

**X.R., KARIMOV., D.T. YO‘LLIYEV., B.A. RAXMANOV.,  
N.X. QARSHIYEV.**

# **YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR KIMYOSI**

**fanidan laboratoriya mashg‘ulotlari uchun uslubiy ko‘rsatma**

**Denov-2025**

Uslubiy qo‘llanma Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti “Aniq va tabiiy fanlar” fakulteti “Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar” kafedrası professor-o‘qituvchilari tomonidan yaratilgan bo‘lib, o‘z ichiga yuqori molekulyar birikmalar sintezi, kimyoviy va mexanik xossalari hamda tuzilishlar bo‘yicha laboratoriya mashg‘ulotlarini o‘tkazish bo‘yicha izohlarni qamrab olgan.

Har bir bo‘lim bo‘yicha nazariy qism va laboratoriya ishlarini olib borish bo‘yicha izohlar berilgan.

Uslubiy qo‘llanma universitetlarning kimyo fakultetlari bakalavriatura talabalarining –Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi umumiy kurs o‘quv dasturlariga mos ravishda tuzilgan bo‘lib, institutning 60530100-Kimyo va 60710100-Kimyo texnologiya yo‘nalishi talabalari uchun mo‘ljallangan.

#### **Taqrizchilar:**

**Kulbasheva X.X.** – texnika fanlari falsafa doktori, Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti.

**Kasimov Sh.A.** – kimyo fanlari doktori, professor. Termiz davlat universiteti.

Mazkur o‘quv-uslubiy qo‘llanma “Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiya” kafedrası yig‘ilishida ko‘rib chiqilgan. (2024-yil 8-noyabrdagi 6-sonli yig‘ilish bayonnomasi).

Mazkur o‘quv-uslubiy ko‘rsatma fakultet uslubiy kengashida ko‘rib chiqib ma’qullangan (2024-yil 15-noyabrdagi 3-sonli qarori bayonnoma).

Institut o‘quv-uslubiy kengashining 2025-yil 28-fevraldagi 7-sonli qarori bilan nashrga tavsiya etilgan (bayonnoma № 7).

## SO‘Z BOSHI

Mazkur uslubiy qo‘llanma Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti Aniq va tabiiy fanlar fakultetida 60530100–Kimyo ta‘lim yo‘nalishlari bo‘yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalarini, keyinchalik qanday mutaxassislikni olishdan qat‘iy nazar, kimyogar-bakalavr bilishi lozim bo‘lgan yuqori molekulyar birikmalar kimyosi asoslari va uning muhim amaliy xususiyatlari bilan tanishtirishdan iborat.

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

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi umumiy nazariy kurslari talabalar tomonidan laboratoriya ishlarini bajarish bilan birga olib boriladi.

Tavsiya etilayotgan uslubiy qo‘llanma yuqori molekulyar birikmalar kimyosi kursi bo‘yicha mo‘ljallangan laboratoriya mashg‘ulotlarini bajarish uchun mo‘ljallangan bo‘lib, u umumiy kursning o‘qitilish tamoyillariga mos ravishda tuzilgan.

Uslubiy qo‘llanmaning asosiy vazifasi talabalarga kursning umumiy nazariy qismida beriladigan polimerlar sintezi, kimyoviy o‘zgarishlari, fizik- kimyoviy hamda mexanik xossalari, tuzilishi kabi sohalarini chuqurroq anglash va o‘zlashtirishga yordam berishdan iborat.

Qo‘llanma Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti”Aniq va tabiiy fanlar” fakultetining Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar kafedrasida bir necha yil davomida ishlab chiqilgan amaliy mashg‘ulotlar bo‘yicha uslubiy qo‘llanmalar hamda xorijiy mamlakatlarda yaratilgan tajribalar asosida yaratilgan bo‘lib, hozirgi zamon polimerlar kimyosining eng asosiy bo‘limlarini o‘z ichiga qamrab olgan. Qo‘llanmada 40 ga yaqin amaliy laboratoriya mashg‘ulotlarini bajarish uchun izohlar berilgan va bu ishlar asosida oliy o‘quv yurtlari uchun tanlov asosida polimerlar kimyosidan laboratoriya mashg‘ulotlari rejasini tuzish imkoniyatini beradi.

Qo‘llanmada keltirilgan nazariy va amaliy materiallar universitetlarning 60530100–Kimyo ta‘lim yo‘nalishi bo‘yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalari malakasiga qo‘yilgan talablar va mazkur dasturlarga mos ravishda tuzilgan, ammo tavsiya etilayotgan kitob kimyo texnologiya institutlarida va boshqa mutaxassisliklarda o‘qitilayotgan polimerlar kursi uchun ham qo‘llanma sifatida xizmat qilishi mumkin.

Uslubiy qo‘llanmani texnikaviy va nashrga tayyorlash ishlari “Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar” kafedrasida o‘qituvchisi D.T. Yo‘llyev tomonidan bajarilgan.

# **Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi laboratoriyada ishlashning xafsizlik texnika qoidalari**

## **Umumiy qoidalar**

1. Laboratoriyada ishlagan vaqtda ozodalik, tartib, tinchlik saqlash va xavfsizlik texnikasining barcha qoidalarga rioya qilish kerak.

2. Tartibsiz, beparvolik va shoshma shoshalik bilan ishlash tajribaning noto'g'ri bajarilishiga va laboratoriyada baxtsiz voqealar yuz berishiga sabab bo'ladi. Laboratoriyada suv ichish va ovqatlanish mutlaqo mumkin emas.

3. Gaz, suv va elektr bilan ishlaganda ish tugagandan so'ng jo'mraklarni bekitib, elektrni o'chirib qo'yish kerak.

4. Vodoprovod rakvinasiga qog'oz, qum, qattiq moddalar, kislota, ishqor, oltingugurt birikmalari, yonuvchi suyuqliklar, erituvchilarni to'kish mumkin emas.

5. Har xil idishlar va laboratoriya asboblarni saranjomlik va ehtiyotlik bilan ishlatish lozim.

6. Har bir ishni o'qituvchining ruxsati bilan boshlash kerak. Ish rejasi daftariga to'la yozilib, uni o'qituvchi tasdiqlagan bo'lishi kerak. O'tkazilayotgan tajribaga aloqasi bo'lmagan ishlar bilan laboratoriyada shug'ullanish mumkin emas.

7. Har bir ishni bajarishdan oldin idish va asboblarni yaxshilab ko'zdan kechirish lozim. Ularning to'g'ri yig'ilganligiga va tayyorlangan reaktivlarning miqdori to'g'ri ekanligiga qanoat hosil qilingandan so'ng ishni boshlash mumkin.

8. Tajribani to'liq tushunmay turib, ishni boshlash yaramaydi.

9. Ish stolining ustini har xil asboblarni, idishlar, reaktivlar, qog'ozlar bilan band qilmay, uni tartibli va ozoda tutish zarur.

10. Laboratoriyada o'qituvchisiz va laborantsiz talabaning o'zi tajriba bajarishi qat'iy taqiqlanadi.

11. Tajriba boshlashdan oldin reaksiya uchun ishlatiladigan moddalarning xossalarini (qaynash va suyuqlanish harorati, yonuvchanligi, zaharli ekanligi, o'yuvchanligi va boshqa xossalarini) bilish zarur.

12. Agar ishlatiladigan moddalarning sachrash xavfi bo'lsa (kislota va ishqorni katta idishdan kichik idishga quyish, tuzlarni suyuqlantirish, o'yuvchi va o'tkir hidli moddalarni havonchada maydalash va boshqalarda) hamma vaqt ko'zoynak taqib olish zarur.

13. Vakuum hosil qiluvchi asboblardan bilan ishlashda (vakuumda moddalarni haydash, vakuum – shkaf va eksikatorlarda moddalarni quritish kabi ishlarda), metall holdagi natriy bilan ishlashda va moddaning suyuqlanish haroratini, sulfat kislotada aniqlash vaqtida ham ko'zoynak taqib olish shart.

14. Qizdirish asboblarning yoki reaksiya vaqtida gaz ajralib chiqishi mumkin bo'lgan idishlarning og'zini mahkam bekitmay, havo kirib turadigan joy qoldirish zarur.

15. Reaksiya boradigan, qizdirilayotgan va moddalar aralashtirilayotgan asboblardan ustiga engashmay ishlash kerak.

16. Shisha kapillyarlar va naylar bilan ishlashda ehtiyot bo'lish kerak, aks holda qo'lni kesib olish mumkin. Shisha naylarning og'ziga tiqin tiqishdan oldin, nay og'zini gaz gorelkasida suyuqlantirib, qirralarni yo'qotish zarur. Tiqinni esa glitserin bilan moylab, shisha nay og'ziga ohistalik bilan kiritish kerak.

### **Yonuvchi moddalar bilan ishlash qoidalari**

1. Yonuvchi suyuqliklar (efir, benzol, toluol, benzin, spirt, atseton va boshqalar) bilan ishlashda juda ehtiyot bo'lish kerak. Ularni ish stolida ko'p miqdorda saqlash yaramaydi.

2. Yonuvchi suyuqliklarni ochiq gaz alangasida yoki ochiq elektr plitasida qizdirishga yo'l qo'yilmaydi. Ularni qizdirish kerak bo'lsa, suv, moy yoki qum hammomidan foydalanish zarur.

3. Yonuvchi suyuqliklarni og'zi ochiq idishda qizdirish taqiqlanadi. Ularni og'ziga qaytarma sovutgich o'rnatilgan kolbalarda, juda to'latib yubormay qizdirish kerak.

4. Laboratoriyada o't chiqsa, shoshilmasdan, gaz jo'mraklarini bekitish va olovga yaqin turgan yonuvchi moddalarni uzoqqa olib qo'yish kerak. Agar biror idishdagi ozroq suyuqlik o't olib ketsa, uni adyol yoki asbest qog'oz bilan darhol yaxshilab o'rash kerak. Agar

yonayotgan suyuqlik stol ustiga to'kilsa, uni qum sepib o'chirish yoki uning ustiga adyol yopish kerak. Agar alanga o'chmasa, uni o't o'chirish asbobi bilan o'chirish va o't o'chirish komandasiga darhol xabar berish kerak. Agar talaba ustidagi kiyim yona boshlasa, bu talabani adyol bilan o'rab, o'tni o'chirish kerak.

5. Terisi kuygan talabani terisini kaliy permanganatning quyuc eritmasi bilan ho'llash yoki kuyishga qarshi dori surish lozim.

### **Zaharli va o'yuvchi modda bilan ishlash qoidalari**

1. Zaharli va o'tkir hidli moddalar bilan ishlashda ish havoni tortib oluvchi mo'rili shkafda bajarilishi kerak. Ishlash oldidan mo'rili shkaf vintilyatorini ishga solib, shkaf ichidagi havoni doimo tozalab turish zarur.

2. Zaharli va o'yuvchi moddalarni qo'l bilan ushlab yaramaydi, aks holda, talaba teri orqali zaharlanishi mumkin.

3. Metall holdagi simobni to'kib yubormaslik kerak, chunki uning bug'i havoni zaharlaydi. Simob bilan qilinadigan ish tunuka idish ustida olib borilishi lozim, to'kilgan simobni tozalab terib olish, qolgani ustiga oltingugurt sepib qo'yish zarur.

4. Konstentrlangan sulfat kislotani suyultirish kerak bo'lsa, suvni kislotaga emas, balki kislotani suvga jildiratib qo'yish kerak, aksincha qilinsa, kislota sachrashi, idish esa sinib ketishi mumkin. Terining kislota tegib kuygan joyini oldin juda ko'p suv bilan yuvib so'ngra soda eritmasi bilan chayish kerak.

5. Terining ishqor tegib kuygan joyini oldin suv bilan yaxshilab yuvish, so'ngra suyultirilgan sirka kislota bilan chayish kerak.

6. Terining organik moddalarda kuygan joyini ko'p miqdorda organik erituvchilar (spirt, benzol) bilan tozalash kerak.

7. Brom bilan ishlashda uni hidlamaslik va undan ko'zni uzoqroqda tutish kerak. Brom teriga tushmasligi lozim, chunki u terini juda tez va qattiq kuydiradi.

8. Zaharli va o'yuvchi moddalarni maydalashda ko'zoynak taqib olish va rezina qo'lqop kiyish zarur.

9. Zaharli va o'yuvchi moddalar bilan ishlab bo'lgandan keyin

qo'lni sovunlab yuvish va ish joyini yaxshilab tozalash zarur.

10. Metall holdagi natriyni kerosin ichida saqlash kerak. Uni suvdan ehtiyot qilib qog'oz ustida kesish va bu qog'ozni tunuka ustida yoqib borish zarur. Metall holdagi natriyning qoldiqlarini axlat qutisi yoki boshqa yerga tashlamay, kerosin ichida saqlash kerak. Natriyning mayda qoldiqlarini spirtga oz-ozdan solib, eritib yuborish zarur.

11. Moy hammomi bilan ishda uning haroratini termometr bilan tekshirib turish kerak. Moyni o't olish haroratigacha qizdirish yaramaydi. Qizib turgan moy ustiga suv tomchisi yoki reaksiya suyuqligi to'kilmasligi zarur, aks holda moy sachrash va hatto, yonib ketishi ham mumkin.

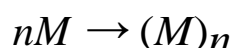
# I BOB. POLIMERLAR SINTEZI

## NAZARIY QISM

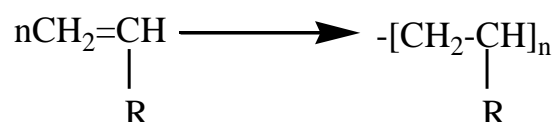
### 1.1. Polimerlanish reaksiyalari

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

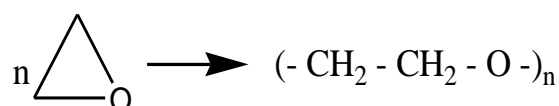
Polimerlanish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha tasvirlanishi mumkin:



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

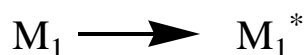


Polimerlar hosil bo‘lish reaksiyalarini qatnashayotgan monomerlar soniga qarab, gomopolimerlanish (bitta monomer) va sopolimerlanish (ikki yoki undan ko‘p monomerlar) deb farqlanadi. Ba‘zi hollarda tarkibida qo‘shbog‘ bo‘lmagan monomerlar asosida ham polimerlanish sodir bo‘lishi mumkin:

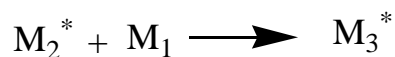
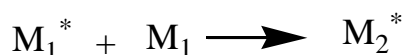


Zanjirli polimerlanish uchta elementar reaksiyadan iborat:

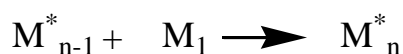
Faol markazning hosil bo‘lishi:



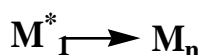
Zanjir rivojlanishi:



.....



Zanjir uzilishi:



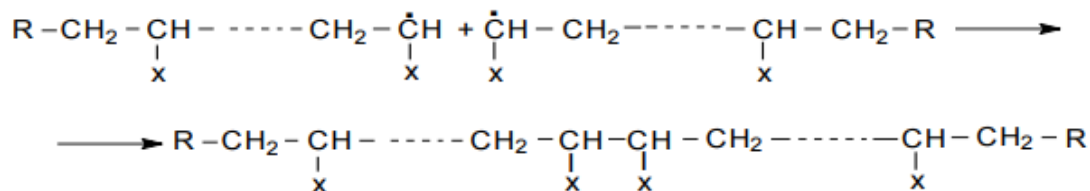
bu yerda,  $M_1$ -monomer molekulasi;  $M^*$ -faol markaz;  $M_2^*$ ,  $M_3^*$ ,...  
 $M_{n-1}^*$ ,  $M_n^*$  - rivojlanayotgan radikallar;  $M_n$  - polimer molekulasi.

### 1.1.1. Radikal polimerlanish

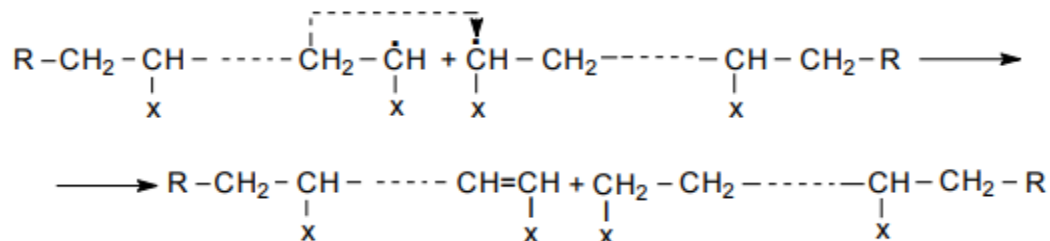
Zanjir rivojlanishi natijasida  $\pi$  - bog‘  $\sigma$  - bog‘ga aylanadi. Bu reaksiya  $\pi$  - va  $\sigma$  - bog‘lar energiyalari farqi hisobiga issiqlik chiqishi bilan boradi.

Juftlanmagan elektron yo‘qolishi bilan reaksion zanjir uziladi (o‘shidan to‘xtaydi). Shu sababli ikki radikalning o‘zaro ta‘siri zanjir uzilishiga olib keladi.

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



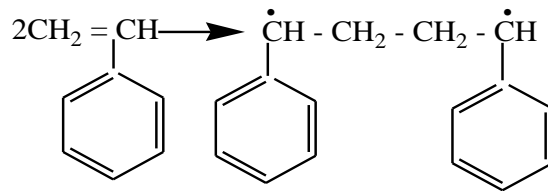
yoki disproportsilanish reaksiyasi hisoblanadi:



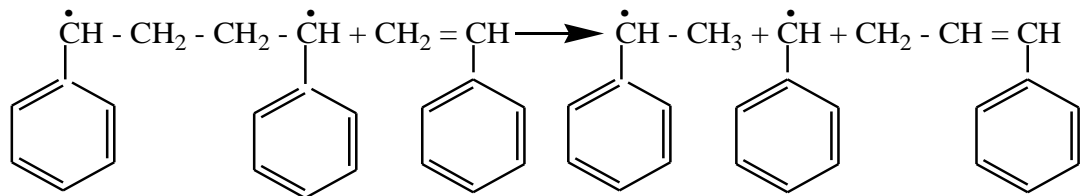
### 1.1.2. Radikal polimerlanishni initsirlash usullari

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

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



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



Initsirlovchi radikal

Bunda Ch.Uolling tomonidan taklif etilgan bimolekulyar initsirlash mexanizmi ancha ishonchli:

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

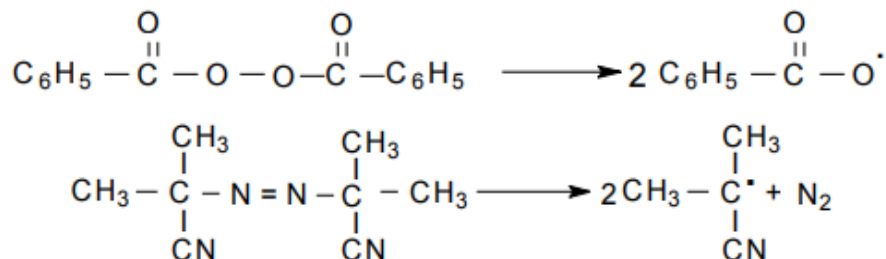
$$V = K \sqrt{I} \text{ yoki } V = KI^{0.5} \quad (1.1)$$

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

*Radiatsion polimerlash* – monomerlarni  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - nurlari, rentgen nurlari, tezlatilgan elektronlar va boshqa yuqori energiyali zarrachalar bilan nurlantirilganda ham polimerlanish reaksiyasini initsirlovchi erkin radikallar hosil bo‘ladi. Kichik unumli o‘zgarishlarda radiatsion polimerlanish fotokimyoviy polimerlanish qonuniyatlariga bo‘ysunadi.

*Moddiy initsiatorlar yordamida polimerlash* - sanoatda va ilmiy tadqiqot amaliyotida eng ko‘p ishlatiladigan usuldir. Initsiatorlar sifatida peroksidlar va diazobirikmalar radikallar manbai sifatida ko‘proq

ishlatiladi. Keng miqyosda ishlatiladigan peroksidlarga benzoil peroksidni va diazobirikmalar vakili sifatida azo-izo-moy kislotasining dinitrili (DAK)ni ko'rsatish mumkin:

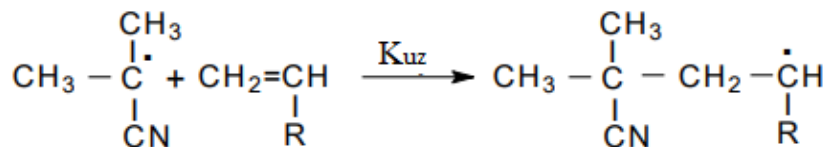


Iniatsiatorning parchalanishi haroratni ko'tarish yoki iniatsiator bilan reaksiyaga kirishadigan maxsus moddalar - *promotorlar* qo'shish bilan tezlatiladi.

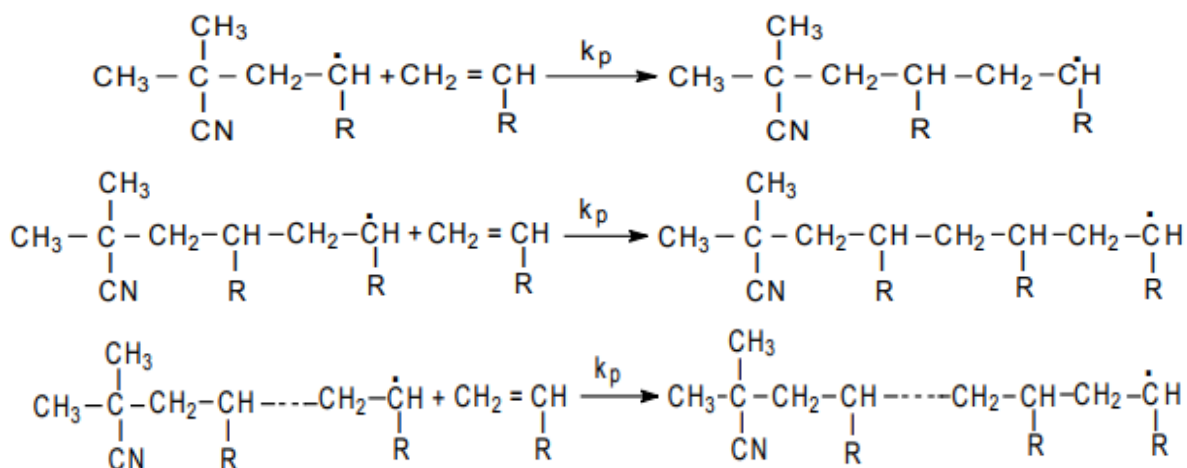
Radikal polimerlanish reaksiyasini quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:

### I. Initsirlash reaksiyasi (iniatsiator - DAK)

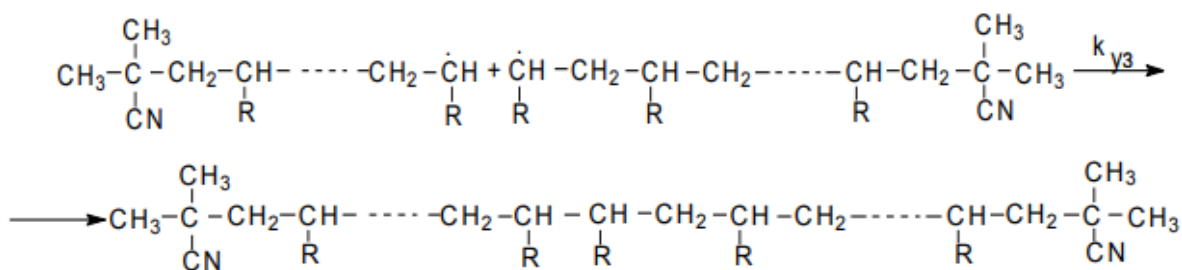
Hosil bo'lgan dimetiltsianmetil monomer molekulasini bilan birikib reaksiyon zanjirini boshlaydi:



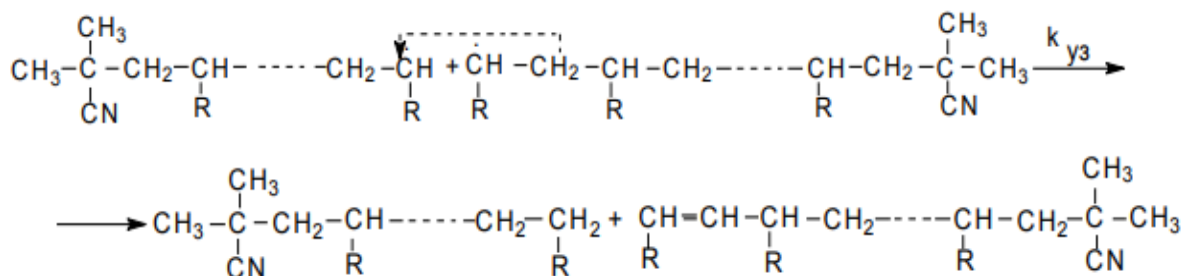
### II. Zanjirning rivojlanishi



### III. Zanjir uzilishi: a) rekombinatsiyalanish reaksiyasi orqali



b) disproporsiyalanish reaksiyasi orqali



Zanjir uzilish reaksiyalaridan ko‘rinib turibdiki, radikal polimerlanishda hosil bo‘ladigan mahsulot polidispers bo‘ladi.

Radikal polimerlanishning umumiy tezlik tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$V = - \frac{dM}{dt} = k_p [R^\bullet] [M]$$

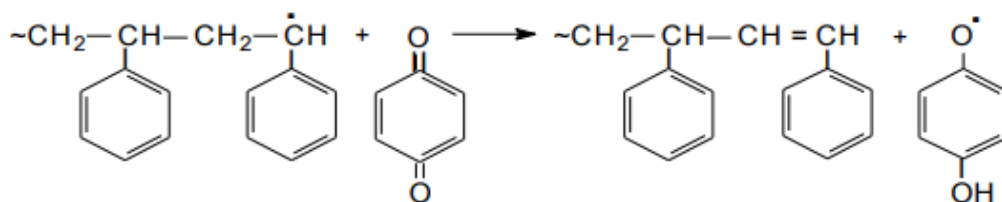
Reaksiyada faol markazlarning hosil bo‘lishi bilan ularning sarf bo‘lish tezligi teng bo‘lsa, bu *stasionar holat* deyiladi. Amalda stasionar holatning vujudga kelishi ancha qiyin, ammo unga yaqin holatni vujudga keltirish mumkin. Bu *kvazistasionar holat* deb ataladi.

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

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

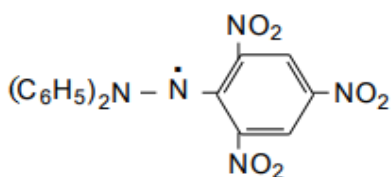
Misol sifatida stiroil polimerlanishining gidroksinon bilan ingibirlanishini keltirish mumkin. Bunda haqiqiy ingibitor bo‘lib gidroksinonning oksidlanish mahsuloti – initsirlovchi va rivojlanayotgan radikallar bilan semixinon radikalini hosil qiluvchi benzoxinon xizmat

qiladi.

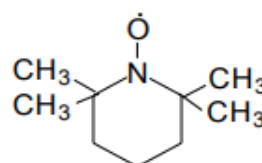


Ingibitorlar qatoriga polimerlanishni initsirlay olmaydigan, ammo radikallar bilan reaksiyaga kirisha oladigan barqaror radikallarni kiritish mumkin.

Bunday radikallardan difenilpikrilgidrazin va oksil-1 hisoblanadi.



Difenilpikrilgidrazin

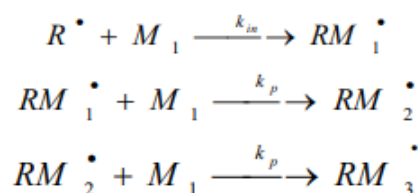


2,2,6,6 –tetrametilpiperidin-  
oksil-1 (TANAN)

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

### 1.1.3. Polimerlanish kinetikasi va unga ta‘sir qiluvchi omillar.

Radikal polimerlanishning har bir bosqichi o‘zining tezlik konstantasi bilan xarakterlanadi:



yoki umumiy ko‘rinishda



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

Polimerlanish reaksiyasining umumiy tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

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

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

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

bu yerda;  $n$  va  $m$  ning qiymatlari sharoitga qarab 0,5 dan va 1 dan chetlanishi mumkin.

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

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

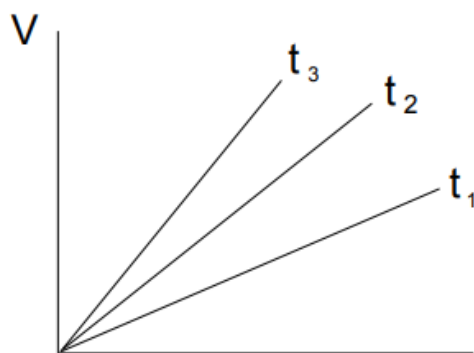
$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

bu yerda,  $k$  -reaksiyaning tezlik konstantasi;  $A$  - redokspotensial ko'paytiruvchi, u sterik omil deb ham yuritiladi;  $E$  - reaksiyaning faollanish energiyasi.

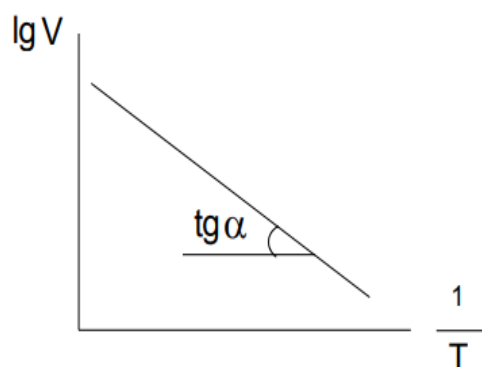
Polimerlanish jarayonlari uchun faollanish energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E_p + \frac{E_{in}}{2} - \frac{E_{uz}}{2} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{E_{in}}{2} + (E_p - \frac{E_{uz}}{2})$$

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

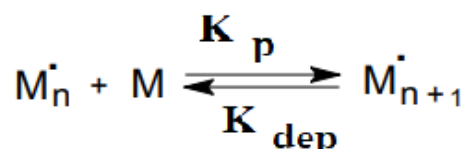


1-rasm. Polimerlanish tezligining haroratga bog'liqligi.



2-rasm. Polimerlanishning faollanish energiyasini aniqlash grafigi.

olsak, umumiy faollanish energiya  $E$  uchun 84 kDj/mol qiymatni olamiz. Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir haroratda qaytar bo'lib qoladi, ya'ni polimerlanish bilan depolimerlanish muvozanatga keladi:

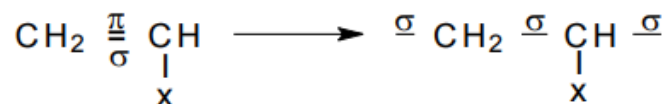


bu yerda,  $k_p$ - zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi;  $k_{\text{dep}}$ - teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

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

#### 1.1.4. Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

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



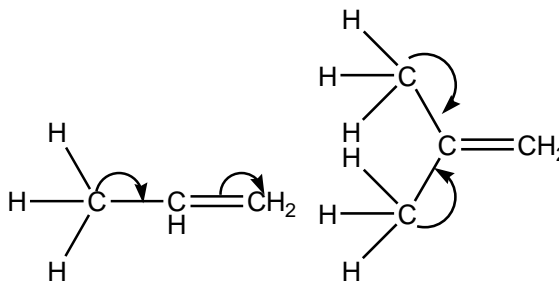
$\pi$ -bog'ning uzilishi hisobiga ikkita  $\sigma$ -bog' hosil bo'ladi.

C=C bog' energiyasi 145,5 kkal/mol va C-C bog' energiyasi esa 84·2 kkal/mol bo'lgani uchun bularning farqi reaksiyaning issiqlik effekti qiymatini belgilaydi:

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

Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kichik. Masalan, propilen va izobutilendagi metil guruhi elektrondonor

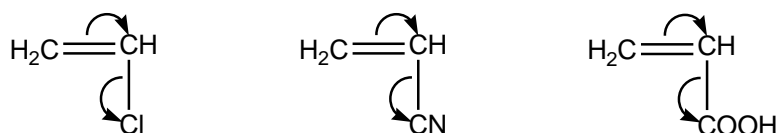
o‘rindosh bo‘lgani uchun elektronlarni metilen guruhning o‘rindoshi bo‘lmagan uglerod atomi tomon yo‘naltirishi oqibatida qo‘shbog‘ qutblanadi:



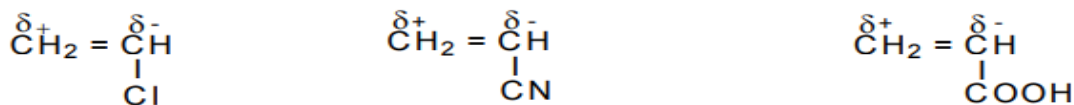
Qutblanish oqibatida o‘rindoshli etilen molekulasida bitta uglerod atomi elektron buluti yuqori zichlikka, ikkinchisi esa past zichlikka ega bo‘ladi:



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



Natijada elektronlar zichligi o‘rindoshli uglerod atomi tomon siljiydi:



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

## 1.2. Radikal sopolimerlanish reaksiyalari

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

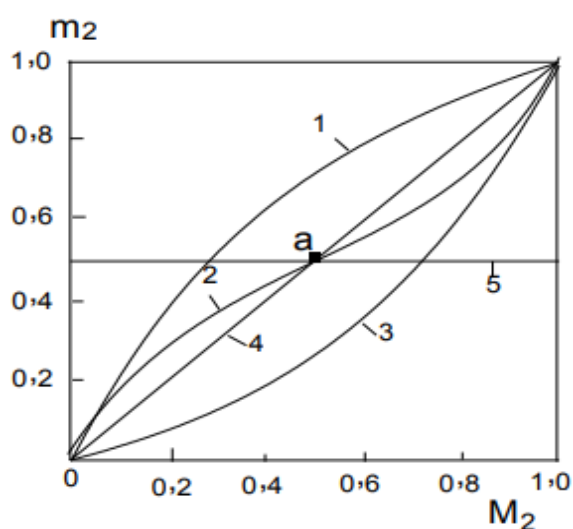
Ko‘p hollarda sopolimer tarkibi shu sopolimer uchun olingan

dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qiladi.

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

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

$r_1$  va  $r_2$  kattaliklar sopolimerlanish konstantalari yoki monomerlarning nisbiy faolligi deyiladi va sopolimerlanayotgan sistemaning muhim xarakteristikalaridan hisoblanadi. Bu kattaliklarga «monomer tarkib- polimer tarkib» egrisining ko‘rinishi bog‘liq bo‘ladi (3-rasm).



3-rasm. Sopolimer tarkib diagrammasi.

1-  $r_1=0,1$ ;  $r_2=1,0$ ;

2-  $r_1=r_2=0,135$ ;

3-  $r_1=10$ ;  $r_2=0,1$ ;

4-  $r_1=1,0$   $r_2= 1,0$ ;

5-  $r_1=0$ ;  $r_2=0$

$r_1 \cdot r_2 = 1$  bo‘lgan hollarda “ideal” sopolimerlanish deyiladi, yani bunda sopolimer tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibiga mos keladi.

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

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

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

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

### 1.2.1. $r_1$ va $r_2$ larni hisoblash usullari

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

$r_1$  va  $r_2$  ni quyidagi usullar bilan hisoblash mumkin:

Mayo-Lyuis usuli;

Faynemann-Ross usuli;

Abkin-Gindin-Medvedev usuli;

Ezrielev-Broxina-Roskin usuli;

Kelen-Tyudesh usuli

### 1.2.2. Ionli polimerlanish

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

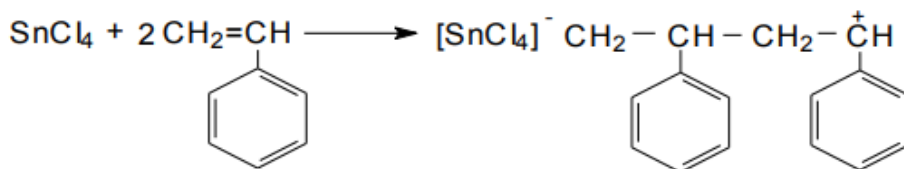
*Kation polimerlanish.* Makromolekula hosil bo‘lishida rivojlanayotgan faol markaz musbat zaryadga ega bo‘lgan jarayonlar kation (elektrofil) polimerlanish deyiladi.  $C=C$  qo‘shbog‘li to‘yinmagan monomerlar kation polimerlanishining asosiy mezoni bo‘lib qo‘shbog‘ning nukleofilligi hisoblanadi.

Odatda katalizatorlar sifatida kislota tabiatli moddalar: protonli va

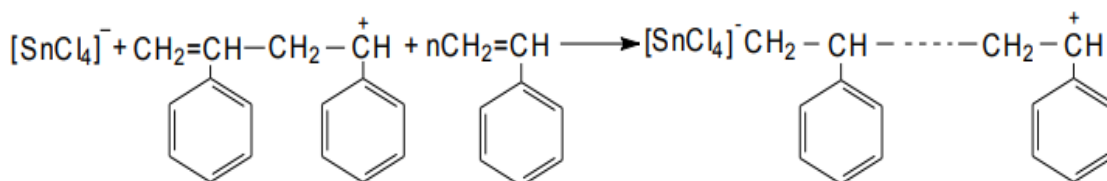
aprotonli kislotalar, Lyuis kislotalarining elektron donorli birikmalar bilan komplekslari,  $\text{Ph}_3\text{C}^+\cdot\text{SbCl}_6^-$  turdagi karboniy tuzlari,  $\text{Et}_3\text{O}^+ \text{SbCl}_6^-$  xilidagi oksoniy tuzlari xizmat qiladi.

Lyuis kislotalari- $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$  va boshqalardan yuqori molekulyar polimerlar hosil bo'lishiga olib keluvchi alkenlarning past haroratli kation polimerlanishi uchun foydalaniladi.

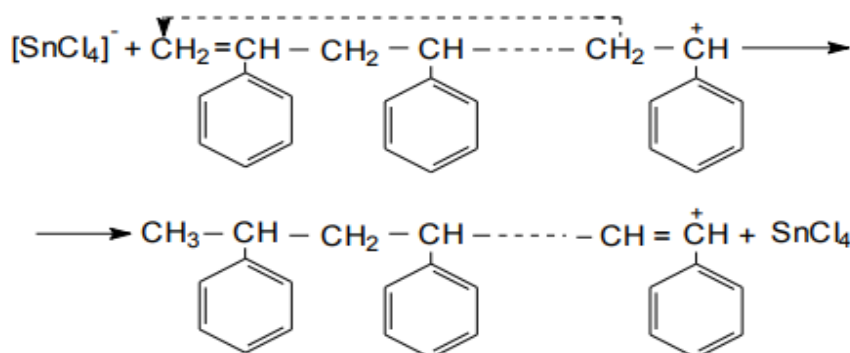
Olefinlarning metall galogenidlari ta'sirida polimerlanish mexanizmini stirolning qalay to'rtxlorid ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin. Stirolni  $\text{SnCl}_4$  bilan ta'sirlashib, avvalo kompleks hosil qiladi va u navbatdagi stirolni molekulasini bilan birikib faol markaz-karboniy ioni hosil qiladi:



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

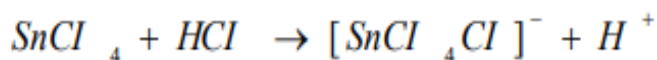
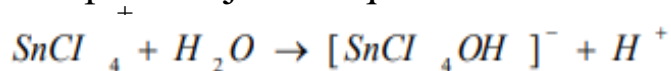


Bunda rivojlanayotgan ion qarama-qarshi uchlarning to'qnashishi natijasida katalizatorning ajrab chiqishi va makromolekula uchlardagi zvenolarning birida qo'shbo'g' hosil bo'lishi bilan zanjir uziladi:

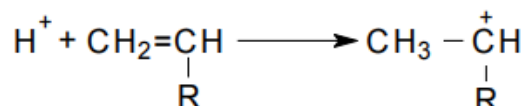


Ba'zi hollarda katalizator kiritishning o'zi polimerlanishning boshlanishiga yetarli bo'lmaydi. Sistemaga nam havoning kiritilishi ham tezda polimerlanishning boshlanishiga sabab bo'ladi. Bunday reaksiyada suv *sokatalizator* vazifasini bajaradi.

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



Ajrab chiqqan proton monomer molekulasi bilan ta'sirlashib faol markaz - karboniy ioni hosil qiladi:



Ko'pincha kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi manfiy qiymatga ega bo'ladi. Demak, ionli polimerlanishning faollanish energiyasi radikal polimerlanish faollanish energiyasidan kam bo'ladi.

Ionli polimerlanishning faollanish energiyasi quyidagicha ifoda qilinadi:

$$E = E_{in} + (E_p - E_{uz})$$

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

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

$$\text{Faol markazning hosil bo'lishi: } V_{in} = K_{in} [M][K]$$

$$\text{Zanjirning rivojlanishi: } V_p = K_p [M][M_n^+]$$

$$\text{Zanjirning uzilishi: } V_{uz} = K_{uz} [M_n^+]$$

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

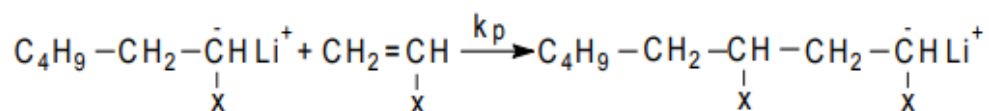
Polimerlanish darajasi ( $\bar{P}$ ) bilan monomer konsentratsiyasi orasida quyidagicha bog'lanish bor:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{uz}} = \frac{K_p [M][M_n^+]}{K_{uz} [M_n^+]} \quad \text{yoki} \quad \bar{P} = K [M]$$

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

*Anion polimerlanish.* O‘sayotgan zanjir uchida faol markaz anion bo‘lsa, bunday zanjirli polimerlanish *anion polimerlanish* deyiladi. Zanjir o‘shish bosqichi monomerning  $\beta$  -uglerod atomiga anionning nukleofil xujumi natijasida sodir bo‘lib, natijada yangi  $\sigma$ - bog‘ hosil bo‘ladi,  $\pi$ -bog‘ning juft

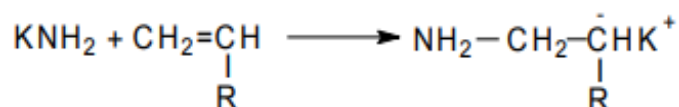
elektronlari oxirgi  $\alpha$ -uglerod atomiga ko‘chadi:



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

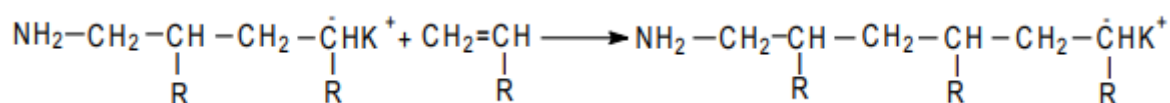
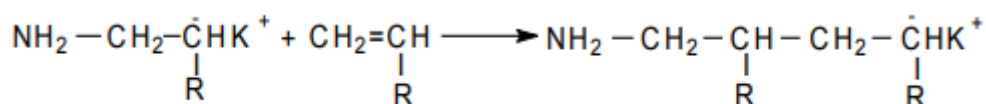
Anion polimerlanish mexanizmini to‘yinmagan birikmalarning kaliy amidi ( $\text{KNH}_2$ ) ammiak muhitida polimerlanishi misolida ko‘rish mumkin:

Faol markazning hosil bo‘lishi

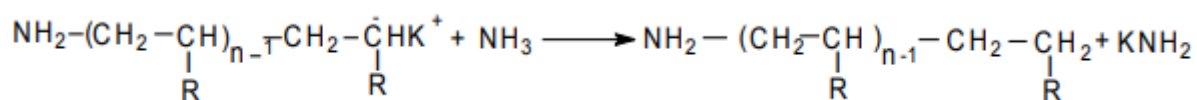


$\text{K}^+$  bu yerda qarshi ion vazifasini o‘taydi. Zanjir rivojlanishi

Zanjir rivojlanishi:



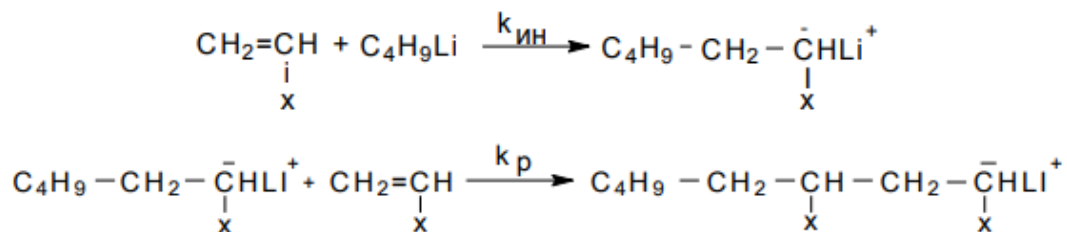
Zanjir uzilishi:



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

Ishqoriy metallar, ularning amidlari bilan akril kislota hosilalari-akrilonitril, metakrilonitril, metilmetakrilat yaxshi polimerlanadi. Ko‘pincha, ayniqsa, sanoatda anion polimerlanish katalizatorlari sifatida

metallorganik birikmalar, masalan, n-butillitidydan foydalaniladi:



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

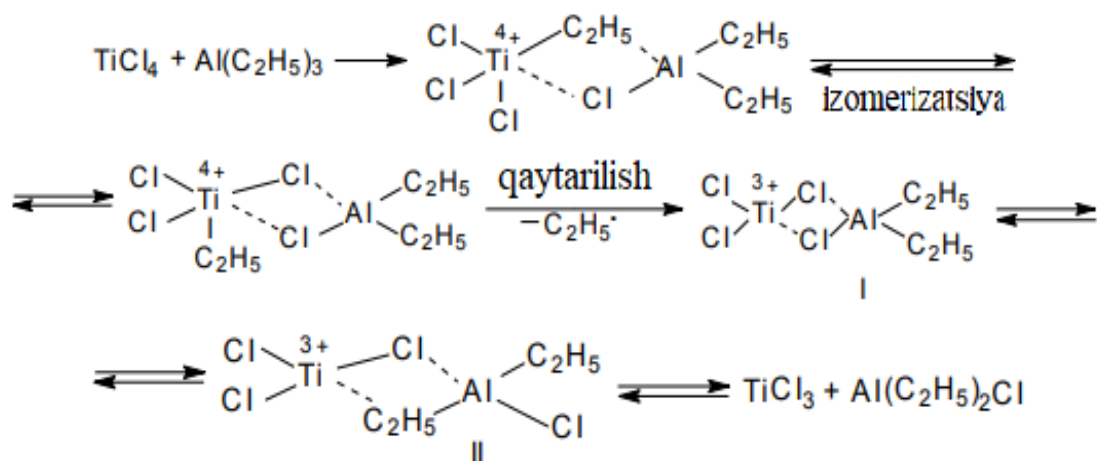
Ma‘lum sharoitlarda, erituvchi yoki monomerga zanjir uzatilish bo‘lmaganda va boshqa uzilish reaksiyalarida anion mexanizmda polimerlanuvchi ba‘zi sistemalarda, «jonli» polimerlanish deb ataluvchi, polimer zanjirlar hosil bo‘ladi va ular uzoq vaqt (1-2 haftagacha) saqlanib polimerlashni boshlash xususiyatini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

*Stereospetsifik polimerlanish.* Taktik strukturalar (izotaktik yoki sindiotaktik) hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladigan polimerlanish reaksiyalari *stereospetsifik polimerlanish*, bunday polimerlar esa *stereotartibli polimerlar* deb ataladi.

Koordinatsion polimerlanish katalizatorlari orasida *stereospetsifik* nomini olgan Sigler-Natta kompleks katalizatorlari alohida ahamiyatga ega.

Hozirgi vaqtda Sigler-Natta katalizatorlari sifatida ikki birikma - o‘tish metali va I-III guruh metallarining kombinatsiyasi ( $\text{TiCl}_3 + \text{AlR}_n\text{Cl}_{3-n}$ ) tushuniladi.

Sigler-Natta geterogen katalizatorlarini tayyorlash uchun  $\text{TiCl}_4$  ni  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  bilan uglevodorod muhitida aralashtirilganda  $\text{Ti}^{4+}$   $\text{Ti}^{3+}$  gacha qaytariladi va yuqori disperslikda katalitik faol cho‘kma (kolloid dispers)  $\beta - \text{TiCl}_4$  hosil qiladi; buning sirtida alkil guruhlar tutgan faol markazlar joylashadi:



Alyuminiyalkilxlorid eritma va katalizator sirtida I yoki II kompleks ko‘rinishida bog‘langan cho‘kma orasida taqsimlanadi.

### Nazorat savollari

1. Polimerlanish tezligi harorat ko‘tarilishi bilan ortsa, jarayon radikal mexanizmida boradimi yoki ionli mexanizmida boradimi? Harorat ta‘siridan tashqari initsirlash mexanizmini aniqlash uchun yana qaysi tajriba usullaridan foydalanish mumkin?
2. Radikal polimerlanishning elementar bosqichlarini yozing.
3. Radikal polimerlanishning asosiy initsirlash usullarini sanab bering
4. Polimerlanish reaksiyasini termodinamika nuqtai nazaridan tushuntiring.
5. Ingibitorlar nima? Ingibirlanish mexanizmini yozing.
6. “Gel-effekt” nima? U qanday sharoitlarda hosil bo‘ladi?
7. Ionli polimerlanish bilan radikal polimerlanishning qanday umumiy tomonlari bor?
8. Ionli polimerlanish reaksiyalariga katalizator tanlash nimaga asoslangan?
9. Kation polimerlanish mexanizmi va uning qonuniyatlari.
10. Stirolning  $\text{SnCl}_4$  ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
11. Akrilonitrilning  $\text{NaNH}_2$  ishtirokida anion polimerlanish reaksiyasi mexanizmini yozing.
12. Ion-koordinatsion polimerlanish nima?
13. Butadienning butillitiy ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

14. Initsirlash tezligi va uni aniqlashning qanday usullarini bilasiz?
15. Zanjir o'sish va uzilish tezliklari konstantalari va ularni aniqlash usullari nimadan iborat?
16. Stereotartibli polimerlarga misollar keltiring.
17. Na-naftalin bilan initsirlanadigan metilmetakrilatning polimerlanishi suvli, tetragidrofuranli va nitro-benzolli eritmalarda olib borilgan. Polimerlanish tezligi qaysi erituvchida maksimal bo'ladi?
18. Quyida keltirilgan sistemalardagi har bir katalizatoridan initsirlovchi zarracha yoki faol markazni ko'rsating:

Monomer	Katalizator
$C_6H_5CH=CH_2$	$(C_6H_5CO_2)_2$
$CH_2=C(CN)_2$	$(CH_3)_3C-COOH + Fe^{2+}$
$CH_2=C(CH_3)_2$	Na – naftalin
$CH_2=CH-O-H-C_4H_9$	$H_2SO_4$
$CH_2=CH-Cl$	$BF_3$
$CH_2=C(CH_3)-CO_2CH_3$	$H-C_4H_9Li$
$CH_2=O$	$H-C_4H_9Li$
$CF_2=S$	$H-C_4H_9Li$

Reaksiya tenglamalarini yozing. Sanab o'tilgan har bir monomerni polimerlash uchun qaysi katalizatorlardan foydalanish mumkin? Javobingizni izohlang. Har bir holatda reaksiyani amalga oshirish uchun qanday reaksiya sharoitlari (ya'ni harorat, erituvchi) talab etiladi?

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

$$V_p = [TiCl_4][izobutilen][H_2O]$$

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

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

20. Radikal sopolimerlanish reaksiyasida qanday omillar sopolimer tarkibiga taʼsir koʻrsatadi?
21. Sopolimerlanish konstantalarining fizik maʼnosi nima?
22. Nima uchun sopolimer tarkibi reaksiya davomida oʻzgarib boradi?
23. Sopolimerlanishning kompozitsion xilma-xilligi nima? Qanday sharoitda sopolimer tarkibi bilan dastlaki monomerlar tarkibi bir xil boʻladi?
24. «Q-e» sxema nimani anglatadi?

### 1.3. Polikondensatlanish reaksiyalari

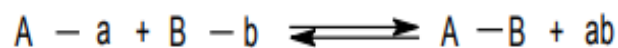
Polikondensatsiya reaksiyasi uchun amaliyotda -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH funksional guruhli monomerlardan foydalaniladi. Polikondensatlash reaksiyasi bo'yicha olingan polimerning elementar zvenosi tarkibi dastlabki monomer tarkibiga mos kelmaydi. Quyi molekulyar birikmalar sifatida suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va boshqalar ajrab chiqadi.

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

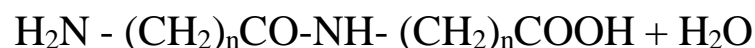
Odatiy muvozanatli kondensatsiyaga eterifikatsiya reaksiyasi misol bo'la oladi:



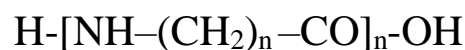
yoki umumiy holda



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



Umumiy holda

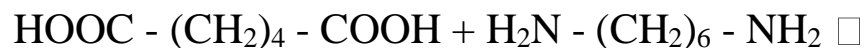


shaklida yozish mumkin.

Bir tur monomerning kondensatlanishi *gomopolikondensatlanish deyiladi*. Polikondensatlanish reaksiyasining amalga oshishi funksional guruhlar orasidagi masofaga bog'liq. Agar -CH<sub>2</sub> guruhlar soni 5 tadan ortiq bo'lsa, funksional guruhlar orasidagi masofa uzayib, polikondensatlanishga sharoit yaratiladi:



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



Umumiy holda



shaklida yozish mumkin.

Polikondensatlanish reaksiyasi yordamida chiziqli, tarmoqlangan va fazoviy polimer olish mumkin.

### 1.3.1. Polikondensatlanish kinetikasi

Polieterifikatsiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

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

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

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

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

Bundan quyidagini hosil qilinadi:

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

Bu tenglamani quyidagi ko‘rinishda yozish mumkin:

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

bu yerda,  $K_{\text{HA}}$ -HA kislotaning dissotsilanish konstantasi. Katalizator sifatida kuchli HA kislota, masalan sulfat kislota qo‘shilishi yoki qo‘shilmasligidan qat‘iy nazar, reaksiya kinetikasi ancha o‘zgaradi.

## Karozers tenglamasi

Hosil bo'ladigan polimerlarning tabiati funksional guruhlar soni va tabiatiga bog'liq. Monomerdagi bunday guruhlar soni uning *funksionalligi* deyiladi; shunga ko'ra bifunksional, trifunksional, polifunksional monomer turlariga bo'linadi.

Polimerlanish darajasi  $x$  va reaksiya unumi (chuqurligi)  $r$  orasida

U. Karozers tomonidan taklif qilingan matematik bog'liqlik mavjud:

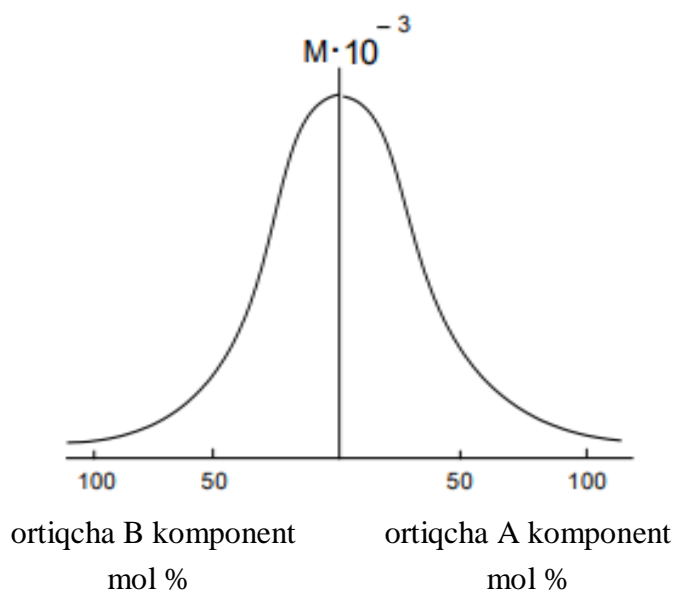
$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{x f}$$

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

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

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

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



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

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

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

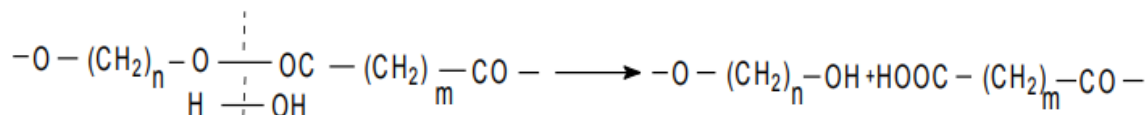
Bu V. V. Korshakning funksional guruhlar noekvivalentligi qoidasi deb ataladi.

Bu yerda  $M_V$ ,  $M_A$  va  $M_{ab}$  ortiqcha olingan komponentning, ikkinchi komponentning va reaksiyaning qo‘shimcha mahsuloti molekulyar massalari.

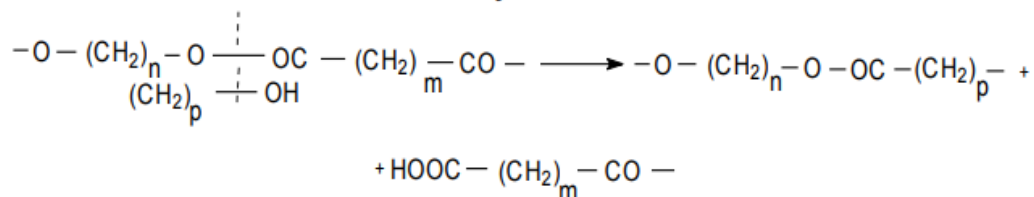
### 1.3.2. Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar

Polikondensatlanishda turli xil destruktiv reaksiyalar sodir bo‘ladi. Destruksiya reaksiyalarining eng keng tarqalgani gidrolizdir. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog‘lar destruksiya jarayoniga uchraydi va polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliatsetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:

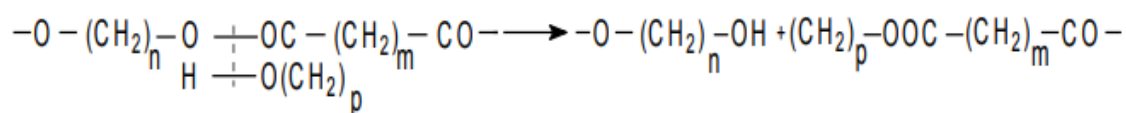
Kislota ta‘sirida atsidoliz reaksiyasi ketadi:



Kislota ta‘sirida atsidoliz reaksiyasi ketadi:



Spirt ta‘sirida esa alkagoliz sodir bo‘ladi:



Bu reaksiyalar natijasida efir bog‘larining va ozod funksional guruhlar sonlarining yig‘indisi o‘zgarmaydi, lekin poliefirning o‘rtacha molekulyar massasi kamayadi.

### 1.3.3. Polikondensatlanishning amaliy usullari

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

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

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

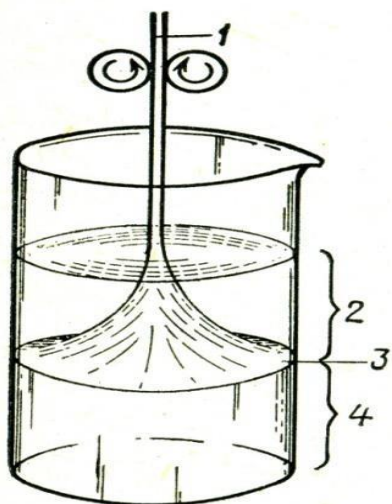
Eritmada polikondensatlash orqali hosil bo'lgan polimer eritma holida bo'lgani uchun (loklar, bo'yoqlar, pardalar, yigiruv eritmalari va h.k.) sanoatda katta ahamiyatga ega.

*Emulsion polikondensatlanish.* Bu reaksiya ikki fazali sistemalarda boradi, bulardan biri fazalardan birining hajmi reaksiyon zona bo'lsa, ikkinchisi makromolekulalar hosil qiluvchi jarayonning so'nggi bosqichi kimyoviy reaksiya. Geterogen sistema bo'lishiga qaramay, polikondensatsiya eritmadagi kabi, fazalardan birining tomchilarida boradi.

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

*Fazalararo polikondensatlash.* Fazalararo polikondensatlash ikkita bir- biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik

chegarasida sodir bo‘ladi. Fazalararo polikondensatlanish geterogen qaytmas jarayon bo‘lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig‘idagi sirtga diffuzlanishi bilan xarakterlanadi. Dastlabki reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita suyuqlikda eritiladi.



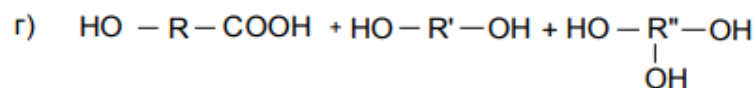
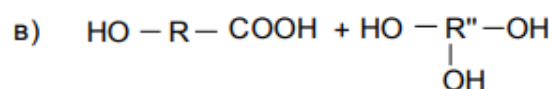
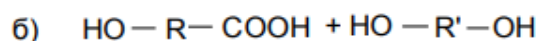
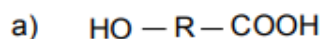
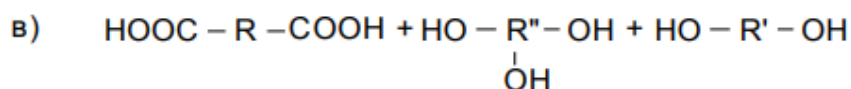
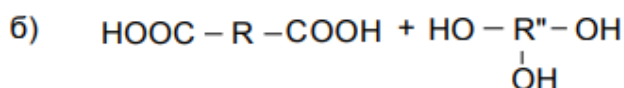
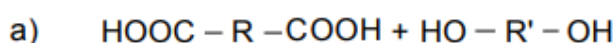
5-rasm. Fazalar orasidagi sirtidan hosil bo‘lgan poliamid tolasini uzluksiz chiqarib olish: 1-yassi parda; 2-diamin va asosning suvli eritmasi; 3-fazalar orasida hosil bo‘lgan polimer parda; 4- dixlorangidridning organik erituvchidagi eritmasi.

Fazalarga ajralish chegarasida yupqa polimer pardasi hosil bo‘ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo‘ladi. Odatda fazalararo polikondensatlash xona haroratida olib boriladi. Usulning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidir. Bundan tashqari, bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintez qilish qiyin bo‘lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiq bo‘ladi.

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

## Nazorat savollari

1. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining asosiy farqlari nimalardan iborat?
2. Polikondensatlanish reaksiyasining yo‘nalishi qanday mezonlarga bog‘liq?
3. Muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish tushunchalari.
4. V.V. Korshakning noekivalentlik qoidasi.
5. Karozers tenglamasining ahamiyati nimada?
6. Polikondensatlanish reaksiyasida qanday destruktiv reaksiyalar mavjud? Ularni yozing.
7. Polikondensatlanish reaksiyasiga harorat qanday ta‘sir qiladi?
8. Eng ko‘p tarqalgan polikondensatsion polimerlarning olinishini yozing.
9. Bosqichli (migratsion) polimerlanish va uning polikondensatlanishdan farqi.
10. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasi qanday omillarga bog‘liq?
11. Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo‘ladigan murakkab poliefirlarning strukturalarini tasvirlang:



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

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

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

15. Reaksiyaning qaysi bosqichi (yoki bosqichlari)da sikllanish imkoniyati bor? 15 Reaksiya unumi 99,5% bo'lgandagi 15000 molekulyar massali poliamid olish uchun adipin kislotasi va geksametildiaminning boshlang'ich nisbati qanday bo'lishi kerakligini hisoblang. Bunday polimer makromolekulalari uchlarida qanday guruhlar bo'ladi?

## AMALIY MASHG'ULOTLAR

Yuqori molekulyar birikmalar sintezi bo'yicha bajariladigan amaliy ishlar uch qismga bo'lingan: polimerlanish, sopolimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari. Har bir talaba shu qismlarda keltirilgan vazifalardan birini bajaradi.

### A) POLIMERLANISH REAKSIYASI

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

#### 1.1-ish. Dilatometrda ishlash metodikasi.

1.6-rasmda dilatometrning umumiy ko'rinishi tasvirlangan. Dilatometr polimerlanish jarayoni boradigan rezervuar va kapillyardan iborat bo'lib, katetometr yoki gorizontal mikroskop yordamida kapillyardagi suyuqlik sathini pasayishi, ya'ni sistemaning siqilishi aniqlanadi.



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

Buning uchun avvalo dilatometrning kapillyarini radiusi olchanadi. Quruq dilatometrغا ignali shprints orqali (yoki kapillyarli voronka orqali) distillangan suvni pastki rezervuardan 1 sm yuqoriroq sathgacha quyiladi. Suvning bu sathi belgilanib olinadi va dilatometr analitik tarozida tortib olinadi. So'ngra dilatometrغا kapillyarning teparoq qismi tolguncha yana suv quyiladi, buni ham sathi belgilanib olingach, dilatometr yana tarozida tortiladi. Suvning ikki sathi orasidagi masofa olchanib, kapillyarning radiusi topiladi. Dilatometrning radiusi topilgach, suvni tokib tashlab, dilatometr quritiladi va tarozida ogirligi tortib olinadi.

Dilatometrni monomer bilan toldirish va uning dastlabki hajmini

aniqlashni quyidagicha amalga oshirish mumkin. Dastlab, bo'sh dilatometrni, keyin monomer yoki uning eritmasi bilan to'ldirilgan dilatometrni og'irligi aniqlanadi. Dilatometrni to'ldirish rezervuarni suyuq azot yordamida sovutish yoki kapillyar voronkachalar yordamida bajariladi. To'ldirilgan dilatometrtdagi suyuqlik meniski kapillyar tepasidan 2–3 sm pastda turishi kerak. To'ldirilgan dilatometr termostatga o'rnatiladi va 10 daqiqa o'tgach katetometr yordamida suyuqlik sathi belgilanadi. Suyuqlik hajmining kamayishi vaqti – vaqti bilan (1– 2 daqiqada) 20 – 30 daqiqa davomida o'lchab boriladi.

Monomerning polimerga aylanishi foiz miqdori quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

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

bunda:  $\Delta V$ - reaksiyon sistemaning hajmining o'zgarishi,  $\Delta V = \pi r^2 \Delta h$  (r—dilatometr kapilyarini radiusi)

V – reaksiyon sistemaning dastlabki hajmi,  $\text{sm}^3$ , (tajriba haroratda)

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

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

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

Polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagi ifoda orqali hisoblanadi.

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

bunda m – monomerning molekulyar massasi;

$\Delta t$  – hajmning  $\Delta V$  ga o'zgarishi uchun ketgan vaqt.

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

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

$K^*$ —tuzatilgan kontraksiya faktori;  $\alpha_m$ —monomerning termik

kengayish koeffitsienti;

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

Misol tariqasida metilmetakrilatning polimerlanishini ko'rib chiqaylik. (polimerlanish  $60^{\circ}\text{C}$  da,  $V=1\text{ml}$ ).

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

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

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

Shu xol uchun polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagicha hisoblanadi:

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

Jadval 1.1 da metilmetakrilat uchun  $K$  va  $K^*$  qiymatlari keltirilgan.

**Jadval 1.1**

Metilmetakrilat uchun  $K$  va  $K^*$  faktorlarining qiymatlari

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

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

## 1.2-ish. Metilmetakrilatning initsiatorning turli konsentratsiyalarida polimerlanishi.

**Ishdan maqsad.** Metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga initsiator miqdori taʼsirini oʻrganish va reaksiyaning initsiator boʻyicha tartibini topish.

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

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

**Ishning bajarilishi:** Ucha kolbachada 15 ml dan benzoil peroksidning metilmetakrilatdagi 0,2; 0,5; 0,7 % li eritmaları tayyorlab olinadi. Soʻngra dilatometrni inert gaz bilan puflab olgach, uzun ignali shprits orqali eritmalaridan birinchisini dilatometrning kapillyarini pastki qismigacha quyiladi. Dilatometrni endi monomer eritmasi bilan birga tortiladi va 70°C li termostatga oʻrnatilib, 5 daqiqadan keyin kapillyardagi suyuqlik sathi oʻlchanadi ( $h_0$ ), sekundomerni yurgizib, har 2-3 daqiqada suyuqlik sathining oʻzgarishi yozib boriladi. Katetometr yordamida suyuqlik sathini oʻzgarishi 30 daqiqalar chamasida davom ettiriladi. Shunday ishni qolgan eritmalar bilan ham bajariladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yozib boriladi.

Jadval

Initsiatorning konsentratsiyasi mol/l	Polimerlanish vaqti t, daq.	h <sub>t</sub> =h <sub>t</sub> -h <sub>0</sub>	Δh	ΔV cm <sup>3</sup>	Polimer unumi, %

Initsiatorning konsentratsiyasi quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

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

g-initsiatorning miqdori, g;  $M_u$  -initsiatorning molekulyar massasi,  $V_m$  - monomerning dilatometrda hajmi.

$$V_m = \frac{g_m}{d_{mt}^0} \quad \text{cm}^3$$

g<sub>m</sub>-monomerning ogʻirligi, g;  $d_{mt}^0$ -monomerning reaksiya sharoitidagi zichligi.

Hisoblash natijalaridan foydalanib, uch xil eritmadagi polimerning unumini vaqt o'tishi bilan o'zgarish grafigini chiziladi. Grafikdan vaqt birligida polimerning unumi X hisoblanib, polimerlanishning tezligi topiladi.

$$V = \frac{X \cdot d_m \cdot 1000}{t \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100}; \text{ mol/l} \cdot \text{sek}$$

t -reaksiya vaqti, daq.  $M_m$  -monomerning molekulyar massasi, X-t vaqtdagi polimer unumi, %.

Olingan natijalardan  $\lg V - \lg [I]$  koordinatalarida grafik chizib, hosil

bo'lgan chiziqning tga sidan initsiator bo'yicha tartibi topiladi.

### **1.3-ish. Monomer kontsentratsiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri**

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

**Reaktivlar:** Stirol (yoki boshqa monomer), initsiator (azo-izomoy kislotasining dinitrili), erituvchi ( $\text{CCl}_4$  yoki boshqa erituvchi).

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

**Ishning bajarilishi:** Uchta probirkada 0,0075 g dan initsiator solinadi va ustiga 1 ml dan stirol (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, initsiatorning og'irligi monomer massasiga nisbagan 0,5 % ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar nomerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan,  $\text{CCl}_4$ ) quyiladi. Monomer 1 ml dan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5; 1,0 va 2,0 ml dan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tortib olib, unga eritmalar quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan usulda polimerlanishni kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning kontsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

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

g-monomer og'irligi, g.; M-monomerning molekulyar massasi; V-eritmaning hajmi, ml.

Kuzatlgan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentratsiya mol/l	Vaqt t, daq.	h	$\Delta h$	$\Delta V$ sm <sup>3</sup>	X %

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

#### 1.4-ish. Stirolni eritmada polimerlanishi

**Ishdan maqsad:** Polistirolni molekulyar massasini va polimer hosil bo'lish unumini polimerlanish vaqtiga bog'liqligini o'rganish.

**Reaktivlar:** Stirolni, benzoil peroksid, benzol, izopropil spirti.

**Jihozlar:** 10 ml sig'imli ampulalar (4 dona), suv termostati, 25 ml sig'imli stakan (4 dona), chinni kosacha (4 dona), yassi tubli 100 ml sig'imli kolba (1 dona), viskozimetr, pipetkalar, sekundomer.

**Ishning bajarilishi:** 4 ml stirolni va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga baravardan qilib o'lchab quyiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60°C gacha qizdirilgan termostatiga quyiladi. Oradan 30 daqiqa o'tgach 1 - ampula, 60, 90, 120 minut o'tgach 2, 3 va 4 ampulalar termostatdan olib ochiladi. Qulaylik uchun ampulalar kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayoqcha bilan qorishtirilib, 10 ml izopropil spirti (cho'ktiruvchi) quyilgan stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmada silkitish (dekontatsin) bilan ajratiladi va yana izopropan spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va 60-80°C da quritgich shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Hosil bo'lgan polimerlar tortiladi va polimerni unumi monomer og'irligiga nisbatan foizda hisoblanadi. Hosil bo'lgan polimerlarni molekulyar massasi viskozimetrik yo'l bilan topiladi. Polimer hosil bo'lishi va uning molekulyar massasini polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafiklari chiziladi.

### **1.5-ish. Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish initsiatori bilan polimerlanishi**

**Ishdan maqsad:** Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan polimerlanish initsiatorlari bilan tanishish.

**Reaktivlar:** Haydalgan akrilonitril (5g), ammoniy persulfat (0,15g), natriy tiosulfat (0,1 g)

**Jihozlar** 250 ml sig'imli uch og'izli, teskari sovutgich, aralashtirgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiyon kolba (1 dona), suv hammomi, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi.

**Ishning bajarilishi:** Kolbaga 20 ml distillangan suv, 0,15 g ammoniy persulfat va 0,1 g natriy tiosulfatdan tayyorlangan eritma quyiladi. Eritmaga 5g akrilonitril qo'shiladi va mexanik aralashtirgich bilan eritma aralashtirib turilgani holda 60<sup>0</sup>C li suv hammomida 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan polimer cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlanib, sulfid ioniga nisbatan salbiy reaksiya berguncha iliq suv bilan yuviladi. Hosil bo'lgan polimerni 60<sup>0</sup>C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

## B) SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI

### 1.6-ish. Stirolni metakril kislota bilan sopolimerlanishi

**Ishdan maqsad:** Sopolimerlanish konstantalarini aniqlash.

**Reaktivlar:** Stiro, metakril kislota, initsiator, dimetilformamid.

**Jihozlar:** Ampulalar (3 ta), pipetkalar (2 ta), 100 sm<sup>3</sup> hajmli stakan (3 ta), Petri kosachasi (3 ta), konussimon kolba (3 ta), termostat.

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

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

$\alpha$  - karboksil guruhning miqdori, %;  $V_1$  va  $V_2$ -polimer eritmasini va kontrol

eritmani titrlash uchun sarf bo‘lgan ishqor eritmasining miqdori, ml; g-polimerii og‘irligi.

Karboksil guruhning miqdoridan foydalanib MAK ning sopolimerdagi miqdori topiladi:

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

$X_2$  - MAK ning sopolimerdagi miqdori, %,  $M_{MAK}$  -MAK ning molekulyar massasi,  $M_{f.g}$  - funktsional guruhning molekulyar massasi; Stirolning sopolimerdagi miqdori  $X_1=100-X_2$  dan topiladi.

Yuqoridagi qayd etilgan monomerlarning dastlabki aralashmadagi miqdoridan va MAK ning sopolimer tarkibidagi miqdoridan foydalanib  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $m_1$ ,  $m_2$  ya'ni dastlabki aralashmadagi monomerlarning molyar qismi va sopolimer tarkibidagi monomer zvenolarining molyar qismlari hisoblanib jadvalga yoziladi.

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

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

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

Monomer aralashmasining tarkibi				Sopolimerning miqdori		Sopolimerning tarkibi			
hajm nisbatida		molyar qismda		g	%	Og'irlik b-cha		molyar	
$M_1$	$M_2$	$M_1$	$M_2$			$m_1$	$m_2$	$m_1$	$m_2$

Jadvaldagi natijalar asosida Mayo-Lyuis va Faynman-Ross usullari bilan

$r_1$  va  $r_2$  hisoblanadi. Vazifa sifatida  $Q$  va  $e$  larni ham hisoblash topshiriladi.

### 1.7-ish. Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi

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

**Reaktivlar:** Metilmetakrilat, metakril kislotasi, azoizomoy kislotasining dinitrili (initsiator).

**Jihozlar:** Ampulalar (4 ta), pipetkalar (2 ta), 100 sm 3 hajmli stakan (4 ta), soat oynasi (4 ta), konussimon kolba (4 ta), termostat, quritgich shkaf.

**Ishning bajarilishi:** 4 ta quritilgan, toza ampulalarga 0,005 g dan initsiator solinadi va 5 ml dan metilmetakrilat va metakril kislotasining quyidagi molyar nisbatlarida quyiladi (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Aralashmalar

to'la erib ketguncha kutiladi va ampulalarni og'zi kavsharlanib yoki shlifli probkalar bilan berkitilib  $60^{\circ}\text{C}$  li termostatga o'rnatiladi. Sopolimerlanish reaksiyasi 5- 10% polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Keyin ampulalar sovutilib, undagi eritmalar stakandagi cho'ktiruvchiga (HCl ning 5% eritmasi) sekin asta tomiziladi. hosil bo'lgan cho'kma ajratilib, yuviladi va quritiladi. Karboksil guruhning miqdori, MAK ning miqdori va boshqa hisoblar 1.14 ishdagi kabi bajariladi. Vazifa: Sopolimerlanish konstantalari  $r_1$  va  $r_2$  hisoblanadi. Olingan natijalar asosida va metilmetakrilatning Q va e qiymatlari asosida (ilovada keltirilgan) metakril kislota uchun ushbu faktorlar topiladi.

### **1.8-ish. Tarkibi bo'yicha bir jinsli sopolimerlarning olinishi**

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

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

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

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

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

Buning uchun monomerlarni berilgan nisbatda uch og'izli kolbaga quyiladi, monomerlarning og'irligiga nisbatan 1 % miqdorda initsiatorni erituvchida eritilib kolbaga quyiladi. Kolbaga sovutgich, termometr,

aralashtirgich o'rnatilib termostatga joylashtiriladi. Berilgan xaroratda sopolimerlanish reaksiyasi olib boriladi. Reaksiya davomida ma'lum vaqt oralig'ida (masalan, reaksiya unumi har 10% ga oshganda) faolroq monomerning hisoblangan miqdori qo'shib boriladi. Reaksiya davomida reaksion aralashmadan ma'lum miqdorda olinib, hosil bo'layotgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Namuna quritilib, har bir sistema uchun o'ziga xos usul bilan sopolimerning tarkibi topiladi.

Qo'shiladigan monomerni miqdori quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

$$M_K = \frac{Q(M_1 + M_2)}{C - Q};$$

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

$$C = \frac{1+KP}{P(K-1)}; \quad K = \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]};$$

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

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

$m_2$  - sopolimer tarkibidagi monomerlarni konsentratsiyasi (molyar qismda).

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

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

*Vazifa:* Berilgan sistema uchun oddiy va kompensatsion usul bilan olingan sopolimerlarning tarkibi solishtiriladi.

## C) POLIKONDENSATLANISH REAKSIYASI

### 1.9-ish. Ftal angidridini glitserin bilan polikondensatlanishi.

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

**Reaktivlar:** Ftal angidridi, glitserin (suvsiz), atseton, KOH ning 0,1 n eritmasi.

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

**Ishning bajarilishi:** Farfor stakanga 22,0 g ftal angidridi va 13,3 g glitserin solinib shisha voronka bilan qopqoq qilib yopiladi. Stakanni tezda Vud qotishmali hammomda 180°C gacha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 2 soat davomida olib boriladi. So'ngra haroratni 200-220°C ga ko'tarib yana reaksiya davom ettiriladi. Reaksiya atsetonda qiyin eriydigan polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Reaksiya davomida reaksion aralashmadan kislota sonini topish uchun namuna olib turiladi. Namuna stakandagi moddalar suyuqlangandan so'ng 15, 30, 45 minutda va 1, 2, 3 soatda olinadi. Ftal angidridi yuqori haroratda stakan qopqog'i vazifasini bajarayotgan shisha varonkada yig'ila boshlaydi. Shuning uchun reaksion aralashmadan namuna olishda o'sha yig'ilgan ftal angidridining kristallarini qirib stakanga tushiriladi, aralashtirgach namuna olinadi; Reaksiya davomida olingan namunalarni eruvchanligi tekshiriladi va ulardagi efir soni (ES) topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

Reaksiya boshlangandan ketgan vaqt, soat	Titrlash uchun ketgan 0,1 n KOH eritmasini hajmi, ml.	Namuna og'irligi, g.	ES	M <sub>n</sub>

### Efir sonini aniqlash

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

bo'lishi mumkin.

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

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

ES quyidagi ifoda bilan topiladi;

$$ES=(a-v)T1000/g$$

a - kontrol tajribada (polimer namunasisiz) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml. v - polimer namunasi solingan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml; T- kislota ning titri, KOH ning mg bilan belgilangan miqdori, g -polimer namunasining og'irligi, g.

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

### **1.10-ish. Ftal angidridning etilenglikol bilan polikondensatlanishi.**

**Ishdan maqsad:** Poliefir olish bilan tanishish.

**Reaktivlar:** Ftal angidridi, etilenglikol;

**Jihozlar:** Shisha voronka, qum hammomi, chinni kosachalar, konussimon kolbalar, tigellar.

**Ishning bajarilishi:** 8,05 g ftal angidridi va 3.4 g etilenglikol chinni stakanga solinib ustini shisha voronka bilan jips qilib berkitiladi. Aralashmani vaqti-vaqti bilan aralashtirib turgan xolda 180 -185°C gacha qizdiriladi. Suyuq holdagi reaksiyon aralashma reaksiya davomida quyushib, yelimsimon ko'rinishga o'ta boshlaydi va nihoyat, uy haroratigacha sovutilganda (3-4 soatdan keyin) shishasimon ko'rinishga keladi. Reaksiya kinetikasini o'rganish maqsadida reaksiyon aralashmadan tigellarga namunalar olinib, reaksiyaga kirishmagan

kislotalarning miqdori titrlash bilan aniqlanadi. Buning uchun birinchi namuna ftal angidridi erishi bilan oq olinadi, soʻngra namunalarda 15, 30, 45, 60, 90 daqiqa va 2 soatda olinadi. Ftal angidridi qizdirish natijasida sublimatlanadi va natijada shisha voronka devorlariga kristall holida turib oladi. Shuning uchun namuna olinishidan oldin voronka devorlaridagi kristallar reaksiya aralashmaga qirib tushirilib aralashirilishi kerak boʻladi. Namunalarda titrlash yordamida kislota soni yoki efir soni topiladi.

*Vazifa:* Ftal angidridi bilan etilenglikol orasida boradigan reaksiya tenglamasini yozing.

Reaksiya davomida olingan namunalarning kislota va efir sonlari aniqlanib, vaqt birligidagi oʻzgarish grafigi chizilsin.

### **1.11-ish. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi.**

**Ishdan maqsad:** Mochevina-formaldegid smolasini olish.

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

**Jihozlar:** dumaloq tubli, teskari sovutgich oʻrnatilgan kolba, termometr, suv hammomi.

**Ishning bajarilishi:** Formalinning 40% li eritmasidan 26,5 g olib, unga 25% li ammiakdan 0,65 g qoʻshiladi va teskari sovutgich oʻrnatilgan dumaloq tubli kolbada yarim soat davomida qizdiriladi. Shundan soʻng eritma qaynoq holida filtrlanib, uning pH tekshiriladi. Eritmaning pH -7,6-7,8 dan kam boʻlgan taqdirda, eritmaga biroz ammiak qoʻshiladi. Soʻngra filtratga mochevinadan dastlab 3,75 g solinib, aralashma yarim soat davomida qizdiriladi va yana aralashma ustiga 3,75 g mochevina bilan birga 5 ml etil spirti qoʻshiladi. Eritmaning pH muhiti 4,6-5,0 ga yetguniga qadar aralashma 80°C da qizdiriladi. Odatda aralashmaning pH qiymati 4,6-5,0 ga 2-3 soatdan keyin keladi. Tiniq qiyomsimon reaksiya mahsulotini chinni kosachaga solib, 50-70 mm bosimda 70-80°C atrofida vakuum shkafda bugʻlatiladi. Mahsulot quyuk qiyom darajasiga yetganda 45°C da shishasimon holatga kelgunga qadar quritiladi.

*Vazifa:* Reaksiya tenglamasini yozing. Polimerning eruvchanligi va suyuqlanish haroratini aniqlang.

### **1.12-ish. Fenolni formaldegid bilan polikondensatlanishi.**

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

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

**Jixozlar:** Yumaloq tubli kolba, Libix sovutgichi, Vyruts kolbasi, farfor kosacha, termometr.

**Ishning bajarilishi:** 200 ml sig'imli kolbaga (sovutgich va termometr bilan jihozlangan) 9,4 g (0,1 mol) fenol solib 40-50°C gacha qizdiriladi. Fenol suyuqlangach 8,5 ml (0,085mol) 36 % formalin quyiladi. Aralastirib bo'lingach 1 n HCl eritmasidan 5 ml (0,005 mol) quyiladi. So'ngra aralashma 80°C da 10-15 daqiqa teskari sovutgich o'rnatilgan holda, kolbada qizdiriladi. 10-15 daqiqadan so'ng kolbadagi aralashma loyqalanadi va qavatlanadi. Shundan so'ng kolbani yana 0,5 soat davomida qizdiriladi. Kolbadan tepaga ajralib chiqqan qavatini ajratib olib, qolgan qismidan vakuumda (100 mm simob ust.) suvni haydab olinadi. Suvni haydab olinganda kolbani harorati 50°C dan pastga tushmasligi kerak. Reaksiya tugagach kolbadan smolasini farfor kosachasiga to'kib olinadi. Ishning bajarilishida o'qituvchi tomonidan olingan smolani urotropin yordamida qotirish vazifasi ham berilishi mumkin. Buning uchun 2 g smola olinib hovonchada 0,2 g urotropin bilan eziladi. 150°C gacha qizdirilgan pipetkaga temir plastinka qo'yib 45x45 mm maydonchada metall belkurakcha yordamida hosil bo'lgan aralashma yoyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng smola qotadi.

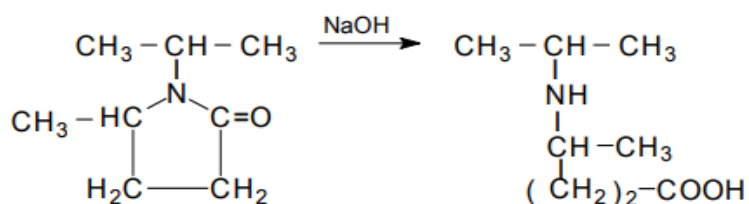
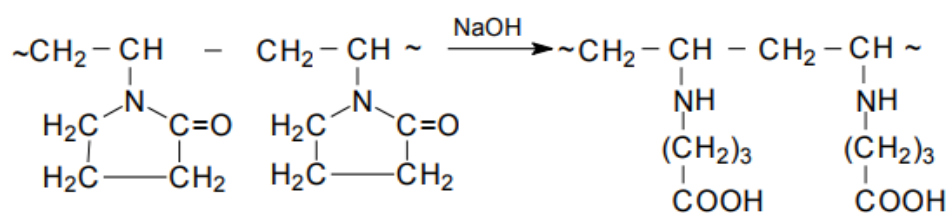
*Vazifa:* Reaksiya sxemasini yozish, smolani suyuqlanish haroratini aniqlash, eruvchanligini tekshirish.

## II BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI.

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

1. Polimerlanish darajasi o'zgarishdan kuzatiladigan reaksiyalar-polimeranalogik o'zgarishlar va ichki molekulyar reaksiyalar;
2. Polimerlanish darajasi ortishi bilan boradigan reaksiyalar-choklanish, payvand va blok-sopolimerlar;
3. Polimerlanish darajasi kamayishi bilan boradigan reaksiyalar-destruksiyanish.

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



N-izopropil-γ-valerolaktam

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

### 2.1. Polimerlarning kimyoviy xossalari o'ziga xosligi

Yuqorida polimerlarning kimyoviy reaksiylari tabiati jihatidan quyi molekulyar birikmalar reaksiyasidan keskin farq qilmasligini ko'rdik, ammo makromolekulaning katta o'lchami va uning polifunksionalligi polimerlarning kimyoviy reaksiylariga faqat polimerlarga xos bo'lgan qator xususiyatlarni kiritadi. Avvalo, polimer

zanjiridagi funksional guruhlar sterik noqulayliklari tufayli reaksiya oxirigacha bormaydi.

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

Makromolekulalargagina xos bo'lgan xususiyatlar quyidagilardan iborat:

*Zanjir effekti.*

*Konfiguratsion effektlar.*

*Kontsentratsion effektlar.*

*Konformatsion va ustmolekulyar effektlar.*

*Elektrostatik effektlar.*

## **2.2. Polimerlanish darajasi o'zgarishdan sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar**

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

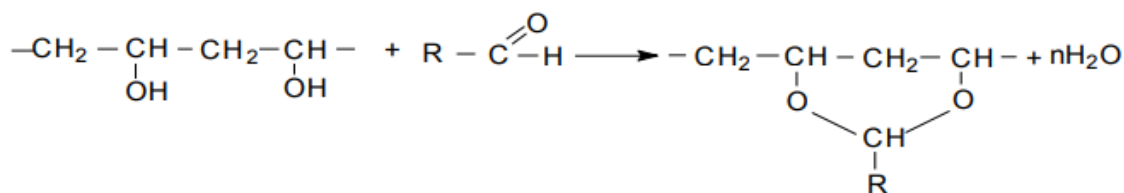
Bu reaksiya quyidagi hollarda katta ahamiyatga ega:

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

Bu reaksiyalar jarayonida makromolekulaning polimerlanish darajasi «*p*» o'zgarmaydi.

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

atsillash shular jumlasidan.

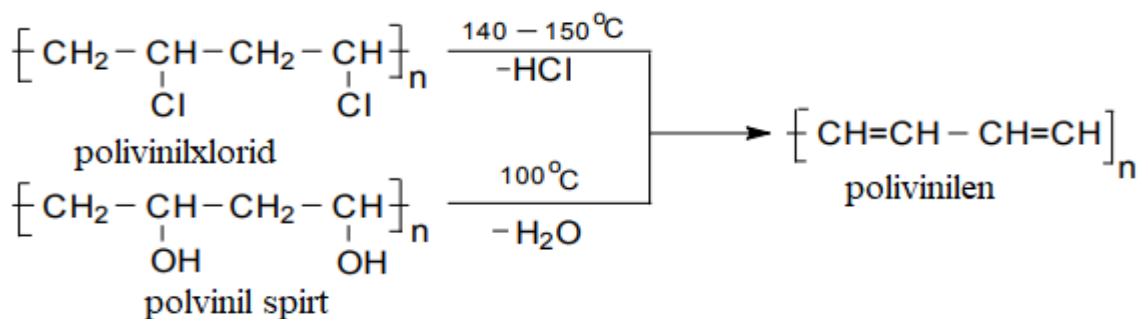


Ko'pchilik polimeranalogik o'zgarishlar sanoatda keng qo'llaniladi, masalan, sellyulozaning oddiy va murakkab efirlarini, polivinil spirtini olish, polietilen va polivinilxloridni xlorlash reaksiyalari shular jumlasidan.

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

a) o'zida to'yinmagan bog' tutuvchi makromolekulalar hosil bo'lishi quyi molekulyar birikmalarning ajralishi bilan kuzatiladi va bunday reaksiyalar qatoriga issiqlik, yorug'lik, radiatsion nurlar va har xil katalizatorlar (ishqor, kislota, tuz) ishtirokida boradigan reaksiyalar kiradi.

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



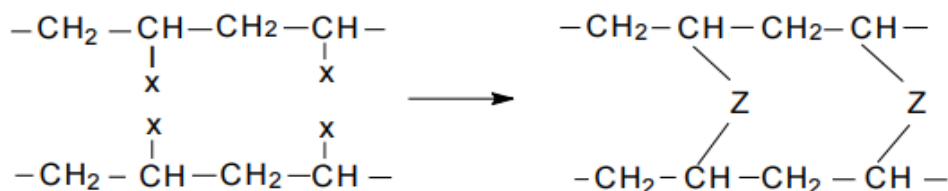
b) o'zida siklik guruhlar tutgan makromolekulalarning hosil bo'lishi; bularga o'zida qisqa bog'li yon o'rinbosarlar tutgan va uning ochilishi natijasida zanjirdagi qo'shni guruhlar bilan yangi kimyoviy bog'lar hosil qilib hech qanday quyi molekulyar birikmalar ajralib



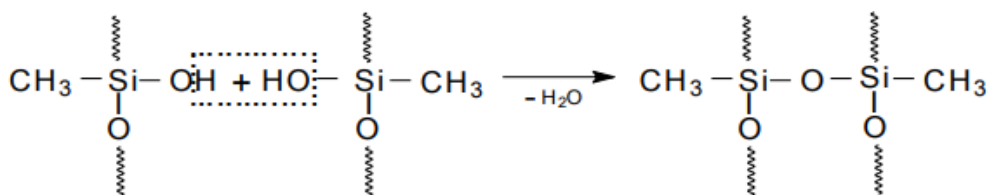
bog‘lar ishtirokida choklanishi natijasida sodir bo‘ladi va mazkur reaksiyalar qo‘shimcha birikma kiritmasdan yoki kiritish yo‘li bilan olib boriladi.

Makromolekulararo reaksiyalarga kauchuklarni vulkanlash misol bo‘ladi.

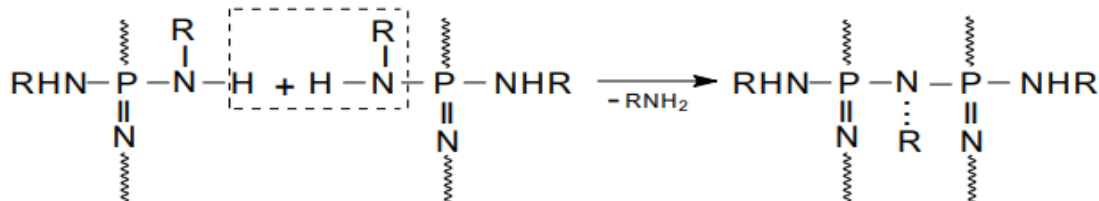
Polimer funksional guruhlarining molekulararo birikishi tufayli ham to‘rsimon polimer hosil bo‘ladi:



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



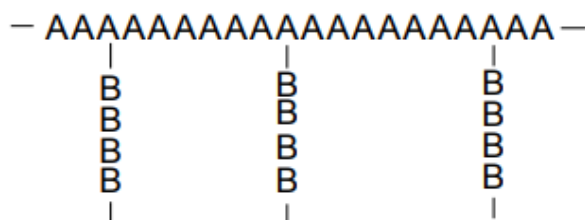
yoki polifosfazenlardagi amin guruhlarining deaminoliz reaksiyasi bo‘yicha vulkanlash:



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

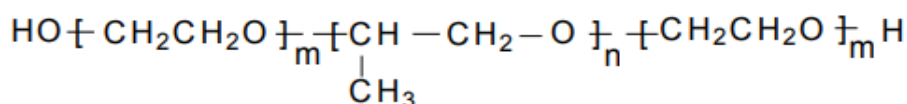


Payvand polimerning makromolekulari tarmoqlangan tuzilishga ega bo‘ladi. Asosiy zanjirni tashkil etuvchi A zvenolar yon tarmoqlarini tashkil etuvchi B monomer zvenolaridan iborat bo‘ladi:

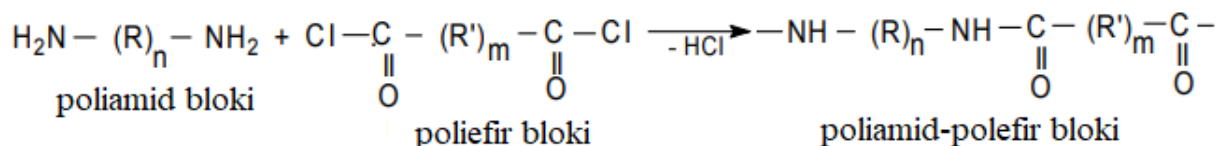


Bu usul to‘yinmagan bog‘li polimerlarning payvand polimerlarini olishda keng qo‘llaniladi, jumladan har xil kauchuklarning xossalarini modifikatsiyalash uchun ularga vinil monomerlari (metilmetakrilat, stiro, akrilonitril) payvand qilinadi.

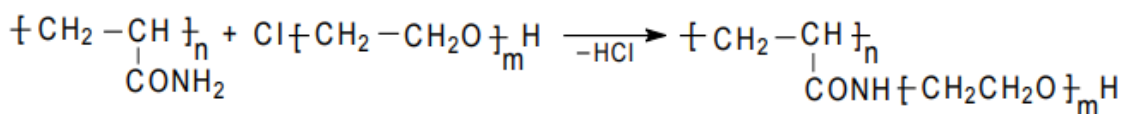
Blok polimerlar olishda zanjir oxiridagi initsirlovchi vazifasini polimer va oligomerning bifunksional birikmalaridan foydalanish mumkin. Etilenoksidning polimerlanishida initsirlovchi bo‘lib polipropilenoksidi tarkibidagi oxirgi gidroksil guruhlar xizmat qiladi, natijada quyidagi tuzilishli blok-sopolimer hosil bo‘ladi:



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



yoki



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

### Nazorat uchun savollar

1. Polimerlar kimyoviy xossalarining asosiy turlari nimalardan iborat?
2. Nima sababdan polimerlar funksional guruhlarning reaktiv qobiliyati oddiy moddalarning funksional guruhlari xossalaridan

farqlanadi?

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

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

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

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

7. Tsellyulozaning qanday hosilalarini bilasiz?

8. Payvandli va blok sopolimerlanishning qanday ahamiyati bor?

9. Qanday reaksiyalar makromolekulalarning choklanishiga olib keladi?

10. Quyidagi polimerlarni choklash uchun qaysi reaksiyalardan foydalanish mumkin?

a) etilenglikol va malein angidridi asosidagi murakkab poliefir;

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

v) 1,4-poliizopren;

g) polietilen;

d) polidimetilsiloksan.

11. Ko'rsatilgan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

12. Quyidagi polimerlarni hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

a) tsellyuloza atsetati;

b) tsellyuloza nitrati;

v) metiltsellyuloza;

g) polivinilformal.

12. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing

a) polietilenni xlrlash;

b) 1,4-poliizoprenni xlrlash;

v) polietilenni sulfoxlrlash;

g) 1,4-poliizoprenning KBr ta'zirida sikllanishi;

13. Quyidagilarning formulalarini yozing:

a) propilen va stirolning blok-sopolimeri;

b) stirol va metilmetakrilatning payvand sopolimeri;

v) metilmetakrilat va stirolning payvand sopolimeri;

g) metilmetakrilat va stirolning takroriy sopolimeri.

14. Mazkur sopolimerlarning hosil bo'lish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

## AMALIY MASHG'ULOTLAR

### 2.1-ish. Polivinilatsetatning alkogolizi

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

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

**Jihozlar:** 250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronka,  $100^{\circ}\text{C}$  li termometr, suv hammomi, Byuxner voronkasi, Bunzen sklyankasi, 2 ta 500 ml li stakan, 250 ml li yumaloq tubli kolba, shpatel, soat shishasi, 6 ta probirka.

**Ishning bajarilishi:** 1) polivinilatsetatning ishqoriy (yoki kislotali) alkogolizini o'tkazish; 2) olingan sopolimerning tarkibini gidroksil guruhlarning miqdori orqali topish; 3) olingan sopolimerni va polivinilatsetatning eruvchanligini aniqlash.

**Ishqoriy usul.** 250 ml li uch og'izli kolbani tomchilatgich voronka, teskari sovutgich va aralashtirgich bilan birga yig'ib, 15 g polivinilatsetat va 100 g etil spirtini solib,  $60-70^{\circ}\text{C}$  da suv hammomida qizdirib eritiladi. Olingan eritmani  $30-35^{\circ}\text{C}$  gacha sovutib, eritmani aralashtirilgan holda natriy gidroksidning spirtidagi 20% li eritmasini qo'shiladi. Ishqorning miqdori polivinilatsetatga nisbatan 1:5 miqdorida hisobga olinadi. Polivinilatsetatni gidrolizi davomida hosil bo'lgan polimer iviq holda cho'kmaga tushadi. Reaksiya 2-3 soat davomida boradi. Iviqsimon mahsulotni shiddat bilan aralashtirib, unga 30 ml sovutilgan etil spirti qo'shiladi, natijada talqonsimon mahsulot hosil bo'ladi. Shundan so'ng aralashmani qaynaguncha qizdirib, gidroliz reaksiyasini 20-30 daqiqa davomida aralashmani qaynatib davom ettiriladi.

Olingan polimerni Byuxner voronkasida filtrlab, uni oz-ozdan qo'shilgan atseton yoki etil spirti bilan muxit neytral bo'lguncha yuviladi va  $50-60^{\circ}\text{C}$  da vakuum quritgich shkafida quritiladi. Filtrlangan polimerni tozalash uchun  $60-70^{\circ}\text{C}$  li issiq distillangan suvda eritilib, 5-7 hissa (hajmiy) atseton yoki etil spirt bilan cho'ktiriladi. Cho'ktirib filtrlangan polimerni doimiy og'irlikka kelguncha vakuum quritgich

shkafda quritiladi.

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

kolbadagi aralashmani sovutiladi. Hidroliz natijasida cho'kkan polimer filtrlanadi va yuqorida ishqoriy gidroliz usuli uchun ko'rsatilganidek ishlanadi.

*Topshiriq:* Olingan polimerning foiz miqdorini, polivinilatsetat va hosil bo'lgan polimer eruvchanligini atseton, suv va uglerod (IV) xloridda 0,5-1,0 soat davomida aniqlanadi va jadvalga yoziladi. Hidroksil guruhining miqdorini topib, olingan polimer tarkibi hisoblanadi.

### **Gidroksil guruhi miqdorini topish**

Bu usul gidroksil guruhlar bilan sirka angidridini o'zaro birikib, murakkab efir hosil bo'lishiga asoslanadi.



Atsetillash uchun sirka angidridi va piridin aralashmasi ishlatiladi. Piridin ajralayotgan sirka kislotasini bog'laydi, suv qo'shilganda parchalanadi va ajralayotgan sirka kislotasini ishqor bilan titrlanadi.

0,2- 0,5 g maydalangan va quritilgan gidroksil guruhi tutgan birikma kolbaga solinadi (0,0002 g aniqlikda tortilgan), unga 20 ml atsetillovchi aralashmasi qo'shib, kolbaning bir uchi xlorkaltsiyli nay tutgan havo sovutgichiga biriktirib, 1-2 soat davomida qaynayotgan suv hammomida qizdiriladi. Kolbani sovutgandan so'ng sovutgichning yuqori tomonidan 50 ml distillangan suv qo'shiladi va aralashma 2-3 soat uy haroratida ushlagandan keyin 10 daqiqa suv xammomida qizdiriladi. Sovutilgan aralashmani ishqor bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang paydo bo'lguncha titrlanadi. Ikki analiz natijasidan o'rtachasi olinadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi.

Gidroksil guruhining miqdori (%) X quyidagi ifodadan hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0.0085 \cdot 100}{q}$$

$V_1$  va  $V_2$ -nazorat va analiz uchun olingan namunani 0,5 n natriy gidroksidi eritmasi bilan titrlash uchun sarflangan miqdori, ml; K-0,5 n natriy gidroksidi eritmasi uchun tuzatish koeffitsienti; 0,0085-1 ml 0,5 n natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan  $\text{OH}^-$  guruhining miqdori, g; q-polimerning og'irligi, g.

Gidroksil soni 1 g moddadagi gidroksil guruhlari bilan reaksiyaga kirishgan angidridni neytrallash uchun sarf bo'ladigan KOH ning mg da hisoblangan miqdorini ko'rsatadi.

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

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

$$GS = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0.0028 \cdot 100/g$$

$V_1$  va  $V_2$  lar nazorat va tajriba namunalarini titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n KOH eritmasini hajmlari, ml; F-0,5 n KOH eritmasi uchun tuzatma koeffitsienti; 0,028 - KOH eritmasini titri, g/ml; g - namunani og'irligi, g;

Gidroksil guruhining miqdoridan foydalanib, polimer tarkibi hisoblanadi:

$$m_1 = \frac{X \cdot A_1}{A_2};$$

$m_1$ -polimerdagi gidroksil guruh tutgan zvenolarning miqdori, % (og'irl.);

X - gidroksil guruhlarning miqdori, %;

$A_1$ -gidroksil guruhli zvenoning (monomer) molekulyar massasi;

$A_2$ - gidroksil guruhning molekulyar massasi.

## 2.2-ish. Polivinil spirtini sirka anhidridi bilan eterifikatsiyalash.

**Ishning maqsadi:** Polivinil spirtini sirka anhidridi bilan eterifikatsiyalab polivinilatsetat olish.

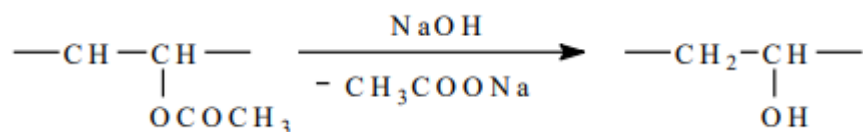
**Reaktivlar:** Polivinil spirti, sirka anhidridi, natriy atsetati (suvsiz), 0,5 n natriy gidroksid eritmasi, fenolftalein, 0,5 n xlorid kislotasi eritmasi.

**Jihozlar:** 100 ml.li yumaloq tubli kolba, teskari sovutgich, 2000 ml. hajmli stakan, shisha tayoqcha, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri chashkasi, 100 ml li stakanlar, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, elektr plitkasi.

**Ishning bajarilishi:** 1). polivinil spirtini sirka anhidridi bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini o'tkazish; 2) olingan sopolimerning tarkibini atsetat guruhlar miqdori orqali topish; 3) olingan sopolimerni va polivinil spirtining eruvchanligini aniqlash.

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

*Atsetat guruhlar miqdorini aniqlash.* Ushbu usul polimerdagi atsetat guruhlarining ishqoriy gidroliziga asoslanadi va ortiqcha ishqorning miqdori xlorid kislotasi bilan titrlanadi.



*Aniqlash usuli.* Maydalanagan va quritilgan 0,3-1,0 g (atsetat

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

Atsetat guruhlar miqdori X(%) quyidagi formuladan topiladi:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0.0295 \cdot 100/q$$

$V_1$  - va  $V_2$ -nazorat va analiz uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5 n xlorid kislotasining hajmi; ml;  $f$  - 0,5 n xlorid kislotasi uchun tuzatish koeffitsienti; 0,0295 - 1 ml 0,5 n xlorid kislotasi eritmasiga to‘g‘ri kelgan atsetat guruhining miqdori, g;  $q$  - sopolimerning og‘irligi, g.

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

$$X = (V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0.043/q$$

0,043-1 ml 0,5 n xlorid kislotasi eritmasiga to‘g‘ri kelgan vinilatsetat miqdori.

Sopolimer tarkibi yuqorida (2.1-ish) keltirilgan usulda aniqlanadi.

Eterifikatsiyalanish darajasi  $\alpha$  (%) quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\alpha = (\Delta m_{\text{taj}}/\Delta m_{\text{naz}}) \cdot 100$$

$\Delta m_{\text{taj}}$ -polimer massasining eterifikatsiya natijasida tajribada o‘zgarishi;  $\Delta m_{\text{naz}}$ - polimer massasining to‘liq kimyoviy o‘zgarishidan keyingi o‘zgarishi.

*Topshiriq:* Polivinil spirtining sirka ангидриди bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini yozing, polivinil spirti va olingan sopolimer eruvchanligini taqqoslang va atsetat guruhlarining miqdori va eterifikatsiyalash darajasini toping.

### 2.3-ish. Polivinil spirtini formaldegid bilan atsetallash.

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

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

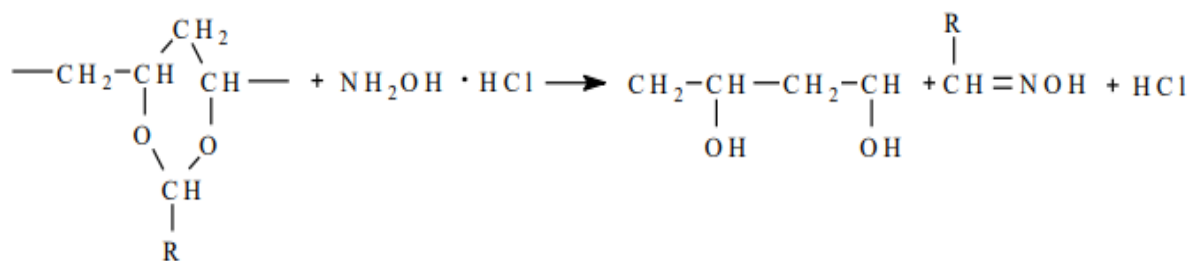
**Jihozlar:** 250 ml uch og'izli kolba, teskari sovutgich, 100°C li termometr, Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, Petri tovoqchasi, 50 ml hajmli stakan, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, 500 ml li yumaloq tubli kolba, 8 ta probirka.

**Ishning bajarilishi:** 1) polivinil spirtini formaldegid bilan atsetallashni o'tkazish; 2) olingan sopolimerdagi atsetil va gidroksil guruhlar miqdorini aniqlash; 3) polivinil spirti va polivinilformalning eruvchanligini aniqlash.

Reaksiyon kolbaga 45 g etil spirti, 37% li formalin eritmasi (uning miqdori 4,1 g formaldegidga teng bo'lishi kerak), 0,15 g sulfat kislotasi

(katalizator)ni solib, uning ustiga 10 g polivinil spirtini aralashtirib solinadi. Suspenziyani bir necha minut aralashtarilgandan so'ng, sekin - asta suv hammomida 70 - 75°C da qizdiriladi va shu haroratda tiniq eritma hosil bo'lguncha atsetallashni davom ettiriladi. Olingan polivinilformalni sovutgandan so'ng, suvda aralashtirib cho'ktiriladi va SO<sup>2-</sup> ionlari qolmaguncha (BaCl<sub>2</sub> bilan sinash) yuviladi. Sopolimerni 40-50°C da vakuum quritgich shkafida doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ng polivinil spirti va hosil bo'lgan sopolimerni suvda, atsetonda, etil spirtida va uglerod (IV) xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natajalar jadvalga ko'chiriladi. Shundan so'ng sopolimerdagi gidroksil (2.1-ishga qarang) va atsetal guruhlarining miqdori aniqlanadi.

Atsetal guruhlarini aniqlash. Bu usul gidroksilaminning xloridgidrati va atsetalning o'zaro birikib, xlorid kislotasi hosil bo'lishi va uning ishqor bilan titrlanishiga asoslangan. Sarflangan ishqorning miqdoridan atsetal guruhlarining yoki vinilatsetat zvenolarining miqdori aniqlanadi.



*Aniqlash usuli.* 1,5-2 g (0,0002 g aniqlikda tortilgan) maydalangan va quritilgan polivinilatsetalni tagi yumaloq tubli kolbaga solib, ustiga 50 ml etil spirti quyib, teskari sovutgichga ulab, suv hammomida polimer eriguncha yoki juda bo'kkuncha qizdiriladi. Analiz uchun olingan polimer spirta erimasa, u holda erituvchi sifatida spirt-suv aralashmasi ishlatiladi. Spirt-suv nisbatini tajriba yo'li bilan topiladi. So'ngra 25 ml 1 n li gidroksilaminning (spirt yoki suvdagi) eritmasidan solinadi va 1,0-1,5 soat davomida teskari sovutgich bilan yengil qaynaguncha qizdiriladi. Polivinil spirti qoldig'ini eritish uchun teskari sovutgichning yuqori qismlaridan 100 ml suv quyiladi. Aralashmani aralashtirib, yana polivinil spirti eriguncha 10-15 daqiqa qizdiriladi. Eritma sovutiladi va 0,5 n li natriy gidroksidi bilan 4-5 tomchi bromfenol ko'ki ishtirokida sariqdan kulrangga o'tguncha titrlanadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi.

Analiz uchun ikki namuna olinadi va ulardan o'rtacha natijalari qabul qilinadi. Oldindan polivinilatsetaldagi kislota soni (1.19-ishga qarang) aniqlanadi va kerakli tuzatma (V3) kiritiladi.

Analiz natijalariga qarab atsetal guruhlarining [-O-CHR-O-] tarkibini X (%) hisoblanadi.

$$X = (V_1 - V_2 - V_3) \cdot f \cdot k \cdot 100/q$$

$V_1$  va  $V_2$ -nazorat va analiz uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5 n li natriy gidroksidi eritmasining hajmi, ml;  $V_3$ -atsetalning kislotali tuzatmasi, ml;  $f$ -0,5 n li natriy gidroksidi eritmasining tuzatish koeffitsienti;  $k$  - I ml 0,5 n li natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan atsetal guruhlar miqdori, g;  $k=0,5M/1000$ , bu erda M-atsetal guruhining [-O-CHR-O-] molekulyar massasi; q-atsetalning og'irligi, g.

Sopolimerdagi vinilatsetal zvenolarining migdorini quyidagi formula orqali topiladi:

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

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

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

Polivinilatsetalning molyar tarkibi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$A = \frac{m/2 \cdot x \cdot 100}{M}; \quad B = \frac{17y \cdot 100}{M}; \quad C = \frac{59(100-x-y) \cdot 100}{M};$$

A, B va C-makromolekuladagi atsetal, gidroksil va atsetat guruhlarning tarkibi,

% massa;  $m$ -atsetal guruhning molekulyar massasi;  $M$  - 100 elementar zvenoga to'g'ri kelgan polivinilatsetal zanjirining molekulyar massasi.

$$M=27 \cdot 100+m x/2+17u+59(100-x-u)=8600+X(m/2-59)$$

*Topshiriq:* Polivinilformal olish reaksiyasini yozing, olingan sopolimer tarkibini tavsiflang va polivinil spirti, polivinilformal eruvchanligini taqqoslang.

#### **2.4-ish. Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentratsiyalarida o'rganish**

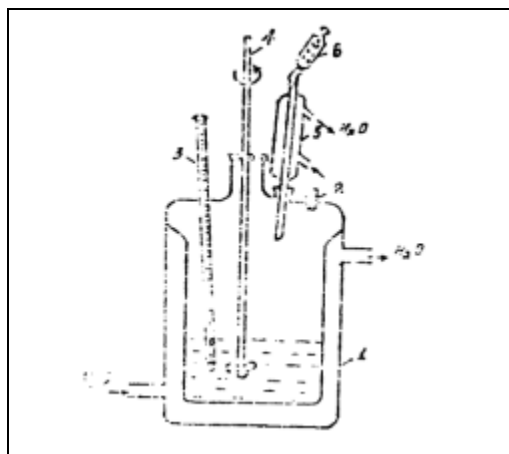
**Ishning maqsadi:** Poliakrilamid gidrolizlanish tezligini ishqor va polimerning turli konsentratsiyalarida aniqlash va gidroliz reaksiyasining gidrolizlovchi agent va polimer bo'yicha tartibini topish.

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

M eritmasi.

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

**Ishning bajarilishi:** 1) polimerning (ishqorning konsentratsiyasi doimiy) va ishqorning (polimerning konsentratsiyasi doimiy) turli konsentratsiyalarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o‘rganish; 2) reaksiyon aralashma namunalarida gidroliz mahsulotining kimyoviy tarkibini aniqlash; 3) polimer va ishqor bo‘yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiya tartibini aniqlash.



10-rasm. Polimerni gidrolizlash reaksiyasi olib boriladigan asbob. 1-reaktor; 2-namuna olinadigan teshik; 3-termometr; 4-aralashtirgich; 5-sovutgich; 6-CaCl<sub>2</sub> li shisha nay.

10-rasmdagi reaksiyon idishga poliakrilamidning 1% li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50<sup>0</sup>C gacha ko‘tariladi va shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi qo‘shiladi va shu ondan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50<sup>0</sup>C da olib boriladi va potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 daq. dan so‘ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 daqiqada va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi.

Poliakrilamidning gidroliz darajasini potentsiometrik aniqlash usuli 2.6- ishda berilgan.

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

tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

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

№	NaOH mol/l	lg[NaOH]	V, % (mol)/daq	lgV

Olingan natijalar asosida  $\lg V - \lg[\text{NaOH}]$  bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensidan natriy gidroksidi bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibi topiladi.

Polimer bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun natriy gidroksidining berilgan konsentratsiyasida polimerning har xil konsentratsiyalarida tajribalar o'tkaziladi. Buning uchun poliakrilamidning 1% li eritmasi distillangan suv bilan suyultirilib, 50 ml dan 0,75; 0,5 va 0,25% li polimer eritmalari tayyorlanadi va magnit aralashtirgich yordamida aralashtirilib, har biriga natriy gidroksidining 5 M eritmasidan 2,5 ml dan qo'shiladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Namuna olingan vaqt	[PAA], mol/l	Qo'shilgan ishqor miqdori	Gidroliz darajasi, % (mol)

Natijalar asosida gidrolizlanish tezligining polimer konsentratsiyasiga bog'liqlik kinetik egri chizig'i grafigi chiziladi. Kinetik egri chiziqdan gidrolizning boshlang'ich tezligi topiladi, logarifmlanadi va natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

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

lgV-1g[PAA] bog‘liqlik grafigi chiziladi va hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning absissa o‘qiga nisbatan burchak tangensidan poliakrilamid bo‘yicha reaksiya tartibi topiladi

*Topshiriq.* Poliakrilamid gidroliziga polimer va gidrolizlovchi agent konsentratsiyasi ta‘sirini tushuntiring.

### **2.5-ish. Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi**

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

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

**Jihozlar:** Polimerini gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (2.3-rasm yuqorida), elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shprits, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralashtirgich, 20 ml li byuretkka, 70 ml hajmli stakan, 2 ml.li mikrobyuretkka, 50 ml.li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o‘lchov silindri.

**Ishning bajarilishi:** 1) turli haroratlarda poliakrilamidning suvdagi eritmasida ishqoriy gidroliz o‘tkazish; 2) reaksiyon aralashmadan olingan polimer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash; 3) gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

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

Poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik aniqlash usulida olib boriladi.

Xuddi shunga o'xshab tajribalarni 40, 60 va 70°C larda olib boriladi.

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga ko'chiriladi.

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

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

№	Harorat, K	V, % (mol/min)	lg V	E, kj/mol

Jadvaldagi natijalar asosida  $\lg V - 1/T$  grafigi chiziladi va absissa o'qiga nisbatan hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning burchak tangensidan poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi faollanish energiyasi aniqlanadi

$$E = (4,57 \operatorname{tg} \alpha) - 4,19$$

*Topshiriq.* Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizlanish kinetikasiga haroratning ta'sirini tushuntiring.

### 2.6-ish. Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi

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

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

**Jihozlar:** Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (10-rasm), elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shpris, shisha va kumush xlor elektrodli pH-metr, 20 ml li byuretk, 70 ml hajmli stakan,  $\frac{2}{69}$  ml li mikrobyuretk, 50 ml li byukslar

(8 ta), 50 ml hajmli o'lchov silindri.

**Ishning bajarilishi:** 1) poliakrilamid va akrilamidning suvli eritmalarida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) polimer va monomer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash.

Poliakrilamid va akrilamidning gidrolizi 1% li eritmasini 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi ishtirokida 2 soat davomida 50°C da olib boriladi. Gidroliz usuli, reaksiyon aralashmalar namunalarini potentsiometrik analizi va gidrolizlanish darajasini hisoblash 2.6-ishda keltirilgan. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziqlari bir grafikda chiziladi.

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

### **2.7-ish. Poliakrilonitiril (nitron) tolasining gidrolizlanish kinetikasini o'rganish.**

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

**Reaktivlar:** Nitron tolasini, HCl va NaOH ning 0,1 N, fenolftaleinning 1% li eritmaları.

**Jihozlar:** Suv nammomili maxsus reaktor, elektromexanik aralashtirgich, sovutgich, 250 ml sig'imli yassi tubli kolba, termometr, stakanlar, byuretkalar, alikvot pipetkalar (10; 25; 50; 100 ml).

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

Olingan namunalarning barchasi neytral sharoitgacha distillangan suv bilan yuviladi. Havoda quritiladi va HCl eritmasi bo'yicha statik

almashuv sig'imi (SAS) aniqlanadi va gidrolizlanish darajasi hisoblanadi.

### **2.8-ish. Sellyulozaning sian etil efirini olish.**

**Ishning maqsadi:** Tarkibida tsian guruhi tutgan sellyuloza birikmasini olish.

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

**Jihozlar:** Teskari sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba, Byuxner voronkasi, suv hammomi.

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

2-usul. 150 ml li kolbaga 2 g paxta momig'i, 10 ml akrilonitril 40 ml benzol va natriy gidroksidning 1,25% li eritmasidan 15 ml solinadi. Aralashma vaqti-vaqti bilan chayqatilib turilgan holda 85°C li suv hammomida 1 soat isitiladi. So'ngra hosil bo'lgan tsianetilsellyuloza avval metanol, keyin suv bilan yaxshilab yuviladida, 80-90°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

*Topshiriq.* a) Hosil bo'lgan sianetilsellyulozaning miqdori aniqlansin; b) sianetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

### **2.9-ish. Yog'och qipig'idan sellyuloza olish**

**Ishning maqsadi:** Yog'och qipigidan sellyuloza olish.

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

**Jihozlar:** 200 ml li stakan, Byuxner voronkasi.

**Ishning bajarilishi:** 200 ml li stakanga 60 ml 3% li nitrat kislotasi

eritmasi va 3 g yog'och qipig'i solinib, aralashma 1 soat davomida qaynatiladi. So'ngra stakandagi kislota eritmasi to'kib tashlanib, sellyuloza bor namuna Byuxner voronkasidan o'tkaziladi va 50 ml qaynoq distillangan suv bilan 4-5 marta yuviladi. Keyin u yana stakanga solinib, ustiga natriy gidroksidining 3% li eritmasidan 60 ml quyib, 1 soat davomida qaynatiladi. Shundan keyin ishqor eritmasi to'kib tashlanib, olingan sellyuloza qaynoq distillangan suv bilan elyuat neytral muhitga kelguncha yuviladi va 105°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi. Ko'pincha olingan sellyulozaning miqdori dastlabki namuna miqdorining 40-43% ini tashkil qiladi. Topshiriq. Olingan sellyulozaning mis-ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniqlansin.

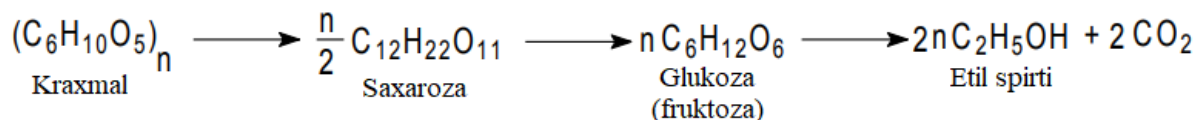
### III BOB. POLIMERLAR DESTРУKSIYASI VA ULARNI STABILLASH NAZARIY QISM

Polimer materiallarida ularni qayta ishlash va foydalanish jarayonida issiqlik, nur, havo kislorodi, kimyoviy reagentlar, mexanik kuchlar, mikroorganizmlar va boshqa omillarning taʼsiri natijasida turli xil fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir boʻladi. Makromolekulaning turli xil fizikaviy va kimyoviy agentlar taʼsirida parchalanishi *destruksiya* deyiladi. Shunday qilib, destruksiya natijasida polimerning molekulyar massasi kamayadi, kimyoviy tuzilishi, fizikaviy va mexanik xossalari oʻzgaradi.

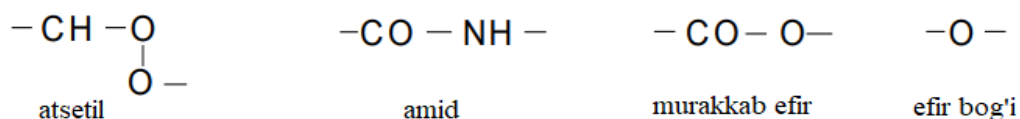
Polimerlar kimyoviy va fizikaviy taʼsirlar ishtirokida destruksiyaga uchraydi. Kimyoviy destruksiyani turli kimyoviy reagentlar (suv, kislota, ishqor, tuz, spirt, kislorod va h.k.), fizikaviy destruksiyani esa fizikaviy taʼsirlar (issiqlik, yorugʻlik, mexanik energiya, turli nurlar va h.k.) keltirib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

#### 3.1. Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi

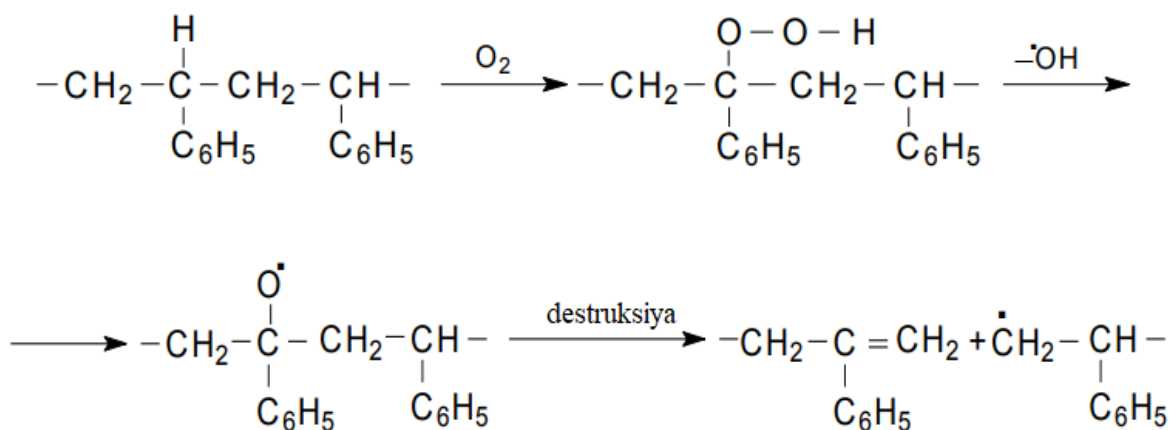
Kimyoviy destruksiya reagentlarning belgilariga qarab gidroliz, alkogoliz, aminoliz va h.k.ga boʻlinadi. Gidroliz eng koʻp tarqalgan kimyoviy destruksiyalarning biri boʻlib, suv ishtirokida gidroliz  $H^+$  va  $OH^-$  ionlari taʼsirida boradi. Tabiiy polimerlarning destruksiyasi fermentlar (katalizatorlar) ishtirokida tezlashadi, chunki ferment ayrim bogʻlarni tanlab taʼsir qiladi; masalan, sanoatda polisaxaridlar (kraxmal)ni gidrolizlab glyukoza, undan esa spirt olinadi:



Gidrolitik destruksiya geterozanjirli polimerlar (sellyuloza, oqsillar, poliamidlar, poliefirlar va boshqalar) uchun juda harakterli boʻlib, uning gidrolizlanish darajasi kimyoviy bogʻlarning xarakteriga bogʻliq.



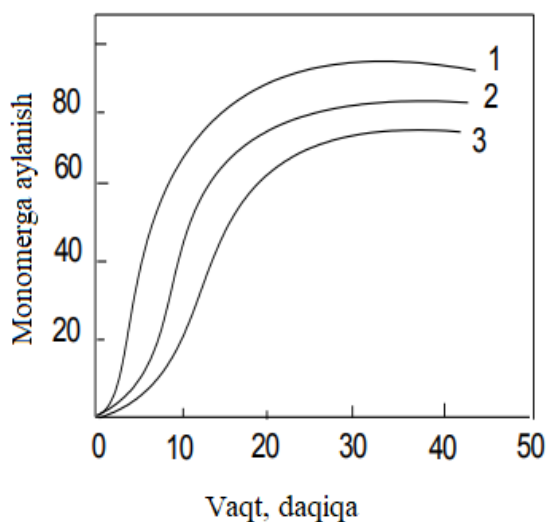




### 3.3. Polimerlarning termik destruksiyasi

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

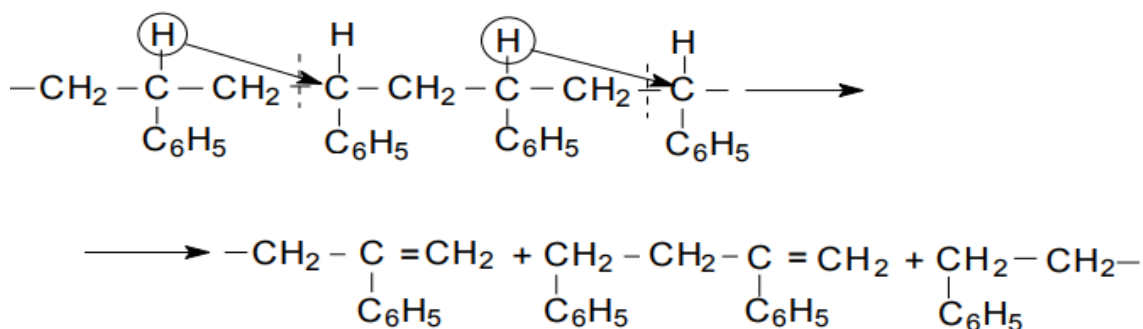
Polimetilmetakrilatni  $\sim 300^\circ\text{C}$  da vakuumda termik destruksiyalaganda polimerning yarmi juda tez monomergacha depolimerlanadi, so'ngra depolimerlanish tezligi keskin tushib ketadi (12-rasm). Agar metilmetakrilatning polimerlanishida zanjirning uzilishi disproportsiyalanish bilan tugasa, makromolekulaning so'nggi zvenolarida 50% ga yaqin qo'shbog' tutgan polimer hosil bo'ladi. Bunday polimetilmetakrilat destruksiyasi to'yingan makromolekulaga nisbatan kam energiya talab qiladi (2-reaksiya), chunki bunda nisbatan barqaror allil radikali hosil bo'ladi.



12-rasm. Polimetilmetakrilat depolimerlanishining qizdirish vaqtiga bog'liqligi:

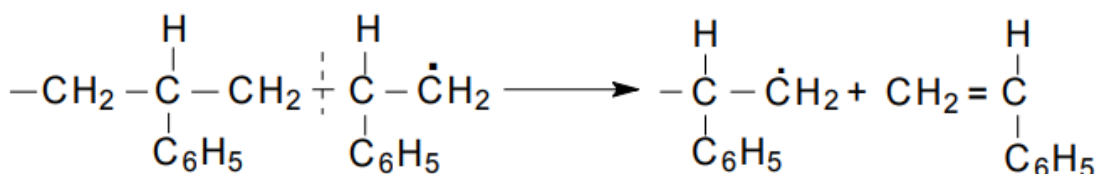
1-boshlang'ich polimerlanish darajasi 390; 2-960; 3-4260.

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



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

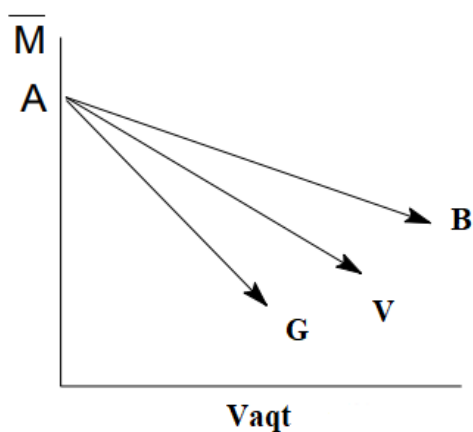
Monomer hosil bo‘lishi makromolekulaning depolimerlanish reaksiyasi tufayli sodir bo‘ladi:



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

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

1. Bog‘larning tasodifiy uzilishi bilan boradigan reaksiyalarda polimerning depolimerlanishi o‘rtacha molekulyar massaning tez kamayishi AV chizig‘i orqali ifodalanadi (6-rasm).
2. Pog‘onali depolimerlanishda o‘rtacha molekulyar massa asta-sekin kamayadi, ammo jarayonning tezligi hosil bo‘lgan monomerning miqdoriga mutanosib bo‘ladi. Bu AB to‘g‘ri chizig‘idan iborat.
3. Polimerlanish jarayonining aksi, ya‘ni faqat depolimerlanish



*13-rasm. Termik destruksiyaning vaqtga bog'liqligi.*

jarayoni borgan taqdirda o'rtacha molekulyar massa sekinroq kamayadi va umumiy tezlik AB chizig'i orqali ifodalanadi.

Geterzanjirli polimerlarning termik destruksiyasi geteroatom - uglerod bog'ining uzilishi bilan karbozanjirli polimerlardan farqlanadi.

Xuddi shuningdek, uglerod-geteroatom bog'i miqdorining ko'payishi bir vaqtda zanjirda uchlamchi va to'rtlamchi uglerod atomi borligi bilan bog'liq bo'lib polimer termostabilligini pasaytiradi.

### 3.4. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi

Polimerlar destruksiyasining bunday jarayonlari juda katta amaliy ahamiyatga ega, chunki polimerlar ekspluatatsiya davomida deyarli hamma vaqt yorug'lik ta'sirida bo'ladi. Polimerlarning nurlanishida sodir bo'ladigan reaksiyalar polimerlarning *eskirish* jarayonlarida katta rol o'ynaydi va ko'pincha tabiiy va sintetik tolalar, rezina va plastmassa buyumlar, lok-bo'yoq qoplamalarning xizmat muddatini belgilaydi.

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

### 3.5. Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi

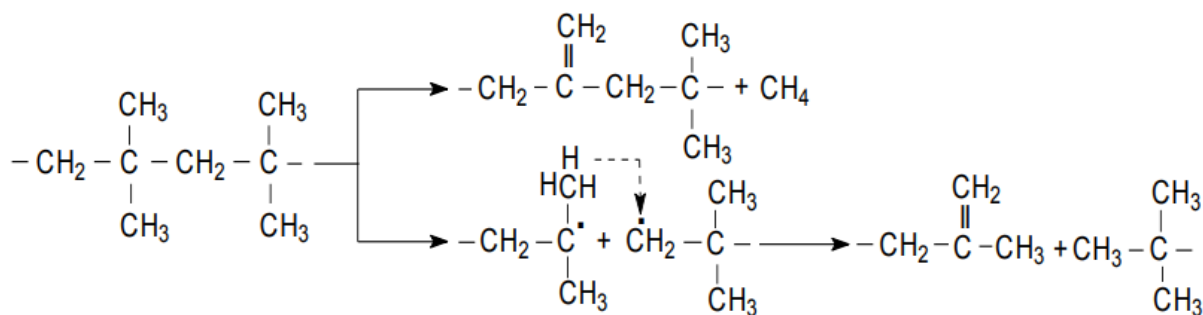
Polimer turiga bog'liq holda radioaktiv nurlar ta'sirida quyidagi asosiy jarayonlar sodir bo'lishi mumkin:

- makromolekulalarning choklanishi;
- makromolekulalarning uchuvchan mahsulotlar va kichik o'lchamli molekulalar hosil qilib destruksiyanishi va parchalanishi;
- qo'sh bog'larning xarakteri ya sonining o'zgarishi;

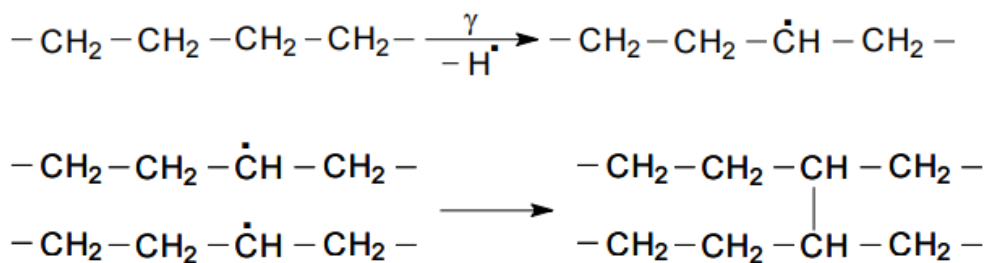
nurlatish orqali initsirlangan oksidlanish (kislorod mavjud bo'lganda) va boshqa reaksiyalar.

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

To'rtlamchi uglerod atomlari tutgan polimerlar, masalan poliizobutilen, poli- $\alpha$ -stirol, polimetilakrilatlar, sellyuloza va uning hosilalari, politetraforetilen va boshqalar nurlantirilganda destruksiyaga uchraydi:



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



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

### 3.6. Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi

Polimerlar yoki ularning to'ldiruvchilar bilan aralashmalarini mexanik qayta ishlash jarayonida (valslash, maydalash, presslash, kalandrlash) makromolekula zanjirining uzilishiga, mexano-kimyoviy destruksiyaga olib keluvchi katta ichki kuchlanish vujudga keladi. Xuddi shunday uzilishlar polimerlarning suvli eritmalarini muzlatish,

qovushqoq eritmalarining ingichka kapillyardan oqib o'tish vaqtida, ultratovush ta'sirida va h.k.da sodir bo'ladi. Mexanik energiya ta'sirida birinchi navbatda ularning molekulyar massasi kamayadi. Mexano-kimyoviy destruksiya dan foydalanib texnikada, xalq xo'jaligida va sanoatda ishlatiladigan har xil mahsulotlar olish mumkin.

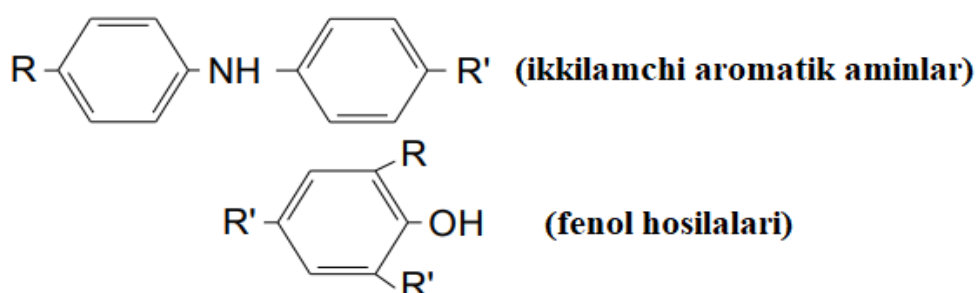
### 3.7. Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari

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

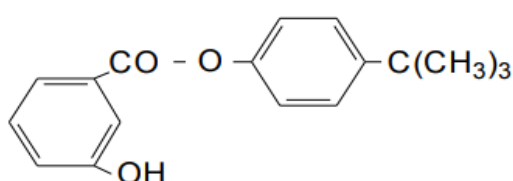
Stabilizatorlar destruksiya reaksiyasini susaytiradi, ajralayotgan quyi molekulyar agressiv mahsulotlarni neytrallaydi va keraksiz mahsulotlar chiqishini kamaytirishga yordam beradi.

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

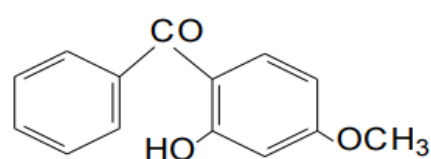
Antioksidantlar sifatida har xil aromatik aminlar, fenol birikmalari, tarkibida oltingugurt tutgan organik birikmalar ishlatiladi. Bulardan tashqari tarkibida harakatchan vodorod atomi bo'lgan organik moddalar ham ishlatiladi. Masalan:



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



4-tret-butilfenilsalitsilat



2-gidroksi-4-metoksibenzofenon

Stabilizatorlarning unumi: Molyar nur yutish koeffitsienti, nur

o'tkazish chegarasi, nur ta'siriga chidamliligi, polimerga moyilligi, yutilgan energiyani tarqatish qobiliyati bilan belgilanadi.

### **Nazorat savollari**

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

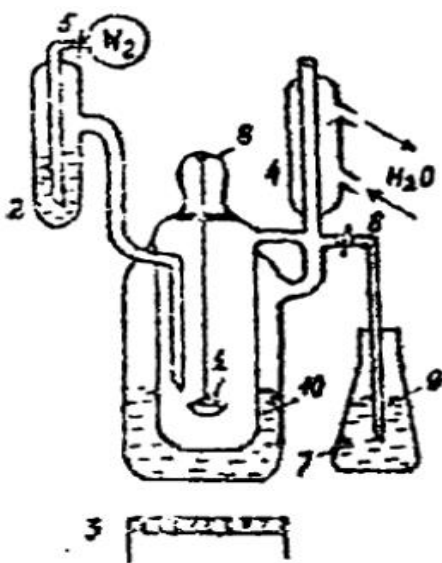
## AMALIY MASHG‘ULOTLAR

### 3.1-ish. Polivinilxloridning termik destruksiyasi

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

**Reaktivlar:** Polivinilxlorid (yoki perxlorvinil), NaOH va HCl ning 0,05N eritmasi.

**Jihozlar:** Polivinilxloridning termik destruksiyalash uchun ishlatiladigan uskuna (14-rasm), elektr plitkasi, azotli gaz balloni, 6 dona 250 ml li konussimon kolba.



14-rasm. Termik destruksiyani o‘tkazish uchun foydalaniladigan uskuna.

**Ishning bajarilishi:** 1) polivinilxlorid (perxlorvinil)ning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida o‘tkazish; 2) destruksiya natijasida hosil bo‘lgan xlorid kislotasi orqali destruksiya darajasini aniqlash.

**14-rasmda** ko‘rsatilgan uskunaning germetikligi tekshiriladi. Buning uchun (2) quritgich orqali gaz ballonidan 1 soniyada 1 ta pufakcha hosil bo‘ladigan o‘zgarmas tezlikda azot yuboriladi. O‘zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 ml li konussimon kolba (7) orqali gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach (2) va (7) idishlardagi gazning chiqishi tenglashadi va (5) jo‘mrak berkitiladi. Elektr plitkani (3) tokka, sovutgich (4) ni esa suvga ulab, (10) suvni qaynaguncha qizdiriladi. NaOH ning 0,05 N li eritmasidan 5ta 250 ml li konussimon kolbaga 15 ml dan quyiladi. Kolbalarni navbat bilan ajralib chiqayotgan vodorod xlorid gazini yuttirish uchun (9) naychani kolbaga

tushiriladi. (8) qalpoqsimon qopqoqni olib (1) kosachaga (0,12-0,20g) polivinilxlorid (perxlorvinil) namunasini joylashtirib, maxsus ilgichga osiladi va kolbaga tushiriladi. Asta-sekinlik bilan (6) jo‘mrak ochiladi. O‘tayotgan vodorod xlorid gazining o‘tishi sekundiga 1 ta pufakcha bo‘lishi kerak. Gazning yutilishi 10, 15, 20, 25 va 30 minut davomida o‘tkaziladi va har bir kolbadagi ortiqcha NaOH eritmasini vodorod xloridning 0,05 N li eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

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

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

### **3.2-ish. O‘zgarmas haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi**

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

**Reaktivlar:** Polimetilmetakrilat, polistirol, poli- $\alpha$ -metilstirol.

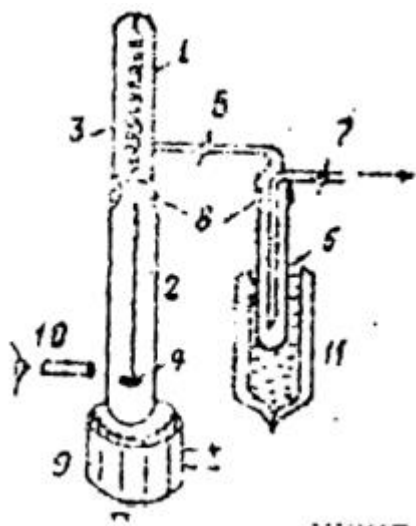
**Jixozlar:** Polimerning termik destruksiyasini o‘tkazish uchun ishlatiladigan Mak-Ben tarozisi (15-rasm), katetometr, 350°C li termometr, namuna uchun shisha tayoqcha, suyuq azotli Dyuar idishi.

**Ishning bajarilishi:** Polimetilmetakrilat (polistirol)ning termik destruksiyasini vakuumda o‘tkazish:

Mak-Ben tarozisida ishlash qoidalari bilan tanishish.

*Katetometrni sozlash.* 3 g polimerni volfram spiraliga ilingan (4) kosachaga joylashtiriladi. Mak-Ben tarozisining (2) pastki qismini (1) yuqori qismi bilan birlashtirib sistema vakuum nasosga ulanadi. Sistemani 15 minut davomida havosi so‘rib olingandan so‘ng, (9)

qizdirgich (elektr plitkani) ni harorati ko‘tariladi. Qizdirish boshlangandan 5 daqiqa o‘tgandan keyin (10) katetometr yordamida birinchi kuzatish natijasi yoziladi va uni boshlang‘ich sifatida qabul qilinadi. O‘lchash vaqtida (6, 7) jo‘mraklarni yopish tavsiya etiladi. Keyin o‘lchash 10-15 daqiqa o‘tgandan keyin davom ettiriladi. Hammasi bo‘lib 8-10 marta o‘lchab, yo‘qotilgan og‘irlikni volfram spiralining darajalash grafigidan hisoblanadi



15-rasm. Polimerlarning termik destruksiyasini vakuumda o‘rganish qurilmasi.

Masalan:  $r=a/l=0,12 \text{ mg/mm}$ ; yo‘qotilgan og‘irlik (%) =  $r \cdot \Delta l / q \cdot 100$ ;  
 $r$ -spiralning sezgirligi;  $\Delta l$ -spiralning cho‘zilishi, mm;  $q$ -namunaning og‘irligi, mg;  $a$ -darajalash uchun qo‘yilgan yuk, mg.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga joylashtiriladi.

Vaqt, daqiqa	Katetometrning ko‘rsatishi	Yo‘qotilgan og‘irlik, g	Yo‘qotilgan og‘irlik, %	Boshlang‘ich tezlik
0				
5				

*Topshiriq:* a) polimerning termik destruksiyaning mexanizmini yozing va tushuntiring; b) yo‘qotilgan og‘irlik (%) ni vaqtga bog‘liqlik grafigini chizing.

#### Mak-Ben tarozisi va unda ishlash tartibi

Mak-Ben tarozisi (15-rasm) ikki bo‘lakli (1,2) shisha idishdan iborat. Pastki yarim bo‘lak (2) olinadigan bo‘lib, u polimerni joylashtirish uchun xizmat qiladi. Yuqori qismining ichida, qo‘zgalmaydigan ilmoqqa darajalangan volfram yoki kvarts (3) spirali ilingan, u polimer namunasi joylashtiriladigan.

(4) chashka bilan tutashtiriladi. Yog‘ nasosi yordamida bosimi  $10^{-1}$  torr ga kelguncha havosi so‘riladi. Destruksiya davomida ajralgan engil uchuvchan mahsulotlarni ushlab qolish uchun sistemaga (5) ushlagich biriktiriladi. Sistema jo‘mraklar (6,7) yordamida boshqariladi. (6) jo‘mrak ushlagichni sistemadan, (7) jo‘mrak esa sistemani nasos va havo bilan ajratish uchun xizmat qiladi. (8) tutashtirgich shlifti, (9) isitish manbai, (10) katetometr.

*Ishlash tartibi:*

1. Asbobda biror kamchiligi bo‘lmasligi uchun uni kuzatib chiqiladi;

2. Dyuar idishiga suyuq azot solingan, (5) ushlagichni sistemaga tutashtiriladi va (11) Dyuar idishi ko‘tariladi.

3. Pastki (2) yarim bo‘lakni ajratib, polimer namunasi solingan (4) kosachani (3) volfram simiga ilinadi;

4. Tutashtiruvchi shliftni vakuum yog‘lagichi bilan yog‘lab, pastki (2) yarim bo‘lakni ehtiyotkorlik bilan yuqori (1) qismga kiygiziladi va tutashgan qismi shaffof bo‘lguncha ishqalanadi.

5. Jo‘mrak berkitiladi, (7) jo‘mrakni “nasos” holatiga kelguncha buraladi va nasos ulanadi.

6. Ehtiyotlik bilan (6) jo‘mrak ochiladi va 10 daqiqa davomida sistemaning havosi so‘riladi va (7) jo‘mrak bekitiladi.

7. Isitish manbaini jadvalda keltirilgan rejim asosida kerakli haroratgacha qizdiriladi va isitgichni kerakli balandlikkacha ko‘tariladi (polimer namunasi solingan kosacha 10-15 sm chuqurlikda joylashishi kerak).

8. Katetometr yordamida ishlash o‘qituvchi tomonidan tushuntiriladi. Volfram spiralini muvozanatdan chiqmasligi uchun (6) jo‘mrak berk turishi kerak. Har gal o‘lchab bo‘lingandan so‘ng (6) jo‘mrak qaytadan ochiladi.

9. Tajriba tugagach isitish manbai uziladi va isitgich pastga tushiriladi.

### *Isitgichni me 'yorga keltirish uchun tavsiya*

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

### **3.3-ish. Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi**

**Ishning maqsadi:** Stabillangan va stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlanish reaksiyasini tekshirish.

**Reaktivlar:** Lakmus qog'oz, polivinilxlorid namunalari, qo'rg'oshin stearat.

**Jihozlar:** Ikkita issiqqa chidamli probirka, 170-175°C gacha qizdiriladigan moy hammomi.

**Ishning bajarilishi:** Turli xil polivinilxloridlarning termik destruksiyasini o'tkazish.

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

*Topshiriq:* a) stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlash reaksiyasi mexanizmini tushuntiring va yozing; b) stabilizator rolini tushuntiring.

### **3.4-ish. Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi**

**Ishning maqsadi:** Gravimetrik usul bilan polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi kinetikasini o'rganish.

**Reaktivlar:** Polimetilmetakrilat, polistirol.

**Jihozlar:** Torsion tarozi, havo sovutgichi bilan termostat, 350°C li termometr, shisha tayoqcha, kosachani osishga mo'ljallangan shisha ilmoqcha.

**Ishning bajarilishi:** Gravimetrik usul bilan polimetilmetakrilat (polistirol) ning termooksidlanish kinetikasini o'rganish uchun:

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

2. Tortilgan namuna shisha ilmoqcha bilan birgalikda olinadi. Gaz gorelkasi yordamida tezda termostat harorati 280-282°C gacha qizdiriladi va alanga balandligi shunday sozlanadiki, bunda issiqlik saqlagich bir me'yorda qaynasin.

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

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

Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi.

Namuna og'irligi-

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

*Topshiriq:* a) polimetilmetakrilat (polistirol)ning termooksidlanish destruksiyasi mexanizmini yozing; b) yo'qotilgan og'irlik (%) -vaqt grafigini chizing; v) destruksiyaning boshlang'ich holatdagi tezligini (%/min) hisoblang.

### **3.5-ish. Polivinil spirtning oksidlanish destruksiyasi**

**Ishning maqsadi:** Viskozimetrik usul bilan polivinil spirti (PVS) ning oksidlanish destruksiyasining kinetikasini tekshirish.

**Reaktivlar:** PVS ning 3% li suvli eritmasi, peryodat kislotasining (HIO<sub>4</sub> 2H<sub>2</sub>O) 3,2% li eritmasi, distillangan suv.

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

**Ishning bajarilishi:** 1) Viskozimetrik usul bilan polivinil spirtning oksidlanish destruksiyasi kinetikasi o‘rganish; 2) Oksidlangan PVS ning molekulyar massasini aniqlash.

Suv termostati haroratini 25°C ga to‘g‘rilanadi.

Eritma tayyorlash: 5 ml 3,2% li peryodat kislotasi erimasiga 5 ml distillangan suv qo‘shib 25°C da 10-15 daqiqa saqlaganidan keyin Ostvald viskozimetri yordamida eritmaning oqib o‘tish vaqti aniqlanadi va  $t_0$ -deb belgilanadi. Eritma aynan viskozimetrning o‘zida tayyorlanadi.

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

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

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

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Tekshirilayotgan eritma konsentratsiyasi g/100 ml	Oqish vaqti $\tau$ , soniya	Solishtirma qovushqoqlik		Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ , dl/g	Molekulyar massa	Konstanta (o‘zgarmas)	
		$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$			$K_m$	$\alpha$

Xarakteristik qovushqoqlik Shulst-Blashke tenglamasi orqali hisoblanadi:

$$[\eta] = \frac{\eta_c/S}{1 + K_2 \cdot \eta_c};$$

bunda:  $K_2=0,27$  ga teng deb olinadi.

Molekulyar massa Kun-Xauvink tenglamasidan topiladi:

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

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

*Topshiriq:* a) PVS ning molekulyar massasining destruksiya davomida o'zgarish grafigini chizing; b) destruksiya mexanizmini yozing.

### **3.6-ish. Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi**

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

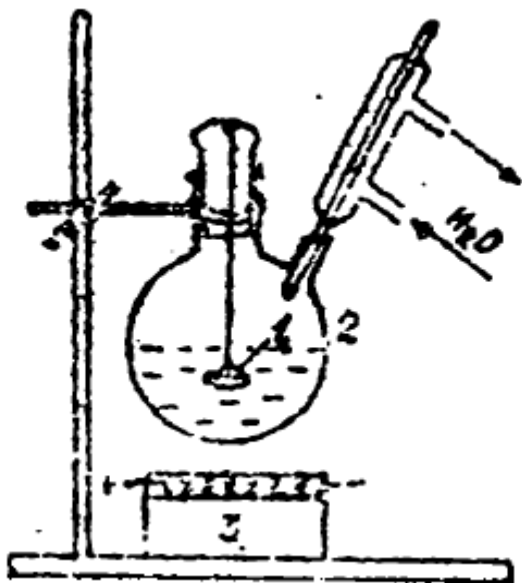
**Reaktivlar:** Poliamid (kapron, neylon) donachalari; 15, 20, 25 va 30% li sulfat kislota eritmalari, distillangan suv.

**Jihozlar:** Gidroliz olib borishga mo'ljallangan asbob, teskari sovutgich, elektr plitkasi (16-rasm).

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

1. Asbobning butunligi va sovutgichda suv borligini tekshiriladi.
2. 0,1 g kapron donachalarini analitik tarozida tortib, uni maxsus chashka (2) ga joylashtiriladi.
3. Kolba (2) ga namuna botadigan bo'lguncha sulfat kislota eritmasi quyib, asbob ichiga polimerli kosacha (1) ni joylashtiriladi va kislota eritmasi qaynaguncha elektr plitka (3)sida tez qizdiriladi.
4. Reaksiya davomida har 10 daqiqada polimerli kosacha (1) ni olib namunani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqiladi va namuna analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6-8 marta takrorlanadi.

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



16-rasm. *Gidrolitik destruksiya o'tkaziladigan qurilma.*

### 3.7-ish. Chiziqsimon alifatik poliefir eritmasining destruksiyasi

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

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

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

#### **Ishning bajarilishi:**

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

100 ml li 2 ta kolbaga 10 g poliefir va ustiga 50 ml etil spirti solib uy haroratida aralastirib eritiladi. Poliefir erigandan keyin kolbalarning biriga sulfat kislotasining 30% li eritmasidan 6 ml qo'shiladi. Kolbalar teskari sovutgichga ulanadi va suv hammomida 40°C gacha qizdirib, har soatda reaksiyon aralashmadan 3 ml namunalar olinadi. Olingan eritma namunalarini stakanlarga solib, ularni cho'ktirish uchun 50 ml dan distillangan suv qo'shiladi. Cho'kkan polimerni filtrlab quritiladi va

polimerdagi kislotalar sonini topib, soʻngra ularning molekulyar massasi aniqlanadi (5.11. ishga qarang).

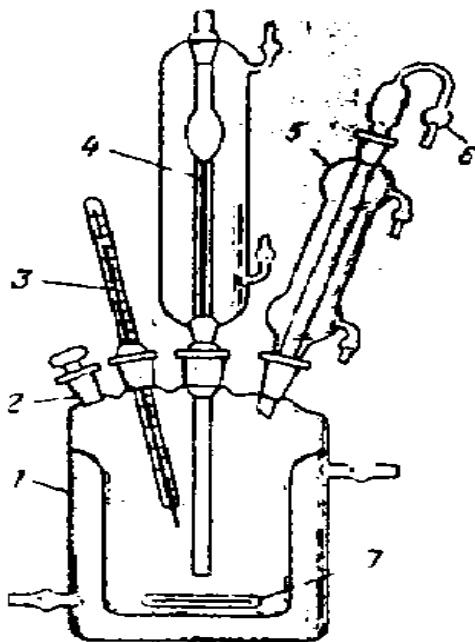
Olingan natijalar asosida katalizator ishtirokida va katalizatorsiz destruksiyaga uchragan polimerning molekulyar massasining oʻzgarishini vaqtga bogʻliqlik grafigi chiziladi.

*Topshiriq:* a) poliefirning gidrolitik destruksiya reaksiyasini yozing; b) poliefirning destruksiyagacha va destruksiyadan keyingi molekulyar massalarini taqqoslang.

### 3.8-ish. Poliakrilamidni eritmada destruksiyasi

**Ishning maqsadi:** Kaliy persulfat taʼsirida poliakrilamidni destruksiyasida molekulyar massasi oʻzgarishini tekshirish.

**Reaktivlar:** Poliakrilamidning ( $\bar{M} > 10^6$ ) 0,1% li suvli eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat, osh tuzining 0,5 M va 1 M eritmalari.



*17-rasm. Polimer destruksiyasini olib borish uchun qurilma.*

*1-reaktor; 2-eritma quyish uchun shtutser; 3-termometr; 4-viskozimetr; 5- sovutgich; 6-kaltsiy xlorid trubkasi; 7- aralashtirgich.*

**Jihozlar:** Destruksiya oʻtkazish uchun uskuna (3.11-rasm), viskozimetr VPJ-3 (kapilyar diametri  $0,561 \cdot 10^3$  M) termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 ml li uzun ignali shprits, 2 ml li mikrobyuretk, soat oynasi, shtativ, 50 ml li oʻlchov silindri.

**Ishlash tartibi:** 1) Kaliy persulfat ishtirokida poliakrilamidni destruksiyalash; 2) destruksiya davomida poliakrilamid eritmasining qovushqoqligini oʻlchash; 3) destruksiyadan oldin va keyin poliakrilamidning molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash.

**Ishning bajarilishi:** 70 ml hajmli reaksiyon idishga (17-rasm) 50 ml poliakrilamidning 0,1 % li suvli eritmasi quyilib, 50°C da aralashtirilib turgan holda eritma termostatlanadi.

Reaksiyon aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilab olinadi. Reaksiyani 50°C da 3 soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 daqiqa o'tgach va bir soat davomida, har 15 daqiqada viskozimetr yordamida eritmani oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng, har 30 daqiqada eritmani viskozimetrda oqish vaqti o'lchab boriladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Jadvaldagi  $t = t_1 + t_2/2$  ifoda bo'yicha yozib boriladi.  $t_1$ -destruksiya boshlangan vaqtdan to qovushqoqlik o'lchanguncha ketgan vaqt;  $t_2$ -viskozimetr kapilyaridan eritmaning o'tish vaqti.

Olingan natijalardan foydalanib poliakrilamid eritmasini keltirilgan qovushqoqligini vaqt bilan o'zgarishi egrisi chiziladi. Poliakrilamidni molekulyar massasi o'zgarishini aniqlash uchun viskozimetrik usul bilan destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalari topiladi. Viskozimetrik usul bilan molekulyar massani topish uchun eritmada 5 ml ni shprits bilan olinib, toza viskozimetrga quyiladi va ustiga 5 ml 1 M NaCl eritmasidan quyiladi. Qovushqoqlik 25°C da o'lchanadi. So'ngra 0,75; 1,00; 1,25; 2; 4 ml dan 0,5 M NaCl eritmasidan quyib turib, ketma-ket qovushqoqlik o'lchanadi. Keltirilgan qovushqoqlik hisoblanib, uni kontsentratsiya bilan o'zgarish grafigi chiziladi va xarakteristik qovushqoqlikning qiymati topiladi.

Mark-Kun-Xauvnik tenglamasidan M hisoblanadi

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^3 \cdot M^{0.77}$$

*Topshiriq.* Poliakrilamidning destruksiyaning sxemasini yozing; keltirilgan qovushqoqlikning jarayon davomida o'zgarishini tushuntiring va destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalarini solishtiring.

### 3.9-ish. Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o‘rganish

**Ishning maqsadi:** Poliakrilamidni suvli eritmada kaliy persulfat ishtirokida destruksiyanishiga harorat ta‘sirini o‘rganish va jarayonning faollanish energiyasini topish.

**Reaktivlar:** Qisman gidrolizlangan poliakrilamidni 0,4% li eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat.

**Jihozlar:** 17-rasmda ko‘rsatilgan reaktor, viskozimetr va boshqa 3.8 ishda ko‘rsatilgan jihozlar.

**Ishlash tartibi:** 1) turli xil haroratlarda poliakrilamid eritmasini kaliy persulfat yordamida destruksiyalash; 2) qisman gidrolizlangan poliakrilamidni va uni destruksiyadan keyingi eritmalari qovushqoqligini o‘lchash; 3) destruksiyani faollanish energiyasi qiymatini topish; 4) polimerni viskozimetrik usulda molekulyar massasini topish.

**Ishning bajarilishi.** Ishning bajarilishi 3.8. ishda bayon etilgan usulda olib boriladi. Destruksiya 40, 50, 60, 70<sup>0</sup>C da 2 soat davomida olib boriladi. Destruksiya jarayoni reaksiya boshlangandan so‘ng 5 daqiqada va 2 soat davomida har 15 daqiqada viskozimetrik usulda eritmani qovushqoqligi o‘lchanadi. Oldingi ishda keltirilgan jadval bo‘yicha natijalar yozib boriladi.

*Natijalar tahlili.* Har bir haroratda keltirilgan qovushqoqlik qiymatini vaqt bilan o‘zgarish grafigi chiziladi.

Grafikdan chiziqlarni boshlang‘ich to‘g‘ri chiziqli qismidan  $tga$  hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So‘ngra  $IgV$  ni  $1/T$  ga bog‘liqlik grafigi chizilib, hosil bo‘lgan to‘g‘ri chiziqning  $tga$  sidan faollanish energiyasini qiymati hisoblanadi.

$$E = 19,15 \cdot tga$$

*Topshiriq.* Qisman gidrolizlangan poliakrilamid eritmalarini turli haroratda destruksiyadan oldingi va keyingi qovushqoqliklari va polimerning molekulyar massalari solishtiriladi.

## ADABIYOTLAR RO‘YXATI

1. Babayev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. Toshkent. 2016. Fan va texnologiya. – 527 b.
2. T. Babaev, M. Muxamediev, D. Gafurova, M. Maxkamov, D. Shaxidova, T. Raximov, X. Mirzoxidov. YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR VA POLIMER MATERIALLAR KIMYOSI. Uslubiy qo‘llanma. Nashriyot: O‘zMU: Toshkent-2019.
3. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения . М.: «Высшая школа», 1981.
4. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: «Мир», 1974
5. Хэм Д. Сополимеризация. М.: «Химия», 1971
6. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под.ред. Кабанова И.А. М.: «Химия», 1985
7. Практикум по химии и физики полимеров. Под.ред. Куренкова В.Ф. М.: «Химия», 1990
8. Феттес Э. Химические реакции полимеров. М.: «Высшая школа», 1974, Т. 1-2.
9. Платэ Н.А., Литманович А.Д., Ноа А.Б. Макромалекулярные реакции. М.: «Химия», 1974
10. Қурбонов Ш.А., Мўсаев Ў.Н., Қиличев С. — Полимерларнинг кимёвий хоссалари ва деструкцияси|| Тошкент, –Университет|| 1998.
11. Рафиков С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.: Изд.АН СССР, 1963.
12. Моравец Г. Макромолекулы в растворе М.: Мир. 1967.
13. Каргин И.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико- химии полимеров. М.: Химия, 1967
14. Тагерь А.А. Физико-химии полимеров. М.: Химия, 1978
15. Кулезнев В.Н. Шершнева В.А. Химия и физика полимеров. М. Высшая и физика полимеров. М.: Высшая школа, 1988

## MUNDARIJA

	Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi laboratoriyada ishlashning xafsizlik texnika qoidalari.....	5
<b>I BOB</b>	<b>POLIMERLAR SINTEZI.....</b>	<b>9</b>
1.1.	Polimerlanish reaksiyalari.....	9
1.1.1.	Radikal polimerlanish.....	10
1.1.2.	Radikal polimerlanishni initsirlash usullari.....	10
1.1.3.	Polimerlanish kinetikasi va unga ta'sir qiluvchi omillar.....	14
1.1.4.	Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.....	16
1.2.	Radikal sopolimerlanish reaksiyalari.....	17
1.2.1.	$r_1$ va $r_2$ larni hisoblash usullari.....	19
1.2.2.	Ionli polimerlanish.....	19
1.3.	Polikondensatlanish reaksiyalari.....	27
1.3.1.	Polikondensatlanish kinetikasi.....	28
1.3.2.	Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar.....	30
1.3.3.	Polikondensatlanishning amaliy usullari.....	31
	<b>Amaliy mashg'ulotlar.....</b>	<b>35</b>
	<b>A) Polimerlanish reaksiyasi.....</b>	<b>35</b>
1.1-ish.	Dilatometrda ishlash metodikasi.....	35
1.2-ish.	Metilmetakrilatning initsiatorning turli kontsentratsiyalarida polimerlanishi.....	38
1.3-ish.	Monomer kontsentratsiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri.....	39
1.4-ish.	Stirolning eritmada polimerlanishi.....	40
1.5-ish.	Akronitrilning oksidlanish-qaytarilish initsiatori bilan polimerlanishi.....	41
	<b>B) Sopolimerlanish reaksiyasi.....</b>	<b>42</b>
1.6-ish.	Stirolni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi.....	42
1.7-ish.	Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi.....	43
1.8-ish.	Tarkibi bo'yicha bir jinsli sopolimerlarning olinishi.....	44
	<b>C) Polikondensatlanish reaksiyasi.....</b>	<b>46</b>
1.9-ish.	Ftal angidridini glitserin bilan polikondensatlanishi.....	46
1.10-ish.	Ftal angidridning etilenglikol bilan polikondensatlanishi.....	47

1.11-ish.	Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi.....	48
1.12-ish.	Fenolni formaldegid bilan polikondensatlanishi.....	49
<b>II BOB</b>	<b>POLIMERLARNING KIMYOVIY O‘ZGARISHLARI</b>	<b>50</b>
2.1.	Polimerlarning kimyoviy xossalarini o‘ziga xosligi.....	50
2.2.	Polimerlanish darajasi o‘zgarmasdan sodir bo‘ladigan kimyoviy reaksiyalar.....	51
2.3.	Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar.....	53
	<b>Amaliy mashg‘ulotlar.....</b>	<b>58</b>
2.1-ish.	Polivinilatsetatning alkogolizi.....	58
2.2-ish.	Polivinil spirtini sirka angidridi bilan eterifikatsiyalash.....	61
2.3-ish.	Polivinil spirtini formaldegid bilan atsetallash.....	63
2.4-ish.	Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentratsiyalarida.....	65
2.5-ish.	Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi.....	68
2.6-ish.	Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi.....	69
2.7-ish.	Poliakrilonitiril (nitron) tolasining gidrolizlanish kinetikasini o‘rganish.....	70
2.8-ish.	Sellyulozaning sian etil efirini olish.....	71
2.9-ish.	Yog‘och qipig‘idan selluloza olish.....	71
<b>III-BOB</b>	<b>POLIMERLAR DESTRUKSIYASI VA ULARNI STABILLASH.....</b>	<b>73</b>
3.1.	Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi.....	73
3.2.	Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi.....	74
3.3.	Polimerlarning termik destruksiyasi.....	75
3.4.	Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi.....	77
3.5.	Polimerlarning radioaktiv nurlar ta’sirida destruksiyasi.....	77
3.6.	Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi.....	78
3.7.	Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari.....	79
	<b>Amaliy mashg‘ulotlar.....</b>	<b>81</b>
3.1-ish.	Polivinilxloridning termik destruksiyasi.....	81
3.2-ish.	O‘zgarmas haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi.....	82

3.3-ish.	Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi.....	85
3.4-ish.	Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi.....	85
3.5-ish.	Polivinil spirtning oksidlanish destruksiyasi.....	86
3.6-ish.	Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi.....	88
3.7-ish.	Chiziqsimon alifatik poliefir eritmasining destruksiyasi.....	89
3.8-ish.	Poliakrilamidni eritmada destruksiyasi.....	90
3.9-ish.	Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o‘rganish.....	92
	<b>ADABIYOTLAR RO‘YXATI.....</b>	<b>93</b>