stabilizatsiya polimerov. Moskva, Ximiya, 1986-256 s.
13. Emanuel N.M., Buchachenko A.L. Ximicheskaya fizika molekulyarnogo razrusheniya i stabilizatsii polimerov. Moskva, Nauka, 1988. - 368 s.
14. Boboev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.

8. POLIMER MATERIALLARNI OLISHDA NANOTEXNOLOGIYANING QO‘LLANILISHI

“Nanozarra” va “nanotexnologiya” tushunchalari. Nanokompozitsion polimer materallar. Nanokompozitsion materallar uchun to‘ldiruvchilar. Qatlamlı alyumosilikatlar. Uglarod nanotrubkalari. Polimer aralashmlaridagi nanostrukturalar. Nanostrukturalarni shakllantirishda blok-sopolimerlarning o‘rni.

Keyingi 10–15 yillar mobaynida “nanozarra” va “nanotexnologiya” atamaları kundalik hayotimizda mustahkam o‘rnashdi va fan va texnologiyadagi ilg‘or tadqiqotlar bilan uyg‘unlashib bordi. O‘zining tub ma‘nosiga ko‘ra o‘lcham tavsifiga ega (10^{-9} m) bo‘lgan “nano” old qo‘shimchasi ilmiy va ommabop adabiyotda keng tarqaldi. Nanozarralar o‘zi nima? Birinchi galda, o‘lcham ularning tavsifi hisoblanadi. Nanozarralar o‘lchami, odatda bir necha nanometr dan yuzlab nanometrgacha bo‘lgan kattalikdan iborat bo‘ladi. Biroq bu yetarlicha shartli ta‘rifdir, zero nanozarralar tushunchasi nafaqat o‘lchamni, balki bu zarralar asosidagi materialning katta o‘lchamdagi strukturadan tashkil topgan materialning xossalari dan butunlay farq qiluvchi xossalarni namoyon qilishini anglatadi.

Polimer materiallarining xossalari, kimyoviy tuzilish bilan belgılanadi, lekin bu hali hammasi emas. Atrofimizdagi ko‘pgina konstruksion plastmassa materiallari faqat polimerlarning o‘zidan gina tashkil topmaydi, balki ularing tarkibiga materialga talab etilgan xossalarni beruvchi boshqa moddalar – to‘ldiruvchilar, plastifikatorlar, barqarorlashtiruvchilar, bo‘yovchi moddalar ham kirgan bo‘ladi. Shuning uchun plastmassa buyumlari ko‘p komponentli tizimni tashkil etib, kompozitsion polimer materiallar deb ataladi. Polimer kompozitlari – pozimer matritsasi (asosi) va to‘ldaruvchidan iborat ko‘p komponentli tizim bo‘lib, bu komponentlar materialning tub xossalariga kuchli ta‘sir ko‘rsatuvchi fazalar ajralish yuzasini hosil qiladi (8.1 rasm).



8.1-rasm. Polimer kompozitsion material hosil bo'lishini tushuntiruvchi sxema. (Mikitaev A.K. va boshqalar. *Materialovedeniye (Materialshunoslik) 2009. № 1*).

Keyingi vaqtlarda polimer kompozitlari orasida shartli ravishda bir necha o'ndan bir necha yuz nanometrlar oralig'idagi to'ldiruvchi o'lchamlari (nanoto'ldiruvchi) bilan tavsiflanuvchi va noyob hossalarning butun bir majmuiga ega bo'lgan materiallarning alohida sinfi – polimer nanokompozitlari alohida o'rin egallay boshladi. Gap shundaki, to'ldiruvchi zarralarini bunday mayda o'lchamlargacha kichraytirish natijasida ularning nisbiy yuzasi ortadi va mos ravishda materialning xossalarini belgilovchi fazalar ajralish yuzasidagi maydon ham bir qadar ortadi, bu esa to'ldirishning kichik darajalarida an'anaviy o'ta to'ldirilgan polimer kompozitlardan xossalari jihatidan ustun bo'lgan mahsulotni (nanokompozitni) olish imkonini beradi. Shundan kelib chiqqan holda, polimer nanokompozitlarini olish sohasida quyidagi yo'nalishlar belgilab olindi: nanoto'ldiruvchilarni olish, polimer nanokompozitlarini yaratish usullarini ishlab chiqish va iste'mol bozoriga yangi materiallarni olib chiqish.

Nanomateriallarni, xususan polimer nanomateriallarni olishda asosiy muammolardan biri shundaki, zanozarralar yuqori kimyoviy faollikka va o's-o'zidan agregatsiyagalanib (yopishib qolib), noyob xossalarini yo'qotish xususiyatiga ega. Shuning uchun nanomaterialarni olishda zanozarralarni barqarorlashtirish muammosini

hal etish kerak bo'ladi. Bu muammo to'ldiruvchi zarralarini ularga polimer matritsasiga yaqinlik xossalarini berish maqsadidagi kimyoviy modifikatsiyalash orqali hal etiladi. Hozirgi vaqtda polimer nanokompozitsion materiallar uchun to'ldiruvchilarning bir necha turlari mavjud. Quyida biz ulardan ba'zi birlarini eslatib o'tamiz:

Qatlamli alyumosilikatlar_ (gillar) – montmorillonit, gekto-rit, vermikulit, kaolin, saponin va shular singari tabiiy noorganik strukturalar bo'lib, ulardagi qatlamning o'lchamlari uzunasiga bir necha yuz nanometrni (nm), eniga esa 1 nm ni tashkil etadi. Gillar materiallarga yangi noyob xossalarni bera oladi. Masalan, polimer matritsasiga oz miqdordagi (bor-yo'g'i bir necha foiz) alyumosilikat nanozarralarini kiritish orqali material mustahkamligining bir necha marta ortishiga erishish mumkin. Bu yerda shuni yodda tutish kerakki, juda kichik zarralarning bir necha foizi ularning katta miqdoridan iborat bo'ladi. Nanozarralarning qo'llanilishi faqat mexanik xossalarning o'ziningina yaxshilab qolmaydi. Bunda materialning termobarqarorligi ham ortadi, ya'ni yuqori haroratlar ta'sirida material o'z xossalarini saqlab qolish xususiyatiga ega bo'ladi. Qator holatlarda materialning ekspluatatsiya qilish (qo'llash) haroratini 100 °C gacha orttirishga erishiladi. Nanokompozitlar kam yonuvchanlik xususiyatlariga ega bo'lib, bu ularni qurilish ashyolari sifatida qo'llashda juda muhimdir. Nanokompozitlarni o'rov materiallari sifatida qo'llashda juda muhim sanalgan ajoyib to'siqli (bar'er) xossalari, ya'ni kam bug' va gaz o'tkazuvchanlik xossalarini alohida ta'kidlash o'rinlidir.

Uglerod nanotrubbkalari va nanotolalar – birdan to bir necha o'n nanometrli diametrga va bir necha santimetrgacha uzunlikka ega bo'lgan bo'ylamasiga silindrsimon shaklli strukturalar bo'lib, trubka holida o'ralgan bitta yoki bir nechta geksagonal grafit tekisliklaridan (grafenlardan) tashkil topadi va odatda yarim doira (sferik) ko'rinishidagi boshcha bilan nihoyalanadi. Uglerod nanotrubbkalari-ning qattiqligi va mustahkamligi boshqa har qanday materilnikiga qaraganda yuqoridir. Ular vakkumda 2800 °C gacha termik barqaror, elektr tokini mis simga qaraganda 1000 marotaba yaxshiroq o'tkazadi, hamda uglerod shakllaridan yana biri bo'lgan olmosga

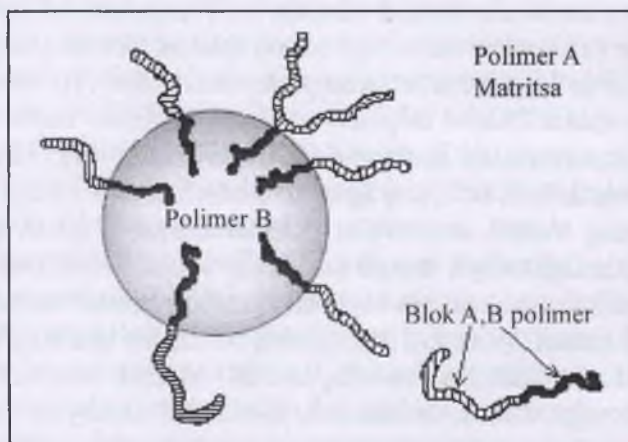
nisbatan 2 barobar katta issiqlik o'tkazuvchanlikka ega. Uglerod nanotrubbkalari nanokompozitlar tarkibida kuchaytiruvchi zarralar sifatida qo'llaniladi. Shu bilan birgalikda ular kichik o'lchamdagi va ilgarilariga nisbatan kattaroq quvvatga ega bo'lgan elektron moslamalarning yangi avlodini yaratishda asos bo'lib xizmat qilishi mumkin. Uglerod nanotrubbkalaridan tashqari, noorganik nanotrubbkalarining o'nlab turlari yaratilganligi haqida ma'lumotlar mavjud. Bu jihatdan, tarkibiy unsurlar sifatida butun elementlar (unsurlar) davriy jadvali "ishga solingan" (O'tuvchi metallar oksidlari va galoïdlar asosida nanotrubbkalar olingan, legirlangan metallar, toza metallar, bor va kremniy asosidagi nanotrubbkalar sintez qilingan).

Nano'lo'lcamli metallokompleks birikmalar (100 nm gacha). AQSh da shakli "futbol to'plari" ga yaqin bo'lgan "metal fullerenlar" oltin nanozarralari sintez qilindi. Tarkibida 16 yoki 18 atom tutgan molekulalar ichi bo'sh bo'lgan ko'pburchakka o'xshaydi. Metall zarralarining tartibli strukturalar (klasterlar) xosil qilish qobiliyati mavjud ekanligi tufayli metall saqlovchi polimer nanokompozitlari qator noyob xossalarga ega bo'lishi mumkin. Metall klasterlarining tipik o'lchamlari 1 dan to 10nm gacha bo'lib, bu ularning katta nisbiy yuzasi mavjudligiga muvofiq keladi. Mazkur nanokompozitlar superparamagnetizmni va katalitik xossalarni namoyon etadi, shuning uchun ularni yarim o'tkazgichlar, katalizatorlar, optik va lyuminesentsent qurilmalar hamda shu kabi jihozlarni yaratishda qo'llash mumkin.

Nanostrukturalar shakllantiriladigan polimer tizimlar sifatida turli tabiiy va sintetik polimerlar va sopolimerlar, ularning yuqorihamda quyimolekulyar birikmalar bilan modifikatsiyalanishi mahsullari, va ular asosidagi polimer-polimer aralashmalar (biologik faol sintetik va tabiiy polimerlar, to'ldirilgan va o'ta to'ldirilgan polimerlar) qo'llanilishi mumkin.

Nanotuzilmalarni polimer aralashmalarda shakllantirish alohida qiziqish uyg'otmoqda. Asosiy muammo shundaki, ko'pchilik polimerlar termodinamik jihatdan bir-biriga mos kelmaydi. Shuning uchun polimer aralashmalari asosida kompozitsiyani shakllantirishda polimer zarralari aglomeratsiyalanish (birbiriga yopishib yirik

zarra hosil qilish) xususiyatiga moyil bo'ladi. Bunday agregatsiya-ning oldini olish maqsadida blok-tuzilishga ega bo'lgan polimerlar, xususan diblok-sopolimerlar qo'llaniladi. Ular polimer aralashmalaridagi fazalararo chegara xossalariga ta'sir etib, kompozitlardagi zarralarning adgezion (yopishuvchanlik) va dispersion xossalarini o'zgartirish xususiyatlariga ega. Blok-sopolimerlarning bunday xususiyatlari bloklarning tizim komponentlariga nisbatan turlicha moyilligidan kelib chiqadi. 8.2-rasmda barqarorlashyirish mexanizmiga tushuntirish berilgan.



8.2-rasm. Polimer aralashmalarida diblok-sopolimerlarni qo'llagan holda nanotuzilmalarni barqarorlashtirish mexanizmi (<http://www.graft-polymer.ru/block.html> saytidan olingan)

Blok-sopolimerlar turli hildagi amaliyotlarni bajarishda, jumladan, yangi konstruktsion va funksiolal materiallarni yaratishda istiqbolli ob'ekt hisoblanadi. Ularni o'rganishda katta yutuqlarga erishilgan bo'lib, bu, birinchi galda diblok-sopolimerlarga taaluqlidir. Blok-sopolimerlarning suyuqlanmalari bloklarning o'lchamlari va kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'libgina qolmay, balki tashqi sharoitlarga ham bog'liq bo'lgan murakkab morfologik struktura hosil qilish xususiyatiga egadir. Bugungi kunda blok-sopolimerlar

vositasida shakllantirilayotgan morfologiyalarni o'rganish va tahmin qilish eng muhim fundamental muammolardan sanaladi. Suyuqlanmalar bilan bir qatorda tarkibida gidrofill va gidrofob qismlarni tutgan blok-sopolimerlar eritmalari ham katta qiziqish uyg'otmoqda. Bunday makromolekulalar ma'lum sharoitlarda fazoviy shakli zanjir parametrlariga bog'liq bo'lib, tashqi omillar ta'sirida o'zgaradigan eruvchan globulalar va oxirgi agregatlarni hosil qiladi. Blok-sopolimerlarning ikki yoqlamali (amfifil) ya'ni ham gidrofil, ham gidrofob bo'la olishdek mazkur xususiyatlari ularning tibbiyot, kataliz kabi sohalarda, molekulyar tadqiq etishda qo'llanish istiqbollarini ochadi. Blok tuzilishga ega bo'lgan polimerlar modifikatsiyalash jarayonlarida, sanoat polimerlari va polimer kompozitlarining ekspluatatsion xossalarini yaxshilashda faol qo'llanilmoqda.

Nanotexnologiya mahsulotlarning butun bir jamlanmasida nanomaterallar, shuningdek polimer nanokompozitlar savdo maqsadlari uchun istiqbolli eng hionlanadi. Nanogilli va uglerod nanotrubkalarili nanokompozitlar savdo maqsadlarida eng birinchi bo'lib qo'llanilgan nanokompozitlar bo'ldi. Nanokompozitli plastmassalarning asosiy qo'llanilish sohalari hozirgi kunda avtomobilsozlik va o'rov materiallari ishlab chiqarish sohalari hisoblanadi, shuningdek, tadqiqotlar va ishlanmalar natijalari ularning qo'llanilish ko'lamini yanada kengaytirmoqda. Qator tashkilotlar polimer nanokompozitlarini sanoat miqyosida ishlab chiqarishni yo'lga qo'yidilar, ular orasida Basell USA, Lanxess, GE Plastics, Honeywell Polymer, Hybrid Plastics, Hyperion Catalysis, Kabelwerk Eupen AG, Mitsubishi Gas Chemical Company, Nanocor, Noble Polymer, Polymeric Supply, PolyOne, Putsch Kunststoffe GmbH, RTP Company, Ube, Unitika, Yantai Haili Ind. & Commerce of China alohida nufuzga ega.

Shunday qilib, dunyoda nanoto'ldiruvchilatrni olish va arzonlashtirishda duch kelinayotgan muammolarni hal etish asnosida yildan-yilga jadal sur'atlar bilan o'sib borayotgan polimer nanokompozitsion materiallarni sanoat miqyosida o'zlashirish yo'lga qo'yildi (bu, ayniqsa, uglerod nanotrubkalarida yaqqol namoyon bo'ladi), polimer matritsada nanozarralarni dispergirlash texnologiyalari ishlab chiqilmoqda va oxirgi mahsulotning tannarxi kamaytirilmoqda

8-bobga savollar

1. “Nanozarra” va “nanotexnologiya” tushunchalari polimer tizimlarga nisbatan qo‘llanilganda nimani anglatadi?
2. Nanokompozitsion polimer materiallarni shakllantirishning asosiy jihatlari.
3. Nima uchun polimer nanokompozitlarida barqarorlashtirish muammosi mavjud?
4. Nanokompozitsion polimer materiallar uchun qo‘llaniladigan asosiy toldiruvchilar nomlarini ayting.
5. Nanokompozitsion polimer materiallar uchun qanday eng ko‘p tanilgan toldiruvchilar qo‘llaniladi?
6. Nanokompozitsion polimer materiallar qanday noyob hossalarni namoyon qiladi?
7. Nanostrukturalarni polimer aralashmalarda shakllantirishning asosiy muammosi nimadan iborat?
8. Polimer aralashmalarida nanostrukturalarni shakllantirishda blok-sopolimerlar qanday ahamiyatga ega?

8-bobga tavsiya etiladigan adabiyotlar

1. Kontseptsii razvitiya prioritetnix nauchnix napravleniy Akademii nauk Respubliki Uzbekistan na 2008-2015 godi. Toshkent.: FAN.2008 y.
2. Rashidova S.Sh. va boshq. Vvedeniye v nanonauku. Ma’ruzalar kursi. Toshkent.: O‘zR FA PKFI 2004 g.
3. Boboev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent, 2015. 526 b.
4. I.N. Nurgaliyev Kompyuternoye modelirovaniye xitina, xitozana i yego proizvodnix. Tashkent, FAN, 2016, 83 s.
5. Suzdalev I.P. Nanotexnologiya. Fiziko-ximiya nanoklasterov, nanostruktur i nanomaterialov. (to‘g‘rilangan. 2-nashri). M.: Librokom, 2009 y. 592 str.
6. Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A., Mikitaev M.A.// Materialovedeniye, 2009.№1.
7. Shevchenko V.G. Osnovi fiziki polimernix kompozitsionnix materialov. Moskva, M.V Lomonosov nomidagi MDU, 2010. - 99 b.
8. Bedanokov A.Yu., Borisov V.A., Mikitaev A.K. va boshqalar., “Svoystva polimernix nanokompozitov” // Plasticheskiye massi. №5, 2007.

9. "Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays", Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. New York, Mikitaev A.K., Bedanokov A.Yu., Mikitaev M.A., 2006

10. Rakov E.G. Nanotrubki i Fullereni: O'quv qo'llanmasi. – M.: Universitetskaya kniga. 2006. – 376 s

11. ScienceDaily - LOS ALAMOS, N.M., Sept. 13, 2004 <http://www.newchemistry.ru>

12. Lyumpanova A.Yu. Nanostrukturniye kompozitsionniye materialy s kompleksami palladiya. <http://www.e-plastic.ru>

13. Tret'yakov A.O. Sozdaniye novix kompozitsionnix materialov. <http://polymersmoney.com/journal/onlinejournal/2005/february/nanotech/>

14. Yergijin Ye.Ye., Zezin A.B., Suleymanov I.E., Mun G.A. Gidrofilniye polimeri v nanotexnologii i nanoelektronike. Almati: TOO LEM nashriyoti. 2008. 216 s.

15. Ashirbekova S.U., Sadikov Sh.G., Ashurov N.R. Struktura i svoystva polimerizatsionno-napolnennogo nanokompozita poliamida-6 s montmorillonitom. Dokladi Akademii Nauk Respubliki Uzbekistan. – 2009. – №2. –52-55 str.

16. Pethric Richard A. Monomers, Oligomers, Polymers, Composites and Nanocomposites Research: Synthesis, Properties and Applications (Petrik Richard A. Issledovaniye monomerov, oligomerov, polimerov kompozitov i nanokompozitov: sintez, svoystva). Nova Science Publishers, 2008. - 473 c.

17. Sidorov L.N., Yurevskaya M.A., Fullereni. M.: Ekzamen - 2005. – 688 s.

QO'LLANILGAN ADABIYOTLAR

1. Semchikov Yu.D. Visokomolekulyarniye soyedineniya. M.: Akademiya. 2003.
2. Oudian J. Osnovi ximii polimerov. M.: Mir. 1974. 614 s.
3. Kabanov V.A., Zubov V.P., Semichkov Yu.D. Kompleksno-radikalnaya polimerizatsiya. M.: Ximiya. 1987. 254s.
4. Lachiniv M.B., Chernikova Ye.V. Metodicheskiye razrabotki k prakticheskim rabotam po sintezu visokomolekulyarnix soyedineniy. 1 qism. M.: MDU, 2002. 58 s.
5. Gladishev G.P., Popov V.A., Radikalnaya polimerizatsiya pri glubokix stepenyax prevrsheniya. M.: Nauka.- 1974.-243 s.
6. Zaremskiy M.Yu., Golubev V.B. Obratimoye ingibirovaniye v radikalnoy polimerizatsii //Visokomolekulyarniye soyedineniya. Seriya C. 2001. - T.43.-№9.- S.1689-1728.
7. Bagdasaryan X.S., Kabanov V.A., Smirnov B.R. Ingibirovaniye polimerizatsii. Entsiklopediya polimerov. M.: Sovetskaya entsiklopediya. 1972. T.1., B.836.
8. Lachinov M.B., Zubov V.P. Radikalnaya polimerizatsiya. Ximicheskaya entsiklopediya. M.: "Bolshaya Rossiyskaya entsiklopediya". 1995. T.4., S. 157.
9. Veselovskaya Ye. V., Severova N.I., Duntov F.I. va boshq. Sopolimeri etilena. L: "Ximiya", 1983. 224 s.
10. Gul V.Ye., D'yankova V.P. Fiziko-ximicheskiye osnovi proizvodstva polimernix plynok. M.: Visshaya shkola. 1978. 279 s.
11. Rashidova S.Sh. i dr. Vvedeniye v nanonauku. Ma'ruzalar kursi. Toshkent.: O'zR FA PKFI 2004.
12. Rashidova S.Sh., Milusheva R.Yu. Xitin i xitozan Bombyx mori: Sintez, svoystva i primeneniye. Tashkent: Fan, 2009.
13. Bedanokov A.Yu., Mikitaev A.K., Borisov V.A., Mikitaev M.A.// Materialovedeniye, 2009.№1.
14. Bedanokov A.Yu., Borisov V.A., Mikitaev A.K. i dr. "Svoystva polimernix nanokompozitov" // Plasticheskiye massi. №5, 2007.

15. "Polymer/Silicate Nanocomposites Based on Organomodified Clays", Polymers, Polymer Blends, Polymer Composites and Filled Polymers. Synthesis, Properties, Application. Nova Science Publishers. New York, Mikitaev A.K., Bedanokov A.Yu., Mikitaev M.A., 2006

16. Rakov E.G. Nanotrubki i Fullereni: O'quv qo'llanmasi. – M.: Universitetskaya kniga. 2006. – 376 b

17. ScienceDaily - LOS ALAMOS, N.M., Sept. 13, 2004 <http://www.newchemistry.ru>

18. Lyumpanova A.Yu. Nanostrukturniye kompozitsionniye materialy s kompleksami palladiya. <http://www.e-plastic.ru>

19. Tret'yakov A.O. Sozdaniye novix kompozitsionnix materialov. www://polymersmoney.com/journal/onlinejournal/2005/february/nanotech/

20. Kudishkin V.O. "Radikalnaya polimerizatsiya v sistemax, oslojennix slabim ingibirovaniem i peredachey sepi" Kimyo fan. dokt. diss. avtoref. Toshkent: O'zR FA PKFI. 2007 g.

MUNDARIJA

Bob	Nomlanishi	Bet
1	So'z boshi	3
1.1	Tarixga nazar.	3
1.2	O'zbekistonda polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi.	19
1.3	O'zbekiston Respublikasi Fanlar akademiyasining Polimerlar kimyosi va fizikasi instituti.	23
2	Umumiy ma'lumotlar. Ta'riflar va atamalar	29
3	Polimerlarni olishning asosiy usullari	43
3.1	Radikal polimerlanish	45
3.2	Kationli polimerlanish	86
3.3	Anionli polimerlanish	94
3.4	Ion-koordinatsion polimerlanish	103
3.4.1	Ion-koordinatsion polimerlanish mexanizmi	105
3.4.2	Radikal va ion-koordinatsion polimerlanish usullarida olinadigan polietilenni solishtirish. Sho'rtton gaz-kimyó majmuasida ishlab chiqariladigan polietilen	110
3.5	Polimerlanish termodinamikasi	115
4	Sopolimerlanish	123
4.1	Monomerlarning reaksiyon qobiliyati	128
5	Polikondensatsiya	143
5.1	Polikondensatsiya turlari	145
5.2	Polikondensatsiya termodinamikasi	146
5.3	Polikondensatsiya kinetikasi	148
5.4	Polikondensatsiyani olib borish usullari	156
5.5	Polikondensatsiya usulida olinadigan eng ko'p tarqalgan polimerlar	158
6	Polimer zanjirlaridagi reaksiyalar	164
6.1	Uch o'lchamli strukturaga ega bo'lgan polimarlarni olish. Polimer zanjirlarining choklanishi	172
7	Polimerlar destruktiviyasi	178
7.1	Termik destruktiviyasi. Siklik halqa hosil bo'lishi	178
7.2	Termooksidlanish destruktiviyasi	185
7.3	Fotodestruktiviyasi. Fotoooksidlanish	187
7.4	Polimerlarni barqarorlashtirish	193
8	Polimer materiallarni olishda nanotexnologiyaning qo'llanilishi	198
9	Qo'llanilgan adabiyotlar	206

СОДЕРЖАНИЕ

Глава	Название	Страница
1	Введение.	3
1.1	Исторический аспект.	3
1.2	История развития науки о полимерах в Узбекистане.	19
1.3	Институт химии и физики полимеров Академии наук Республики Узбекистан.	23
2	Общие сведения. Определения и термины науки о полимерах	29
3	Основные методы получения полимеров.	43
3.1	Радикальная полимеризация.	45
3.2	Катионная полимеризация.	86
3.3	Анионная полимеризация.	94
3.4	Ионно-координационная полимеризация.	103
3.4.1	Механизм ионно-координационной полимеризации.	105
3.4.2	Сравнение полиэтилена, получаемого радикальной и ионно-координационной полимеризацией. Полиэтилен производства Шуртанского газохимического комплекса	110
3.5	Термодинамика полимеризации	115
4	Сополимеризация	123
4.1	Реакционная способность мономеров	128
5	Поликонденсация	143
5.1	Разновидности поликонденсации	145
5.2	Термодинамика поликонденсации	146
5.3	Кинетика поликонденсации	148
5.4	Способы проведения поликонденсации	156
5.5	Наиболее распространенные полимеры, получаемые поликонденсацией	158
6	Реакции в цепях полимеров	164
6.1	Получение полимеров трехмерной структуры. Сшивание полимерных цепей	172
7	Деструкция полимеров	178
7.1	Термическая деструкция. Циклизация	178
7.2	Термоокислительная деструкция	185
7.3	Ф-отодеструкция. Фотоокисление	187
7.4	Стабилизация полимеров	193
8	Нанотехнологии в получении полимерных материалов	198
9	Использованная литература	206

CONTENT

Chapter	Title	Page
1	Introduction.	3
1.1	Historical aspect.	3
1.2	The history of the development of polymer science in Uzbekistan.	19
1.3	Institute of polymer chemistry and physics of the Academy of Sciences of Uzbekistan.	23
2	General information. Definitions and terms of polymer science	29
3	The main methods of polymer synthesis.	43
3.1	Radical polymerization.	45
3.2	Cationic polymerization.	86
3.3	Anionic polymerization.	94
3.4	Ion-coordination polymerization.	103
3.4.1	Mechanism of ion-coordination polymerization.	105
3.4.2	Comparison of polyethylene obtained by radical and ion-coordination polymerization. Polyethylene produced by the Shurtan gas chemical complex	110
3.5	Thermodynamics of polymerization	115
4	Copolymerization	123
4.1	The reactivity of monomers	128
5	Polycondensation	143
5.1	Varieties of polycondensation	145
5.2	Thermodynamics of polycondensation	146
5.3	The kinetics of polycondensation	148
5.4	Methods of polycondensation	156
5.5	The most common polymers produced by polycondensation	158
6	Reactions in polymer chains	164
6.1	Obtaining polymers of three-dimensional structure. Crosslinking of polymer chains	172
7	Degradation of polymers	178
7.1	Thermal destruction. Cyclization	178
7.2	Thermal-oxidative degradation	185
7.3	Photodestruction. Photooxidation	187
7.4	Stabilization of polymers	193
8	Nanotechnology in the production of polymer materials	198
9	References	206

O'quv qo'llanma

**S.SH. RASHIDOVA, V.O. KUDISHKIN
M.M. USMONOVA**

**YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALAR
KIMYOSIGA KIRISH**

Muharrir *Z. Butayev*
Badiiy muharrir *B. Redjepov*
Sahifalovchi *K. Goldobina*

Nashriyot litsenziyasi AL № 321. 26.01.2018
22.12.2021 yilda bosishga ruxsat etildi. .
Bichimi 60x84 $\frac{1}{16}$. "Times New Roman" garniturasida. Ofset bosma.
18,14 shartli bosma taboq. Ofset usulida bosildi.
Adadi 100 nusxa. Buyurtma № 21-09

"Yangi Nashr Nashriyoti"
Toshkent shahar, Olmazor tumani, M.G'olib 7/26.