

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

POLIMERLAR KIMYOSI

Nazariy asoslar

Laboratoriya ishlari

Toshkent-2010

Taqrizchilar:

kimyo fanlari doktori, professor A.Maxsumov

kimyo fanlari doktori, professor G`.Raxmonberdiev

O`quv qo`llanma Nizomiy nomidagi Toshkent Davlat pedagogika Universiteti "Kimyo va uni o`qitish metodikasi" kafedrasining professor-o`qituvchilari tomonidan yozilgan va o`z ichiga polimerlar sintezi, ularning eritmalari va ularni kimyoviy, fizik-mexanik xossalari va strukturalari bo`yicha nazariy asoslar, hamda laboratoriya mashg`ulotlarini o`tkazish ifodalangan.

O`quv qo`llanma pedagogika oliy o`quv yurtlarining 5140300 – “Kimyo va ekologiya”, “Kimyo” bakalavriat ta`lim yo`nalishi talabalarining "Polimerlar kimyosi" fanining o`quv dasturiga mos ravishda tuzilgan.

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

SO`Z BOSHI

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

Umumiy kursni o`qishda asosiy e'tibor polimerlar makromolekulalarining katta o`lchami va zanjirsimon tuzilganligi sababli oddiy quyimolekulyar birikmalardan farqlanuvchi xossalarni tushuntirishga qaratilgan.

"Polimerlar kimyosi" fanining umumiy nazariy kursi talabalar tomonidan laboratoriya ishlarini bajarish bilan olib boriladi. O`quv qo`llanmadagi laboratoriya ishlarini asosiy maqsadi talabalarining kursning umumiy nazariy qismida beriladigan polimerlarni sintezi, kimyoviy o`zgarishlari, fizik-kimyoviy hamda mexanik xossalari, tuzilishi kabi sohalarini chuqurroq anglash va o`zlashtirishga yordam berishdir.

Shuni ta'kidlab o`tish lozimki, polimerlarning tuzilishi va xossalariga oid keltirilgan xususiyatlari noyobdir, bunday xususiyatlar quyi molekulyar birimlarda bo`la olmaydi. Shuning uchun ham, polimerlar kimyosini alohida fan sifatida o`rganilishi va o`qitilishining sababi tushunarlidir.

O`zbekistonda polimerlar ishlab chiqarish uchun zarur xom ashyo manbalari mavjuddir, jumladan, neft va gaz, paxta linti, kaprolaktam, atsetilen, etilen, akrilamid, akrilonitril kabi monomerlar.

Respublikamizda poliakrilonitril, poliakrilamid, polikaprolaktam, poliamid, karboksimetilsellyuloza, di- va triasetatsellyuloza, mikrokristsellyuloza ishlab chiqarish korxonalarini ishlab turibdi, shuningdek Sho`rton gaz-kimyo majmuasida polietilen ishlab chiqarish va Namangan, Farg`ona, Yangiyo`l shaharlarida selluloza ishlab chiqarish korxonalarini ishga tushirilgan.

O`quv qo`llanmada keltirilgan nazariy materiallar va laboratoriya mashg`ulotlari universitetlarning kimyo yo`nalishi bo`yicha tayyorlanayotgan bakalavrlarni bilimdonligiga qo`yilgan talablar va mazkur dasturlarga mos

ravishda tuzilgan, shuningdek tavsiya etilayotgan "Polimerlar kimyosi" fanidan o'quv qo'llanma kimyo-texnologiya institutlarida va boshqa mutaxassisliklarda tahsil olayotgan talabalar uchun qo'llanma sifatida xizmat qilishi mumkin.

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

Mualliflar

KIRISH

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

Har qanday fan kabi polimerlar kimyosining ham o'z tili, atamalari bor. Poli- ko'p, meros- o'lcham demakdir. polimerlarning molekulyar massasi juda katta, ulkan bo'ladi. Ularning aniq ilmiy nomi- yuqorimolekulali birikmalar. Uning qisqaroq "polimer" deb ataluvchi sinonimik fan, texnika va hayotda ko'p ishlatiladi. Polimerlar molekulasi juda katta molekulyar massaga ega bo'lgani uchun makromolekula deb ataladi.

Polimerlar deb makromolekulasi zanjirsimon tuzilishga ega bo'lib, ko'p marta qaytaruvchi atomlar guruhi (bo'g'in)lardan tashkil topgan yuqorimolekulali birikmalarga aytiladi.

Polimerlarni monomer deb ataluvchi quyi molekulali moddalardan sintez qilib olinadi. Polimer makromolekulasining tarkibiga kirgan va uning ko'p marta qaytaruvchi atomlar guruhini tashkil qilgan "monomer" bo'g'ini yoki oddiy bo'g'in deb ataladi. Bo'g'inning kimyoviy brutto formulasi monomernikiga teng. Makromolekuladagi bo'g'inlar soni makromolekulaning nechta monomerni kimyoviy bog'lab sintez qilinganini bildiradi. Shuning uchun makromolekulalarning bo'g'inlar soni "n" polimerlanish darajasi deyiladi. (Polimerlanish- monomerlardan polimerlarni sintez qilish usulidir). Odatda n- 10,100,1000 va undan ham katta bo'lishi mumkin.

Polimerlar makromolekulasining eng muhim xususiyati uning zanjirsimon tuzilganligi, ya'ni molekulani chiziqli uzunligining ko'ndalang o'lchamidan ko'p marta (bir necha tartibga) kattaligidir. Masalan, ko'p ishlatiladigan Har xil polietilen tasmalaridagi makromolekulalarning uzunligi diametridan 1000-10000 marta katta.

Makromolekulaning zanjirsimon tuzilganligidan polimer moddalari quyi

molekulali moddalarnikidan butunlay farqlanuvchi xossalarga ega bo`lib, ular quyidagilar:

-makromolekulalarning zanjirsimon tuzilishi ularda egiluvchanlik xususiyatini barpo qiladi. Ana shu ma'lum chegarada ilgarkanma mustaqil harakat qiladi. Bu xossasi tufayli makromolekulalardan tashkil topgan jismlar yangi yuqorielastik holatini namoyon qiladi;

-uzun va zanjirsimonligidan makromolekulalarning o`zaro ta'sirlashuvi, bog`liqligining kuchi juda katta. Shu sababli polimer moddalardan xilma-xil tolalar va tasmalar olinadi;

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

-polimerlarning kimyoviy reaksiyalarida oddiy quyi molekulyar birikmalarda uchramaydigan hollar ham bor.

Makromolekulalar va polimerlarning tuzilish va xossalariga oid keltirilgan xususiyatlari noyobdir. Ular quyimolekulyar moddalarda bo`la olmaydi. Shular sababli polimer holatni moddaning noyob holati desa bo`ladi. Shuning uchun ham, polimerlar kimyosining alohida fan sifatidagi tadsisoti, o`rganilishi va o`qitilishining sababi tushunarlidir.

O`zbekiston polimerlar ishlab chiqarish uchun zarur xom ashyolarga boy. Gaz va neft, paxta linti, kaprolaktam, atsetilen, etilen va akrilonitril kabi monomerlar shular jumlasidandir.

Mamlakatimizda poliakrilonitril, poliakrilamid, polikaprolaktam (poliamid-6), karboksimetilsellyuloza, diatsetilsellyuloza zavodlari ishlab turibdi. Mikrokristallik sellyuloza (MKS) ishlab chisarilyapti. Keyingi yillarda Sho`rtan gaz-kimyo majmuasida polietilen ishlab chiqaruvchi va Namangan, Farg`ona, Yangiyo`l shaharlarida har xil maqsadli sellyuloza ishlab chiqaruvchi korxonalar ishga tushdi.

POLIMERLARNING KIMYOVIY TUZILISHI

Polimer materiallar, jismlar va moddalarning xossalari ularni tashkil qilgan makromolekulalarning eng asosiy xarakteristikasi ikkita: kimyoviy tuzilishi (tabiati va tarkibi) va kattaligi- molekulyar massasi. Ana shu o'lchamning xususiyatlari va imkoniyatlari jihatidan ham polimer moddasi oddiy moddalardan ancha farq qiladi. Polimerlarning tuzilishi shunchalik xilma-xilki ularni bu xarakteristikasini uni kimyoviy belgilariga qarab sinflarga bo'lmisdan tushunib olish qiyin.

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

a) faqat uglerod atomidan tashkil topgan bo'lsa- karbozanjirli polimerlar deyiladi $—C—C—C—C—C—$.

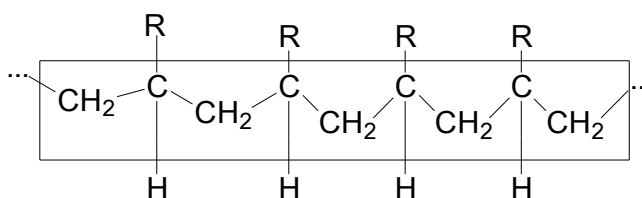
b) asosiy zanjirni tashkil qilgan atomlar 2 va undan ortiq elementdan iborat bo'lsa polimerni geterozanjirli polimerlar deb yuritiladi.

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

Polimerlar makromolekulasidagi bo'g'inlar bir xil bo'lsa- gomopolimerlar, har xil bo'lsa- sopolimerlar deyiladi.

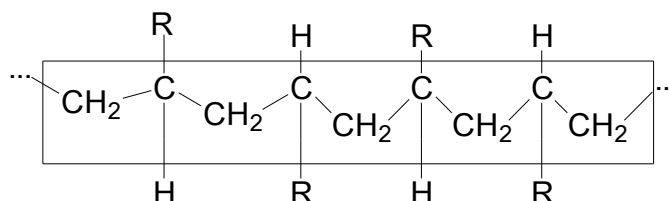
Makromolekulalarning kimyoviy tuzilishi- konfiguratsiyasiga oid yana bir omil- bo'g'inlarning o'zaro tuzilishi, ya'ni makromolekula stereoizomeriyasidir.

Ma'lumki, uglerod atomidagi o'rinbosarlar 2 xil bo'lsa (R va H, yoki R_1 va R_2) uglerod atomi asimmetrik atom bo'lib, u L- yoki D- shaklda (o'ng va chapga buruvchi) bo'la oladi. Agar makromolekulaning asimmetrik atomlari faqat L- yoki faqat D- shaklda bo'lsa (asosiy zanjir yotgan tekislikka nisbatan) o'rinbosarlar asosiy zanjirning bir tomonida bo'ladi:



Bunday makromolekula izotaktik deb ataladi.

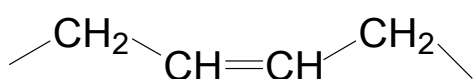
Agar zanjirda L- va D- shakllar almashinib kelsa (L-, D-, L-, D-) bunday makromolekula sindiotaktik deyiladi:



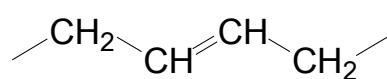
Izo- va sindiotaktik makromolekulalar stereoregulyar (fazoviy tartibli) deb yuritiladi. Ulardan tashkil topgan polimerlar stereoregulyar polimerlar deb ataladi.

Makromolekulaning o`rinbosarlari fazoda tartibsiz (L- va D- shakllar aralash-quralash, statistik betartiblikda) joylashgan bo`lsa uni ataktik makromolekula deyiladi. Stereoregulyar makromolekulalar o`zaro tartibli joylashishi mumkin, ataktik makromolekulalarda bunday imkoniyat yo`q (silliq va silliq bo`lmagan taxtaning taxlanishiga o`xshash). Shu sababli stereoregulyar polimerlarning materiallari yuqori mexanik xossalarga ega bo`ladi. Chunki stereoregulyar makromolekulali polimer ko`pincha kristallik strukturaga, ataktik polimerlar esa amorf strukturaga ega bo`ladi. Izotaktik polipropilenning sindiotaktikadan zichligi va erish temperaturasi (20 °C dan) yuqori.

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



Sis- izomer









Trans- izomer

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

Makromolekulyar zanjirning tuzilishiga qarab ham yana bir necha xil bo'ladiki, ularning xossalarning har xilligi makromolekula konfiguratsiyasining shaklida ko'rinib turadi:

1-Jadval.

Makromolekula zanjirining tuzilishi

Makromolekula zanjiri konfiguratsiyasi turlari	Zanjirning tuzilishi
Chiziqli	
Narvonsimon	
Spiralsimon	
Tarmoqlangan (statistik)	
Archasimon	
Yulduzsimon	

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

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

Quyi molekulyar moddalarda, bilamizki, molekulyar massa bir xil bo'ladi.

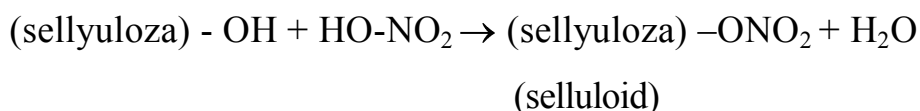
Undan farqli o'laroq, polimerni tashkil qilgan makromolekulalarining molekulyar massasi har xil, polidispers bo'ladi. Moddaning keng qabul qilingan ma'nosida birorta eng toza polimerni "toza modda" deb bo'lmaydi, chunki u har xil molekulyar massa qiymatiga ega bo'lgan makromolekulalardan tashkil topgan.

Polimerlar sintezining umumiy uslublari

Quyimolekulali birikmalardan yuqorimolekulali birikmalar- polimerlarning sintezi 2 ta usul bilan amalga oshiriladi: polikondensatlanish va polimerlanish.

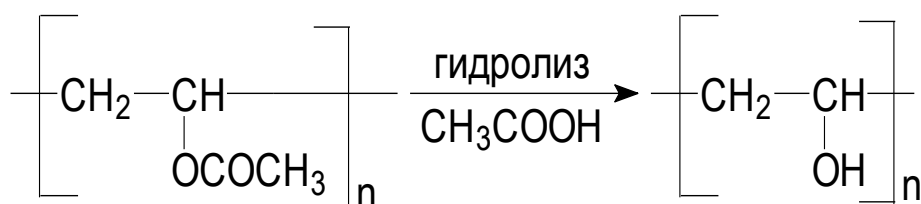
Insoniyat o'tgan asrda yangi polimerlarni tabiat yaratgan tabiiy polimerlardan funksional guruhlarini kimyoviy o'zgartirib sintez qilgan. Bu uchinchi, polimeranalogik o'zgarishlar usuli deb ataladi.

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



Keyinchalik XX asr boshida sellulozadan bir necha yangi polimerlar: selluloza uch asetati, selluloza ikki asetati va boshqa polimerlar (karboksimetilsellyuloza, metilsellyuloza) sintez qilindi.

Bu usulda sintetik polimer- polivinilasetatdan polivinil spirti olinadi:

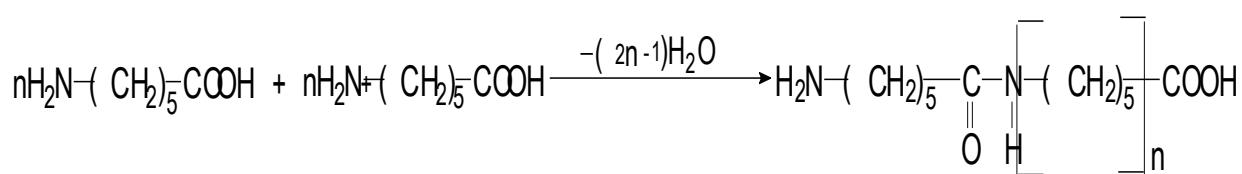


Monomerlarning funksional guruhlarini o'zaro reaksiyasi vositasida yuqori molekulyar birikma sintez qilishni polikondensatlanish deb ataladi. Polikondensatlanish ko'pincha qo'shimcha kichik molekulyar birikmalarning (HOH, HCl, NH₃, H₂, spirt) ajralishi bilan boradi.

Sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan ko'p tonnali polimerlarni ishlab chiqarishda ishlatiladiganiga misollar keltiramiz.

Poliefirlarni ikki asosli kislotalarni ikki asosli spirtlar bilan polikondensasiya reaksiyasi orsali olinadi.

Poliamidlarni aminokislotaning o'zaro reaksiyasidan olinadi:

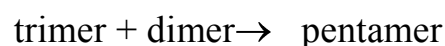


aminokapron
kislotasi

polikaprolaktam
(poliamid- 6)

Poliuretanlarni diizosianatlarni diollar bilan reaksiyasi orqali olinadi, bunda kichik molekulyar modda ajralib chimaydi. Polikarbamidlarni mochevina bilan aldegidlarning funksional guruhlarining reaksiyasi orqali sintez qilinadi, natijada smolalar olinadi.

Polikondensatlanish bosqichli jarayon, shu sababli molekulyar massa asta-sekin o'sib boradi. Monomer va oxirgi polimer o'rtasida hosil bo'lgan oraliq moddalarni istalgan qismida ajratib olish mumkin:



tetramer + tetramer → oktamer
 va hokazo umumiy ko`rinishda
 n- mer + m- mer → (n+m)- mer

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

Polikondensatlanish reaksiyalari qaytar va qaytmas ikki guruhga bo`linadi. Qaytar polikondensatlanishda yuqorimolekulali birikma olish ancha qiyin kechadi, chunki $\bar{P} = \sqrt{K_M/[S]}$ bu yerda \bar{P} - polimerlanish darajasi, K_M - muvozanat doimiysi, $[S]$ - ajralib chiqqan kichik molekular moddalar konsentrasiyasi. Oddiy hollar uchun Karozers tenglamasi $\bar{P} = \frac{1}{1-x}$; x- monomerlarning reaksiyaga kirishgan molyar qismi. Bu tenglamadan 50%, 90% va 99% bo`lganda, \bar{P} 2, 10 va 100 bo`ladi. Yana bir tenglama $\bar{P} = K_M[M_0]t$, bu yerda $[M_0]$ - monomerning boshlang`ich konsentrasiyasi, t- vaqt. Yuqori molekulali birikma olish uchun «t» va K_M katta bo`lishi kerak.

Polikondensatlanish kinetikasi, bu reaksiya tezligi monomerlarning funksional guruhlarini kamayishi bilan o`lchanadi. $DmFdt$, reaksiya chuqurligi esa $\frac{[M_0] - M}{[M]}$, M_0 - boshlang`ich, M- ayni vaqtdagi konsentrasiya.

Qaytar polikondensatlanishda (reagentlarining ekvimolyar nisbatida)

$$\frac{X}{1-\zeta} = \zeta_{\pi i} [M_0] t, \quad - \frac{dM_0}{dt} = \zeta_p [M]^2$$

integral differensial

Bunga qaraganda reaksiya tezligi juda katta. Ammo u reaksiya boshidagina, chunki monomerlar reaksiya boshidayoq har xil n- merlarga aylanib bo`ladi, keyin esa kinetik omillardan ko`ra termodinamik omillarga ko`proq bog`liq bo`ladi. Muvozanat holatiga yaqinligi, reaksiyaning tugallanganlik darajasiga ko`proq

bog`liq bo`ladi.

Qaytar polikondensatlanishda ko`pincha $K_M < 10^{-3}$ l/mol*sek (10^{-3} - 10^{-5}). Bunday reaksiyalarda $E_A = 84$ - 168 kJ/mol. Qaytmas reaksiyalarda reaksiya tezligi katta $E_A = 8$ - 42 kJ/mol, ham tez o`sadi. Shu sababli ko`proq qaytmas jarayonlarga asoslanadi.

Poliefirlar, poliamidlar, poliuretanlar va karbamid smolalar polikondensatlanish usuli bilan katta miqdorda ishlab chiqariladi va xalq xo`jaligi hamda texnikaning turli sohalarida keng qo`llaniladi.

Polimerlanish reaksiyasi $nM \rightarrow M_n$ kichik molekulalarning to`yinmagan bog`larini yoki yopiq zanjirning ochilishi bilan sodir bo`ladi. Bunda monomer va makromolekula bo`g`inining kimyoviy tarkibi bir-xil bo`ladi. Bu holdagi bo`g`inni polimerning monomer bo`g`ini deb ataladi. Polimerlanish monomerga alohida qo`shiladigan moddalar (inisiator, katalizator)dan aktiv zarracha hosil bo`ladigan (erkin radikal, ion)lar vositasida boradi.

Har qanday jarayon kabi polimerlanish ham ma`lum sharoitdagina sodir bo`laoladi. Termodinamikaning II- qonuniga ko`ra polimerlanish o`z-o`zidan borishi uchun $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) < 0$ bo`lishi kerak. Bu yerda ΔG , ΔH , ΔS - monomerning polimerga aylanishidagi moddalar istemasining erkin Gibbs energiyasi, entalpiyasi H va entropiyasi S ning o`zgarishi.

Qo`sh bog`li (masalan, vinil guruhi bor) monomerlarning polimerlanishida odatda $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ bo`ladi, issiqlik ajraladi, entropiya kamayadi. Asosiy shart $G < 0$ bo`lishi uchun $\Delta H > T\Delta S$ bo`lishi kerak.

Undan $\frac{\Delta G}{\Delta T} = 0$ - polimerlanishning yuqori temperaturasi, chunki shu $T_{p.yu.}$ dan past haroratdagina ($T < T_{p.yu.}$) polimerlanish o`z-o`zidan sodir bo`laoladi (termodinamika sharti).

Agar $T > T_{p.yu.}$ bo`lsa, polimerlanishga teskari jarayon-**depolimerlanish**- polimerning monomerga parchalanishi sodir bo`ladi. Agar $T = T_{p.yu.}$ bo`lsa polimerlanish va depolimerlanish o`rtasida muvozanat bo`ladi. Bu xulosalar polimerlanish muhitida monomer va polimerning konsentrasiyasi o`zgarmasagina

o`rinlidir. Polimerlanish toza monomerda olib borilganda (massadagi polimerlanish usuli) hosil bo`layotgan polimer cho`kmaga tushsagina (geterofazali polimerlanish deb yuritiladi) aytilgan shart ($C_M = \text{sonst}$) amalda bo`ladi.

Ammo eritmadagi yoki massadagi polimerlanish ko`pincha gomogen polimerlanish bo`lib, hosil bo`lgan polimer erituvchi va monomerda eriydi, monomer va polimerning konsentrasiyasini o`zgarishi bilan boradi. Bunday sistemada doimiy temperaturadagi muvozanat vaqtida $\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_M$ (K_M -muvozanat doimiysi) $\Delta G = 0$ bo`lganda $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = -RT \ln K_M$. Bu tenglamadagi K_M ni monomerning muvozanatdagi konsentrasiyasi $[M_M]$ bilan

bog`lansa $T_{p.yu.} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M_m]}$, bo`ladi. Bu yerda ΔG , ΔH , ΔS 1 mol monomerni

amorf holdagi polimerga aylangandagi (standart sharoitda), standart Gibbs energiyasi, entalpiyasi va entropiyasidir. M_M 1 mol bo`lsa, yuqoridagi tenglama

$T_{p.yu.} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0}$ bo`ladi. Uning qiymatlari bir necha qo`sh bog` tutgan monomerlar

uchun quyidagi jadvalda keltirilgan.

2- Jadval.

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

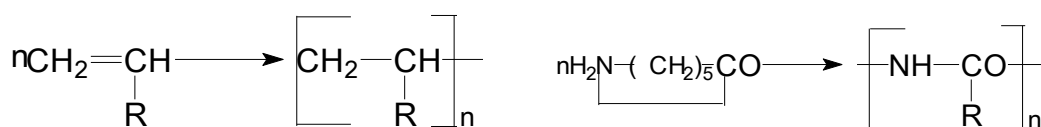
Monomer	Q=-ΔH, kJ/mol	T _{p.yu.} , °C	Modda	Q=-ΔH, kJ/mol	T _{p.yu.} , °C
Etilen	94.3	351	formaldegid	21.0	120
Stirol	75.8	397	asetaldegid	~0	-31
Metilakrilat	78.0	-	Aseton	~0	-173
Metilmetakrilat	55.3	197	asetonitril	-15.5	-

Ko`rinib turibdiki, vinil guruhli monomerlarning T_{p.yu.} baland, oddiy haroratda polimer mustahkam, chunki nM->Mn da ancha issiqlik ajralib chiqadi. Ammo karbonil C=O guruhi tutgan moddalarning polimerlanishi esa issiqlik yutilishi bilan sodir bo`ladi va polimerlari chidamsiz. Formaldegidning polimerlari undan

istisno, chunki u +120°C gacha mustahkam.

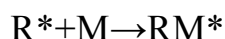
Har qanday moddalar (monomerlar) uchun ΔH , ΔS ma'lum bo'lsa $T_{p.yu.}$ ni hisoblab topish mumkin. Shuni esda tutish kerakki, polimerlanishda monomerning erkinlik darajasi (ayniqsa, ilgariylanma harakat erkinligi) sezilarli kamayadi. Shu sababdan, polimer hosil bo'lishida sistemaning entropiyasi pasayadi. Odatda, $\Delta S^0 = -100 -120 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ oralig'ida bo'ladi. Polimerlanishning borishi va elementar bosqichlari quyidagicha:

Polimerlanish monomerlarning qo'shbog'larini yoki yopiq zanjirini ochilishi va zanjirli birikishi natijasida sodir bo'ladi



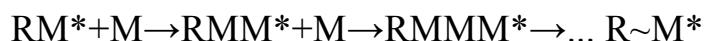
Polikondensatlanishdan farqli o'laroq polimerlanish- zanjirli reaksiya va u bir necha bosqichdan iborat.

Monomerni inisiirlash- faollashtirish: uni boshlanishi uchun monomerni faollash zarur. Bu birinchi jarayon monomerga alohida qo'shilgan inisiator yoki katalizatorlarni beradigan faol zarrachalari (radikal yoki ion) yoki monomer moddasini nurlantirganda hosil bo'ladigan radikal yoki ion kabi faol zarrachalarni (R^* bilan belgilaylik) monomer molekulasiga birikishidan iborat:



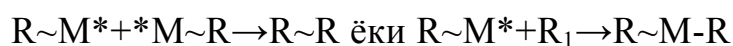
Bu yerda J- inisiator. Bu jarayon monomerni inisiirlash deyiladi..

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



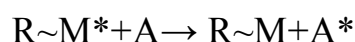
O`sayotgan $R\sim M^*$ - kinetik zanjir deyiladi.

Zanjirning uzilishi: O`sayotgan kinetik zanjir biror bir zarracha yoki modda molekulasiga (monomer, erituvchi yoki ikkinchi kinetik zanjir) to`qnashib faolligini yo`qotadi va o`sishtan to`xtaydi:

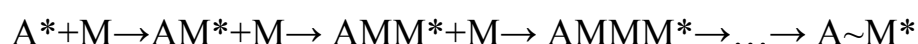


Shu bilan makromolekula hosil bo`ladi. Ammo polimerlanishda ko`pincha yana bir bosqich sodir bo`ladi. Uning nomi zanjirning uzatilishidir.

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



Faollashgan yangi zarracha A^* xuddi R^* kabi monomer molekulasiga birikib yangi kinetik zanjirni paydo bo`lishi va o`sishtga olib boradi:



Polimerlanish reaksiyalarining bir necha xususiyatlari bor:

a) reaksiyaning har qanday vaqtida reaksiya muhitda faqat monomer va polimer molekulalari topiladi. Oraliq moddalar xuddi polikondensatlanish reaksiyasidagidek bo`lmaydi;

b) hosil bo`layotgan polimerning \bar{M} - si doim bir xil. U polimerlanish chuqurligi va temperaturaga bog`liq. Ular o`zgarmas bo`lganda \bar{M} vaqtga bog`liq emas. $\bar{M} \sim f(t^0, \psi)$;

v) reaksiya vaqti ortishi bilan makromolekulalar soni va hosili ko`payadi. Ana shu xususiyatlar bilan zanjirsimon polimerlanish polikondensatlanish va bosqichli

polimerlanishdan farq qiladi.

Polimerlanish jarayoni uni boshqaradigan faol zarrachaning tabiatiga qarab uch turga bo`linadi:

Radikal, kationli va anionli polimerlanish. Ular mexanizmi va kinetikasi bilan bir-biridan ancha farqlanadi. Monomerlar o`zlarining kimyoviy tabiati va tuzilishiga qarab polimerlanish uslubi bilan farqlanadi.

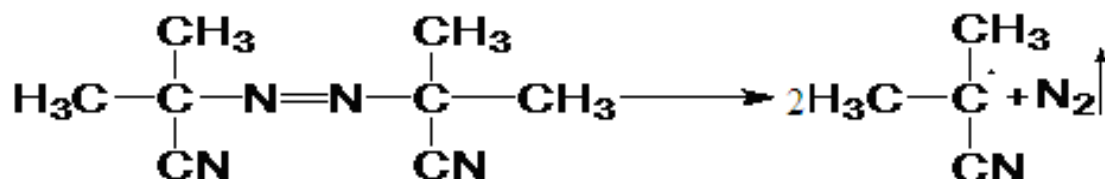
1. QISM: SINTETIK POLIMERLARNI OLINISHI

I. BOB. RADIKAL POLIMERLANISH REAKSIYALARI

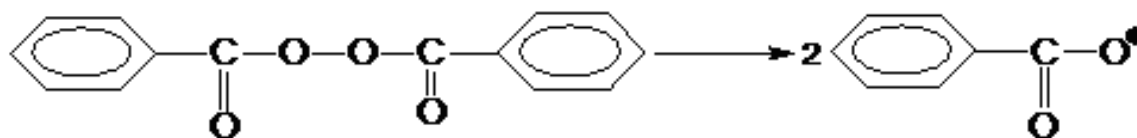
Radikal polimerlanish: uni juftlashmagan elektroni bor bo`lgan va erkin radikal deb ataluvchi zarrachalar boshlab beradi. Radikallar faol zarrachalar bo`lib juda ko`p moddalarning molekulari, jumladan monomerlarning molekulari bilan birikib zanjirsimon polimerlanish reaksiyani boshlab yuboradi.

Erkin radikallarni monomerlarni ultrabinafsha yoki γ - nurlar bilan nurlantirib, yoki monomerni o`zini qizdirib termik usulda olinadi, ammo ko`pincha nomustahkam **inisiator** deb ataluvchi moddalarni monomerga yoki monomer eritmasiga qo`shib va parchalab (ozgina qizdirish bilan) olinadi. Laboratoriya va sanoatda nomustahkam azo ($—N=N—$) guruh tutgan azobisizobutironitril va peroksid ($—O—O—$) guruhi tutgan benzoil peroksid kabi inisiatorlar ko`p ishlatiladi. Qizdirilganda ular gomolitik parchalanishga uchrab har-bir molekulasini ikkita erkin radikal hosil qiladi:

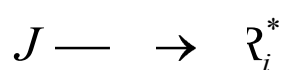
a) azobisizobutironitril:



b) benzoil peroksidi:



Inisiator molekulasini J , hosil bo'lgan erkin radikalni R_i^* bilan belgilasak inisiatorning parchalanish reaksiyasi:



bu yerda K_p - parchalanish doimiysi.

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

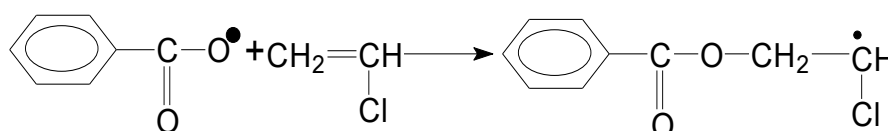
3- Jadval.

Inisiatorning parchalanish doimiysini muhit va haroratga bog'liqligi

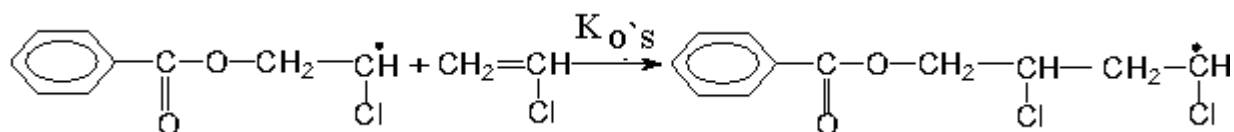
Inisiator	Muhit, erituvchi	T ($^{\circ}\text{C}$)	$K_n(\text{S}^{-1})$	$E_i(\text{kJ/mol})$
Benzoil peroksid	massada	70	$1.38 \cdot 10^{-5}$	116.3
Benzoil peroksid	massada	70	$1.10 \cdot 10^{-5}$	120.5
Azobutironitril	massada	70	$3.17 \cdot 10^{-5}$	128.4
Azobutironitril	toluol	70	$4.0 \cdot 10^{-5}$	121.3

Hosil bo'lgan radikallar monomer molekulasini bilan to'qnashib, unga birikib yangi aktiv radikal $R^* + M \longrightarrow RM^*$ hosil qiladi. Bu polimerlanishning birinchi-inisiirlash bosqichidir.

Masalan: vinilxloridni polimerlanishida bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:



Bu faol zarracha yana bir monomer molekulasi bilan toʻqnashib, uni biriktirib zanjirning oʻsish jarayonini boshlab beradi.

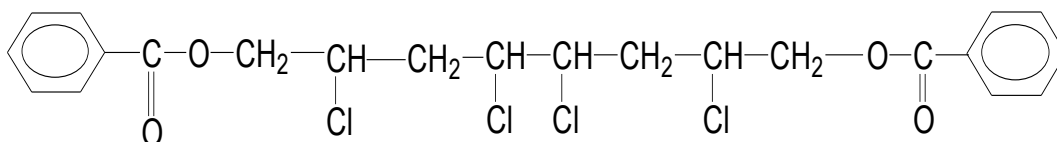


Umumlashgan koʻrinishda (bu yerda K_0 - oʻsish doimiysi) kinetik oʻsayotgan zanjir.

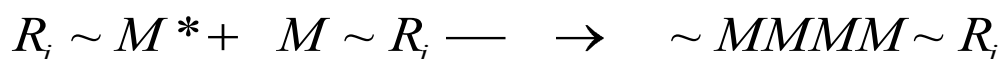


Radikal polimerlanishda oʻsish jarayoni juda tez boradi.

Zanjirning uzilishi: Oʻsayotgan zanjir oʻziga oʻxshash zanjir bilan toʻqnashib 2 xil uslub- mexanizmida, rekombinasiya yoki disproporsiyalanish jarayonida faolligini yoʻqotadi. Rekombinasiya:



Umumiy koʻrinishda:



Polimerlanishning elementar oʻsish va uzilish jarayonlarining tezligi va doimiysi monomerning kimyoviy tabiati, ya'ni tarkibi va tuzilishiga shuningdek reaksiyaning haroratiga ham bogʻliq.

Monomerning kimyoviy tabiatining o'sish va uzilish jarayonlari tezligiga bog'liqligi

Monomer	T (°C)	K_o , l/mol·s	K_{uz} , l/mol·s
Stirol	25	44	$48 \cdot 10^6$
Stirol	60	176	$72 \cdot 10^6$
Vinilxlorid	25	3130	$2300 \cdot 10^6$
Vinilasetat	25	1012	$59 \cdot 10^6$
Akrilonitril	25	52	$5 \cdot 10^6$
Metilmetakrilat	40	513	$47 \cdot 10^6$

E'tibor bering, o'sish $10^1—10^4$, ko'pincha $10^2—10^3$ atrofida, uzilish doimiysi esa $10^6—10^8$ atrofida. Uzilish jarayoni juda tez sodir bo'ladi. Ammo erkin radikallar soni, demak kinetik zanjirlar soni ko'p va ularni oxirgi bo'g'ini bir-biri bilan uchrashishi qiyinroq bo'lgani uchun polimer makromolekula hosil qilib ulguradi.

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

Xloroform, dixloretan kabi oson radikal hosil qilib parchalanadigan eritmalarda uzatilish jarayoni ancha tez ketadi va makromolekulalarning juda katta, uzun bo'lishiga imkon bo'lmaydi.

Demak, har bir makromolekula hosil bo'lishi uchta elementar jarayondan iborat bo'lar ekan: inisirlanish, o'sish, uzilish yoki uzatilish. Makromolekulalarning ba'zilari uzilish, ba'zilari uzatilish bilan hosil bo'ladi. Ularning molekulyar massasi har xil bo'ladi. Makromolekulalarning uzunligining har xilligi umumiy polimerlanishni ham, makromolekulani hosil bo'lishini ham statistika qonuniyatlari asosida borishiga bog'liq.

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

$$v = \frac{k_i^{0.5}}{k_{uz}^{0.5}} k_{o's} [I]^{0.5} [M] \quad v = k_{o's} \sqrt{\frac{k_i}{k_{uz}}} [I]^{0.5} [M]$$

bu yerda K- polimerlanish doimiysi hisoblanadi.

Polimerlanish chuqurlashgan, rivojlangan sari reaksiyon aralashma-eritma quyushlasha boradi va hatto gelga aylanib qotib qoladi. Bu holatda reaksiya tezligi yanada sekinlashadi. Bu hodisani kinetikada geffekt deyiladi. Sanoatda polimerlanish ko'pincha monomer tugaguncha olib boriladi. Masalan, polimetilmetakrilat va polistirollarni sanoatda ishlab chiqrishda geffektning hisobga olinishi tutiladi.

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

$$\frac{1}{\bar{P}} = \frac{K_{uz}}{K_{o's}^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + K_{um}$$

K_{uz} - uzilish konstantasi, K_{uzat} - uzatilish konstantasi, tenglamadan polimer molekulyar massasining hamma elementar jarayonlar tezligi, monomerning massasi va muhitga bog'liqligi ko'rinib turibdi. Dunyo miqyosida millionlab tonnalarda ishlab chiqariladigan polistirol, polixlorvinil va polimetilmetakrilatlar radikal polimerlanish usulida amalga oshiriladi.

MONOMERLARNING KOMPLEKS-RADIKAL POLIMERLANISHI*

Hozirgi vaqtda ko'p sinovlardan o'tgan va yetarli xom ashyo bazasiga ega bo'lgan polimerlarning xossalari yanada boyitish masalasiga katta e'tibor

bermoqda. Bu borada klassik radikal polimerlanish usuli ham o'z imkoniyatlarini yo'qotgani yo'q, aksincha, fanning so'nggi yutuqlari, ayniqsa, tarmoqlangan zanjirli reaksiyalarni tezligi va inisirlash usullarini takomillashtirish natijasida polimer strukturasi yaxshilash va uning fizik-mexanik xossalarini oshirish imkonini berish aniqlandi. Bu hodisa tarkibida kislorod, azot va oltingugurt elementlari bo'lgan vinil monomerleri misolida yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday omillardan ba'zilari reaksiya haroratini keskin pasaytirish va ikkilamchi reaksiyalarga imkoniyat bermaslik, yuqori bosim va

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

kuchli elektrostatik maydonlardan foydalanish, monomerni kompleks-radikal mexanizmi asosida inisirlash polimer zanjirlarining shakllanishiga sharoit yaratadi. Adabiyotdagi ma'lumotlarga qaraganda, shu vaqtga qadar, radikal polimerlanishni kompleks birikmalar bilan faollashtirish, monomerlarni har xil donor va akseptor molekulyar birikmalar bilan ta'sirlanishi, ultra binafsha, monoxromator nur yoki yuqori harorat qo'llash orqali amalga oshirilgan.

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

monomerlar orasida, katta ϵ sib borayotgan polimer zanjiri va monomer asosida xam kompleks donor-akseptor sistemasi b ϵ la olishi isbot qilingan edi.

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

Tajriba natijasida aniqlandiki, tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlar peroksid inisiatorlar ishtirokida 15-25⁰C haroratda, ya'ni inisatorni termik parchalashidan istisno bo'lgan holda qutbli erituvchilar muhitida yuqori bo'lmagan tezlikda va polimerlanish jarayoni sodir bo'lgunga qadar ma'lum miqdorda induksiya davrini bosib o'tgandan so'ng polimerlanadi. Faol markazni hosil bo'lishini asosiy sababi reaksiyaga kirishayotgan monomerni peroksid inisiatori bilan o'zaro ta'siridir, haqiqatdan ham bunga sabab o'zaro ta'sir etayotgan moddalarni elektron tuzilishini o'ziga xos xususiyatga ega bo'lishidir. Sistemada molekulyar kompleks birikmasini hosil bo'lishini bevosita isboti qo'shilgan moddalar aralashmasida jadal ravishda och binafsha rang hosil bo'lishidir. Sistemada kompleks birkmani hosil bo'lishini isbotlash uchun ultra binafsha - spektroskopiya usulidan foydalanildi, ya'ni bunda tarkibida azot va kislorod saqlagan monomer va peroksid eritmalarini bir-biriga qo'shganda, dastlabki moddalarni nur yutilish yo'lidan farqli, yuqori to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yangi nur yutilish yo'li tomon siljishini hosil bo'lishidir.

Moddalarni reaksiyaga kirishishi natijasida ularni qutblanish darajasini o'zgarishi haqidagi ma'lumotni monomer bilan peroksid eritmaları aralashmalarini vaqt davomida solishtirma elektr o'tkazuvchanlik qiymatini o'lchash natijasida

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

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

-n-butilmetakrilatni spektrida C=C bog'ini (1640 cm^{-1}) va C=O bog'ini (1730 cm^{-1}) ifodalaydigan nur yutilish sohalari kuzatiladi. O'zaro reaksiyaga kirishadigan ushbu ikki moddani eritmalarini qo'shilganda va 30 daqiqa vaqt o'tgandan so'ng bu aralashmani infraqizil spektrida C=O guruhini nur yutilish sohasi 1730 cm^{-1} dan 1700 cm^{-1} kichik takroriylikka spektr holati o'zgargan holda siljishi kuzatiladi. Bu vaziyatni sistemada donor-akseptor reaksiyasini sodir bo'lishi natijasida "n-butilmetakrilat-inisiator" kompleksini hosil bo'lishi bilan izohlash mumkin. Juda oz miqdorda C=C bog'ini va CH₂- guruhida ro'y berayotgan o'zgarishlarni esa monomerni kompleks birikma hosil bo'lishida qo'sh bog' bog'lanish darajasini o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Ushbu aralashmani ikki soatdan so'ng olingan infraqizil spektrida esa aytarli o'zgarish kuzatilmadi, lekin sakkiz soatdan so'ng olingan spektrida esa aniq holda yana 1730 cm^{-1} da

C=O guruhi namoyon bo`ldi, lekin qo`sh bog`ni ifodalaydigan to`liq uzunlikdagi nur yutilish sohasi butunlay yo`q bo`lib ketish holati kuzatildi.

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

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

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

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

Kaliy persulfati va benzoil peroksidini oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini qiymatlarini taqqoslash shuni ko`rsatdiki, biz ko`rib chiqayotgan polimerlanish jarayonini kompleks birikmalar bilan inisirlashda elektron monomerdan peroksid birikmaga- inisiatorga o`tish bilan boradi. Oraliq donor-akseptor kompleksni parchalanishi natijasida monomerdan kation radikal hosil bo`lar ekan, ammo aksincha emas. Keyingi bosqichda esa kation-radikalni parchalanishi natijasida kation va radikal hosil bo`ladi.

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

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

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

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

Qisqa yashash davriga ega bo`lgan radikallarni ifodalash uchun nitrozobirikmalardan "spin tutqichi" sifatida foydalaniladi. EPR-spektrida "benzoilperoksidi-N,N-dimetil-n-nitrozoanilin" va "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" larni qo`shilgan eritmalarida multiplet signali qayd etildi, ya'ni nitrozobirikma bilan inisiator orasida boradigan reaksiya induksiya vaqtisiz darhol ro`y berishi kuzatildi.

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

Ikkala signalni ham jadalligini avval oshishi, so`ngra esa pasayish holati kuzatildi, shuni aytib o`tish lozimki, monomer qatnashmagan sistemada signalni jadalligi keskin ravishda maksimumda taxminan monomer qatnashgan sistemaga nisbatan taxminan ikki marta katta bo`lishi, egri chiziq ostidagi maydonni esa

taxminan 1,5 marta kattaligi kuzatildi. Bu kuzatilgan hollarni quyidagicha tushuntirish mumkin, "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar juda tez yiqiladi va 15-20 daqiqadan so`ng ularni miqdori maksimum darajaga yetadi. So`ngra esa radikallarni benzoat (yoki fenil) radikallari bilan yoki o`zaro bir-biri bilan birlashishi natijasida EPR-spektrida signaldagi jadallikni pasayishi kuzatildi. "Inisiator-nitrozobirikma" sistemasiga monomerni kiritilishi ikki bir-biri bilan raqobatlashadigan quyidagi "benzoil peroksidi bilan vinilsuksinimid va dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar o`z signalini darhol beradilar, ammo xuddi shu vaqtda esa kompleks holatda bog`langan "benzoil peroksidi-vinilsuksinimid" sistemasida esa kompleks birikmani parchalanishi natijasida hosil bo`lgan qisqa yashaydigan radikallarni esa nitrozobirikma qamrab oladi va natijada ma'lum vaqtdan so`ng esa barqaror radikallar hosil bo`lish holi kuzatiladi. Bundan kelib chiqadiki, "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasi signalini jadalligini o`zgarishini ifodalaydigan egri chiziqda 35-40 daqiqadan so`nggina maksimum holatga erishiladi. Bu holda maksimumda radikallarni miqdori sezilarli darajada kam bo`ladi, chunki ma'lum miqdordagi radikallar maksimumga erishish vaqtigacha o`zaro bir-biri bilan birikib ketishga ulguradi.

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

Bu ma'lumotlardan shunday xulosa chiqarish mumkinki, haqiqatdan ham biz tekshirayotgan sistemalarda "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi" kompleksini parchalanishi natijasida benzoat radikallari bilan bir vaqtda monomer radikallari ham hosil bo`lar ekan.

EPR-spektroskopiya usuli bilan vaqt davomida 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidni barqaror radikalini sarf bo`lishini kuzatish yo`li bilan "vinilsuksinimid-benzoil peroksid" kompleksini (ingibitor ishtirokidagi sistemada "monomer-inisiator-ingibitor") erkin radikallarga parchalanish reaksiyasini o`rganildi. Tajribada olingan ma'lumotlarni qayta ishlash natijasida parchalanish reaksiyasi tartibini ham

N-vinilsuksinimid, ham benzoil peroksidi bo`yicha aniqlandi va ularni qiymatlari ham monomer, ham inisiator bo`yicha 1ga teng ekanligini topildi. Ma'lum bir miqdorda parchalanish reaksiyasini tezligini inisirlash reaksiyasi tezligiga teng deb qabul qilinsa, u holda bu qiymat $2,4-5,1 \cdot 10^{-11}$ mol/l.s ga teng ekanligi hisoblab topildi.

Dilatometrik usul bilan topilgan polimerlash reaksiyasini umumiy tezligi $5-8 \cdot 10^{-5}$ mol/l.s ga tengligi aniqlandi. Polimerlanish reaksiyasi tezligi bo`yicha va inisirlash reaksiyasi tezligi bo`yicha $k_{o's}/k_{uz}$ 0,5 ni nisbati 6-8 ga tengligi aniqlandi. Zanjirni o`shish reaksiyasining tezlik konstantasini zanjirni uzilish reaksiyasi tezlik konstantasiga nisbatini bunday katta qiymatga ega bo`lishi kam uchraydi, bu qiymat taxminan oddiy radikal polimerlanish reaksiyasini shu kattaliklar qiymatiga nisbatan ikki tartibda yuqoridir. Bu hol polimerlanish reaksiyasini donor-akseptor inisirlash sharoitida olib borilganda makromolekula zanjirini uzilish reaksiyasini miqdori juda kichik bo`lishini guvohi bo`la oladi.

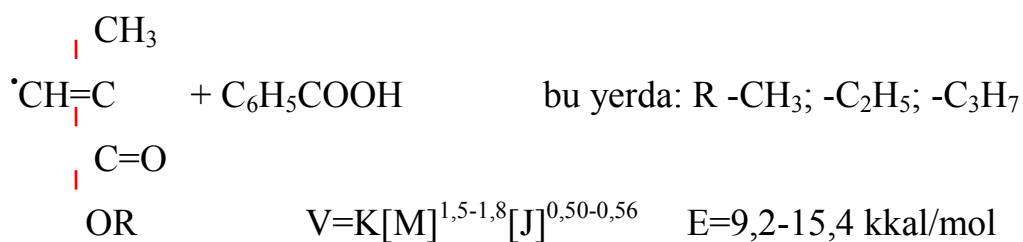
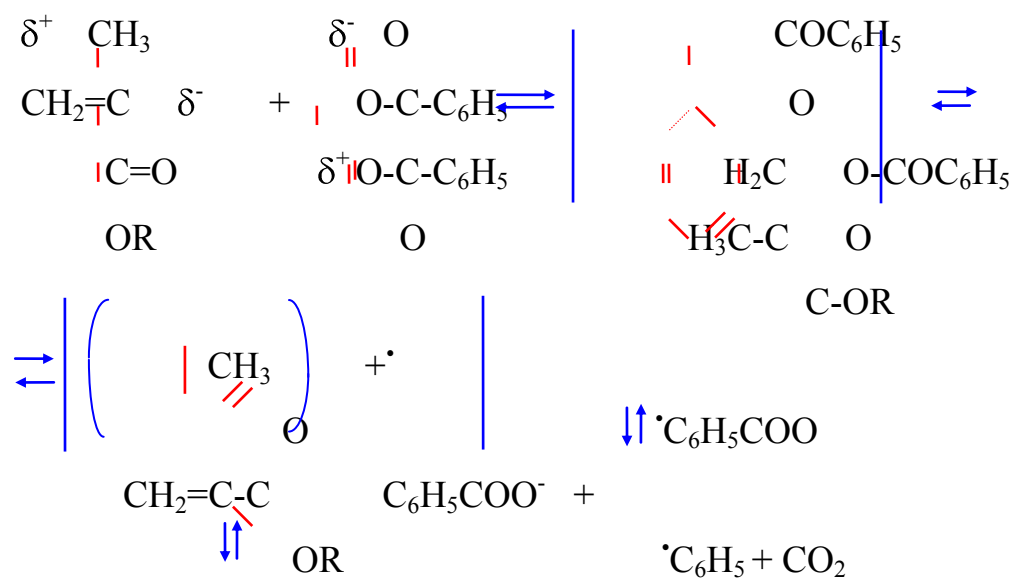
Tarkibida geteroatom saqlagan monomerni peroksid birikmalar bilan o`zaro ta'siridan hosil bo`ladigan mahsulotni ba'zi bir termodinamik qiymatlarini olish uchun, misol tariqasida N-vinilpirrolidon bilan kaliy persulfati orasida boradigan reaksiyani Bekeshi-Xildebrand tenglamasini grafik usulda yechish yo`li orqali kompleks birikmani hosil bo`lish reaksiyasini muvozanat konstantasi va molyar ekstinksiya koeffitsientini aniqlandi. Natijalardan ko`rinib turibdiki, kompleks

birikmaning molyar ekstinksiya koeffisienti haroratdan amaliy ravishda bog'liq emas ekan, kompleks hosil bo'lish reaksiyasini muvozanat konstantasi esa hattoki tor oraliqda ham (10-20⁰C) harorat ortishi bilan oshib boradi. Kompleks hosil bo'lish reaksiyasini muvozanat konstantasi bilan harorat orasidagi bog'liqlikdan kompleks hosil bo'lishining quyidagi termodinamik qiymatlari aniqlandi-kompleks hosil bo'lish issiqligi (ΔH), erkin energiyani o'zgarishi ($\Delta O'$) va entropiya (ΔS), topilgan ushbu termodinamik qiymatlar reaksiya natijasida hosil bo'lgan kompleks birikmani barqaror ekanligini guvohi bo'lmoqda. Shuni aytib o'tish lozimki, reaksiyaning muvozanat konstantasini kichik qiymatlari va molyar ekstinksiya koeffisientini esa katta qiymatlari *donor-akseptor* o'zaro ta'sir reaksiyalari uchun taaluqlidir. Ushbu ma'lumotlarga asoslangan holda kompleks hosil bo'lishi va polimerlanish reaksiyaga kirishayotgan moddalarni bir-biri bilan to'qnashishi ehtimolini boshqarish yo'li bilan reaksiya tezligini oshirish mumkin. Bu muammo biz tomonimizdan haroratni o'zgarishi, muhitni tanlash va oz miqdorda sirt-faol moddalarni qo'shish yo'li bilan hal qilindi.

Haroratni 20⁰C dan 30⁰C gacha oshirish natijasida polimerlanish tezligini ikki marta oshirishga va induksiya davrini qisqartirishga muvaffaq bo'lindi.

Yuqorida aytilganidek, radikal polimerlanishni kompleks birikma hosil bo'lishi orqali inisirlash natijasida sistemada ion-radikallar va radikallarni hosil bo'lishiga olib keladi. Bundan kelib chiqadiki, donor-akseptor o'zaro ta'sirida, ham ionlarni, ham radikallarni hosil bo'lishida muhitni qutbliligi ma'lum miqdorda o'z yordamini berishini kuzatish mumkin. Tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarni polimerlanish tezligini oshirish va induksiya vaqtini bartaraf etgan holda borishini ta'minlash uchun bunday reaksiyalarni qutbli muhitda peroksid birikmalar ishtirokida va monomerni faolligini oshiruvchi kationaktiv emulgatorlarni oz miqdorda qo'shish yo'li bilan amalga oshirish mumkinligini tajriba asosida aniqlandi. Tajribada olingan kinetik ma'lumotlarga asoslangan holda polimerlanish reaksiyasini tezligini sistemadagi moddalarni miqdoriga bog'liqlik tenglamasini keltirib chiqarildi, bu tenglamada monomer bo'yicha topilgan reaksiya tartibidan tashqari radikal jarayonlar qabul qilingan tenglama

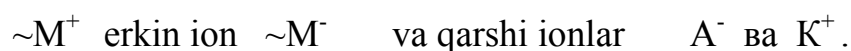
bilan o'zaro moslashadi, lekin monomer bo'yicha reaksiya tartibini birga teng bo'lmay, balki undan yuqori bo'lishini asosiy sababi monomerni ma'lum bir qismini makromolekula zanjirini o'sish reaksiyasida ishtirok etishdan tashqari inisirlash jarayonida ham ishtirok etishi natijasidir. Hisoblab topilgan jarayonni faollanish energiyasining miqdori, oddiy radikal polimerlash usuli bilan topilgan faollanish energiyasining qiymatidan ancha kichik ekanligi aniqlandi. Bularni hammasi ushbu polimerlanish jarayonini *donor-akseptor inisirlash* mexanizmi bilan borishini guvohi bo'la oladi (tasvir).



Shuni takidlab o'tish lozimki, "tarkibida geteroatom saqlagan monomer-inisiator" sistemasida nazariy va amaliy izlanishlar jarayonlari ham to'la hal bo'lmagan va yanada ham to'la-to'kis izlanishlarga muxtojdir. Kelajakdagi yo'nalishni esa tarkibida ikki va undan ortiq turli xil geteroatom saqlagan monomerlar bo'yicha izlanishlar olib borish bu yo'nalishda keng yo'llarni ochib berishga aminmiz.

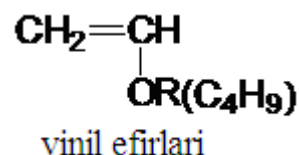
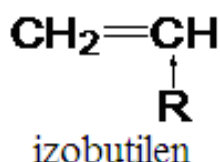
II BOB. IONLI POLIMERLANISH REAKSIYALARI

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



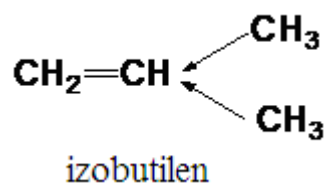
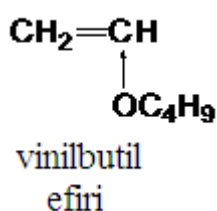
Har bir holatdagi markazning faolligi har xil. Shu sababdan reaksiyon muhit ionli polimerlanish tezligi erituvchiga radikal polimerlanishga qaraganda kçproq bog`liq.

Kationli polimerlanishda elektrodonor o`rindosh tutgan oddiy monomerlar:



Katalizatorlar sifatida protonli kislotalar: HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4 , va aproton kislotalar: MeX_n : BF_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , TiCl_4 , SbCl_5 , qo`llaniladi.

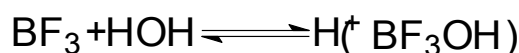
Butil kauchuk (izobutilen+izopren sopolimeri) olinishi; vinil efirilari, izobutilen, stiro, izoprenlar ishtirok etadi.



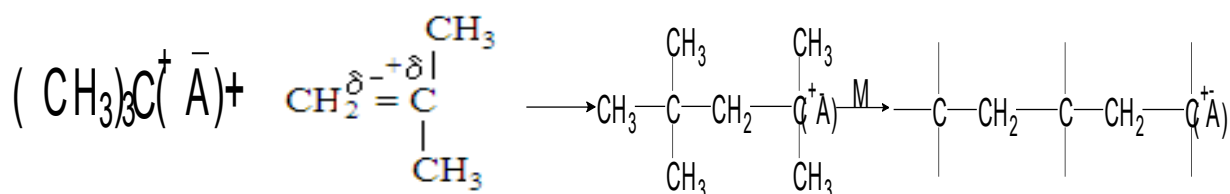
$t = 100^\circ\text{C}$, muhit xlorli erituvchilar

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

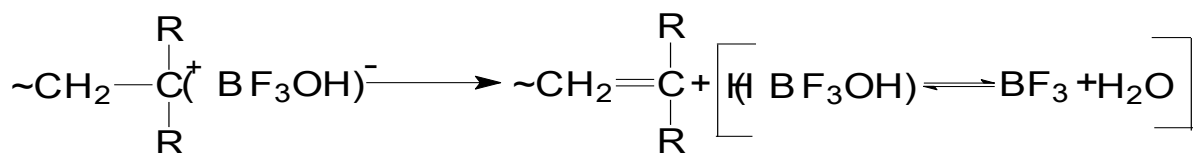
Inisiirlash:



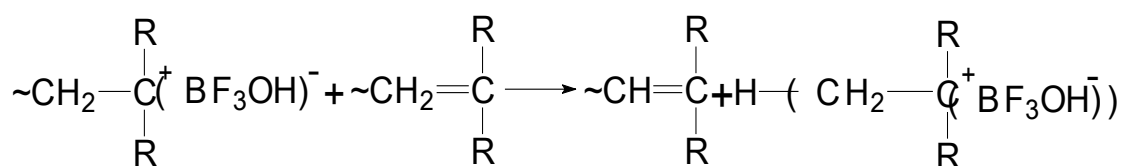
O`shish:



Zanjirning uzilishi ko`pincha monomolekulyar reaksiya asosida amalga oshadi va faol markazning H⁺ kationni ichki molekulyar uzatish natijasida dezaktivasiyasi yuz beradi.

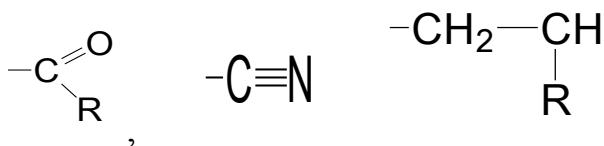


Zanjir uzatish: kationli polimerlanishda zanjir uzatish reaksiyasining ahamiyati juda katta, chunki u yuqori \bar{M} -sini belgilab beradi.



Anionli polimerlanishda qo`shbog`da elektron bulutining zichligi

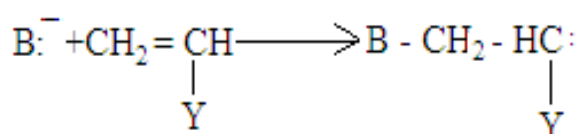
kamaygan, uyg'unlanish energiyasi katta M- lar energiyali (dienlar, stirol), geterosikllar, karbonil birikmalarning ko'pchiligi



Katalizator NaNH_2

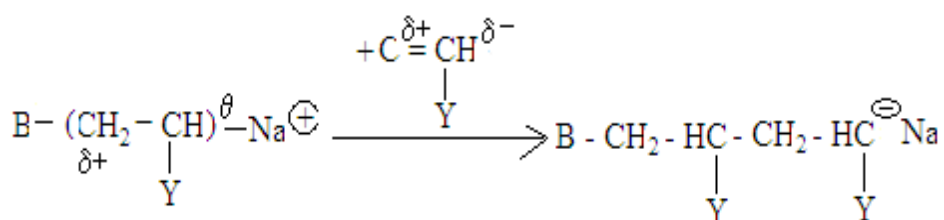


Initsiirlash:



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

O'sish:



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

Anionli polimerlanishda ba'zi ma'lum sharoitda zanjir uzilishi va uzatilishi bo'lmaydi. "tirik zanjir" bo'lib qoladi. Bu holda

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

$$\bar{P} = \nu \frac{n[M_0]}{[kat]}$$

[M]- monomer konsentrasiyasi

[kat]- katalizatorning boshlang'ich konsentrasiyasi

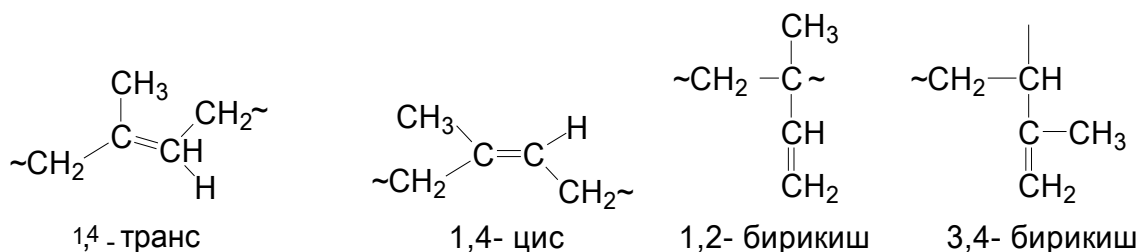
n- faol markazlar soni.

$$x = \frac{[M]}{[M_0]}, \quad x - \text{monomerlarning polimerga aylanish darajasi}$$

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

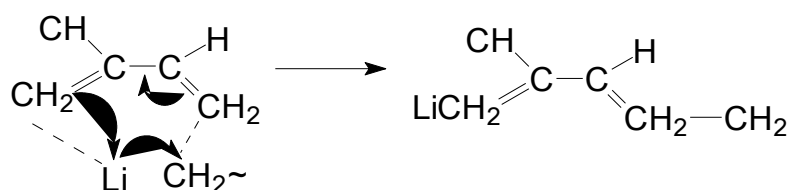
Zanjir uzilishi qarshi ion va qo'shilmalar ishtirokida bo'ladi. Masalan, faol vodorod tutgan qo'shilmalar bo'lsa- HOH, NH₃, va boshqalar bo'lishi mumkin. Anionli polimerlanish usuli bilan sanoatda kauchuklar, poliamidlar, polietilenoksid, siloksanlar va formaldegid polimerlari olinadi.

Anion-koordinasion polimerlanish usuli, bu juda ahamiyatli usulni birinchi marta S.V.Lebedev amalga oshirgan (mohiyatini to'la anglamasada), u 1932 yildan boshlab natriy metalli katalizatori ishtirokida izoprenni polimerladi va sintetik kauchuk ishlab chiqarila boshladi, 1954 yilda rus olimi A.A.Korotkov litiyorganik (LiR) katalizatori ishtirokida stereoregulyar kauchuk polizopren oldi. Umuman izopren polimerlanganda 4 xil izomer zveno bo'lishi mumkin.



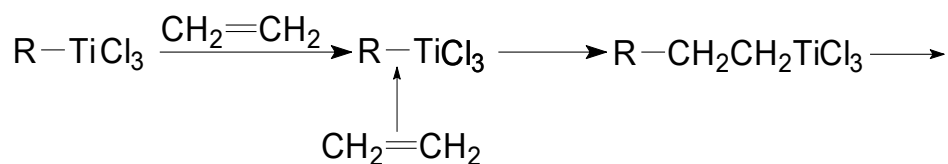
Korotkov stereoregulyar 1,4- sis poliizoprenni faqat uglevodorod muhitida olishga muvaffaq bo'lgan. Bu sharoitda faol markaz ion jufti emas, qutbli faol markaz C-Li bo'lib u bog'ida monomer- izopren koordinasiyalanib (ma'lum yo'nalishlarda bog'lanib) 1,4-sis- strukturaga xos zveno hosil qiladi

:



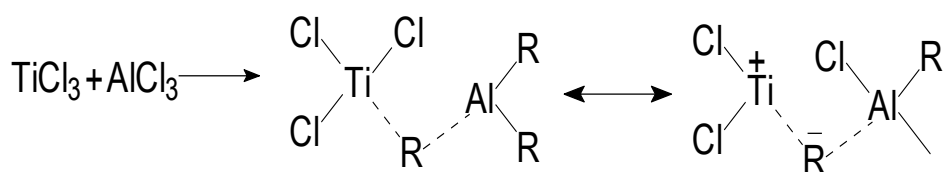
2 xil taxmin (A va B) mavjud:

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



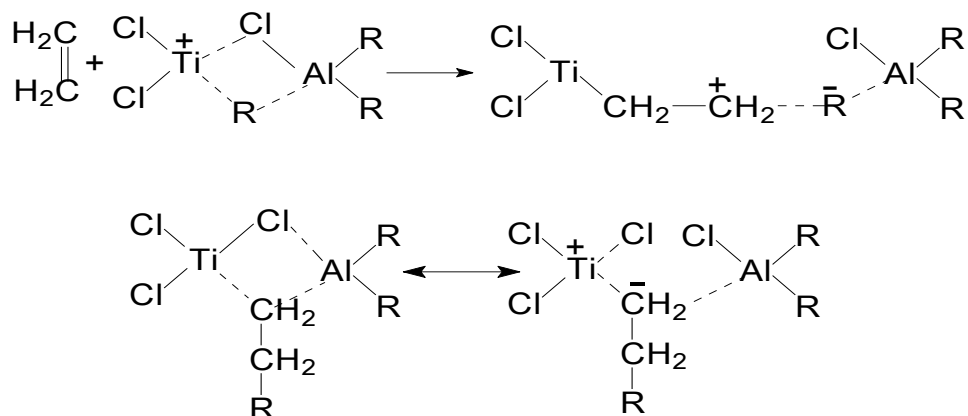
Koordinasiya Ti-C bog'ini bo'shatadi va u bog'ga monomerning ma'lum fazoviy holatda birikish imkonini beradi va reaksiya natijasida stereoregulyar polimer hosil bo'ladi.

B. AlR_3 faol markaz hosil bo'lishida qatnashadi



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

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



Zanjir oxiridagi zvenoda “-”zaryad bor. Shuning uchun Sigler-Natta katalizatori ta'sirida polimerlanish anion-koordinasion polimerlanish deb yuritiladi.

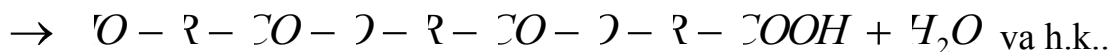
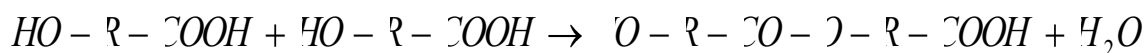
Reaksiya uzilishi ham anion polimerlanishga o'xshash bo'ladi.

Sigler-Natta katalizatorlari I-III guruh elementlari organik birikmalardan Q (IV-VIII) guruh o'tkinchi elementlardan tuziladi. Katalizatorlar geterogen va gomogen holatda olinadi. Getrogen katalizatorlar ishtirokida izotaktik polimer olinadi, gomogen katalizatorlar ishtirokida esa sindiotaktik polimerlar olinadi.

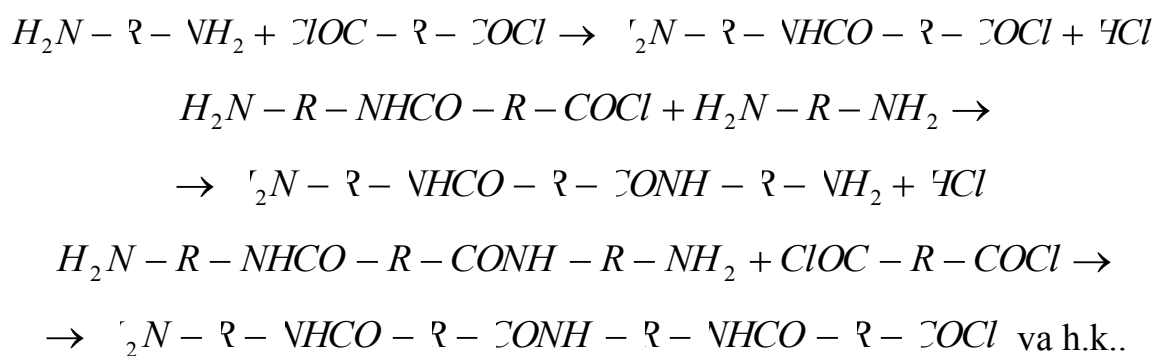
III BOB. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

Polikondensatlanish reaksiyasi deb, tarkibida ikki yoki undan ko'p funksional guruhi bo'lgan monomerlarning bir-biri bilan ta'sirlanishi yoki polimerning reaksiya qobiliyatli guruhlari bilan ta'sirlanishi hamda hosil bo'lgan polimerlar makromolekulalarini o'zaro ta'sirlanishi natijasida yuqorimolekulyar moddalar hosil bo'lishiga aytiladi. Polikondensatlanish natijasida makromolekulalarni hosil bo'lishi uchun organik kimyoda ma'lum bo'lgan xoxlagan kondensatlanish yoki birikish reaksiyasidan foydalanish mumkin, lekin bunday reaksiyalarda monomerlarda turli xil kamida ikki funksional guruhi bo'lishi kerak. Odatda polikondensatlanish reaksiyalari natijasida polimer bilan quyimolekulyar moddalar ham (suv, spirt, ammiak, vodorood xlorid va h.k.) ajralib chiqadi.

Misol tariqasida polieterifikasiyalanish reaksiyalarini ko'raylik:



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



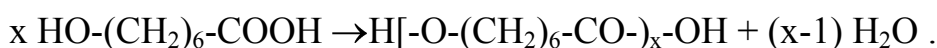
Bu reaksiyalarda polimerlanish reaksiyalaridan farqli o'laroq, hosil bo'lgan polimerlarning zvenolari monomerlarning tuzilishidan farq qiladi. Polikondensatlanishning ikkala holida ham reaksiya natijasida hosil bo'lgan makromolekulalarning chetki qismlarida funksional guruhlar bo'ladi va ular zanjirni o'sishiga qodirdir. Polikondensatlanish reaksiyasining har bir bosqichidagi moddalar barqaror bo'lib, ularni ajratib olish mumkin. Bu xususiyat polikondensatlanish reaksiyasining polimerlanishdan asosiy farqlaridan biri bo'lib hisoblanadi.

3.1. Polikondensatlanishning turlari

a) polikondensatlanishga faqat bifunksional guruhli monomerlar qatnasha, reaksiya natijasida chiziqsimon tuzilishli polimerlar hosil bo'ladi. Bunday polikondensatlashga chiziqli polikondensatlanish deyiladi. Yuqorida keltirilgan poliefirlar va poliamidlar olish reaksiyalari bunga misol bo'la oladi;

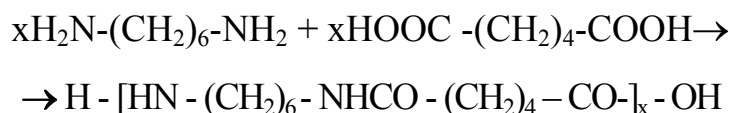
b) ikkidan ortiq funksional guruhli monomerlarni polikondensatlanishi natijasida tarmoqlangan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalarga fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Masalan: gliserin bilan ftal kislotasining polikondensatlanishi natijasida to'rsimon ko'rinishga ega bo'lgan polimer hosil bo'ladi;

v) polikondensatlanishga eng kamida ikki funksional guruh tutgan bitta monomer uchrasa, bunday reaksiyaga gomopolikondensatlanish deyiladi. Masalan:



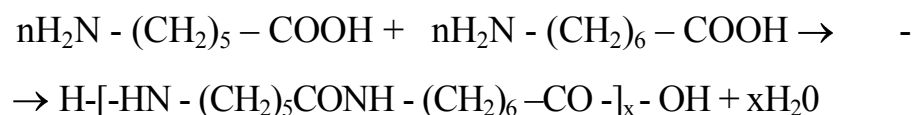
g) tarkibida funksional guruh tutgan eng kamida ikki monomer bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib polimer hosil qilsa, bunday reaksiyaga geteropolikondensatlanish deyiladi.

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



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

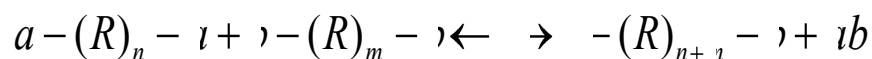
Masalan: aminokapron kislotasi bilan aminoenant kislotasini o'zaro reaksiyalari:



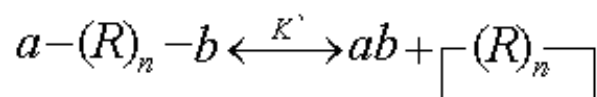
3.2. Polikondensatlanish termodinamikasi

Polikondensatlanish reaksiyasi davomida ikki xil muvozanatga erishish mumkin:

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



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



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

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 = - RT \ln K$$

ΔG^0 , ΔH^0 va ΔS^0 lar termodinamik potentsial, entalpiya va entropiyalarning standart qiymatlarining farqi.

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

Konsentrasiyani ko`payishi esa chiziqsimon polimerni hosil bo`lish imkoniyatini oshiradi. K ni qiymatiga qarab polikondensatlanish muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish reaksiyalariga bo`linadi. Odatda $K=10-100$ gacha qiymatlarga ega bo`lsa, polimerning molekulyar massasi va reaksiyaning umumiy muvozanatdagi monomerlarning konsentrasiyasiga bog`liq bo`ladi. Bunday reaksiyalar muvozanatli yoki qaytar polikondensatlanish deyiladi. Agar $K > 1000$ bo`lsa polikondensatlanish reaksiyasi muvozanatsiz yoki qaytmaz reaksiya bo`ladi.

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

3.3. Polikondensatlanish kinetikasi

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

$$-\frac{dC_a}{dt} = -\frac{dC_b}{dt} = k \cdot C_k \cdot C_a \cdot C_b = k \cdot C_a \cdot C_b \quad (2.2)$$

K' - tezlik konstantasi, C_k - katalizator konsentrasiyasi (C_k - o`zgarmaydi deb qabul qilinadi); Agar $C_a=C_b$ bo`lsa, u holda reaksiyaning tezligiga quyidagi ifodani

hosil qilamiz; $-\frac{dC}{dt} = kC^2$ integrallagandan so'ng:

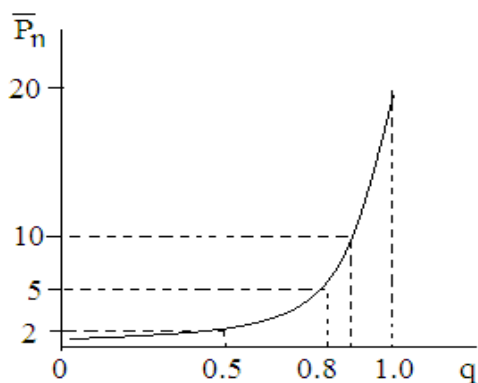
$$kt \cdot C_0 = \frac{q}{1-q}$$

Ni hosil qilamiz. $q = \frac{C_0 - C}{C_0}$ reaksiyaning borish darajasi, C_0 , C - esa funksional guruhlarning boshlang'ich va jarayon davomidagi konsentratsiyasi.

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

$$\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + kC_0t$$

Bu ifodadan ko'rinib turibdiki, \bar{P}_n qiymati reaksiya davomida ortib boriishi ma'lum bo'ladi.



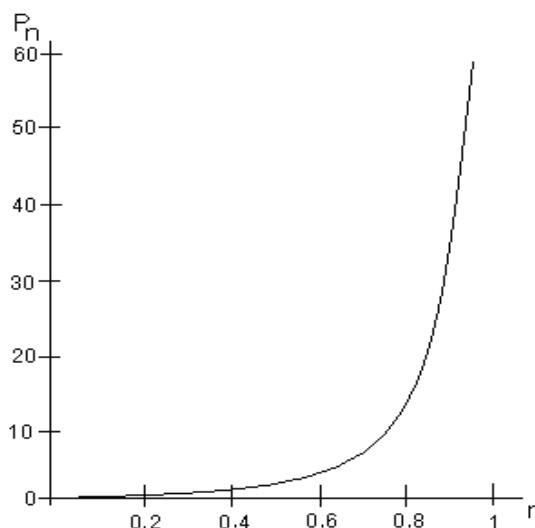
1-rasm. Polimerlanish darajasini reaksiyaning borish darajasiga bog'liqligi.

1-rasmdan ko'rinib turibdiki faqat q - ning qiymati yuqori bo'lgandagina (0,95) polimerning molekulyar massasi katta qiymatga ega bo'ladi. Turli xil qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'lgani uchun polikondensatlanishda hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi juda katta qiymatga ega bo'lmaydi.

Agar $C_a < C_b$ bo'lsa, u holda \bar{P}_n uchun quyidagi ifoda yoziladi:

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

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



2-rasm. Polimerning molekulyar massasini r ga bog'liqligi.

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

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

Amalda polikondensatlanish reaksiyasi tezligini oshirish uchun katalizatorlardan ham foydalaniladi. Ko'pchilik hollarda (mineral kislotalar, nordon tuzlar, organik sulfokislotalar, ishqorlar, metallarning galogenidlari) oddiy kondensatlanish reaksiyalariga qanday katalizatorlik qilsa, polikondensatlanishda

$$X = \frac{2(N_0 - V)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0}$$

bo`ladi.

Agar bitta makromolekula hosil bo`lishida x monomer birligi ishtirok etsa, n ta makromolekula hosil bo`lishida X.N marta ko`p monomer molekulasini ishtirok etadi:

$$N_0 = \bar{X} \cdot N \text{ yoki } \frac{1}{X} = \frac{N}{N_0}$$

qiymatini tenglamaga qo`yib, Karozers tenglamasini hosil qilamiz:

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

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

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

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

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

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

Demak, monomerda faqat bitta funksional guruh bo`lsa, reaksiya 100 % ketsa ham yuqorimolekulyar birikma hosil bo`lmas ekan.

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

bo`ladi.

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

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

Bu hol uchun: $f = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2.4$ bo'ladi. Agar $\bar{P} \rightarrow$, ya'ni polimerlanish

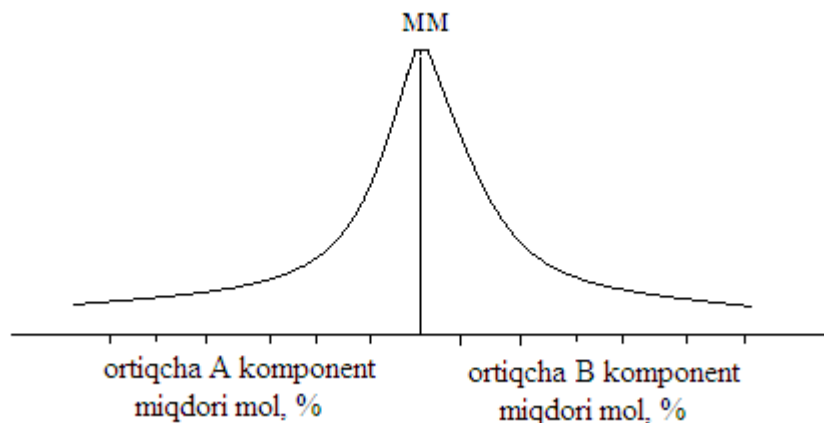
darajasi juda katta qiymatga ega bo'lsa ham $X = \frac{2}{f} - \frac{2}{P f} = \frac{2}{2.4} - 1 = 0.83$ bo'ladi.

Shunday qilib, agar makromolekula hosil bo'lishida cheksiz ko'p miqdorda monomer qoldiqlari qatnashganda ham nazariy jihatdan hamma funksional guruhlarini reaksiyaga qatnashishi mumkin emas. Fizik ma'no jihatdan, monomerda funksional guruhlarining soni ikkidan ko'p bo'lgan holda uch o'lchamli "cheksiz katta" makromolekula hosil bo'ladi. Bu makromolekula bilan hosil bo'lguncha bir-biridan o'zining fazoviy joylanishi tufayli izolirlangan va reaksiyaga kirishib ulgurmagan ozod holdagi funksional guruhlar bog'langan holda bo'ladi. Bunday ozod funksional guruhlarini bog'lash uchun bu tipdagi polimerlarni olishda reaksiyon aralashmaga biroz miqdorda monofunksional guruhli birikmalar qo'shiladi. Izolyasiyalangan makromolekulalarga monofunksional guruhli molekula oson diffuziyalanadi va ular bilan reaksiyaga kirishadi.

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

Amalda ko'proq o'zida bir xil turdagi funksional guruh tutgan ikkita har xil monomerlarni geteropolikondensatlanishi olib boriladi. Bunday hollarda monomerlarning o'zaro miqdoriy nisbati katta ahamiyatga ega, chunki oddiy sharoitda polikondensatlanish vaqtida birinchi monomer tugasa, ikkinchi monomerning bir xil funksional guruhlarini o'zaro reaksiyaga kirishmaydi va

polimer zanjiri o`shidan to`xtaydi. Demak, monomerlar ekvivalent miqdorlarda olinganda eng yaxshi sharoit vujudga keladi va natijada eng yuqori molekulyar birikmalar hosil bo`ladi. Buni 3- rasmda ko`rsatish mumkin:



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

V.V.Korshak va V.V.Golubevlarning ko`rsatishicha, agar komponentlardan birining miqdori 0,09% ortiq bo`lsa, hosil bo`layotgan polimerning molekulyar massasi 10 marta kamayadi. Xuddi shunday holatni boshqa muvozanatli polikondensatlanish reaksiyalarida ham kuzatish mumkin. Bunday reaksiyalarni izchil kuzatish natijasida Korshak polimerning molekulyar massasi va biror monomerning mol % da ortiqchaligi (q) orasida miqdoriy bog`lanish borligini aniqlab, funksional guruhlarning noekvivalentlik qoidasini yaratdi:

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

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

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

mollar soniga bo'lgan nisbati bilan belgilanadi:

$$\bar{P} = \frac{n}{m - 1}$$

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

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

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

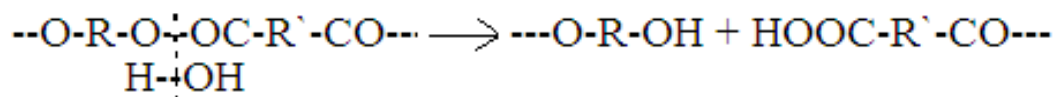
Masalan, agar aminoenant kislotasini 1 mol% moy kislotasi ishtirokida polikondensatlanishda polimerlanish darajasi 100 ga teng bo'lgan, polimer hosil bo'lsa, 2% mol miqdorda moy kislotasi ishtirok etganda, maksimal polimerlanish darajasi 50 ga teng bo'ladi. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasini monofunksional birikmalarni qo'shish yo'li bilan boshqarish mumkin.

Oligomerlar olishda foydalaniladigan reaksiyaga qobiliyatli bunday monofunksional birikmalar molekulyar massani boshqarish uchun stabilizatorlar deyiladi.

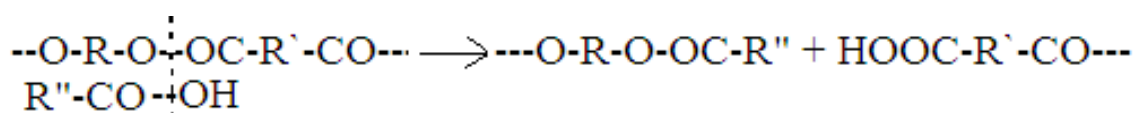
3.6. Polikondensatlanishning destruktiv reaksiyalari

Polikondensatlanish reaksiyalarida ajralib chiqayotgan oddiy moddalar ta'sirida destruksiya reaksiyasi sodir bo'ladi. Polikondensatlanishda bo'ladigan destruksiya reaksiyalari V.V.Korshak tomonidan mukammal o'rganildi. Destruksiya reaksiyalarining eng ko'p uchraydigani gidrolizdir. Polimerlarning gidrolizga moyilligi polimer tarkibiga kirgan funksional guruhlar va bog'larning tabiati orqali aniqlanadi. Polimerdagi yon funksional guruhlarning gidrolizi

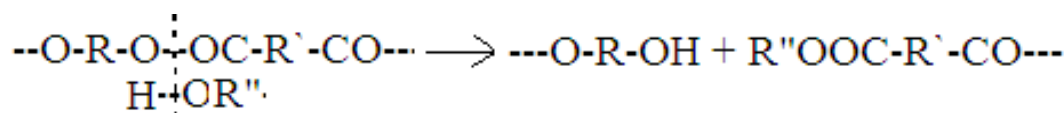
natijasida polimerning kimyoviy tarkibi o'zgaradi. Hidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruksiya jarayoniga uchraydi va polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliasetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:



Kislota ta'sirida asidoliz reaksiyasi ketadi:

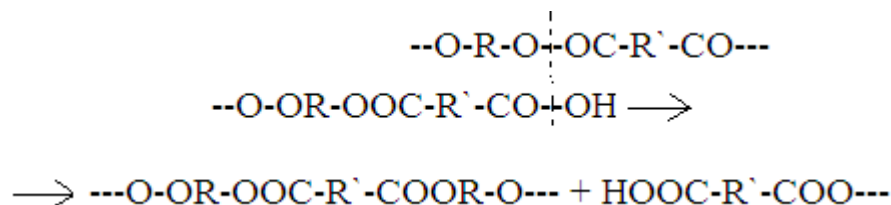


Spirtlar ta'sirida esa alkogoliz sodir bo'ladi:

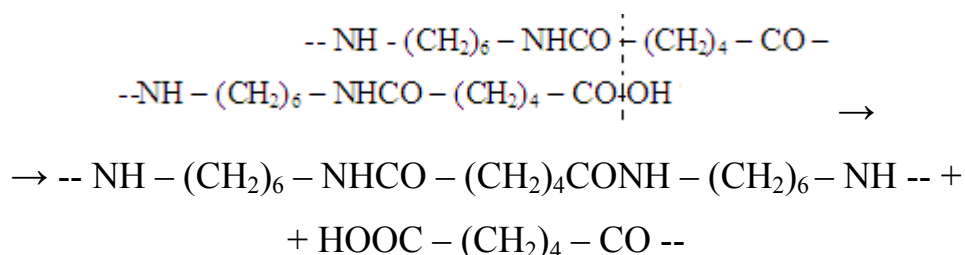


Bu reaksiyalar natijasida efir bog'larining va ozod funksional guruhlar sonlarining yig'indisi o'zgarmaydi, lekin poliefirning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi.

Poliefirlar olinishida ichkimolekulyar pereeterifikasiyalanish reaksiyalari ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda poliefirlarning o'rtacha molekulyar massasi o'zgarmasa ham makromolekulalarning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi:



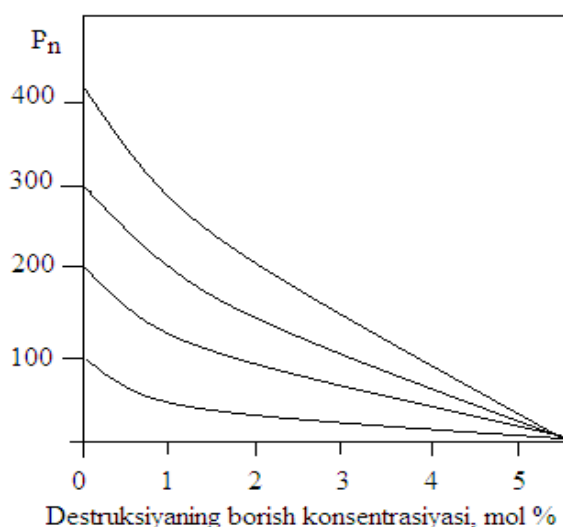
Poliamidlar olinishida esa pereamidirlanish reaksiyasi borishi mumkin:



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

V.V.Korshak poliefirlarning asidoliz va alkogolizi hamda poliamidlarning asidoliz, aminoliz jarayonlarining kinetikasini tekshirib, destruksiya natijasida molekulyar massaning kamayish tezligi, polimerning dastlabki o'rtacha molekulyar massasiga bog'liqligini aniqladi. Bir xil sharoitda molekulyar massasi katta bo'lgan polimer molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerga qaraganda tezroq destruksiyaga uchraydi. Har bitta

makromolekulaga to'g'ri keladigan uzilgan bog'lar soni polimerning molekulyar massasi ortishi bilan ortib boradi, ya'ni yuqoriroq molekulyar massaga ega bo'lgan polimer destruksiyalanganida uning molekulyar massasi keskin kamayishi kuzatiladi (4-rasm).



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

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

3.7. Polikondensatlanishning amaliy usullari

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

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

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

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

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

Ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklar chegarasidagi polikondensatlanish to`laroq o`rganilgan. Boshlang`ich reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita

suyuqlikda eritiladi. Ular qo`shilganda fazalarga ajralish chegarasida eritmadagi monomer molekulalarining o`zaro uchrashishi natijasida polimer hosil bo`ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar molekulalari to`laroq uchrashishi uchun, odatda fazalar aralashtiriladi. Fazalar ajralish chegarasida (masalan, poliamid yoki poliuretanlarni) yupqa polimer pardasi hosil bo`ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo`ladi. Shunday qilib hosil bo`lgan polimerni to`xtovsiz olib turish orqali monomerlarning hammasini polimerga to`la aylantirish mumkin.

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

Odatda fazalararo polikondensatlanish uy haroratida olib boriladi. Fazalararo polikondensatlanish mexanizmi yaxshi o`rganilmagan, shuning uchun polikondensatlanishni olib borish sharoiti emperik yo`l bilan aniqlanadi. Fazalararo polikondensatlanishning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidadir. Bundan tashqari, bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintezlash qiyin bo`lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqin haroratlarda qattiq fazada polikondensatlanish reaksiyalari yuqori tezlik bilan ketadi, ayniqsa harorat monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqinlashgan sari reaksiya tezligi keskin ortib ketadi. Odatda qattiq fazada polikondensatlanish kukun holidagi chiziqli monomerlarni yoki undan tayyorlangan pardani qizdirish orqali olib boriladi.

Suyuqlanish haroratida parchalanib ketadigan monomerlardan polimerlar olishda qattiq fazada polikondensatlanishdan foydalanish katta ahamiyatga ega.

IV BOB. SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI

Sopolimerlanish deb- ikki va undan ortiq monomerlarning birga polimerlanishi tushuniladi. Hosil bo'lgan modda- sopolimerning makromolekulasida har-xil monomer bo'g'inlari bo'ladi. Agar 2 xil M_1 va M_2 monomerlarning sopolimerlanishini ko'radigan bo'lsak reaksiyani sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:



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

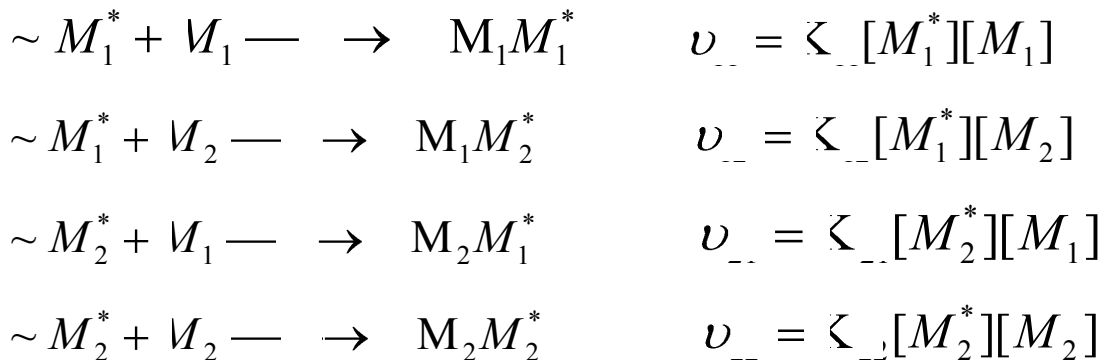
Keltirgan tenglamada ikki xil monomer bo'g'inlari sopolimer makromolekulasiga tasodifiylik qonuni yoki ehtimollik qonuniyati asosida kirgan. Ammo sopolimerdagi bo'g'inlarning qismi monomerning reaksiyon faolligi va nisbiy konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. Bunday sopolimerlarni statistik sopolimer deb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

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



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

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



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

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

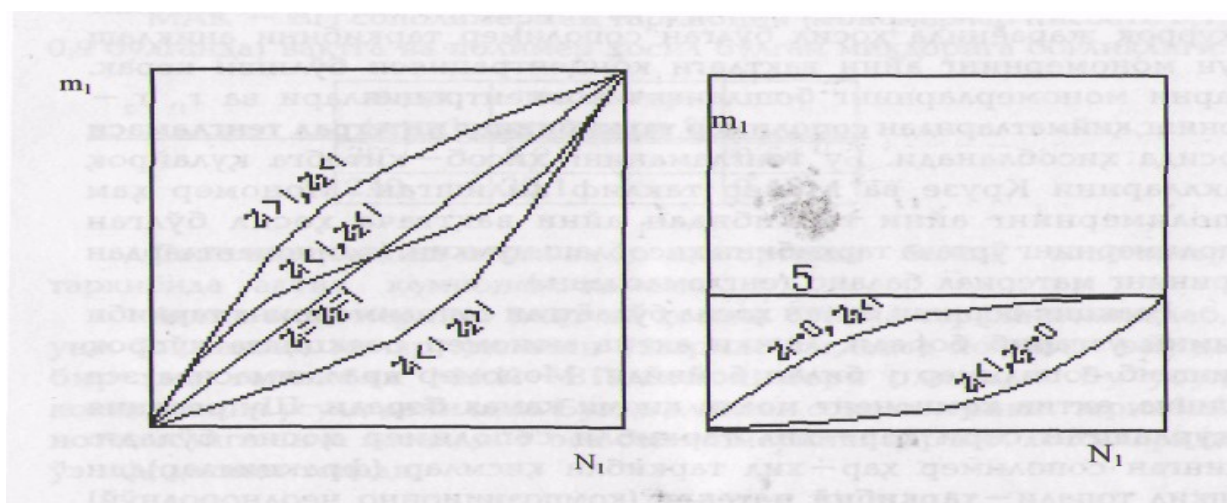
Mayo-Lyuis tenglamasi 1944 yil kashf qilingan. Bu sopolimerning differensial (ayni vaqtdagi) tarkib tenglamasidir.

Bu yerda $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ va $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$ monomerlarning

sopolimerlanishdagi nisbiy faollik konstantasi yoki qisqacha sopolimerlanish konstantasi deb yuritiladi.

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

Sopolimerlanishdagi monomerlarning o'zaro faolligiga qarab r_1 va r_2 larning hamda sopolimer tarkibi- monomerlar tarkibi diagrammasining bir necha hollari uchraydi.



5-rasm. Sopolimerlanishning tarkib diagrammasi.

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

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

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

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

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

6- hol. $r_1 \rightarrow 0, r_2 < 1. k_{11} \approx 0, k_{12} \gg k_{11}, r_1 \cdot r_2 \ll 1$. Sopolimerda 1- bo'g'indan keyin doim 2- bo'g'in keladi. Sopolimerda birinchi monomer bo'g'inlarining molyar

qismi hech qachon 0,5 dan ortmaydi. 7- holda esa 6- holning teskarisi yuz beradi.

Mayo-Lyuis tenglamasidan sopolimerlanish jarayonining boshlanishidan sopolimer tarkibini aniqlash mumkin. Reaksiyaning chuqurroq jarayonida hosil bo'lgan sopolimer tarkibini aniqlash uchun monomerning ayni vaqtdagi konsentrasiyasi bo'lishi kerak. Ularni monomerlarning boshlang'ich konsentrasiyalari va r_1, r_2 larning qiymatlaridan sopolimer tarkibining integral tenglamasi asosida hisoblanadi. Bu tenglamani hisoblashning qulayroq usullarini Kruze va Meyer taklif qilgan. Monomer ham sopolimerning ayni tarkibidan ayni vaqtgacha hosil bo'lgan sopolimerning o'rtacha tarkibini hisoblash mumkin.

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

5-Jadval.

Radikal sopolimerlanishda monomerlarning nisbiy faolligi- sopolimerlanish konstantalari

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

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

6-Jadval.

Metakril kislota- N-vinilpirrolidon MAK-VP sopolimerini tarkibini (monomerlar nisbati 0,1:0,9 bo`lganda) vaqtga va polimer hosil bo`lgan miqdoriga bog`liqligi

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

Sopolimerlanish vaqti va hosila ortishi bilan sopolimer tarkibida faol komponent kamayadi. Faol monomerning vaqt va hosila bo`yicha sarfini aniqlab, uni boshlang`ich molyar qismini o`zgarmas saqlansa xoxlagan vaqtda bir xil tarkibli metakril kislota-N-vinilpirrolidon sopolimeri olinadi.

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

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

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

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

Passiv monomerlarda uyg'unlanishi yo'q yoki juda kuchsiz. Ularga olefinlar, vinilxlorid, vinilasetat, vinilsilanlar kiradi.

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

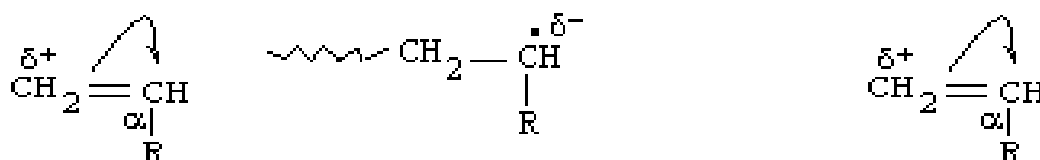
Uyg'unlanish faktorining roli radikal sopolimerlanishda yaqqol ko'rinadi. Faol (M_1) va passiv (M_2) monomerlar sopolimerlanganda $r_1 \gg 1$, $r_2 \ll 1$ bo'ladi, sopolimer faol monomer bo'g'inlari bilan boyiydi. Buni faol monomerning passiv M_2 ga qaraganda o'sayotgan zanjirga kattaroq tezlik bilan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

7-Jadval.

Sopolimer tarkibidagi monomerlarning r_1 va r_2 qiymatlari

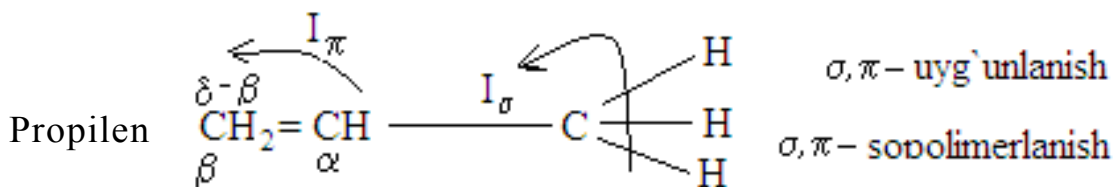
T/r	m_1-m_2	r_1	r_2
1	St-VX	35 ± 3	0.07 ± 0.0543
2	AN-VA	4.05 ± 0.30	0.06 ± 0.01
3	St-VA	55	0.01
4	1,3-BD-VX	8.8	0.04

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



Murakkab molekular atomlaridagi qismaniy zaryad π - bog'larning va σ - bog'larning elektron bulutining tartibli siljishi natijasida hosil bo'ladi. π - bog'larning elektron bulutini siljishi mezomer (I_π), σ - bog'larniki induksion

effektini (I_σ) hosil qiladi. Ma'lumki, har-xil atomlarni o'rtasidan kimyoviy bog'ning elektronlari elektromanfiy atomga qarab siljigan. Aytilganlarni quyidagi misol va sxemalardan tushunib olish mumkin:



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

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

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

bo'ladi. Bunday sopolimerlanish monomerlar zanjirining chorraxa o'sishi ($M_1M_2M_1M_2\dots$) ko'proq borib, sopolimer strukturasi zvenolarning ketma-ketligi xos bo'ladi. Bu hodisaning qutblilik faktorining sopolimerga ta'siri fizik ma'nosi donor-akseptor ta'sirlanishning o'sish akti "o'tish holati" energiyasi pasaytirishida bo'lsa kerak.

Shunday qilib, monomerlarning har-bir juftidagi r_i ni mohiyatini umumiy

tushunchasi paydo bo'ldi. Monomerlar reaksiya qobiliyatining miqdoriy bog'lanishlarini topish zarur edi. Shundagina tajribasiz, hisoblash bilan sopolimerlanuvchi monomerlarning r_1 ni aniqlash mumkin bo'ladi, Alfrey va Praysning gipotezasida: kinetik zanjirning har bir elementar o'sish jarayoning konstantasi komponentlar (o'sayotgan radikal va birikuvchi monomer)ning uyg'unlanish energiyasi va qutbliligiga quyidagicha bog'liq bo'ladi:

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

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

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

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

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

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

$$e_2 = e_1 \pm \sqrt{r_1 r_2}^{1/2}$$

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

Albatta, sterik omilning tenglamada hisobga olinmaganligi Alfrey-Praysning Q - e sxemasining imkoni va ahamiyatini ancha chegaralaydi, u yarim miqdoriy bog'lanishdir. Ammo umumiy miqdoriy qonuniyat yo'qligida Q - e

sxemasi monomerlarning sopolimerlanishini tushunishda katta jiddiy qadam bo`ldi. Ma'lum bo`ldiki, Q va e lar ma'lum fizik ma'noga ega ekan. Shularni hisobga olib Q va e jadvali tuzildi unda standart monomer qilib stirol olindi. Uning $Q = 1$, $e = -0,80$ deb qabul qilindi.

8-Jadval.

Monomerlarning Q va e qiymatlari

Monomer	Q	e	β- uglerodning π zaryadi
Propilen	-	-	-0.05
Vinilasetat	0.026	-0.22	-.10
Metilakrilat	0.42	0.60	+0.08
Metilmetakrilat	0.74	0.40	+0.04
Akrlonitril	0.60	1.20	+0.02
Vinilxlorid	0.044	0.20	-
Stirol	1.00	-0.80	-
Butadien	2.40	-1.05	-

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

2 QISM: POLIMERLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

V BOB. POLIMER ERITMALARI

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

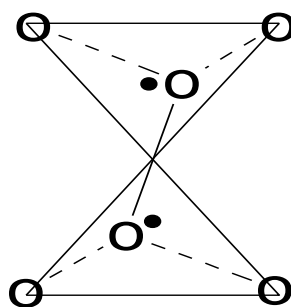
Makromolekulalarning shakli haqidagi to'g'ri tasavvurlar molekulalardagi harakatlarning xillari- molekulani tashkil qiluvchi alohida qismlarining bir-biriga nisbatan ichki aylanma harakatlarning kashf qilinishi bilan paydo bo'ldi.

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

Etan molekulasidagi uglerod atomlari vodorod atomlari bilan kovalent bog'lar (σ -bog'lar) orqali bog'langan. Bu esa o'rindoshlarning tetraedrik shaklda joylanishini ta'minlaydi, shu bilan bir qatorda- bog'lar (kovalent bog'larning) yunalishlari orasidagi burchak $109^{\circ}23'$ ni tashkil qiladi.

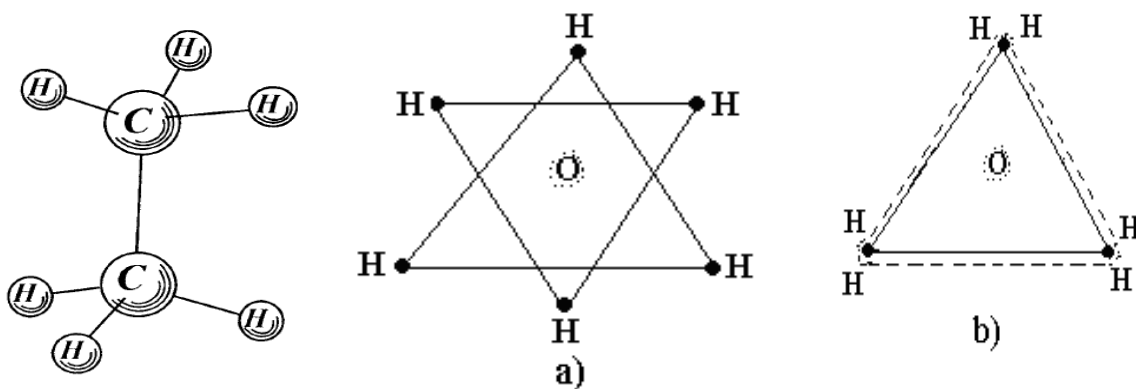
Vant-Goff ikkala tetraedrning cheksiz erkin aylanishi, ya'ni ikkala CH_3 -guruhning ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog' atrofida aylanishi mumkinligini taxmin qildi. Molekula qismlarining bir-biriga nisbatan bunday aylanishi

molekuladagi ichki aylanishlar deb nomlanadi.



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

Etan molekulasidagi atomlarning joylanishi 6- a rasmdagidek deb faraz qilsak, molekulaning potensial energiyasi qiymati U_1 bo'ladi. Yangi holatga o'tish uchun bitta CH_3 - guruhi ikkinchisiga nisbatan 60°C ga burilishi kerak (6-b rasm). Bu yangi holatga U_2 qiymatga ega bo'lgan potensial energiya to'g'ri keladi. CH_3 -guruh yana 60°C ga burilganda molekula o'z holatiga qaytadi (6-a rasm).

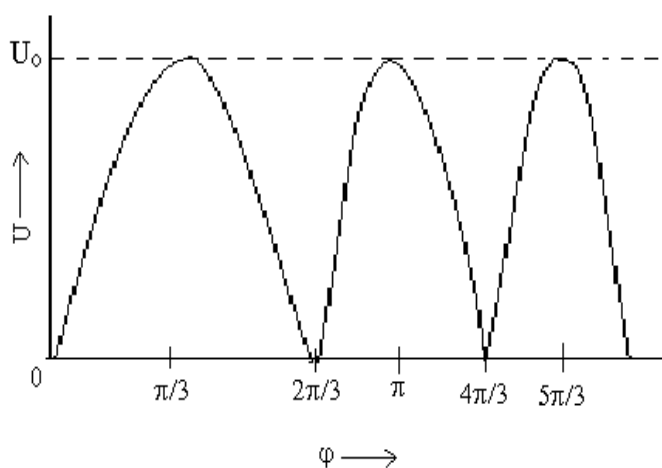


6-rasm. Etan molekulasidagi vodorod atomlarining har xil fazoviy joylanishi (pastda- molekulaning soyasi). a- sis- holat; b- trans- holat

Keltirilgan misoldan ko'rinib turibdiki, $U_1 \neq U_2$, ya'ni bir metil guruhining

ikkinchisiga nisbatan har xil holatlari energetik jihatdan teng emas.

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

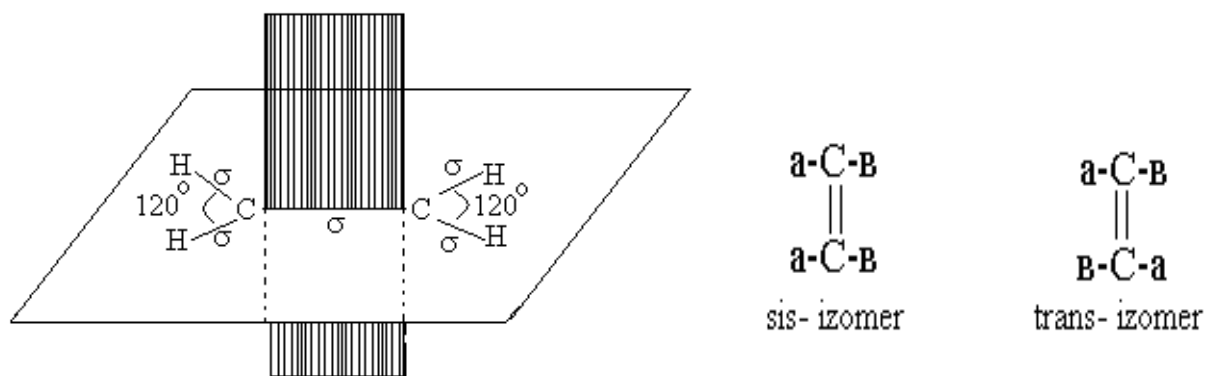


7-rasm. Etan molekulasini potensial energiyasining metil guruhi burilish burchagiga bog'liqligi.

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

Endi tarkibida qo'shibog' bo'lgan, ya'ni ikki uglerod atomiga tegishli bo'lgan ikki juft elektronlar tufayli vujudga kelgan molekulani kuraylik. Bunda bir juft elektronlar odatdagi kovalent σ - bog'ni hosil qilsa, ikkinchisi π - bog'ni hosil qiladi. π - bog'dagi elektron bulutning maxsus konfiguratsiyasi ikki uglerod atomidagi 4 ta kovalent σ - bog'ning fiksatsiyalangan yo'nalishini ko'rsatadi. Bu

bog`lar bir tekislikda bir-biriga nisbatan 120°C burchak orqali joylashgan bo`lib, qo`shbog` orqali bog`langan uglerod atomlari orasida σ - bog`ga nisbatan yo`nalgan (8-rasm). Uglerod atomlarida ikkita har xil (a va v) o`rindoshlar tutgan qo`sh bog`li birikmalarni sxematik tarzda quyidagi formulalar bilan ifodalash mumkin:



8-rasm. Etilen molekulasini modeli.

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

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

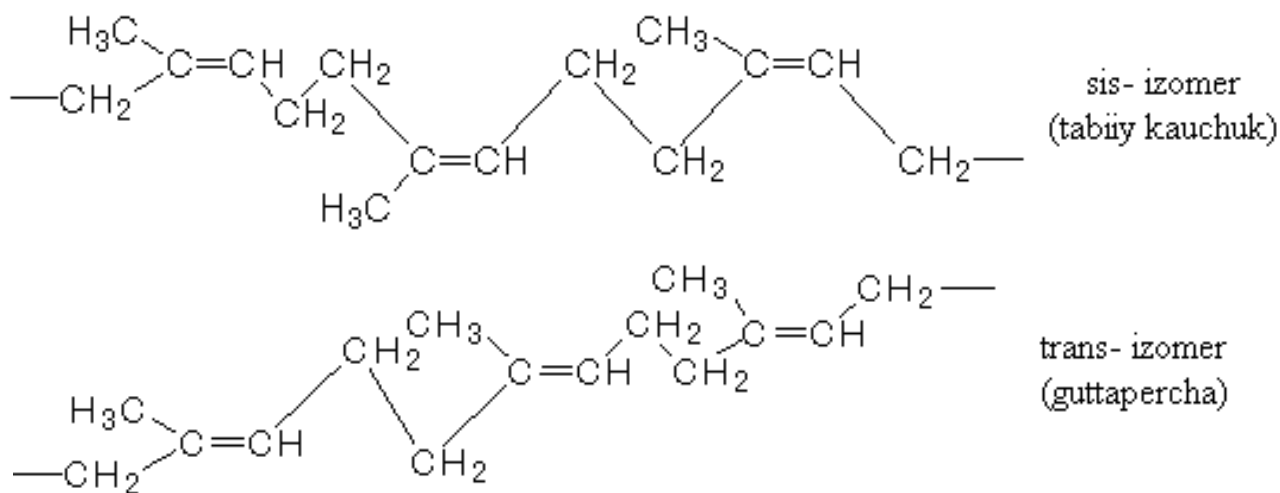
Shunday qilib, molekulaning bir qismi ikkinchisiga nisbatan burilishi kimyoviy bog`ning uzilishi bilan ham, uzilmasligi bilan ham sodir bo`lishi

mumkin. Ikkinchi holatda burlishdan avval va keyin molekula har xil konfiguratsiyaga ega bo'ladi, ya'ni atomlar fazoda turli holatlarni egallaydi.

Issiklik harakati ta'sirida yoki tashqi ta'sir natijastida kimyoviy bog' uzilmasdan sodir bo'ladigan molekula shaklining o'zgarishi konformasion o'zgarish deyiladi. Kimyoviy bog'lar uzilmasdan bir-birga aylanadigan molekulaning energetik jihatdan teng bo'lmagan shakllari konformasiya deyiladi.

5.1. Polimer zanjirining konformasiyasi. Zanjir bukiluvchanligi

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

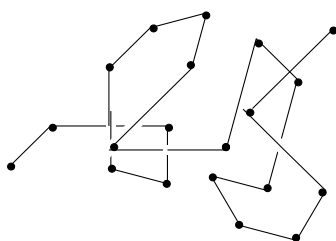


Polimer zanjirining konformasiyasi haqidagi tasavvurlar birinchi marta V.Kun, G.Mark va Ye.Gut tomonidan kiritildi. Ularning fikricha polimer zanjirining har xil konformasiyasi kimyoviy bog'lar uzilmagan holda zvenolarning bir-biriga nisbatan erkin aylanishidir.

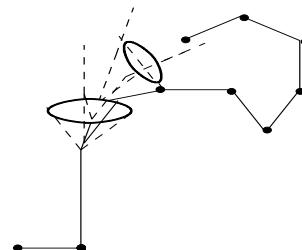
Uglerod atomlari faqat σ - bog'lar bilan bog'langan alohida olingan polimer zanjirini ko'rib chiqaylik. Bunday zanjir zvenolari issiklik harakatida bo'ladi, ya'ni bir zveno qo'shni zvenoga nisbatan aylana oladi. Bunday zanjirning valent

burchaklari fiksasiyalanmagan bo'lib, aylanish σ - bog'lar atrofida erkin bo'lsin deb faraz qilaylik. Bunday zanjir erkin a'zolangan deb atalib, fazoda qo'shni zvenolar holatidan qat'iy nazar har qanday holatni egallashi mumkin. Bunday zanjir har xil konformasiyada bo'lishi mumkin, ya'ni u bukiluvchandir (9-rasm).

Polimerlarning real zanjirli molekulalarida valent burchaklar aniq qiymat ($109^{\circ}28'$) ga ega bo'lib, zvenolarning aylanma harakati natijasida o'zgarmaydi. Fiksasiyalangan valent burchakli zanjirda har bir zveno holati yonidagi zvenoga bog'liq bo'ladi (10-rasm). Shuning uchun erkin aylanish bo'ladi deb faraz qilganimizda ham bunday zanjir erkin a'zolangan zanjirga qaraganda kam sonli konformasiyani egallaydi, lekin u ham yaxshi bukilish xususiyatiga ega bo'ladi.



9-rasm. Erkin a'zolangan zanjir konformasiyalari



10-rasm. Fiksasiyalangan valent burchakli zanjir konformasiyalari

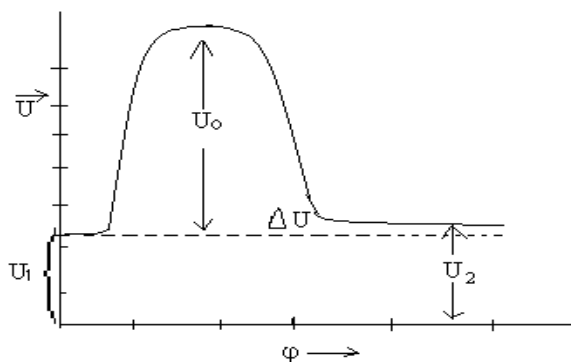
S.E.Bresler va Ya.I Frenkel polimer molekulalaridagi ichki aylanish bir-biri bilan kimyoviy bog'langan atomlar ta'siri natijasida tormozlanishini ko'rsatdilar. Bu bitta makromolekuladagi atomlarni o'zaro ta'siri (ichki molekulyar ta'sir) va qo'shni zanjirlardagi zvenolar atomlari o'zaro ta'siri (molekulalararo ta'sir) natijasida bo'lishi mumkin. Real sistemalarda polimer molekulalari o'ziga o'xshash molekulalar bilan o'ralgan, shuning uchun aylanishning tormozlanish darajasiga ta'sir qiluvchi u yoki bu xildagi molekulalararo ta'sirlar bo'ladi, lekin bu o'zaro ta'sirlarni hisobga olish murakkab vazifadir. Shuning uchun bunday ta'sirlarni hisoblashda faqat ichki molekulyar ta'sirlarni hisobga olish bilan chegaralaniladi. Ikki xil ichki molekulyar ta'sir bo'ladi: 1.

Yaqin tartibli o'zaro ta'sir, ya'ni oralaridagi masofa yaqin bo'lgan atomlar va

atomlar guruhlar ta'siri. Masalan, 1. Qo'shni zvenolar atomlari orasidagi ta'sir.

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

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

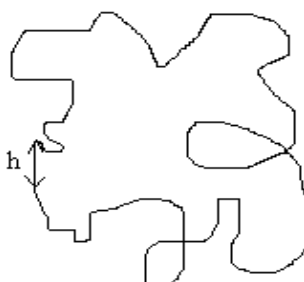


11-rasm. Uglerodli zanjir aylanishi aktivlanish energiyasining zvenoning burilish burchagiga bog'liqligi.

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

qattiq bo`ladi.

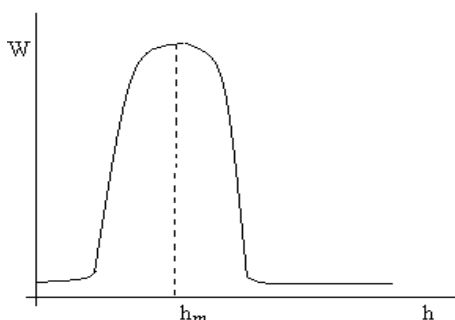
Shunday qilib, polimer makromolekulalari issiqlik harkati va atom hamda guruhlarning boshqa molekulalararo ta'sir natijasida ma'lum konformasion ko`rinishga ega bo`ladi. Makromolekulalarning turli konformasiyada bo`la olishi esa ularning bukiluvchanligi bilan tushuntiriladi, lekin har bir konformasiya ma'lum o`lchamga ega. Konformasiyaning o`lchami ma'lum jihatdan erkin a'zolangan makromolekula uchun hisoblanishi mumkin. Bu makromolekula, masalan, o`ralma shaklida bo`lishi mumkin. Shuning uchun ham makromolekulaning ma'lum konformasiyasi o`lchami sifatida uning chetki qismi orasidagi masofa (h) ni taklif qilingan. h ning qiymati 0 dan ℓ gacha bo`lishi mumkin. Bu yerda ℓ - makromolekulaning yoyilgan deb qaragandagi uzunligi. Masalan, molekulyar massasi 280000 ga teng bo`lgan polietilenda 20000 ta C-C bog` bor. Har bir C-C bog`ining uzunligi 0,154 nm bo`lsa, to`la yoyilgan deb hisoblangan uzunligi $\ell=20000 \times 0,154=3080$ nm = 0,003080 mm bo`ladi, lekin amalda bu uzunlikda makromolekula tura olmaydi, chunki zvenolar orasida valent burchaklari saqlanishi kerak va makromolekula ma'lum konformasiyaga ega bo`ladi. Bunday makromolekulaning harakati faqat qisman bo`lishi mumkin. Demak, n monomer zvenolaridan tashkil topgan real zanjirni n ta mustaqil statistik elementlardan tashkil topgan deb qarash mumkin. Bu qismlarning harakati bir-biriga bog`liq emas. Uzunligi A bo`lgan ana shunday makromolekulalar qismlarini termodinamik segment deb ataladi. Bu segment Kun segmenti deb ham yuritiladi. Har bir segment S - monomer zvenolaridan tashkil topgan bo`ladi, ya'ni segmentlar soni $N = \frac{\bar{P}}{S}$ bo`ladi. Bu yerda P - polimerlanish darajasi.



Makromolekulaning uzunligi $\ell=A \times N$. ℓ - esa valent burchaklari saqlangan holda maksimal choʻzilgan makromolekulaning kontur uzunligi yoki makromolekulaning gidrodinamik uzunligi deyiladi. Makromolekulaning hosil qila oladigan konformasiyalari maksimal soni yoki ularning hosil boʻlish termodinamik ehtimolligi Gauss formulasi bilan hisoblanishi mumkin:

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

Bu tenglama grafik usulda 4.7- rasmdagi koʻrinishga ega. Rasmdan koʻrinib turibdiki $h=0$ boʻlgan holat, ya'ni makromolekulaning eng buralgan holati yoki $h=\ell$ boʻlgan holat, boshqacha qilib aytganda makromolekulaning eng yoyilgan holati amalda juda kam ehtimolikka ega.



12-rasm. Makromolekulaning ikki chetki qismlari orasidagi masofani taqsimlanish egri chizigʻi.

12-rasmdagi h_m ga toʻgʻri kelgan holat eng katta ehtimolikka ega. Shu holatga toʻgʻri kelgan makromolekula konformasiyasining oʻlchami quyidagi:

$$h_m^2 = \frac{2}{3} N \cdot A^2$$

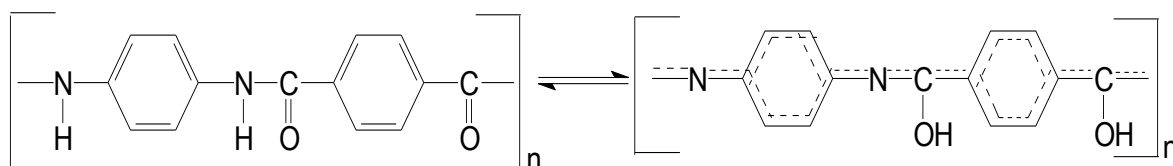
ifodaga teng boʻladi. Bunda $dW/dh = 0$ deb olinadi. Erkin aʼzolangan makromolekula uchun ikki chetki qismining kvadratik masofasini hisoblash qabul qilingan boʻlib, u quyidagi tenglama bilan topiladi:

$$(\overline{h_{\text{эпк}}})^{0.5} = \sqrt{0.5} \cdot A$$

bunda N - segmentlar soni, A - segment uzunligi.

Shunday qilib, bukiluvchanlikni baholash uchun Kun sementi (A)ni topishni ko`rdik. Yuqoridagi iboralarni tahlil qilganda, segmentning qiymati termodinamik tushunchaga egaligini eslab, makromolekulaning aniq o`lchangan bir qismi deb qarash kerak emas. A- esa zveno uzunligi deb qaralishi kerak. Shuning uchun A ning qiymati qancha katta bo`lsa, bukiluvchanlik shuncha kichik bo`ladi. Demak, polimer makromolekulalari bukiluvchanligi ularni tashkil etuvchi zvenolarni kimyoviy tuzilishiga bog`liq. Masalan, polimerlar ichida polidimetilsiloksanning bukiluvchanligi juda katta hisoblanadi. Bu polimer uchun $A=14\text{\AA}$, segmenti esa 5 monomer zvenosidan iborat bo`ladi. Poliamidlarda $-\text{NHCO}-$ bog`larning molekulararo ta'siri kuchli, zvenolarning bir-biriga nisbatan harakati qiyin. Lekin poliamidlarda amid bog`lari bir-biridan uzoqroq joylashsa, ya'ni ular orasida $-\text{CH}_2-$ guruhlar bo`lsa, bukiluvchanlik ortadi. Ammo amid bog`lari bir-biriga yaqin tursa, ayniqsa agar polimer zanjiri faqat amid bog`laridan tashkil topsa, bukiluvchanlik juda kamayib ketadi va A ning qiymati 500-100 \AA gacha yetishi mumkin.

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



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

5.2. Polimer eritmaları

Yuqorimolekulyar birikmalar quyimolekulyar birikmalarda erish qobiliyatiga ega. Hosil bo`lgan eritmalar molekulyar-kinetik xossalari bo`yicha (osmotik bosimning juda pastligi, diffuziya harakatining kichikligi, yarim

o`tkazgich membranalardan makromolekulaning o`ta olmasligi) kolloid eritmalarni eslatadi. Bunday o`xshashlikning sababi shundan iboratki, ikki xil eritmadagi zarrachalarning o`lchami bir-biriga yaqin bo`lib, oddiy molekulalarda buning aksidir, lekin polimer eritmali kolloid eritmalardan tubdan farq qiladi. Kolloid eritmalardagi harakatchan zarrachalar misella shaklida, ya'ni Van-der-Vaals kuchlari yordamida bog`langan molekulalar yig`indisi shaklida bo`ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o`lchamga ega bo`lgan mustaqil molekulalardir. Shunday qilib, polimer eritmali kolloid sistemalardan farq qiladi va oddiy eritmalarga o`xshab bir jinsli va termodinamik barqaror bo`lib, stabilizatorsiz ham turg`un bo`la oladilar, ya'ni polimerlar ma'lum sharoitda chin eritmalar hosil qiladilar.

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

- 1) komponentlar orasidagi moyillikning mavjudligi;
- 2) erish jarayonining o`z-o`zicha borishi;
- 3) vaqt o`tishi bilan eritma konsentrasiyasining o`zgarmasligi;
- 4) bir jinslik;
- 5) termodinamik barqarorlik va boshqalar.

5.3. Polimerlarning bo`kishi va erishi

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

Yuqorimolekulyar birikmalarning erishi quyi molekulyar birikmalarning erishidan farq qiladi. Polimerlar erishdan oldin bo`kadi, ya'ni bo`kish erishning

birinchi bosqichidir. Bo`kish davrida yuqori molekulyar modda suyuqlikni yutadi og`irligi ortadi, yumshoq va cho`ziluvchan bo`lib qoladi. Hajmi hatto 10-15 marta ortadi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning erish davrida erituvchi molekulari dastlab polimer modda orasida tarqaladi natijada bo`kish jarayoni kuzatiladi. Erituvchi molekula asosan amorf polimerlarning makromolekulari orasidagi g`ovaklarda joylashadi va asta-sekin makromolekulalarni bir-biridan ajrata boshlaydi. Vaqt o`tishi bilan makromolekulalar orasidagi bog`lanish susayadi va makromolekula asta-sekin erituvchi molekulari orasida tarqaladi, natijada chin eritma hosil bo`ladi. Ko`rinib turibdiki, bo`kish erish oldidan bo`ladigan kinetik effektdir. Polimerlarni molekulyar massasi qanchalik katta bo`lsa, uning erishi va bo`kishi shunchalik qiyinlashadi va aksincha, qanchalik molekulyar massa kamaysa shunchalik polimerning erishi quyi molekulyar moddalarning erishiga o`xshab ketadi. Haqiqatdan ham, quyi molekulyar modda eriganida erigan moddaning molekulari erituvchi molekulari orasida tarqaladi, ya'ni bo`kish jarayoni kuzatilmaydi. Bo`kish chekli va cheksiz bo`ladi.

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

Bo`kkan polimer, ya'ni quyi molekulyar suyuqlikning polimerdagi eritmasi, ma'lum vaqt toza suyuqlik bilan birgalikda mavjud bo`la oladi. So`ngra makromolekulalar bir-biridan ajrala boshlaydi va asta-sekin erituvchi molekulari

orasiga tarqalib bir jinsli eritma hosil qiladi. Demak, cheksiz bo`kish ikki suyuqlikning o`zaro aralashmasiga o`xshagan jarayondir. Uning o`ziga xos farqi komponentlardan birining zanjirsimonligi va bukiluvchanligidadir. Shuning uchun agar polimer molekulari sferik tuzilishga ega bo`lsa, ular erish davrida bo`kmaydi. Masalan, molekulyar massasi 800000 bo`lgan glikogen molekulari sferik tuzilishga ega bo`lganligi uchun erish davrida bo`kmaydi.

Chekli bo`kish. Bo`kish har doim ham erish bilan tugayvermaydi. Ko`pincha jarayon ma'lum bo`kish darajasiga yetishi bilan to`xtaydi. Buning sababi polimer bilan erituvchining chekli aralashishidir. Natijada jarayon oxirida sistemada ikkita faza hosil bo`ladi, yukorimolekulyar birikmaning erituvchidagi to`yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to`yingan eritmasi (iviq). Bunday chekli bo`kish doimo muvoznatda bo`ladi, ya'ni ma'lum darajagacha bo`kkan polimerning hajmi o`zgarmas bo`lib qoladi (agar sistemada kimyoviy o`zgarish bo`lmasa). Bo`kishning bunday turi suyuqliklarning chekli aralashishiga o`xshashdir. Chekli erish bilan boradigan bo`kishni polivinilxlorid-aseton va polixloropren-benzin va boshqa sistemalarda kuzatish mumkin.

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

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

Bo`kish jarayoni bo`kish darajasi α - bilan tavsiflanadi:

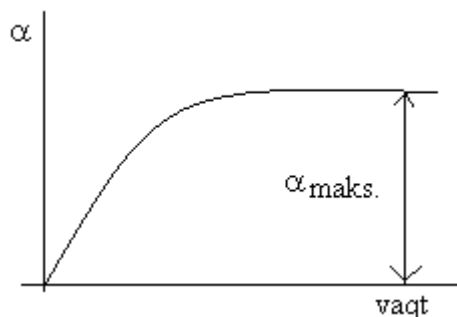
$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{ёки} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{m_0} \quad (4.1)$$

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

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

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\text{maks}} - \alpha) \quad (4.2)$$

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



13-rasm. Choklangan polimerlarning kinetikasi.

5.4. Polimerlarning bo`kishi va erishiga ta'sir etuvchi omillar

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

1. Erituvchi va polimerlarning tabiati. Amorf polimerlar zanjirlarining va erituvchi molekulalarining kimyoviy tuzilishi hamda ularning qutbliligi, polimerlarning bo`kishi va erishini belgilovchi asosiy omillardir. Polimer zanjiri

zvenolarining va erituvchi molekulalarining qutbliligi yaqin bo`lsa bir xil va har xil molekulalar orasidagi ta'sir energiyasi bir xil bo`ladi va polimer bo`kadi. Agar yuqorida ko`rsatilgan omillar polimer va erituvchi uchun katta farq qilsa bo`kish va erish kuzatilmaydi.

Poliizopren, polibutadien va boshqa qutblanmagan polimerlar to`yingan uglevodorodlar bilan cheksiz miqdorda aralashadi va yuqori qutblangan erituvchilar (suv, spirt va boshqalar) bilan umuman ta'sirlanmaydi.

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

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

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

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

5. Polimerlarning ustmolekulyar tuzilishi. Kristall tuzilishga ega bo`lgan polimerlar amorf tuzilishdagi yuqori molekulyar birikmalarga qaraganda ancha qiyin bo`kadi va eriydi. Buning sababi, kristall polimerlarda zanjirlar bir-biriga nisbatan tartibli joylashgan bo`lib, ulardagi molekulalararo ta'sir energiyasi juda

yuqori qiymatga ega bo`ladi. Shuning uchun, kristall polimerdagi zanjirlarni bir-biridan ajratishga katta energiya talab qilinadi va bunday polimerlar qutbliligi yaqin bo`lgan erituvchilarda ham uy haroratida erimaydi.

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

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

5.5. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi

Fazalar qoidasi chin eritmalaridagi fazalar (f) va komponentlar (K) soni hamda erkinlik darajasi (F) orasida bolanishni ko`rsatadi. Gibbs buo`icha:

$$F = K - f + 2 \quad (4.3)$$

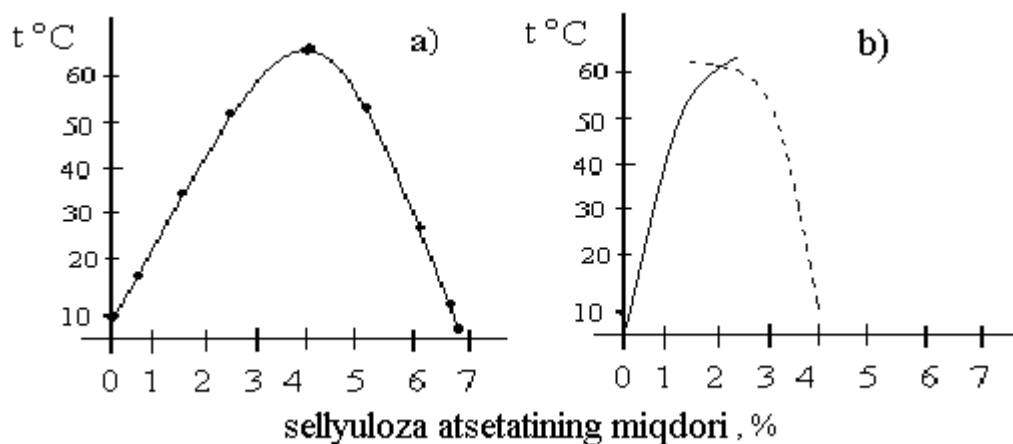
Odatda faza deb, sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajralib turgan bir jinsli qismiga aytiladi. Komponent deb, sistemani tashkil etuvchi va sistemada tashqarida ham mavjud bo`la oladigan tarkibiy qismlariga aytiladi.

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

Gibbs tenglamasidan (4.3) ko`rinib turibdiki, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo`lishi mumkin, ya'ni sistemaning holati bosim, harorat va komponentlardan birining konsentrasiyasi bilan ifodalanishi mumkin. Sistemaning holati, odatda, uch koordinatlik chizma orqali ifodalanadi. Yuqorimolekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida aytib o`tilganidek, termodinamik barqaror sistema hisoblanadi; shuning uchun ular chin

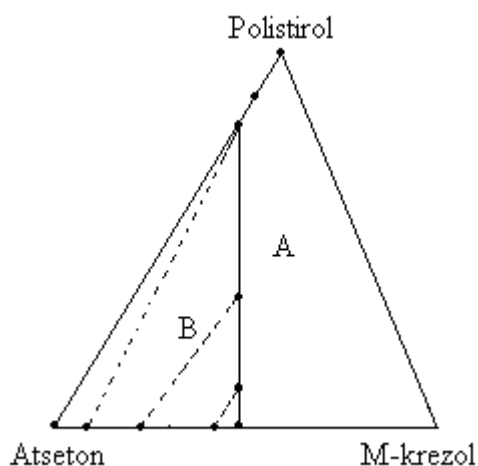
eritma deb qaraladi. Polimer eritmalarining chin eritma deb qaralishiga sabab, ularning fazalar qoidasiga bo'ysolinishidir.

Odatda polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik-suyuqlik sistemalari holat diagrammalariga o'xshab ketadi. Bunday sistemalarda gaz faza bo'lmaganligi uchun, bosimni doimiy deb, holat diagrammasining ikki koordinatini harorat va konsentrasiyalaridan iborat bo'lgan chizma yordamida ifodalash mumkin. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentrasiyalari tomon siljigan bo'ladi. Masalan, asetat sellyulozaning 6,5% dan yuqori eritmaları har qanday haroratda ham bir jinsli bo'ladi >6,5% dan suyuqroq bo'lgan eritmalar 55°C dan pastda qatlamlarga ajralib ketadi (14-rasm) 55°C aralashmaning yuqori kritik harorati deyiladi. Etilsellyuloza-suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham egadir.



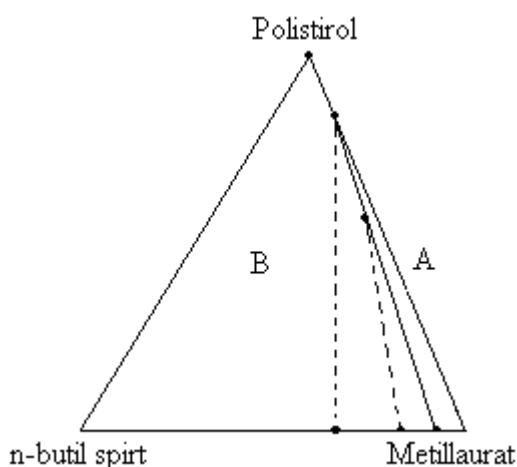
14-rasm. Holat diagrammasi: a) sellyuloza asetati-xloroform; b) sellyuloza asetati-dixloretan.

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



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

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



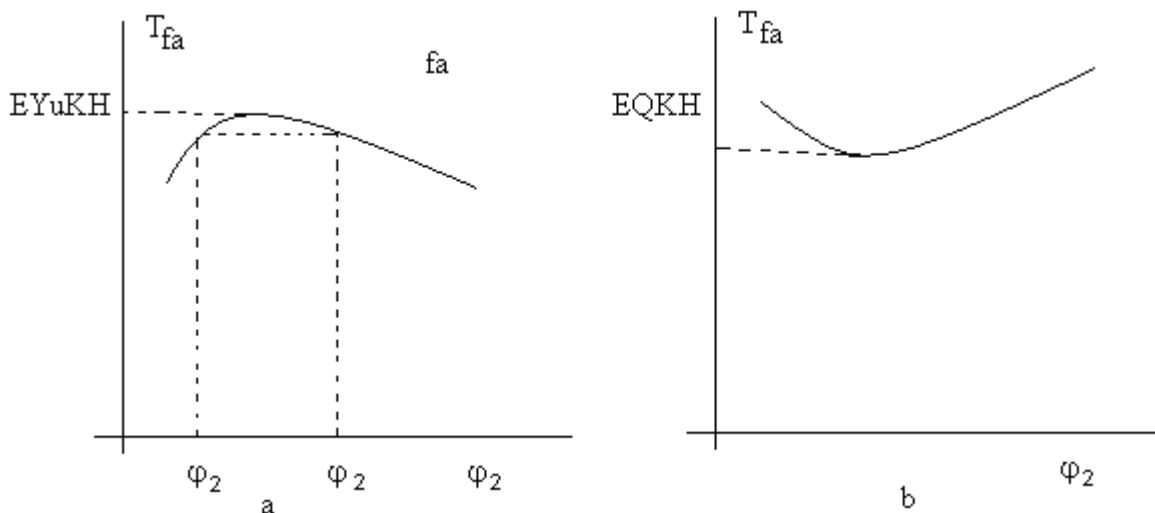
16-rasm. Polistirol-metillaurat-n-butil spirti sistemasining holat diagrammasi;
 a) cheksiz aralashadigan qism; b) chekli aralashadigan qism.

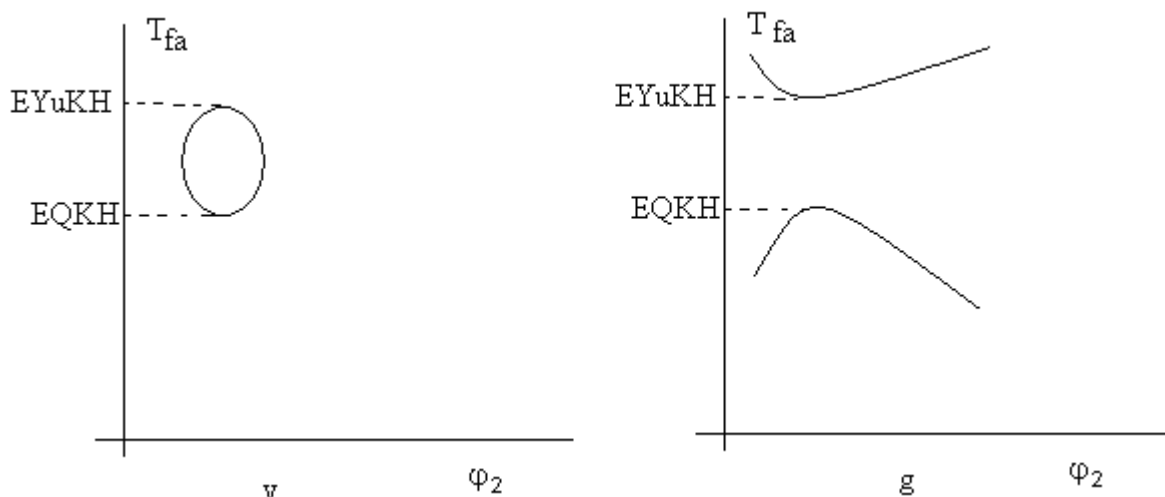
Demak, chekli bo'kish jarayonida fazalarning bittasida faqat ikkita suyuqlik, ikkinchisida uchchala komponent bo'ladi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, polimerlarga befarq bo'lgan suyuqlik polimer bilan ta'sirlanadigan suyuqlik ishtirokida polimerga yutilishi mumkin. Xulosa shuki, o'z-o'zicha hosil bo'ladigan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

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

Erishning yuqori kritik haroratiga ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentrasiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar sistemada qavatlanish (fazalarga ajralish) sodir bo'lmaydi (17-rasm, a). Bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir fazali), pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Masalan, A nuqtada sistema tarkiblari φ'_2 va φ''_2 bo'lgan ikkita muvozanatdagi fazaga ajraladi. Erishning yuqori kritik haroratiga ega bo'lgan sistemalar sellyuloza asetati-xloroform, poliizobutilen-benzol, polistirol-siklogeksan va boshqalar misol bo'la oladi.

Erishning quyi kritik harorati bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. Erishning quyi kritik harorati- shunday haroratki, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentrasiyasida sistemaning qavatlanishi sodir bo'lmaydi (17-rasm, b). Masalan, polietilenoksid-suv, metilsellyuloza-suv, nitrat sellyuloza-etanol sistemalari erishning quyi kritik haroratiga ega. Ba'zi sistemalar, masalan, polipropilenoksid-suv uchun erishning yuqori kritik haroratiga va erishning quyi kritik haroratiga erish egri chiziqlari yopiq holda bo'ladi, shu bilan bir qatorda erishning quyi kritik harorati erituvchining haynash haroratidan pastda bo'ladi (17-rasm, v).





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

Fazaviy diagrammalarning yana bir xili mavjud. Bular uchun EQKH < EYukH dan va erituvchining qaynash haroratidan yuqorida, ammo erituvchi uchun suyuqdan bug`ga o`tish kritik haroratidan pastda bo`ladi. Bunday sistemalarga polietilen-alkanlar, holistirol-siklogeksan, polivinilasetat-etilasetat, polivinilspirt-suv va boshqalarni misol tariqasida ko`rsatish mumkin (4.12- rasm, g).

5.6. Polimerlarning erish termodinamikasi

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

Binar eritma uchun komponentning molyar ulushi quyidagi tenglama yordamida topiladi:

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + i_1} = \frac{g_2/M_2}{g_2/M_2 + i_1/M_1} \quad (4.4)$$

bu yerda n_1 - erituvchining mollar soni; n_2 - polimerning eritmadagi mollar soni g_1

va g_2 - erituvchi va polimerning massalari, r ; M_1 va M_2 - erituvchi va polimerning molyar massasi, g/mol.

Polimerning molekulyar massasi M_2 juda katta bo'lganligi uchun (4.4) tenglamadagi kasrning surati juda kichik bo'ladi. Demak juda katta miqdorda polimer eritilganda ham uning molyar ulushi juda kichik bo'ladi, erituvchining molyar ulushi esa 1 ga yaqin buladi. Shuning uchun polimer eritmalarida komponentlar konsentrasiyasi massaviy va hajmiy ulushlarda beriladi.

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

$$\varphi_1 = \frac{\bar{V}_1}{V_1 + r_2}, \quad \varphi_2 = \frac{\bar{V}_2}{V_1 + r_2} \quad (4.5)$$

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

$$\omega_1 = \frac{g_1}{g_1 + r_2}, \quad \omega_2 = \frac{g_2}{g_1 + r_2} \quad (4.6)$$

Ko'rinib turibdiki,

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1 \text{ ba } \omega_1 + \omega_2 = 1 \quad (4.7)$$

Amalda (4.4) tenglama yordamida molyar ulushni hisoblashda polimerning molekulyar massasi o'rniga zvenoning molyar massasi (M_{3B}) qo'llaniladi:

$$N_1 = \frac{g_1 / M_1}{g_1 / M_1 + r_2 / M_2} \quad (4.8)$$

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

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

$$G = H - TS = U + PV - TS \quad (4.9)$$

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

Polimerlarning erish jarayoni izobar-izotermik potensial (ΔG) ning kamayishi bilan sodir bo`ladi:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.10)$$

bu yerda ΔG , ΔH , $T\Delta S$ - tegishli qiymatlarning eritmadagi va boshlang`ich holatdagi ayirmalari. Agar sistema o`z hajmini o`zgartirmasa, (bu holat odatda erish jarayonida kuzatiladi) (4.10) tenglamani quyidagi tenglama bilan o`zgartirish mumkin:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (4.11)$$

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

Ko`rinib turibdiki, sistemaning termodinamik potentsiali yoki ozod energiyaning kamayishi va polimerning o`z-o`zicha erishi uchun ΔG va ΔF larning qiymati manfiy ishoraga ega bo`lishi kerak. Bu quyidagi hollarda bo`lishi mumkin:

1. $\Delta H < 0$ (yoki $\Delta U < 0$). Bu holat erish jarayonida issiqlik ajralib chiqqan vaqtda kuzatiladi, chunki ichki energiya yoki entalpiyaning o`zgarishi integral erish issiqligining teskari ishorali qiymatiga teng. Bunday holat amalda qutbli polimerlarni erituvchida erish jarayonida kuzatiladi, ya'ni musbat issiqlik effekti kuzatiladi. Buni quyidagicha izohlash mumkin: makromolekula atrofida erituvchida solvat qobiqlar hosil bo`lishi jarayonida ajralib chiqadigan issiqlik eriyotgan molekulalar orasidagi bog`larni hamda erituvchi molekulalari orasidagi bog`larni uzish uchun sarf bo`ladigan energiyadan yuqori bo`ladi.

2. $\Delta S > 0$. Aralashish entropiyasi doim musbat qiymatga ega bo`lgani uchun amalda erish jarayonida bu shart amalga oshadi. Moddaning massa ulushiga hisoblangan polimer va erituvchining aralashish entropiyasi quyi molekulyar moddaning erish entropiyasi va kolloid sistemalarning hosil bo`lish entropiyasi oralig`ida bo`ladi. Shuning uchun polimerlar eriganda entropiyaning ahamiyati quyi molekulyar moddalar erishidagi entropiyaning ta'siridan kam bo`ladi va

energetik omil (solvatlanish) nisbatan katta qiymatga ega bo'ladi. Shu bilan bir qatorda tenglamadagi entropiyaning qiymati nolga teng bo'lmay, ba'zi holatlarda juda katta qiymatga ega bo'lish mumkin, chunki polimerlarning erishi issiqlik chiqarish bilan emas, balki issiqlik yutilishi bilan boradi. Statistik fizika nuqtai nazaridan yuqori molekulyar birikmalar erish jarayonida entropiyaning ortishi natijasida makromolekulalar eritmada har xil joylashadi va har bir makromolekula turli-tuman konformasion shakllarni egallashi mumkin. Odatda, makromolekulalar orasida erituvchi molekulalarining joylashishi natijasida makromolekulalarning o'zaro harakatiga to'sqinlik qilish yo'qoladi va juda suyultirilgan eritmalarda makromolekulalar bir-biridan juda uzoqda bo'ladi va ular xoxlagan konformasiyaini egallashi mumkin. Demak, makromolekulaning joylashish ehtimolligi suyultirilgan eritmalarda boshlang'ich holatga qaraganda ancha katta bo'ladi.

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

$$S = K \ln W \quad (4.12)$$

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

$$\Delta S = S_k - S_H = K \ln W_k - K \ln W_H = K \ln W_k / \ln W_H \quad (4.13)$$

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

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

5.7. Polimerlar erishining termodinamik omillari

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlari asosida aytib berish mumkin. Yuqorida aytilganidek o`z-o`zicha erish izobar-izotermik potensialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G < 0$),

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

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

polimerlarga qaraganda osonroq erishining sababini tushuntiradi va makromolekulalarni fraksiyalash yordamida ajratishga yordam beradi.

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

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

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

$$Q_p = - \Delta H \quad (4.14)$$

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

$$q_1/dn_1 = \Delta H_1, \quad q_2/dn_2 = \Delta H_2 \quad (4.15)$$

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

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

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

$$\Delta S_{ap} = S_{эритма} - \sum S_{комп} \quad (4.16)$$

Eritmada komponentning parsial molyar entropiyasi bilan toza komponentning molyar entropiyasi orasidagi farq parsial aralashish entropiyasi deyiladi:

$$\Delta \bar{S}_i^{\text{ap}} = \bar{S}_i - \bar{S}_i^0 \quad (4.17)$$

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

Amalda

$$-\Delta H = k(-E_{11} - E_{22} + 2E_{12}) \quad (4.18)$$

k- proporsionallik koeffisienti.

Bunda uch holatni kuzatish mumkin:

1) Atermik aralashish. Unda

$$E_{11} = E_{22} = E_{12} \text{ ba } -\Delta H = 0 \quad (4.19)$$

(4.19) tenglamaga ko'ra eritmada molekulalar xuddi ideal gazlardagidek bo'ladi va $\Delta \mu_i = -T \Delta S_{i,\text{ind.}}$.

2) Ekzotermik aralashishda $2E_{12} > E_{11} + E_{22}$ ba $\Delta H < 0$.

Erish issiqlik ajralishi bilan boradi. B molekulalar A molekulalar atrofida va A molekulalar B molekulalar atrofida to'planadi. Agar A va B molekulalar orasidagi ta'sir juda kuchli bo'lsa $\Delta S_i < 0$ bo'lishi ham mumkin va agar $[\Delta S_i] > [\Delta H]$ bo'lsa $\Delta \mu > 0$ boladi va erish sodir bo'lmaydi.

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

$$\Delta H = \Delta E_{12} P_{12} \quad (4.20)$$

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

$$P_{12} = \delta N_1 F_2 \quad (4.21)$$

Bu yerda N_1 - erituvchi molekulalarining soni, δ - o'rtacha koordinasion son (bitta zveno va erituvchi molekulasi orasidagi umumiy tasirlar soni). F_2 - polimerning

hajmiy ulushi. (4.21) tenglamaga P_{12} - qiymatini va 1 mol erituvchiga to'g'ri keladigan molekulararo ortiqcha ta'sir energiyasini hisobga oluvchi Flori-Xagginnsning χ - parametrini kiritsak:

$$\chi = \frac{\sigma \Delta E_{12}}{KT} \quad \text{ёки} \quad \sigma \Delta E_{12} = \chi \cdot T$$

$$\Delta H = \chi K T N_1 \Phi_2 = \chi R T n_1 \Phi_2 \quad (4.22)$$

kelib chiqadi.

Endi (4.10) tenglamaga H_{ap} va ΔS_{ap} qiymatlarini qo'yamiz:

$$\Delta F_{ap} = \Delta H_{ap} - T \Delta S_{ap} = RT(n_1 \ln \Phi_1] + n_2 \ln \Phi_2 + \chi n_1 \Phi_2) \quad (4.23)$$

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

$$\Delta \mu_1 = \Delta H_1 - RT \varphi_1 \Phi_2^2 \quad (4.24)$$

$$\Delta \mu_1 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} \right) \Phi_2^2 + \chi E \varphi_1 \Phi_2^2 = RT \left(\chi - \frac{1}{2} + \varphi_1 \right) \Phi_2^2 = RT k_1 \Phi_2^2 \quad (4.25)$$

bu yerda $k_1 = \chi - \frac{1}{2} + \varphi_1$. Demak, $\chi = \frac{1}{2}(\varphi_1 - k_1)$ bo'ladi, ya'ni o'zaro ta'sirlanish parametri χ o'z ichiga K_1 energetik va φ_1 - entropik hadlarni oladi. Quyidagi

$$\frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} = \frac{RT K_1 \Phi^2}{R \varphi_1 \Phi_2^2} = \frac{K_1}{\varphi_1} \bullet T = \theta$$

nisbat Flori harorati (θ -harorat) deyiladi. Agar $k_1/\varphi_1 \times T = 0$ tenglikni $k_1 = \theta/T \times \varphi$ ko'rinishga keltirsak, θ - haroratda ($T = \theta$) $k_1 = \varphi$ va $\chi = \frac{1}{2}(\varphi_1 - k_1) - 1/2$ bo'ladi. Undan tashqari $\Delta \mu_1 = -RT \varphi_1 (1 - \theta/T) \Phi_2^2$ ligini hisobga olsak, θ - haroratda $\Delta \mu_1 = \mu_1 - \mu_1^0 = 0$, ya'ni erituvchining kimyoviy potentsiali eritmada (μ_1) va sof holatda (μ_1^0) bir xil bo'ladi. Demak θ - sharoitda polimer eritmasi ideal eritmalarga o'xshash bo'lib,

eritma hosil bo'lishidagi aralashish ozod energiyasi qiymat jihatdan ideal aralashish energiyasiga teng bo'ladi. Ammo ideal holatning boshqa shartlari, ya'ni $\Delta H_{ap}=0$, eritma komponentlari hajmining additivligi, ΔS aralashish $\Delta S_{ap,ud}$ tengligi bajarilmaydi. Shuning uchun θ - haroratdagi polimer eritmasini ideal emas, balki kvazi ideal deb hisoblash mumkin.

Shuni aytib o'tish kerakki, ko'rib chiqilgan nazariy xulosalarda polimerlarning polidispersligi, aralashish jarayonida hajmning siqilishi, makromolekulalar va segmentlarning eritma hajmi bo'yicha notekis joylashishi hisobga olinmagan. Undan tashqari P.Flori va M.Xaggins nazariyasi soddalashtirilgan fizikaviy model qo'llashgani uchun aralashishning pastki kritik harorati va u bilan bog'liq bo'lgan ikkinchi θ - harorat borligini ko'rsatib bera olmaydi.

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

$$-\Delta\mu = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{\phi_2 \bar{V}_1}{M_c} (\Phi_2^{1/3} - \frac{\chi \Phi_2}{f}) \right] \quad (4.26)$$

bu yerda Φ_2 - bo'kkan namunada polimerning hajmiy ulushi; d_2 — polimer zichligi; \bar{V}_1 - erituvchining parsial hajmi va f - to'ring funkcionalligi, ko'pincha uning qiymati 4 ga teng bo'ladi.

Bo'kish jarayoni muvozanatga yetganda $\Delta\mu = 0$ bo'ladi, demak tenglamaning o'ng tomoni ham 0 ga teng bo'lib qoladi. Bundan foydalanib va osmometrik usul bilan χ_i ni aniqlab $\Delta\chi$ ni hisoblab topish mumkin. Bir qator polimer eritmalarini o'rganish shuni ko'rsatdiki, ΔS_1 va ΔS_2 larning tajriba qiymatlari ideal qiymatdan ancha farq qiladi va yuqorimolekulyar birikmalarning fazoviy ko'rinishiga bog'liq bo'ladi.

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

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

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

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

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

Termodinamik moyillikni ΔG va $\Delta\mu_i$ lar bilan to'g'ridan-to'g'ri har qanday qiymat orqali miqdoriy baholash mumkin, masalan eritmadagi erituvchining bug'

yoki osmotik bosimi orqali $\Delta\mu = RT \ln \frac{P_i}{P_i^0}$ tenglamadan ko`rinib turibdiki P_i^0 dan qanchalik P_i kichik bo`lsa, shunchalik $\Delta\mu_i$ manfiy bo`ladi. $\Delta\mu_i$ osmotik bosim bilan quyidagi munosabatda bog`langan $\Delta\mu = -\pi V_1$. Agar qator erituvchilarning parsial molyar hajmlari bir xil bo`lsa, osmotik bosimning qiymati moyillik o`lchami bo`lib hisoblanishi mumkin va unda eritmaning osmotik bosimi qancha katta bo`lsa, shuncha shu eritmani hosil qiluvchi suyuqlik yaxshiroq erituvchi hisoblanadi.

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

$$\Delta\mu_1 = RT \ln N_i \quad (4.27)$$

Unda yaxshi erituvchilarda $\frac{P_i}{P_i^0} < N_i$ dan, ya'ni Raul qonunidan manfiy cheklanish va yomon erituvchilarda musbat cheklanish $\frac{P_i}{P_i^0} > N_i$ kuzatiladi. Ba'zan polimer bilan erituvchi orasidagi ta'sirlanish Xaggin konstantasi (χ) qiymati bilan baholanadi. Bu konstanta $\pi/C_2 = f(C_2)$ egri chiziqining burchak tenglamasidan aniqlanadi (shu kitobning polimerlar molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash degan bo`limga qaralsin). Qanchalik burchak tangensi katta bo`lsa, shunchalik χ - ning qiymati kichik bo`ladi, demak yaxshi erituvchilarda χ — qiymati kichik bo`ladi. θ - holatda burchak tangensi nolga teng bo`lib, $\chi = 1/2$ bo`ladi. Odatda θ - holatga to`g`ri keladigan erituvchiga θ - erituvchi deyiladi. Shuni ham aytib o`tish kerakki, yaxshi erituvchida polimer eritmasining qovushqoqligi ham kattaroq bo`ladi. Erituvchining yaxshi, yomonligini $\tau_{\text{HOC}}/C_2 = f(C_2)$ egri chiziqining burchak tangensi qiymatiga qarab baholash mumkin. Burchak tangensi qancha katta bo`lsa, erituvchi shuncha yaxshi hisoblanadi. Yaxshi erituvchida polimer zvenolari bilan erituvchi orasidagi ta'sir kuchli bo`lganligi uchun makromolekula chiziqsimon konformasiya shaklida bo`ladi. θ - holatda u o`rama shakliga o`tadi va yomon erituvchida makromolekulaning

konformasiyasi g'ujanak shaklga (o'ramadan ham zichroq shakl) o'tadi. Natijada yaxshi erituvchida qovushqoqlik ancha yuqori bo'ladi. Shtaudinger tenglamasi ($[\eta]=KM^a$) dagi α ning qiymati ham makromolekulaning konformasion shakliga bog'liq bo'lganligi uchun uning qiymatlari yaxshi erituvchida 0,5 dan katta, θ -holatda 0,5 ga teng va yomon erituvchida 0,5 dan kichik bo'ladi (shu kitobdagi polimerlar molekulyar massasini viskozimetrik usulda aniqlash degan bo'limiga qaralsin). Shunday qilib, polimer yaxshi erituvchida eriganda bug' bosimining katta miqdorda kamayishi, yuqoriroq osmotik bosim, Xaggins konstantasining qiymatlari kichikligi, qovushqoqlik va $\Delta\mu_i$ ning absolyut qiymatlarining kattaligi kuzatiladi.

Erituvchi tanlashda polimerning cheksiz aralashish harorati oralig'i, ya'ni aralashishning kritik harorati muhim ahamiyatga ega. Agar o'lchanayotgan haroratlar oralig'ida polimer barcha tekshirilayotgan erituvchilarda cheksiz aralashsa, ularning hammasi yaxshi erituvchilar hisoblanadi. Agar harorat o'zgarishi bilan fazalar ajralishi kuzatilsa, unda yuqori kritik harorat (- harorat) pastroq va pastki kritik harorat yuqoriroq bo'lgan suyuqlik yaxshi erituvchi hisoblanadi, chunki bu holda cheksiz aralashish haroratining oralig'i ancha keng bo'ladi.

VI BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHI

6.1. Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari

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

O'rtachalashtirish usuliga ko'ra o'rtacha molekulyar massa o'rtacha

arifmetik, o'rtacha vazniy (massaviy) va Z- o'rtacha bo'ladi.

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

$$\overline{M}_n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}, \quad \text{ёки} \quad \overline{M}_n = \sum_i n_i M_i, \quad (5.1.)$$

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

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

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

$$\overline{M}_w = M_1 \cdot \frac{N_1 M_1}{\sum_i N_i M_i} + M_2 \cdot \frac{N_2 M_2}{\sum_i N_i M_i} + \dots + M_i \cdot \frac{N_i M_i}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i \omega_i M_i \quad (5.2)$$

bu yerda $\omega_i = N_i M_i / \sum_i N_i M_i$ — har bir molekulyar massani umumiy molekulalarning molekulyar massadagi ulushi. O'rtacha vazniy molekulyar massani aniqlash uchun yorug'lik nurini yoyish va sedimentasion muvozanat usullari qo'llaniladi. Z- o'rtacha molekulyar massa \overline{M}_z ni quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (5.3)$$

Z- o'rtacha molekulyar massani sedimentasion muvozanat usuli bilan baholash mumkin. Polimerlarning molekulyar massasini tavsiflash uchun o'rtacha gidrodinamik molekulyar massalardan keng foydalaniladi. Ularni viskozimetrik (\overline{M}_η), sedimentasion (\overline{M}_s) va diffuzion (\overline{M}_D) usullar bilan

aniqlanadi.

$$\overline{M}_\eta = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad (5.4)$$

Бу ерда α - Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi ko'rsatkichdir:

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (5.5.)$$

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

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

Termodinamik usullar. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning termodinamik usullari polimer-erituvchi sistemasi statik muvozanatdagi suyultirilgan eritmalarining termodinamik qonunlariga asoslangan. Polimer eritmaları odatda ishlatiladigan konsentrsiyalarda ideal eritmalar uchun haqli bo'lgan termodinamik qonunlarga bo'yso'nmaydi, shuning uchun hamma termodinamik usullar bilan olingan natijalarni cheksiz suyultirilgan konsentrsiyalargacha ekstrapolyasiya qilish lozim. Termodinamik usullar asosida eritmalar kolligativ xossalari (qaynash haroratining ortishi, muzlash haroratining kamayishi, osmotik bosim va h.k.) ning erigan modda molekulalari soniga mutanosibligi yotadi. Shuning uchun termodinamik usullar polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasini aniqlash imkonini beradi.

Krioskopik usul polimer eritmasining muzlash haroratini pasayishi bo'yicha \overline{M}_n ni topishga asoslangan. Ebulioskopik usul esa polimer eritmasining qaynash

haroratini ko'tarilishi bo'yicha \overline{M}_n ni topishga asoslangan. Osmometrik usulda \overline{M}_n ni polimer eritmasining osmotik bosimini o'lchab aniqlanadi.

Ebuloskopiya va krioskopiya usullari. Polimer molekulyar massasini aniqlashning bu usullari Raul qonuniga asoslangan. Raul qonuniga binoan ideal eritmalarining qaynash harorati ortishi (yoki muzlash haroratining pasayishi) ΔT erigan moddaning molyar kismiga teng bo'ladi:

$$\Delta = \frac{RT_1^2}{\Delta H} \cdot N^2 \quad (5.6)$$

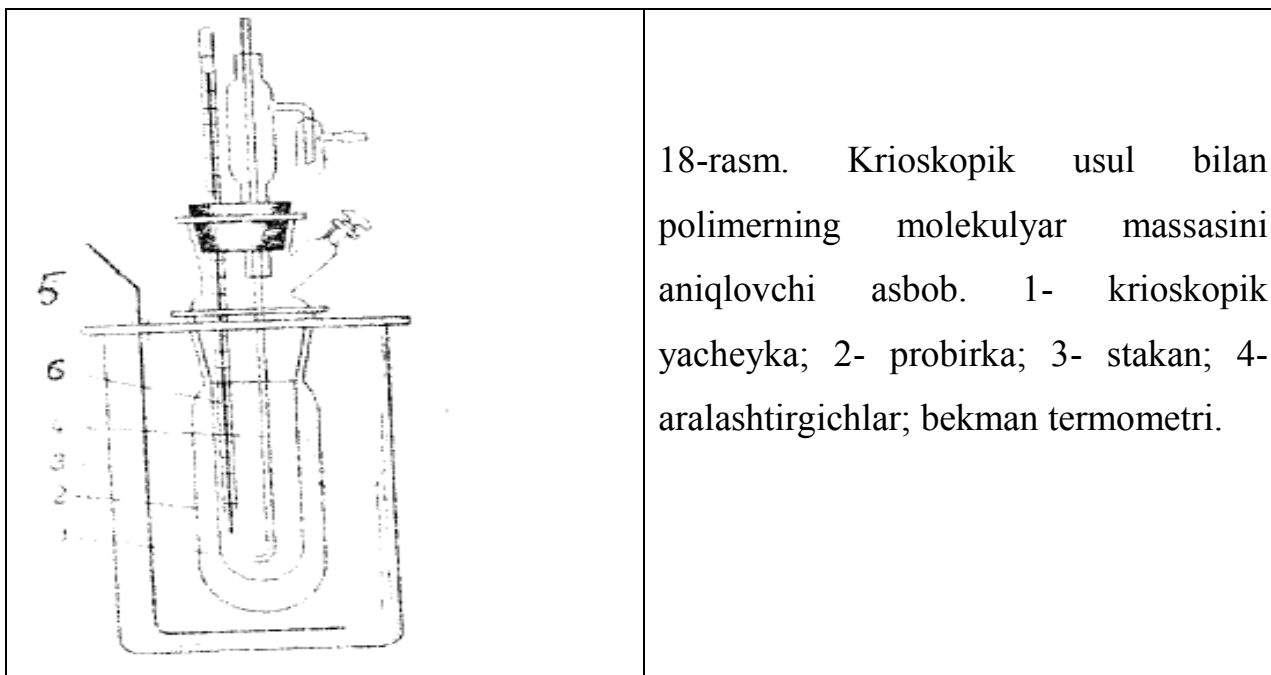
Bu ifodada R- gaz doimiyligi; T_1 - erituvchining qaynash (yoki muzlash) harorati; ΔH - yashirin qaynash (yoki muzlash) issiqligi; N_2 — erigan moddaning molyar qismi.

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

$$\left(\frac{\Delta T}{C} \right)_{c \rightarrow 0} = \frac{K}{M_n}; \quad K = \frac{M_1 RT_1^2}{1000 \cdot \Delta H} \quad (5.7)$$

bu yerda M_1 - erituvchining molekulyar massasi; K- ebulioskopik yoki krioskopik konstanta. Odatda K ning qiymatini topish uchun toza erituvchida bir necha konsentratsiyali molekulyar massasi ma'lum bo'lgan moddadan eritmalar tayyorlanib topiladi. So'ngra (5.7.) ifodadan K hisoblanadi. Standart moddalar sifatida naftalin (mol.massasi 128), saxaroza (mol. massasi 342) va boshqalar olinishi mumkin. Ba'zi erituvchilar uchun ebulioskopik va krioskopik konstantalar kitobning ilova qismida berilgan.

Bu usul bilan $(2-2,5) \cdot 10^5$ dan (Bekman termometridan foydalanib) $5 \cdot 10^4$ (termometrlardan foydalanib) gacha bo'lgan molekulyar massalar topiladi. Quyi molekulyar polimerlarning molekulyar massasini aniqlashda krioskopdan foydalaniladi. Eng oddiy krioskop 18-rasmda ko'rsatilgan.



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

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

$$\Delta = - \frac{Z}{1} \quad (5.8)$$

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

$$\pi^0 = -RT \ln x_1 = RTx_{21} \quad (5.9)$$

X_1 va x_2 - erituvchi va erigan moddaning molyar qismlari.

$$\text{Bunda} \quad X_2 \approx x_2 V_1 / M_2 \quad (5.10)$$

C_2 va M_2 - erigan moddaning konsentrasiyasi va molekulyar massasi. (5.10) ifodani (5.9) ga qo`ysak, Vant-Goff tenglamasi kelib chiqadi:

$$\left(\frac{\pi}{C_2} \right) = \frac{RT}{M_2} \quad (5.11)$$

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

$$\frac{\pi}{C_2} = \frac{RT}{M_2} + Ac_2 + Bc_2^2 + \dots \quad (5.12)$$

$\frac{\pi}{c_2}$ – keltirilgan osmotik bosim; A va B- varial koeffisientlar. A koeffisienti polimerning molekulyar massasi va makromolekulalar tuzilishiga bog`liq. Eritma cheksiz suyultirilganda (5.12) tenglama quyidagi ko`rinishga ega bo`ladi:

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \left(\frac{\pi}{c_2} \right) = \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M_2} \quad (5.13)$$

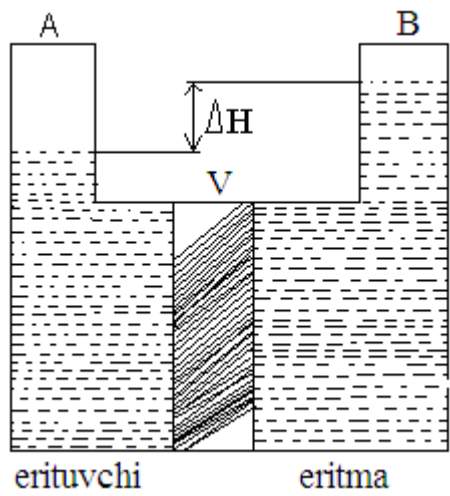
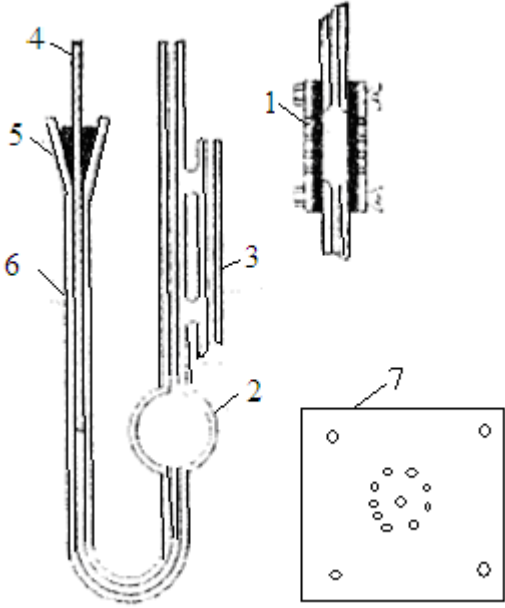
π/c ning qiymati tajriba yo`li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentrasiyada o`lchab $\pi/c=f(c)$ grafigidagi to`g`ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentrasiya ($c=0$) gacha ekstrapolyasiya qilib topiladi. Polimer molekulyar massasi 5.14- formuladan foydalanib hisoblanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi/c} \quad (5.14)$$

Bu usul o`rtacha arifmetik molekulyar massani ($3 \times 10^4 - 2 \times 10^6$ gacha) topish imkonini beradi, chunki osmotik bosim polimer molekulalari soniga bog`liq.

Osmometrik usul krioskopik va ebullioskopik usullarga qaraganda ancha aniq, ammo yarim o'tkazgich pardalar tayyorlash yetarlicha takomillashmaganligi tufayli aniqlik bir muncha pasayadi.

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

	
<p>19-rasm. Osmometr sxemasi. A, B- kapillyarlar; V- yarim o'tkazgich membrana.</p>	<p>20-rasm. Simm-Meyerson osmometri.</p>

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

Yacheykaning (1) ikki tomoni juda tekis qilib shliflangan, uning ikkala tomoni sellofandan yoki boshqa materialdan tayyorlangan membrana bilan

qoplanib, 7- moslama bilan siqib qo`yiladi. Kapillyar eritma bilan to`ldirilgan metallardan yasalgan sterjen bilan kapillyarni yuqori qismi berkitiladi. 3- kapillyar solishtirilish uchun xizmat qilib, erituvchining satxini ko`rsatib turadi.

Molekulyar massani nur yoyish yordamida aniqlash. Yorug`lik nuri yorug`lik to`lqinining 0,1 qismiga teng o`lchamli zarrachalar bilan to`qnashganda nurning qaytishi va difraksion tarqalishi kuzatiladi. Nur yoyishning sababi quyidagilardan iborat:

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

Suyuqlik yoki attiq moddalarga o`xshash moddaning zarrachalari (molekulalari) bir-biriga yaqin joylashgan bo`lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferensiyalanishi mumkin, agar molekulalar tartibli hatirlarga joylashgan bo`lsa ulardagi interferensiya butunlay nur yoyilishini yo`q qiladi.

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

Demak, eritmada zichlik va konsentrasiya fluktuasiyalari ko`p bo`lsa nur yoyilishi katta bo`ladi. Konsentrasiya o`zgarishi ozod energiyaning o`zgarishi bilan boradi va bu o`zgarishni osmotik bosimning bajargan ishi deb qarash mumkin. Bu esa nur yoyilishining intensivligi osmotik bosimga bog`liqligini ko`rsatadi.

Debay Eynshteynning nur yoyilishi fluktuasion nazariyasiga asoslanib

polimerlarning suyultirilgan eritmaları quyidagi munosabatga buyso`nishini ko`rsatdi:

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \left(\frac{dP}{dC} \right) \quad (5.15)$$

bu yerda

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

C- konsentrasiya; τ - eritmaning loyqaligi; n_0 va n erituvchi va eritmaning sindirish ko`rsatkichlari; N_A - Avagadro soni; λ - yorug`likning to`lqin uzunligi; P- osmotik bosim. Amalda qo`llanayotgan konsentrasiyalar oralig`ida $(n-n_0)$ konsentrasiya o`zgarishiga mutanosib bo`lgani uchun gradient dn/dC ni $(n-n_0)/C$ ishora bilan almashtirish mumkin. (5.12)- tenglamadagi osmotik bosimni ifodalovchi qatorni birinchi ikkita a'zosi bilan cheklanib differensiallasak:

$$\frac{dP}{dC} = \frac{d\left(\frac{RTC}{M} + \nu T A_2 C^2\right)}{dC} = \nu T \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right)$$

ifodani olamiz va uni (5.15) ga qo`ysak :

$$\frac{HC}{\tau} = \frac{1}{RT} \cdot RT \left(\frac{1}{M} + A_2 C \right) = \frac{1}{M} + A_2 C$$

tenglama kelib chiqadi. Amalda molekulyar massani aniqlash uchun HC/τ ni C ga bog`liq bo`lgan chizmadagi egri chizikni $C=0$ gacha ekstrapolyasiya qilib,

$\left(\frac{HC}{\tau} \right)_{C \rightarrow 0} = \frac{1}{M}$ topiladi. Afsuski, bu tenglama $\frac{\lambda}{20}$ dan katta bo`lmagan (λ -

tushayotgan nurning to`lqin uzunligi) zarrachalarning molekulyar massasini aniqlash mumkin, chunki ular nurlanishning ikkilamchi markazlari bo`lib, bir xil fazada tebranayotgan to`lqinlarni tarqatadi. Agar makromolekula o`lchamlari $0,05-0,1\lambda$ dan yuqori bo`lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig`indisidan iborat bo`ladi. Nur yoyish burchagi qancha katta bo`lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo`ladi. Undan tashqari, ichki molekulyar interferensiya natijasida har xil θ - lar uchun yoyilayotgan nurning

intensivligi bir xil bo'lmaydi, natijada topilgan M ning qiymati ham har xil bo'ladi. Bunday molekulyar massaning yoyilish burchagiga bog'liqligini $P(\theta)$ funksiya yordamida hisobga olib molekulyar massani quyidagi tenglama orqali aniqlash mumkin:

$$\frac{H \cdot \tau}{\tau} \cdot P(\theta) = \frac{1}{M} \quad (5.16)$$

Keltirilgan funksiyaning murakkab ko'rinishda ekanligiga qaramay $\theta=0$ bo'lgan $P(\theta)=1$ ligi aniqdir (chunki birlamchi nurning yo'nalishida fazalar farqi bo'lmaydi va shuning uchun interferensiya ham, nur yoyilishning susayishi ham kuzatilmaydi). Bu esa o'z navbatida $P(\theta)$ funksiya ko'rinishini aniqlashdek murakkab masalani cheklab o'tib B.Zimm usulida, ya'ni HC/τ , $C=0$ va $\theta=0$ ekstrapolyasiya qilib, (ikki yoqlama ekstrapolyasiya) M ni aniqlashga yordam qiladi. Buning uchun avval $\frac{HC}{\tau} = f(C)$ egri chiziqlar turkumi chiziladi va ularning har birining bitta doimiy qiymatiga javob beradi, so'ng $\theta=0$ ga teng har xil burchakli nuqtalar umumiy $\frac{HC}{\tau} = f(\theta)$ egri chizig'i bilan tutashtiriladi va keyinchalik $\theta=0$ gacha ekstrapolyasiya qilinadi (5.4- rasm). Shunday qilib ordinata o'qidan ajratilgan kesma bo'yicha $\left(\frac{HC}{\tau}\right)_{\theta=0} = \frac{1}{M}$ qiymatni va bu qiymatdan qidirilayotgan molekulyar massa aniqlanadi. Loyqalanish odatda, fotoelektrik nefelometrda har xil burchak ostida yoyilgan nurning intensivligini o'lchash orqali aniqlanadi. Yorug'lik manbai sifatida simob spektrining faqat yashil nurlarini o'tkazuvchi svetofiltr bilan moslangan simob chirog'i qo'llaniladi.

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

$$HC\bar{M} = f(C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots + C_i M_i)$$

yoki

$$\bar{M} = \frac{c_1}{C} M_1 + \frac{c_2}{C} M_2 + \dots + \frac{c_i}{C} M_i = c_1 M_1 + c_2 M_2 + \dots = \sum M_i = \bar{M}_w$$

bo'ladi.

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

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

$$D = \frac{X_1^2 - \zeta_2^2}{4\tau n C_2 / C_1} \quad (5.17)$$

bu yerda C_1 va C_2 lar c_1 va c_2 masofalardagi polimer konsentrasiyalari va τ - diffuziya vaqti. Molekulyar massa (M) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\bar{M} = \frac{K' \cdot \rho}{D^3 (f/f_0)^3} \quad \text{буьнда} \quad K' = \frac{R^3 T^3}{16r\pi \eta N_A^2} \quad (5.18)$$

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

Ultrasentrifugalash usuli. Qattiq modda suspenziyasi baland silindrga solinganda, zarrachalari muhit qarshiligini yengib asta-sekii idish tubiga cho'ka boshlaydi. Sedimentasiya (cho'kish) tezligi zarrachalarning o'lchami va shakliga, muhit bilan osilib turgan zarrachalar zichliklarining (ρ_0 va ρ) farqiga va muhit qovushqoqligi (η)ga bog'liq. Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning cho'kish tezligi

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2(\rho - \rho_0)g}{\eta} \quad \text{ga teng bo'ladi.}$$

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

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

Polimer molekulalari cho'kishini tezlashtirish uchun ultrasentrifugadan foydalaniladi. Sentrifugalash jarayonida sferik zarrachalarning sedimentasiya tezligini aniqlash uchun Stoks tenglamasidagi g ni markazdan qochuvchi tezlanish $\omega^2 x$ (ω -rotor aylanishining burchak tezligi, x- aylanish o'qigacha bo'lgan masofa) bilan almashtirish lozim, chunki u g dan farq qilib X ga bog'liq bo'ladi. Demak, makromolekularning sedimentasiya tezligi ularning cho'kishi bilan ortib boradi:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\frac{2}{9} \cdot r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 x}{\eta} = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \rho (1 - \frac{\rho_0}{\rho})\omega^2 x}{\eta} \quad (5.19)$$

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

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

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

natijada $\frac{dx}{dt} = \frac{M(1 - \frac{\rho}{\rho_0})\omega^2 x}{RT}$ ni hosil qilamiz. Agar $\rho = \frac{1}{V}$ deb taxmin qilsak

(\bar{V} -parsial solishtirma hajm) va $\frac{dx/dt}{\omega^2 x} = \frac{M}{RT} (1 - \frac{\rho}{\rho_0})$ deb belgilasak, unda

$$M = \frac{RTS}{D(1 - \frac{\rho}{\rho_0})} \quad (5.20) \text{ bo'ladi.}$$

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

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

$$M = \frac{2RT \ln \frac{C_2}{C_1}}{\omega (1 - V \rho_2) (\chi_2 - \chi_1)} \quad (5.21)$$

Olingan ifodada diffuziya koeffisienti qo'llanmaganligi zarrachalar shaklini hisobga olmaslik imkonini beradi va undan tashqari olingan natijalarga solvatlanish ham tasir etmaydi. Molekulyar massani bu usulda aniqlash muvozanat tashkil topgandan so'ng aylanayotgan rotor o'qidan X_1 va X_2 masofalarda C_1 va C_2 концентрацияларни о'лчаш билан амалга оширилади. Ультрацентрифугадаги barcha aniqlashlar juda suyultirilgan eritmalarda, iloji boricha "yomon" erituvchi va aralashishning kritik haroratlariga yaqin haroratda olib borilishi kerak.

Viskozimetriya usuli. Molekulyar massani aniqlash uchun, ko'pincha viskozimetrik usul qo'llaniladi. Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarda xuddi qattiq tayoqchalardek harakatlanadi, deb taxmin qilib Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{\text{rel}} = K_M \cdot C \cdot M \quad (5.22)$$

bu yerda η_{rel} - solishtirma qovushqoqlik; K_M - o'zgarmas son; C - polimerning eritmadagi konsentrasiyasi.

Tenglamadan ko`rinib turibdiki solishtirma qovushqoqlik polimer konsentrasiyasi va molekulyar massasiga mutanosib va $\frac{\eta_{\text{rel}}}{C} = \zeta_M \cdot M$.

Demak, η_{rel}/C konsentrasiya ortishi bilan o'zgarmay qolishi va η_{rel}/C ni C bilan bog'lanish chizmasi C o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqdan iborat. Lekin η_{rel}/C (keltirilgan qovushqoqlik) konsentrasiyaga bog'liq bo'ladi va juda kichik molekulyar massalar uchun (5.22) tenglama bajariladi. Shuning uchun amalda bir necha konsentrasiyalardagi qovushqoqlik aniqlanadi va $C=0$ gacha ekstrapolyasiya

qilinib "qovushqoqlik hadi" aniqlanadi: $[\eta] = \frac{\eta_{sp}}{C_{C \rightarrow 0}} = K_M M$ va undan molekulyar massani aniqlash uchun foydalaniladi. Hatto zanjirli polimer molekulari bukilmaz tayoqchalar sifatida harakat qiladi, degan Shtaudinger taxmini ma'lum darajada to'g'ri bo'lsa ham, lekin bukiluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto'g'ridir, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o'rama shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ham aytib o'tish joizki, ichki ishqalanish faqat molekula o'lchamiga bog'liq bo'lmay, balki uning shakliga ham bog'liqdir. Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikni qovushqoqlik hadiga almashtirilishi (ya'ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta'sirlanish bo'lmagan eritmalariga o'tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashga kerak bo'lgan aniq tenglamaga olib kelmaydi. Undan tashqari $[\eta]$ qiymat erituvchining sifatiga, ya'ni "yaxshi" yoki "yomon"ligiga ham bog'liq. M.Xaggins qovushqoqlikning konsentrsiyaga bog'liqligini ko'rsatuvchi aniqroq tenglama yaratdi:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta + K[\eta]^2 C \quad (5.23)$$

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

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta + K[\eta]^2 C; \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \cdot \frac{\rho_1}{\rho} \left(\frac{1}{2} - \nu \right) C \quad (5.24)$$

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

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

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha \quad (5.25)$$

Bu tenglamada makromolekulaning o'ralish darajasi (zanjir bukiluvchanligi)ga bog'liq α qiymat bor. K- har bir polimerhomologik qator va berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik. Chiziqsimon makromolekulalar uchun $\alpha \approx 0$, bukiluvchan, shakli o'ramaga yaqin bo'lgan polimer molekulari uchun $\alpha \approx 0,5$ va tayoqchasimon, masalan, kuchli zaryadlangan polielektrolitlar uchun $\alpha \approx 2$. α - erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib "yaxshi" erituvchilarda 0,5 dan katta, "yomon" erituvchida 0,5 dan kichik va θ - erituvchida 0,5 ga teng bo'ladi.

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

$$[\eta] = \frac{\pi^4 \rho \tau}{8V \cdot \ell} \quad (5.26)$$

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

$$\eta_{\text{rel}} = t_1/t_0 \quad (5.27)$$

bu yerda t_0 va t_1 - erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan

qovushqoqlik va eritma konsentrasiyasi orasidagi munosabatdan $C=0$ gacha ekstrapolyasiya qilib xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$ topiladi.

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchashlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark-Kun-Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun $[\eta]$ dan tashqari K va α ham ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimer gomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib aniqlanadi. Agar bunda yaxshilab fraksiyalarga ajratilgan polimer namunalaridan foydalanilsa vizkozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usul bilan aniqlangan bilan bir xil bo'ladi (chunki monodispers polimerlar uchun barcha o'rtacha molekulyar massalar tengdir). Shtaudingerning umumlashgan tenglamasini logarifmlasa $\lg[\eta]=\lg K+\alpha\lg M$ ifodani olamiz, u $\lg[\eta]-\lg[M]$ koordinatlardagi to'g'ri chiziqning matematik ifodasidir. K ni $\lg[\eta]$ o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan, α ni esa shu to'g'ri chiziqning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan K va α lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun $\alpha=0,64-0,67$ qiymatlarni, qattiq sellyuloza molekulalari uchun $\alpha=0,8$ nitrosellyuloza molekulalari uchun $\alpha=1,0$ topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati va α ning qiymati birga yaqinlashib boradi. K ning qiymati 10^{-4} atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformasion shakli haqida axborot bera oladi.

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

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

Kimyoviy usul asosan polikondensatlanish yoki polibirikish reaksiyalari

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

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

$$\bar{M}_n = i \cdot 10^4 \frac{xy}{z} \quad (5.28)$$

bunda x- bitta zanjirga to'g'ri kelgan guruhlar soni; y- zanjir uchlaridagi guruhning molekulyar massasi; z- tajribada topilgan zanjir uchlaridagi guruhlar miqdori.

Kimyoviy usul o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymatini beradi.

POLIEFIRLARNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

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

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{K.S.} \quad (5.29)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{K.S.} \quad (5.30)$$

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

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + \bar{r}.C.} \quad (5.31)$$

POLIAMIDLARNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

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

$$\overline{M}_n = \frac{36.5 \cdot 1000}{A.C.} \quad (5.32)$$

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 1000}{K.C.} \quad (5.33)$$

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

$$\overline{M}_n = \frac{56.11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C. + \zeta.C.} \quad (5.34)$$

EPOKSID SMOLALAR MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

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

$$\overline{M}_n = \frac{13 \cdot 2 \cdot 1000}{E.} \quad (5.35)$$

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

Yuqorimolekulyar birikmaning molekulyar massasini aniqlash uchun, u eritiladi va eritmasi iviq to'ldirilgan kolonkaga yuboriladi. So'ng bu kolonka erituvchi bilan yuviladi. Polimer molekulyar massasining kattaligiga qarab iviqning g'ovaklarida taqsimlanadi. Molekulyar massasi katta bo'lgan polimer kolonkadan oldinroq yuvilib chiqadi. Molekulyar massasini hisoblash uchun Mur tenglamasidan foydalaniladi:

$$V = \zeta_1 - \zeta_2 \lg M \quad (5.36)$$

bu yerda V- makromolekulaning kolonkadan yuvilib chiqqan hajmi, C₁ va C₂ lar makromolekula va erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lgan katgaliklar. C₁ va C₂ larni

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

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

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

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_f - T_g}{C + T_f - T_g} \quad (5.37)$$

bu yerda \bar{P} - polimerlanish darajasi; A, B, C lar beri polimergomologik qator uchun mos keladigan o'zgarmas kattliklardir.

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

$$\lg \eta = 0.40 + \frac{1897}{T} + 0.1764 \sqrt{\bar{P}_w} \quad (5.38)$$

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

Bu tenglama poliefirlar uchun topilgan. Boshqa polimerlar uchun ham shunday bog'lanishlarni aniqlash mumkin.

Polimerlanish mexanik va termodinamik xossalari belgilab beruvchi asosiy omillardan biri makromolekulalarning bukiluvchanligidir. Shuning uchun makromolekulalarning bukiluvchanligini aniqlash polimer moddalar xossalarini oldindan boshqarish imkoniyatini yaratib beradi.

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

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

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

POLIMERLARNI FRAKSIYALASH

Polimerlanish va polikondensatlanish jarayonida hosil bo'layotgan makromolekulalarning uzunligi har xil bo'ladi, ya'ni polimergomologik qator hosil bo'ladi. Polimergomologlarning kimyoviy tarkiblari bir xil bo'ladi, zanjirlarining tuzilishi (chiziqli yoki tarmoqlangan va hokazolar) o'xshash bo'ladi. Boshqacha qilib aytganda, polimerlar molekulyar massalari bo'yicha polidispers bo'ladi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning polidispereligi polimerlarning bo'kishi va erishiga, ular eritmalarining xossalariga, fizik-mexanik va boshqa xossalariga ta'sir etadi. Shuning uchun polidisperelikni aniqlash, tartibga solish juda ham katta amaliy ahamiyatga ega.

Odatda polidisperslikni aniqlash uchun polimerlar fraksiyalanadi. Fraksiyalash deb polimerni tashkil etgan har xil uzunlikdagi polimergomologlarga ajratishga aytiladi. Fraksiyalash usullari polimerlarning eruvchanligiga, ularning eritmaları xossalariga asoslangandir.

Ajratish yo'lga qarab fraksiyalashning asosiy usullarini quyidagi guruhlarga bo'lish mumkin (9-jadval). Laboratoriyada har xil usullardan foydalaniladi,

masalan, cho'ktirib ajratish va ekstraksiyalash.

Cho'ktirish yo'li bilan ajratishda polimer namunasi suyuqlikda eritiladi. Hosil bo'lgan bir jinsli tipik eritmani aralastirib turib asta-sekin barqapop loyqa hosil bo'lguncha cho'ktiruvchi qo'shiladi. Bu holda bir-biridan yaqqol chegara sirti bilan ajralib turgan ikkita faza (qatlam) hosil bo'ladi. Fazalardan biri muhitning erituvchilik qobiliyatining yo'qolishi hisobiga cho'kmaga tushgan eng yuqorimolekulyar fraksiyalardan tashkil topgan bo'ladi. Bu faza, yuqorimolekulyar fraksiya bo'kishi mumkin bo'lgan, erituvchi va cho'ktiruvchi aralashmasidan oz miqdor tutadi. Ikkinchi faza- qolgan polimer fraksiyalarining eritmasidir.

9-Jadval.

Fraksiyalashning asosiy usullari

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

7	Turbidimetrik titrlash	Cho'kish ostonasi molekulyar massa va konsentrasiyaga bog'liq
8	Termodiffuziya	Diffuziya va termodiffuziya koeffisientlarining nisbatlari molekulyar massaga bog'liq

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

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

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

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

Makromolekulyar reaksiyalar

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

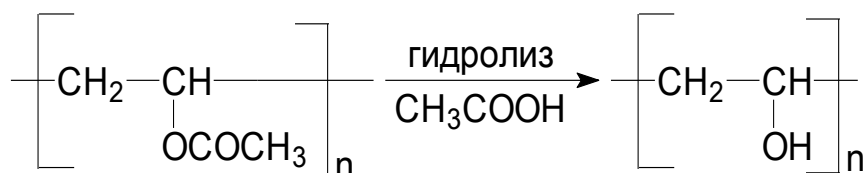
1. $\bar{P} = \text{const}$. Bunday reaksiyalarni polimeranalogik o'zgarishlar deyiladi.

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

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

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

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



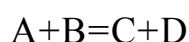
u reaksiya natijasida dastlabki polimerning molekulyar massasi kamayadi har

bir bo'g'inda $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ o'rniga H- keldi. Ammo makromolekula bo'g'inlar soni, ya'ni \bar{P} o'zgarmaydi, tuzilishi bir qator xossalari bilan keskin farqlanadi.

Keltirgan misoldagi polivinilasetat va polivinilspirt sanoatda olinadigan ko'p tonnali polimerlarga kiradi. Polivinilspirt dan polivinol deb ataluvchi tolalar olingan. Agar gidrolizni to'la olib borilmasa hosil bo'lgan

polimerning makromolekulalari 2 xil vinilasetat va vinilspirt bo'g'inlardan iborat bo'lib qoladi. Uning suvli eritmasi uy devorlarini oppoq qilib pardozlashda ishlatiladi. Shuni ham ta'kidlash joizki, tahlil qilayotganimiz nihoyatda noyob misol- polivinilspirtni boshqa usullar bilan, masalan, vinilspirtini polimerlab olib bo'lmaydi, chunki vinilspirti tabiatda yo'q, uni olib bo'lmaydi. Shuni o'zidan polimeranalogik o'zgarishlarning oddiy organik moddalarning reaksiyalarini boshqacha, o'ziga xos xususiyatlari borligini ko'rib turibmiz.

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



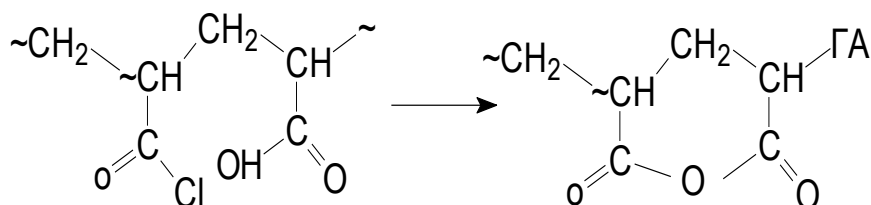
Reaksiyon aralashmada deyarli doim ozmi-ko'pmi reaksiyaga kirishmay qolgan A va B moddalar bo'ladi. Ularni to'rtalasini har-xil usullar bilan ajratib olish mumkin, ammo shu umumiy chizmaga mos polimer reaksiyasi polimeranalogik o'zgarishlarda reaksiyaga kirishayotgan A guruh, asosiy hosila B bo'g'in-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



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

Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlarida fazoviy va statistik faktorlar katta o'rin tutadi. Statistik faktorning rolini Flori nazariy jihatdan ishlab chiqqan. Uni

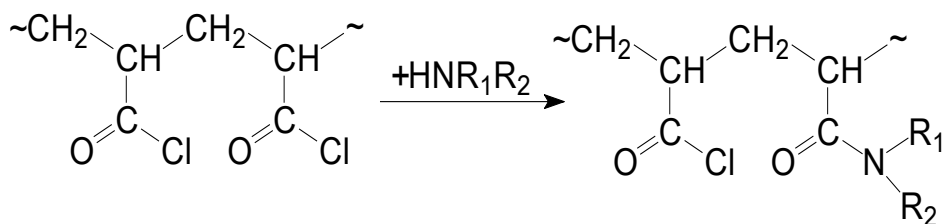
sopolimer makromolekulasidagi yon bo'g'inlar ta'siri- reaksiyasi natijasida yanada osonroq ketadi:



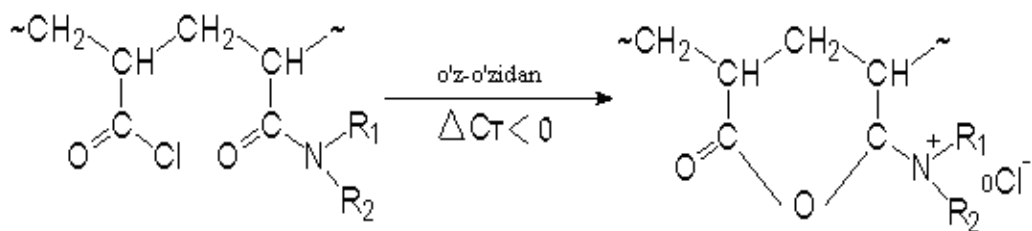
va natijada ikkilamchi akril kislota-akril xlorid sopolimeri o'rniga uchlamchi akril kislota-akril xlorid-GA sopolimeri hosil bo'ladi. U ham yetmagandek, qo'shni makromolekulalarning COOH va COCl guruhlarini reaksiyaga kirishib

makromolekulalarni $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ || \quad || \\ -\text{C} \quad \text{O} \quad \text{C}- \\ | \quad | \end{array}$ guruhi orqali tikadi va sopolimer erimaydigan bo'lib chiqadi.

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

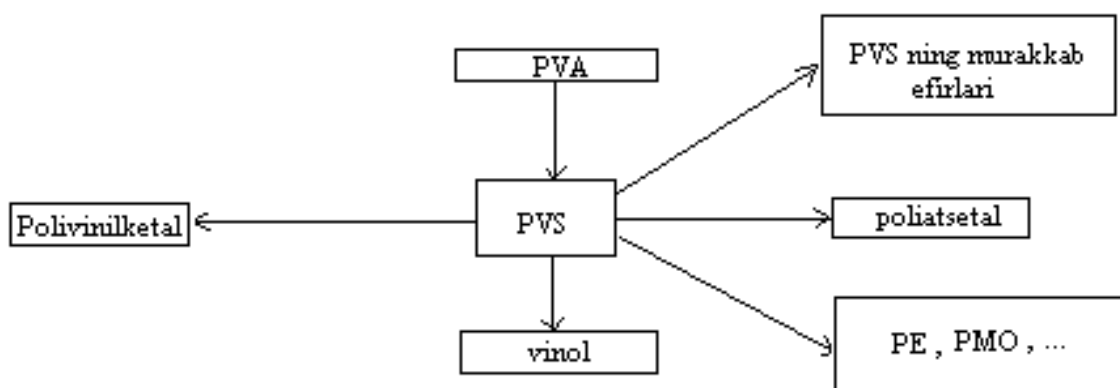


Ammo yon qo'shni bo'g'inlarining COCl va amid guruhlarini shunday qulay stereoximik holatga egaki, o'z-o'zidan ta'sirlashib termodinamik jihatdan barqarorroq 6 a'zoli siklik birikma (bo'g'in)ga aylanadi:

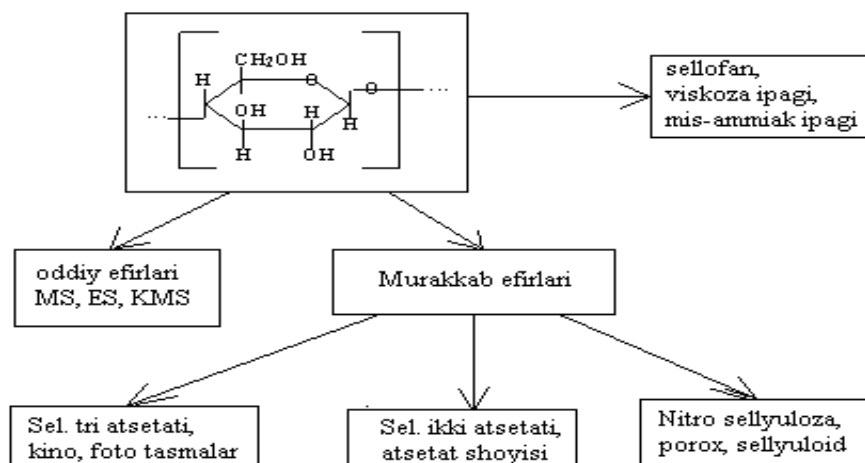


Natijada 2 xil effektni kuzatamiz: 1. Poliakrilxloridamin polimeranalogik o'zgarishlardan kichik xlorangidrid va amid guruhli bo'g'inlardan tashqari uchinchi sikl bo'g'inlar hosil bo'ladi; 2. Har bir amid guruhi "qo'shni ta'sir" natijasida bitta akrilxlorid bo'g'inini bog'lab xlorangidridlarning reaksiyaga kirish darajasini chegaralaydi- hech qachon yarmi (50%) dan ortiq COCl ning reaksiyasi kuzatilmaydi. Ana shunday yangi xususiyatlari sababli polimeranalogik o'zgarishlardan ko'pincha kutilmagan effektlarga va yangi polimerlar olishning boy imkoniyatlariga olib keladi. Shunchalik boymi? Keling, ikkitagina polimer, ya'ni polivinilasetat va sellyulozalarning polimeranalogik o'zgarishlaridan foydalanib sanoatda amalga oshirilgan imkoniyatlarini sxematik chizmasini ko'raylik:

Polivinilasetatning polimeranalogik o'zgarishlari



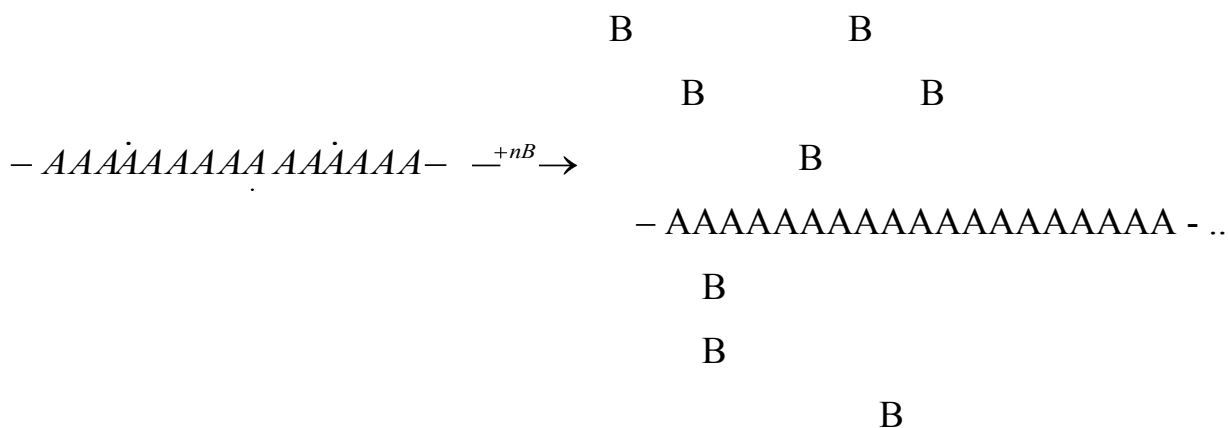
Sellyulozaning polimeranalogik o'zgarishlari



Polimerlarning polimerlanish darajasi ortishi bilan boradigan makromolekulyar reaksiyalari

Makromolekulyar reaksiyalarga polimerlarning tikilishi, payvand va blok-sopolimerlanishi kiradi. Oxirgi ikki holda eruvchan polimer (sopolimer) olinsa, tikilish reaksiyalarida uch o'lchamli to'rsimon molekulyar strukturalar hosil bo'lib eruvchanlik yo'qoladi. Shu sababli polimerlarni tikilishini strukturalash reaksiyasi ham deb yuritiladi. Oquvchan yoki suyuq polimer va oligomerni tikilishi, polimer moddaning ketishiga olib kelgani uchun bunday tikilish reaksiyalarini qotirish reaksiyalari ham deb ataladi. Misol, epoksid smolalarni qotishi. Bu reaksiyalarni hammasida \bar{P} va \bar{M} juda katta bo'lib ketadi.

Payvand va blok-sopolimerlanish makromolekulalardagi faol markaz (radikal yoki ion)larda bog'lanadi. Agar faol markazlar makromolekula zanjirining oxiridan uzoqda bo'lsa payvand sopolimer hosil bo'ladi:



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

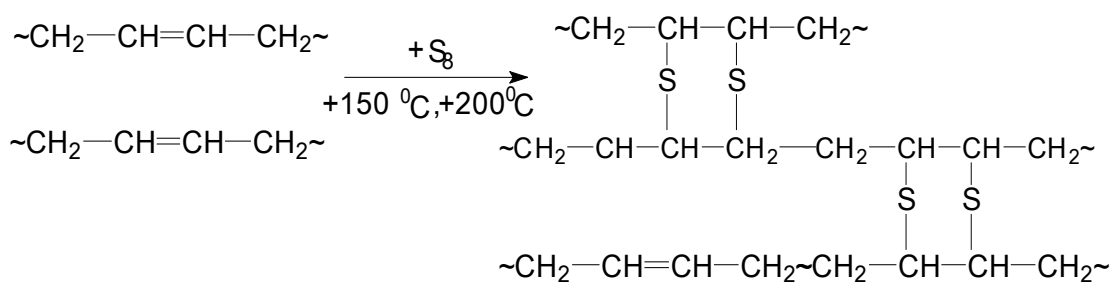


Kinetik zanjirning faol markazi yuqorida ko'rsatilgandek, anionli polimerlanishda monomer tugaganda saqlanishi mumkin. Ularni "tirik" polimerlar degan edik, bunday "tirik" polimerlardan sanoatda blok sopolimerlar olinmoqda.

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

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

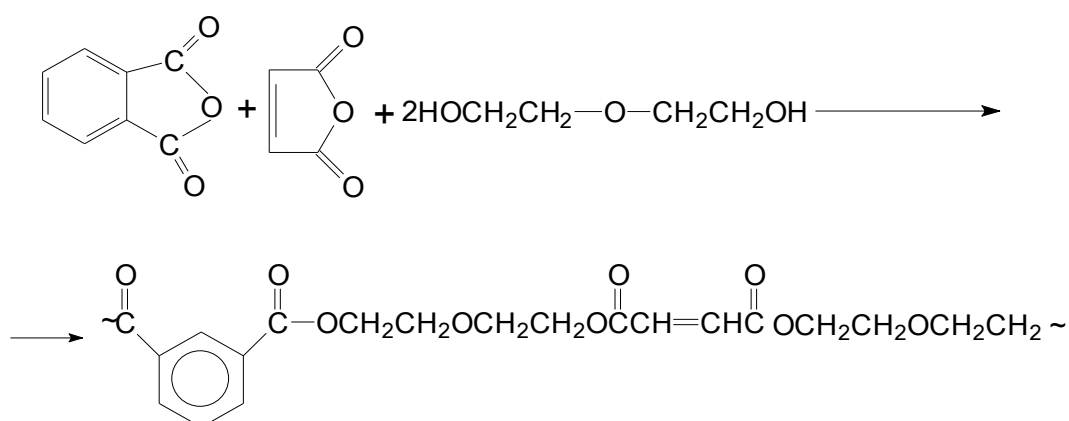
Kauchuk va kauchuksimon polimerlarni vulkanlash, bu kauchukdan rezina olishning asosini tashkil qiladi. Kauchuklar oltingugurt bilan dudlanib makromolekulalari o'zaro choklanadi. Kauchukning elastikligi kamayadi, zichligi va kattaligi ortadi va natijada mexanik ta'sirlarga chidamli rezinalar olinadi. Reaksiyaning kimyoviy mohiyati:



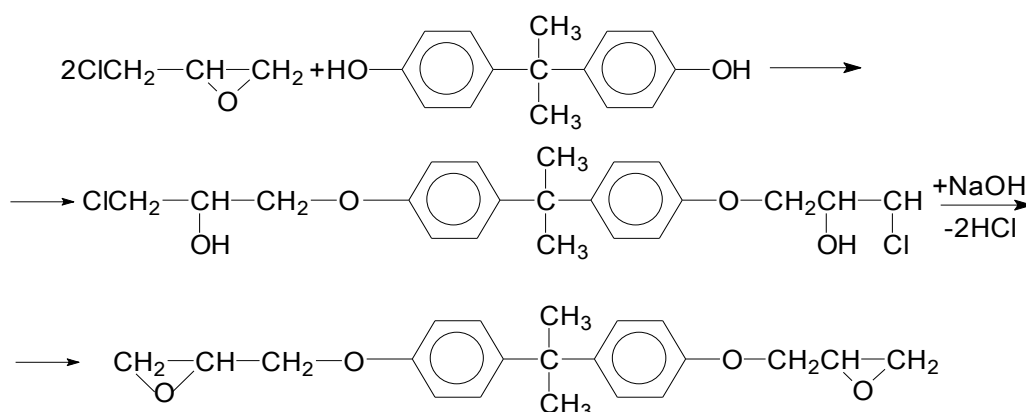
Bu yerda $n=1-8$. Avval molekulyar siklik oltingugurt S_8 zanjiri tikilib faol

markazlar hosil qiladi va ular kauchuklardagi qo'shbog'larga oson birikadi. Kauchuklarni vulkanlashni radikal initsiatorlar va γ - nurlanish yordamida ham olib borish mumkin.

Poliefir rezinalar olishda to'yinmagan poliefirlarni choklash bilan sanoatda keng qo'llanayotgan poliefir rezinalar olinmoqda. To'yinmagan dikarbon kislotalar va diglikollar kondensasiyasidan chiziqli to'yinmagan termoplast poliefirlar sintez qilinadi. Masalan:

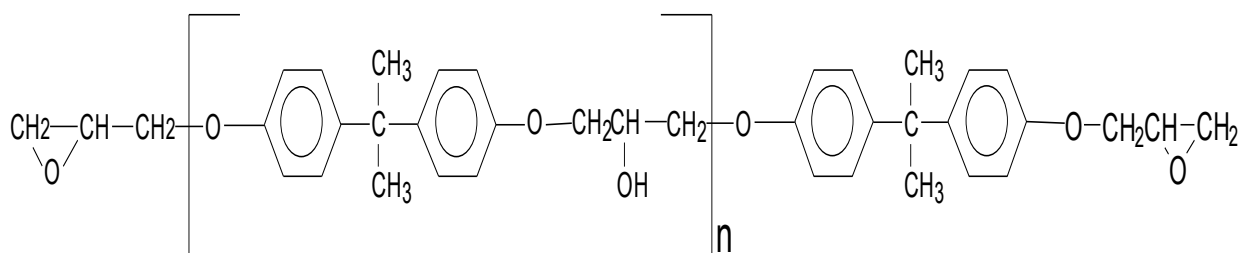


Epoksid smolalar va ularning qotirilishi natijasida epoksidsmolalar, epixlorgidrin va gidroksil guruhlar tutgan birikmalarning, masalan, 2,2-difenilolpropaning reaksiyasidan hosil bo'ladi. U ko'p bosqichli reaksiya bo'lib, birinchisida diepoksid modda hosil bo'ladi:

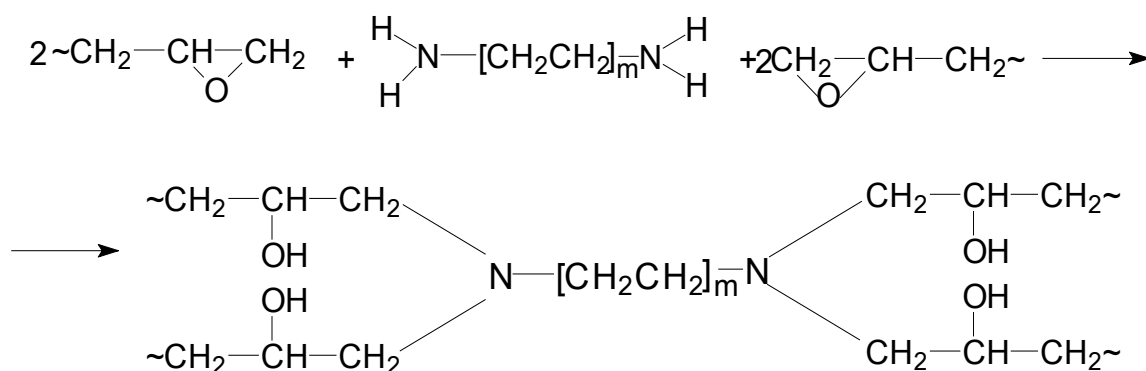


Ikkinchi bosqichda diepoksidlar o'zaro reaksiyaga kirishib oligomer hosil

qiladi:

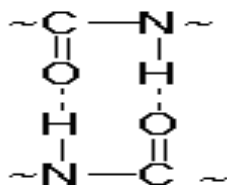


Bu epoksid smola, quyuuq va oquvchan modda bo'lib, bu yerda $n = 2-5$, $M = 1000-5000$. Bu smolalar epoksi guruh bilan reaksiyaga kirisha oladigan ikki yoki ko'p funksional moddalar (ko'p asosli aminlar, kislotalar yoki ularning anhidridlari) bilan choklab qotiriladi. Keyingi yillarda qotiruvchi modda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



Uning tarkibida gidroksil guruhlari ko'p bo'lgani uchun har xil material (yog'och, keramika, plastmassa)larga adgeziyasi, ya'ni yopishish qobiliyati kuchli, shu sababli epoksid smolalar yelim sifatida keng qo'llaniladi.

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



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

Makromolekulalarning polimerlanish darajasini pasayishi bilan boradigan makromolekulyar reaksiyalar - Destruksiya

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

Destruksiya ikkita katta sinfga bo'linadi- fizikaviy va kimyoviy. Issiqlik, quyosh nuri, yuqori energiyali nurlanishlar va mexanik ta'sirdan boradigan jarayonlar fizikaviy destruksiya deyiladi. Ta'sirga ko'ra u issiqlik, fotokimyoviy, radiatsion va mexanokimyoviy destruksiya deb ataladi.

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

Termik destruksiya: inert atmosfera yoki vakuumda yuqori temperatura ta'sirida polimerlarning parchalanishi termik destruksiya yoki piroliz deyiladi.

Jadvalga ko'ra eng beqaror polimerlar 150-200⁰C da parchalana boshlasa, barqarorlar 500-600⁰C gacha destruksiyaga uchramaydi. Destruksiyanish polimerlarning kimyoviy tuzilishiga bog'liq.

10-Jadval.

T/r	Polimer	E _A , kJ/mol	T _{p.b.} , ⁰ C
1	Polietilen	263	320/400
2	Polimetilakrilat	142	292
3	Polimetilmetakrilat	125	220
4	Polistirol	230	310
5	Polivinilxlorid	83-158	150
6	Poliakrilonitril	130	300
7	Poliizopren	235	270
8	Polietilentereftalat	158	290
9	Polidimetilsiloksan	-	300
10	Politetraftoretlen	336	400/580

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

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

11-Jadval.

Ba'zi polimerlarning termodestruksiya hosilalari

Polimer	T _p , °C	ΔT _p	Parchalanish chuqurligi	Hosilalar, %		
				Mono- mer	Oligo- mer	Uglevodorod
polimetil- metakrilat	300	+8	60 %- 30' da	~100	-	-
polistirol	336	+16	50 %- 120' da	40	57	3 % toluol, 1 % boshqa
polietilen	350	+10	34 %- 30' da	0.2	96	Buten-1, Butan- 1.8, boshqalar- 2

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

12-Jadval.

Monomer chiqimining termodestruksiya uchragan polimerning kimyoviy tuzilishiga bog'liqligi

Polimer	Bo'g'in tuzilishi	Q	Parchalanish hosilasida monomerning tarkibiy

			qismi, %
polimetil- metakrilat	-CH ₂ - C(CH ₃)(COOCH ₃)-	0.74	97
polistirol	-CH ₂ -C(C ₆ H ₅)-	1.00	40
poliizo-butilen	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -	0.33	40
poliprorilen	-CH ₂ -CH(CH ₃)-	0.02	<1

Monomerning faollik parametri Q yuqori bo'lgan va asosiy zanjir tarkibida to'rtlamchi uglerod atomi bo'lgan polimerlarda depolimerlanish ehtimolligi yuqori bo'ladi. Bu yerda zanjir oxiridagi faol markazning barqarorligi taxminan parametr Q ning qiymatiga bog'liq. Jadvalga ko'ra polimetilmetakrilatda ikkala shart polistirol va poliizobutilenlarda esa bitta shart kuchga ega. Polipropilenda esa biron shart kuchga ega emas (Q qiymati past, faol H bor). Shu sababli polipropilen va u kabi poliolefinlarda depolimerlanish juda kam boradi, deyarli bormaydi va destruksiya tasodifiy mexanizm bo'yicha bo'sh bog'lar hisobiga boradi.

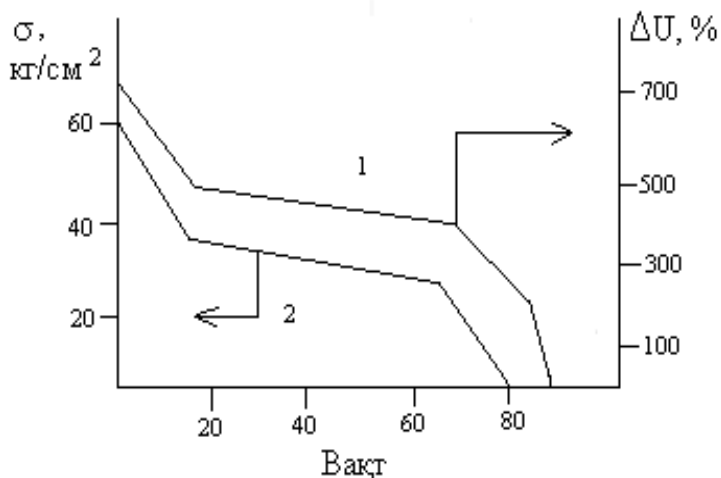
Polimerlar molekulyar massasining termoparchalanishdagi kamayishi depolimerlanishda chiziqli qonuniyat bo'yicha, tasodifiy mexanizmda esa parabolik shaklda amalga oshadi.

Destruksiyaning borishi polimer makromolekulasining kimyoviy tuzilishini xususiyatlariga ham bog'liq. Masalan, anionli mexanizmda sintez qilingan polimetilmetakrilatda allil guruhlar bo'lmaydi. Bunday polimerning termoparchalanishi faqat +270°C dagina boshlanadi.

Radikal polimerlanishda olingan polimetilmetakrilatda disproporsiyalanish bilan kinetik zanjirning uzilishida 50 % makromolekula allil guruhi bilan tugaydi. U esa beqaror. Shu sababli radikal usuldagi polimetilmetakrilatda beqarorroq va +220 °C dan boshlab parchalana boshlaydi.

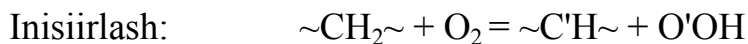
Termo- va fotooksidlanish destruksiyasi ham eng katta ahamiyatga ega, termodestruksiya polimerni yuqori haroratda qayta ishlashda yoki ishlatish vaqtida nurashiga olib kelsa, fotooksidlanish destruksiyasida esa polimer materialni tabiiy yorug'lik sharoitida foydalanishi vaqtida uning mexanik

xossalarini yomonlanishiga sabab bo'ladi.

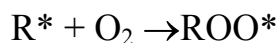


21-rasm. Natural kauchukni 100°C da oksidlanganda mexanik xossalarining oksidlanish vaqtiga bog'liqligi.

Termooksidlanish destruksiyasida zanjirsimon radikal jarayon b'olib oksidlanish va termoparchalanish bosqichlaridan iborat. CH- guruhi bor polimerlarning oksidlanishi uglevodorodlarni zanjirsimon oksidlanish jarayoniga o'xshab boradi. U kinetik zanjirning inisiirlash, rivojlanish va uzilish bosqichlaridan tashkil topgan.

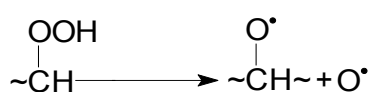


Sintez vaqtida polimerda qolib ketgan inisiator yoki makromolekulaning oksidlangan qismlari, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida qatnashuvchi katalizatorning o'zgaruvchan valentli ionlari:

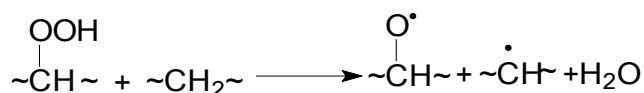


Kinetik zanjirning uzilishi yoki radikallarning bimolekulyar rekombinasiyasi

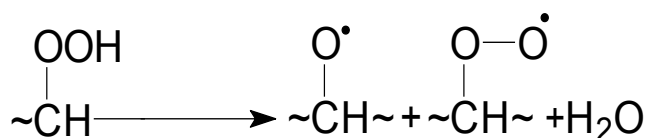
yoki disproporsiyalanishining natijasi bo'ladi. Bu reaksiyalarda alkil (R) alkoksi (RO), yuqori va past molekularli radikallar qatnashadi. Demak, polimerlarning zanjirli oksidlanishini kislorodni yutishi va gidroperoksid hosil bo'lish bilan boradigan erkin valentlikning estafetasimon surilishi deb qarash mumkin. Erkin valentlikning migrasiyasi natijasida oksidlanish polimerning hamma hajmida avj oladi. Gidroperoksidlarning parchalanishi qo'shimcha erkin radikal hosil qiladi. Natijada oksidlanish tezligi vaqt bilan o'sa boshlaydi, ya'ni u avtokatalik tarzda rivojlanadi. Bu reaksiya har xil borishi mumkin:



1)



2)



Harakatchan vodorod tutgan polimerda 2- sxema amalga oshishi ehtimoli katta. Ammo qattiq polimerda diffuziya tezligining juda kichikligi radikallarning qafasdan chiqishi 10 % oshmaydi. Shu sababli polimerlarning oksidlanishi diffuzion rejimda boradi, reaksiyaning umumiy tezligi kimyoviy reaksiya tezligi bilan emas, kislorodning va radikalning polimerdagi diffuziya tezligi bilan belgilanadi, chegaralanadi. Ammo, diffuziyaning E_A - kimyoviy reaksiyanikida ancha kam, shuning uchun 4°C oshishi bilan reaksiya ko'proq tezlashadi. Yuqori haroratda polimerlarning oksidlanishi ularning molekulyar massasini termoparchalanishga solishtirganda tezda pasaytirib yuboradi.

13-Jadval.

PMMA, $M_0 = 4 \cdot 10^5$, $t = +220$ °C, min.	30'	60'	90'	120'
vakuumda - termoparchalanishda M_0/M	1.5	1.7	1.8	2.0
havoda - termooksidlanishda M_0/M	5	7	10	15

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

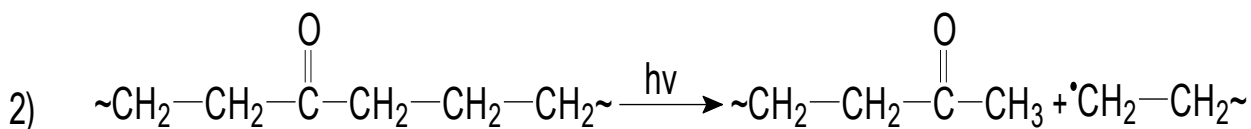
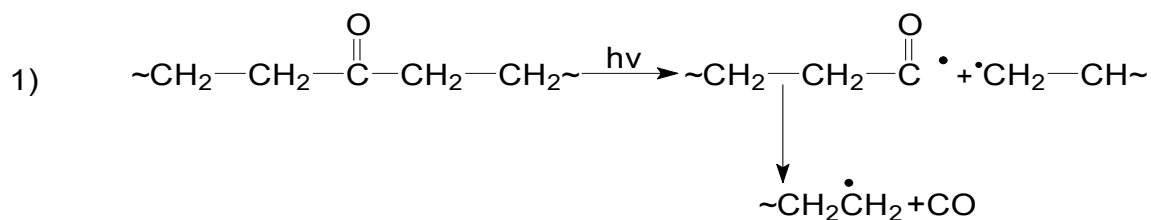
Fotodestruksiya muhofaza qilishda polietilen plyonkalari qishloq xo'jaligida parniklarni ustini yopishda, paxtachilikda erta bahorda egatlarni ustini sovuq va yong'indan himoya qilishda qo'llaniladi, ammo polietilen faqat 2 mavsumga chidaydi. Undan keyin fotodestruksiya natijasida polietilen mo'rtlashadi, xiralashadi va oson yirtiladi.

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

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

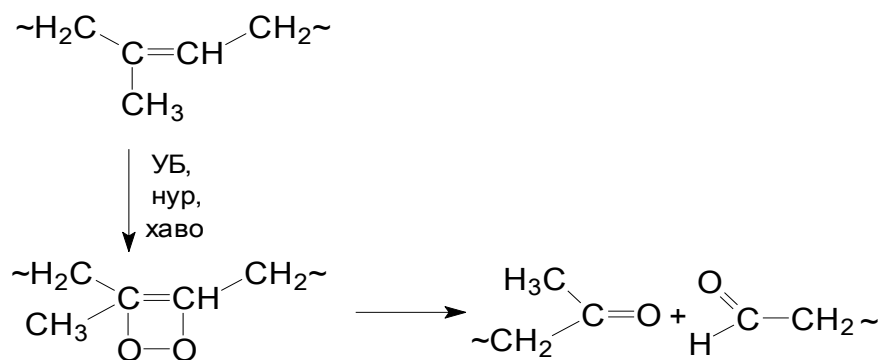
Toza polimerlarning karbonil guruhlar ($\lambda = 279-285$ nm) va aromatik guruhlar ($\lambda = 193,26$ nm) quyosh nuridan ($\lambda > 270$ nm) faollanishi bilan destruksiyaga uchrashi kerak edi, ammo polimerning deyarli hammasi nurning juda keng intervalida (180-700 nm) foto eskirishga uchraydi. Sababi- polimer tarkibidagi qo'shilmalardir, xromofor guruhlar bor qo'shilma moddalar. Polimerdagi karbonil ($>C=O \rightarrow >C=O^*$) guruhlar 270-300 nm ultrabinafsha nur ta'sirida juda oson 2 xil qo'zg'algan holatga o'tadi. Singlet (π - bog'larning spinlarining antiparallel yo'nalishi) va triplet (spinlarning parallel yo'nalishi) holat ($>C=O \rightarrow >C=O^*$). Polimerning bunday qo'zg'algan joydan Norrish mexanizmi

bo'yicha makromolekulaning 2 xil parchalanish jarayoni boshlanadi. Buni etilen va uglerod (IV) oksid sopolimeri misolida ko'rish mumkin:



Ikkalasi ham radikal reaksiya, ikkalasi ham makromolekula zanjirini uzadi.

Dien kauchuklarida (tabiiy va sun'iy izopren kauchugi, polibutadien) ultrabinafsha nur ta'sirida beqaror va faol qo'shbog'larga kislorod oson birikib judayam beqaror peroksid guruhlari hosil qiladi:

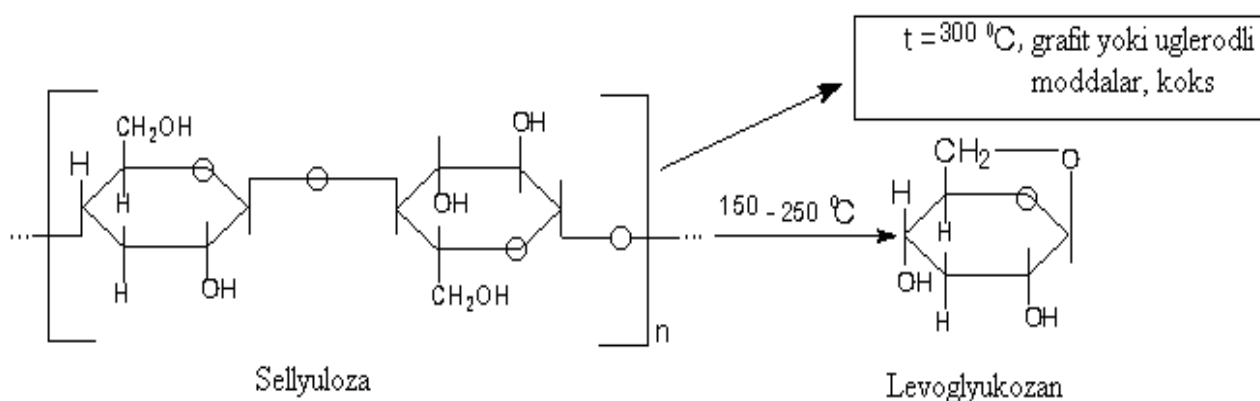


Keton va aldegidlarning hosil bo'lishi ko'pgina polimerlarning fotodestruksiyasiga xos natijalardan hisoblanadi. Fotodestruksiyani faqat zararli jarayon deb qarash mumkin emas, xom ashyoni hisobga olib reaksiyani kerakli tarafga yo'naltirilsa uning foydasi ham bo'ladi.

Sellyulozaning destruksiyasi: Sellyuloza qattiq tolasimon modda bo'lib, kimyoviy jihatdan uning tola va zarrachalari polisaxaridlarga kiradi. Stereoregulyar tuzilishga ega va o'zaro juda kuchli vodorod bog'lari bilan bog'langan makromolekulalari morfologiyasi bo'yicha kristall polimerlarga kiradi. U har xil ta'sirlarda ayniqsa, kimyoviy destruksiyaga oson uchraydi, ya'ni selluloza

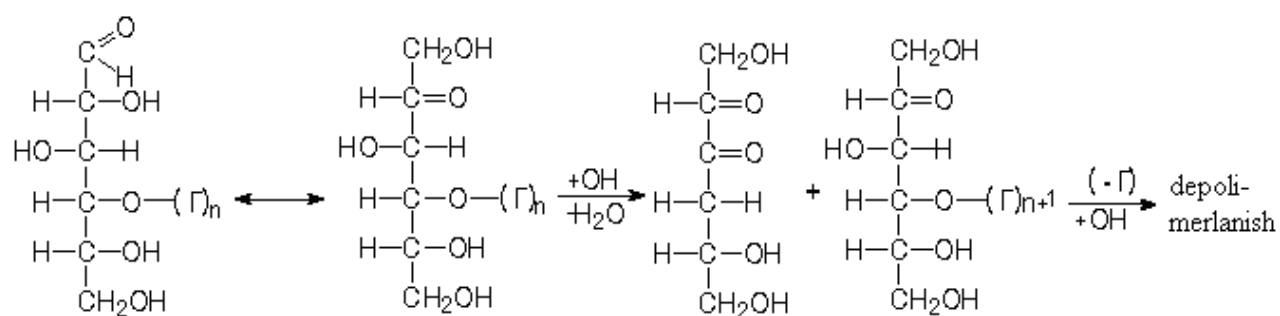
asosidagi material va buyumlarni ishlatish sharoitini bilish va tanlash hamda selluloza tutgan qoldiq xom ashyoni qayta ishlab foydali modda, material va buyumlar olish uchun ishlatiladi.

Termik destruksiya (piroliz), kislorodsiz muhitda (vakuum, inert gaz) qizdirilsa selluloza va uning hosilalari 120°C dan boshlab parchalana boshlaydi. Gazsimon va kichik molekulali suyuq moddalardan tashqari 150-250°C da quyuuq yog'simon levoglyukozan nomli modda (40-45 %) hosil bo'ladi.



Shinalarda kord nomli tola sifatida qo'llaniladi. Uni qo'llashni omixtalashda termik destruksiya mexanizmini (kauchuk orasidagi selluloza tolalari kislorodsiz muhitda Qiziydi- g'ildirak yurganda) bilishdan foydalanilgan. Qolaversa selluloza qoldiqlaridan olingan levoglyukozan qattiq mo'rt materiallar, jumladan, penoplast olishda xom ashyo bo'lib xizmat qiladi.

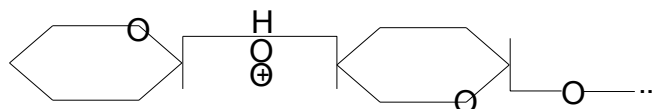
Ishqoriy kislorodsiz muhitdagi kimyoviy destruksiya esa sellulozaning depolimerlanishiga o'xshaydi, makromolekulaning oxirgi bo'ini birin-ketin gidrolizlanib ajrala boradi:



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

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

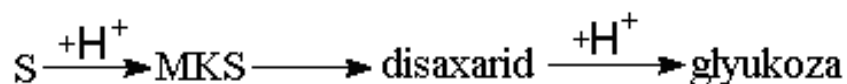
Kislotali muhitdagi kimyoviy destrukiya eritmadagi proton sellyuloza makromolekulasi bo'g'inlari orasidagi glyukozid bog' kislorodiga birikib glyukozid bog'li makromolekulani uzadi:



Reaksiya kinetikasini sellyulozaning molekulyar massasi, aniqrog'i, polimerlanish darajasi (\bar{P})ning pasayishi bilan o'lchanadi. Masalan, $SP=1000$ bo'lgan makromolekulada bitta glyukozid bog'ni uzilishi 0,1% gidrolizlanish darajasiga to'g'ri keladi, ammo \bar{M} va \bar{P} 2 martaga kamayadi, $\bar{P} 1000 \rightarrow 500$.

$\frac{dn}{dt} = - \dots$, n bu yerda n - makromolekuladagi glyukozid bog'larning o'rtacha soni

$n = 1 - \frac{4}{\bar{P}}$, bu yerda A - sistemadagi elementar bo'g'inlarning umumiy soni- miqdor doimiyligi. \bar{P} muvozanatli qiymati ekanligini hisobga olinsa. Kislotali muhitdagi sellyulozaning destruksiyasi natijasida glyukoza hosil bo'ladi:



Ma'lumki, sellyuloza tolasi fibrillalardan tashkil topgan bo'lib, amorf va kristall qismlardan iborat. Kislotali eritmada sellyuloza amorf qismlari orasiga proton kirib amorf qismdagi sellyulozani parchalab yuboradi. Hidrolizni ehtiyotkorlik bilan kuzatib shu holatda to'xtatilsa, eritmani siqib va yuvib tashlangach mikrokrystall sellyuloza deb ataluvchi modda ajralib chiqadi. Mikrokrystall sellyuloza yuqori kristall holatda bo'lgan oppoq qordek cho'ziq zarrachalardan tashkil topgan kukunsimon modda hisoblanadi.

Mikrokrystallik sellyuloza zarrachasining $L \approx 1$ mkm, $d \approx 25-50$ Å. Bu zarrachalarda yuz mingta makromolekula bo'ladi. Mikrokrystallik sellyulozaning zarrachalari boshlang'ich polimer zarrachalaridan makromolekula agregatlaridan tashkil topgan bo'lib, u agregatlar diskret kolloid zarrachalarning bog'lari kabi mustahkam molekulalararo bog'lar bilan bog'langan. Shu sababli mikrokrystall sellyulozani kolloid sellyuloza deb qarash mumkin. Mikrokrystallik sellyuloza dori tabletkalari olish, kosmetikada va parfyumeriyada krem va eritmalarni barqarorlash, qattiq suspenziyalarni (elektrod olishda) barqarorlash, plenkalarni to'ldirish va yumshatishda qo'llaniladi.

POLIMER VA OLIGOMER ANTIPIRENLARI

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

Ma'lumki, organik moddalarni molekulalarida azot, galogenlar, fosfor, bor,

kremniyni mavjudligi ushbu moddalarni yonishini kamaytiradi. Shuning uchun, tabiiy va sintetik tolalar asosidagi tradision to'qimachilik materiallarni ustida yuqorida qayd etilgan element saqlagan monomerlarni payvand sopolimerlanishini amalga oshirish ularni olovga bardoshligini oshiradi.

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

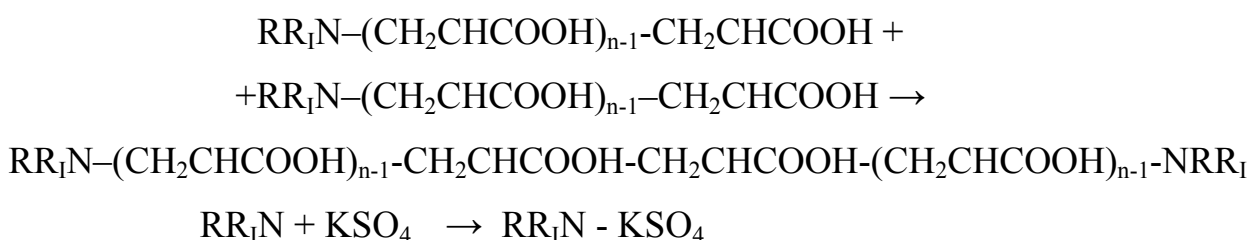
1. Faol markazni hosil bo'lishi:



2. Inisirlash jarayoni va zanjirning o'sishi:



3. Zanjirning uzilishi:



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

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

-To'qimachilik materiallarini, modifikasiyalash uchun monomerlarni yong'in xavfsizligi xossalarini hisobga olgan holda tanlash;

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

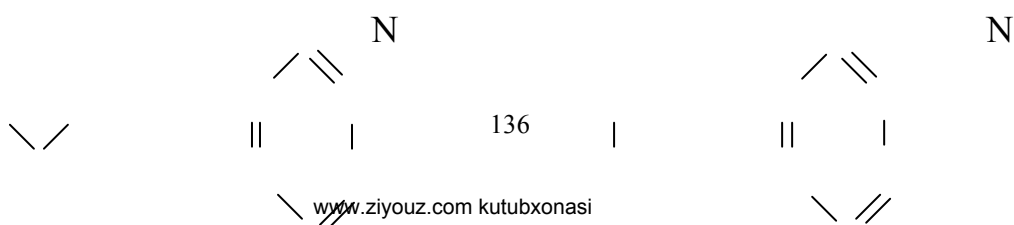
-To'qimachilik kompozitsiyalarini tarkibini va payvand sopolimerlanishni optimal sharoitlarini aniqlash;

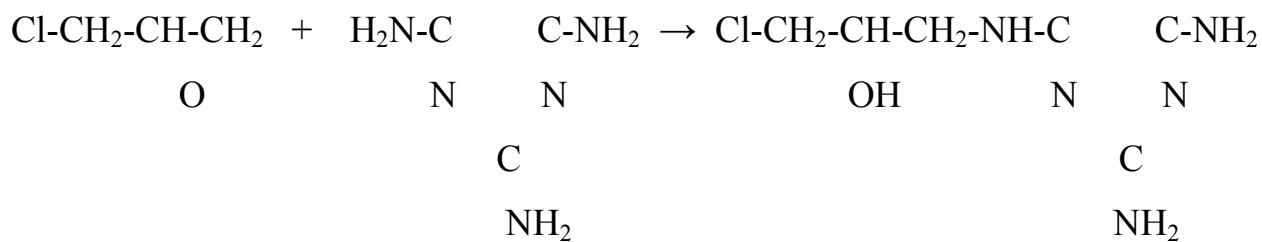
- Olingan kompozision to'qimachilik materiallarini fizik-kimyoviy va mexanik, issiqlikka va olovga bardoshlik xossalarini, olovni tarqalish tezligini aniqlash, materiallarni yonishini aniqlash, yonish jarayonida tutun hosil qilinishini aniqlash, hamda spektroskopiya va differensial-termik analiz usullari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

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

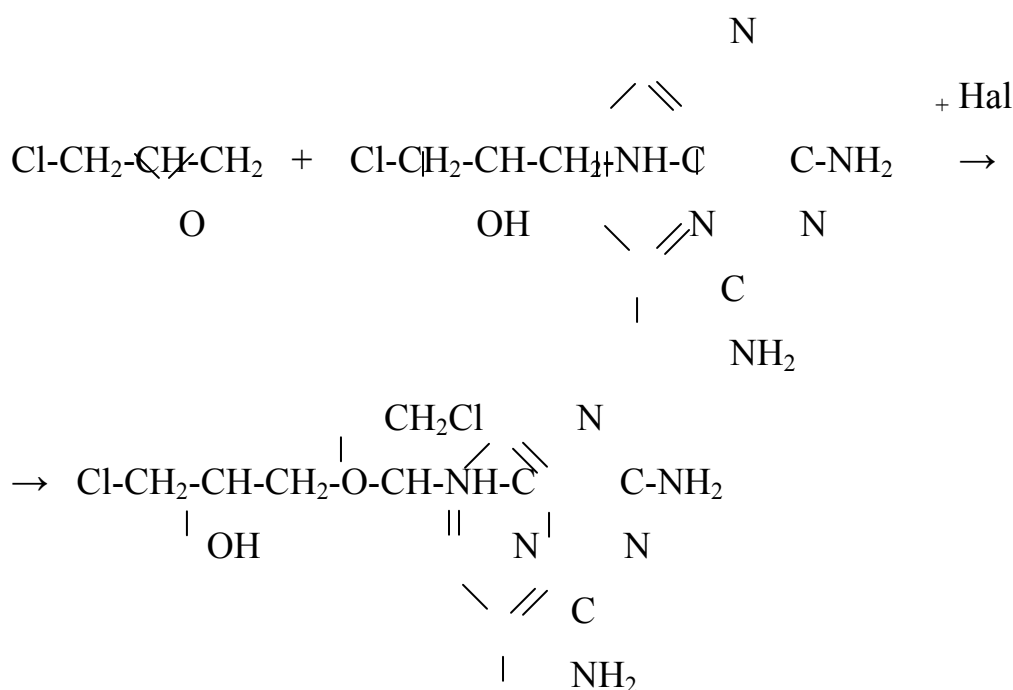
Ma'lumki, kimyoviy va tabiiy tolalar to'qimachilik materiallari, texnik va maishiy maqsaddagi buyumlar ishlab chiqarishda qo'llaniladi. Ammo, kimyoviy va tabiiy tolalarni qator afzalliklari bilan ular tez yonuvchan, yonish jarayonida zaxarli gazlarni chiqaruvchi va tutun hosil qiluvchi mahsulotlardir. Tolalarni yuqori olovga chidamliligini oshirishga erishish uchun maxsus olovga chidamli, yong'inni kamaytiruvchi tarkibda geteroatomlar bo'lgan moddalarini qo'llashdir.

Jumladan, epixlorgidrinni melamin bilan olingan oligomerlari yaxshi antipirenli xossalarga egadir. Bu antipirenni sintezi uch bosqichdan iborat bo'lib, uning birinchi bosqichida quyidagi ko'rinishga ega bo'lgan birikma hosil bo'ladi:

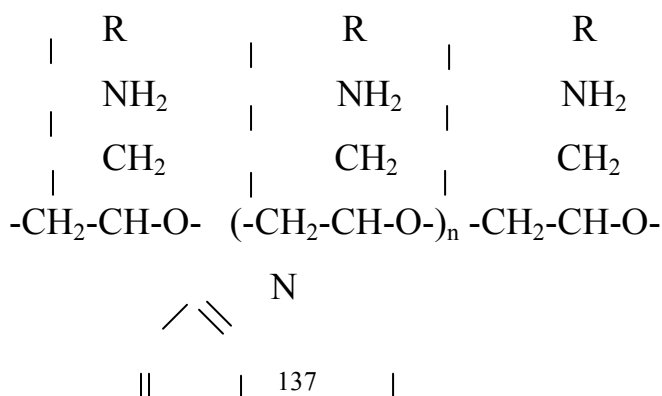


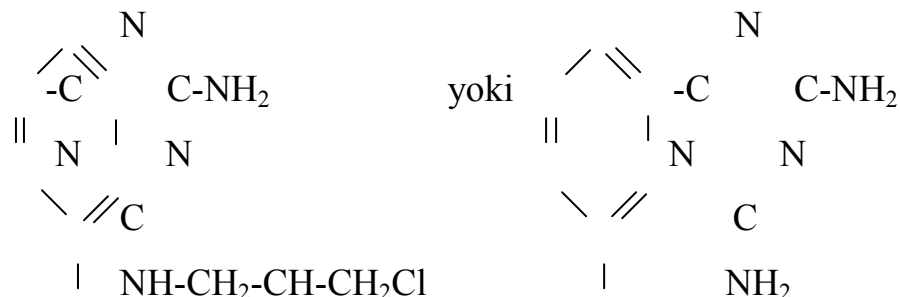
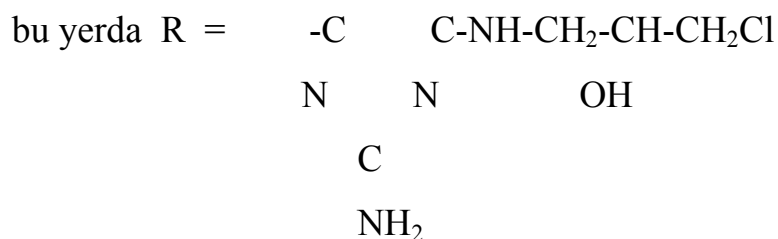


Ikkinchi bosqichda esa tarkibida gidrin guruhlari bo'lgan birikma hosil bo'lishi natijasida uch halqali siklni ochilishi va to'rtlamchi ammoniy guruhi bo'lgan oligomer birikmasi hosil bo'ladi:



Uchinchi bosqichda esa melamin yoki hosil bo'lgan gidrin birikmalari epixlorgidrinni xlor metil guruhi bilan birikib quyidagi antipiren xossasiga ega bo'lgan oligomer birikmasini hosil qiladi:





Shuni takidlab o'tish lozimki, xona haroratida epixlorgidrinni o'zaro reaksiyasi natijasida suvda eriydigan oligomer birikmasi hosil bo'ladi.

Kimyoviy va tabiiy tolalar asosidagi to'qimachilik materiallarini funksional xossalarni yo'qotmagan holda olovga bardoshligini ta'minlash, ko'p qirrali muammo ekanligi va ushbu ishlarni murakkabligidan kelib chiqib, materiallarni olovga bardoshligini nazorat qilish va ularni sifatini nazorat qilish ushbu bo'limning asosiy maqsadi bo'ladi, ya'ni ushbu loyihada samarali olovga bardosh har xil komponentlarni ta'sir mexanizmini ishlab chiqish, termo tahlilni ingibirlash jarayoni va to'qimachilik moddalarni yonishi, shuningdek yong'inga qarshi tura oladigan kompleks baholash usullari

ishlab chiqish hisoblanadi.

Kimyoviy va tabiiy tolalar asosidagi to'qimachilik materiallarini modifikasiyalash uchun samarali olovga qarshi moddalarni tanlash bo'yicha quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

- Materiallarni modifikasiyalash uchun antipiren kompozitsiyalar tarkibini ishlab chiqish;
- Ishlab chiqilgan antipiren kompozitsiyalarni laboratoriya tekshiruvlaridan o'tkazish va ular tarkibini optimallashtirish, hamda to'qimachilik materiallarini modifikasiyalash texnologiyasini ishlab chiqish;
- Antipiren kompozitsiyalari bilan modifikasiyalangan materiallarni olovga

bardosh berish, fizik-kimyoviy, termomexanik va teplofizik xossalarini namayon etish uchun ularni yonish jarayonida tutun hosil qilish koeffitsientini aniqlash, olovni tarqalish tezligini aniqlash, materiallarni yonishini aniqlash, hamda termik analiz, termogravimetrik analiz, differensial-termik analiz usullarini qo'llash.

Olovdan himoyalangan qiyin yonuvchi polimerlarni yaratish zamonaviy polimerlar fanining dolzarb muammosi bo'lib qolmoqda. Ma'lumki, sanoat va turar joy binolarida yonish bo'lganda asosan yonishni, yonuvchi materiallar va yonish jarayonidagi mahsulotlar tashkil qiladi.

Inson hayotini hamma javxalarida shunday muammolar mavjuddir. Tez yonish va yonish jarayonida hosil bo'ladigan zaharli moddalar inson hayotiga katta xavf tug'diradi.

Shuni ta'kidlab o'tish lozimki, ming afsuski oxirgi yillarda binolar, turar joylar, transportlarga ishlov berishda tez yonuvchi yoki yuqori haroratda zaharli moddalarni o'zidan chiqaruvchi polimer materiallari keng qo'llanilmoqda. Polimerlar orasida keng qo'llaniladigan material sellyulozadir, u yonish jarayonida o'zidan is gizini chiqaradi, demak sellyulozani asosiy kamchiligi uni yuqori yonuvchanligidir. Ushbu mavzuning asosiy maqsadi ham qiyin yonuvchi materiallarni ishlab chiqish uchun mikrokrystall sellyulozadan foydalanishdir.

Buning uchun mikrokrystall sellyuloza o'zining yonuvchanligini keskin kamaytirishi uchun uning olinish usuliga, zarrachani o'rtacha o'lchamiga va presslanish darajasiga bog'liqligi aniqlash uchun quyidagi vazifalarni bajarish lozim:

- Turli xil maydalangan darajadagi mikrokrystall sellyulozani olishni laboratoriya sharoitda tekshirish;
- Mikrokrystall sellyulozani zichlik darajasini o'rganish va uni yonuvchanlik ko'rsatkichi, issiqlikni o'tkazishi va tutun hosil qilish xossalarini aniqlash;
- Mikrokrystall sellyulozadan olovga bardosh plastinkalar olish texnologiyasini ishlab chiqish va ularni olovga bardosh xossalarini o'rganish;
- Mikrokrystall sellyulozadan ekologik toza olovga bardosh bera oladigan materiallarni va ular asosidagi kompozitsiyani me'yoriy-texnik hujjatlar loyahasini

ishlab chiqish.

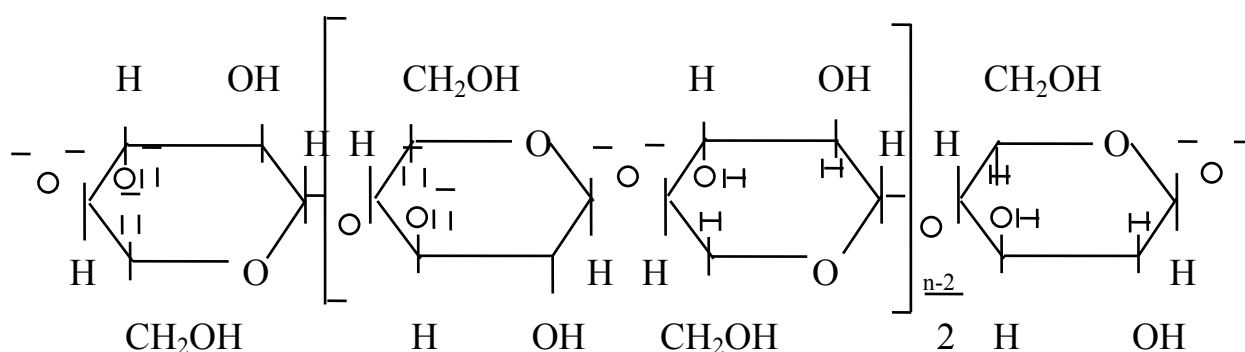
Shuni takidlab o'tish lozimki, antipirenli xossaga ega bo'lgan epixlorgidrinni dietilaminodifurilsilan, hamda melamin bilan o'z-o'zidan boradigan polimerlanish reaksiyalari orqali oligomer kompozitsiyalari yaratildi va ularni kimyoviy toladan olinadigan poliakrilonitril va paxta asosidagi sellyuloza saqlagan matolarga ishlov berishda qo'llandi va ushbu materiallarni yonuvchanlik xossalari o'rganildi.

VI BOB. TABIIY POLIMERLAR*

6.2. Sellyuloza va uning hosilalari

Sellyuloza glyukozaning chiziqsimon tuzilgan poliasetali bo'lib, funksional guruhning fazoda joylashishi jihatdan sindiotaktik stereoregulyar polimerlar qatoriga kiradi. Uning barcha xossalari elementar zveno va undagi uchta gidroksil grupnaning tabiatiga hamda o'zaro joylashishiga bog'liq.

Elementar zveno tarkibidagi bu gidroksil guruhlarning kislorod atomlari qo'shni gidroksil guruhdagi vodorod atomlari bilan o'zaro ta'sir etib, vodorod bog'lari hosil qiladi. Makromolekulalarning o'zaro vodorod bog'lari bilan ta'sir etishini sxematik ravishda quyidagicha ifodalash mumkin (sxemada makromolekulalar uzun chiziq bilan tasvirlangan):



sellyuloza

Sellyulozada vodorod bog'lari shu qadar katta kuch bilan ta'sir qiladiki, u oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lib, hatto yuqori haroratlarda ham elastik holatga o'ta olmaydi. Agar harorat juda ko'tarilib ketsa, sellyuloza yumshamay,

to'g'ridan-to'g'ri parchalanib ketadi. Elementar zvenosi tarkibida gidrofil xususiyatli uchta gidroksil guruh mavjudligiga qaramay, sellyuloza kamdan-kam suyuqliklarda eriydi. Chunki makromolekulalar o'zaro vodorod bog'lari bilan tortishib turishi tufayli, ularning biridan-birini ajratib, eritmaga o'tkazish uchun juda katta kuch sarflash zarur.

Sellyuloza makromolekulalarining yaxshi orientirlangani juda pishiq tola hosil qilishi ham shu vodorod bog'lari orqali tushuntiriladi. Turli sellyuloza namunalarida makromolekulalarning reaksiyaga kirishish qobiliyatining har xil bo'lishi ham undagi vodorod bog'larining miqdoriga bog'liq. Makromolekulalarning joylashish zichligi va orientirlanish darajasi ortishi bilan unda vodorod bog'lari ham ko'payib boradi. Sellyuloza namunasi quritilsa yoki orientirlansa ham unda vodorod bog'larining miqdori ortib, turli moddalar bilan ta'sirlanish qobiliyati kamayadi. Agar makromolekulalararo ta'sir etuvchi vodorod bog'lari kamaytirilsa, sellyulozaning reaksiyaga kirishish qobiliyati ortadi. Amalda vodorod bog'larini kamaytirish uchun sellyuloza turli suyuqliklarda buktiriladi yoki undagi gidroksil guruhlarning bir qismi boshqa guruhlarga almashtiriladi. Buning uchun sellyuloza turli organik suyuqliklarga tushirib qo'yiladi. Suyuqlik molekulalari sekin-asta makromolekulalar orasiga kirib, ular orasidagi masofani uzaytiradi. Natijada qo'shni gidroksil guruhlar orasidagi vodorod bog'lari kamayib, sellyulozaning reaksiyaga kirishishqobiliyati ortadi. Agar shu usulda ishlangan sellyuloza yuqori harorat yoki bosim ostida quritilsa, makromolekulalar qaytadan zichlashib, vodorod bog'lari va ularning ta'sir kuchi ortadi hamda gidroksil guruhlarning boshqa moddalar bilan ta'sirlanishi susayadi. Sellyulozadagi vodorod bog'larini unga yangi funksional guruhlar kiritish bilan ham kamaytirish mumkin.

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

Sellyuloza tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy polimerdir. U barcha o'simliklar xujayralarining asosiy qismini tashkil qiladi. Daraxat va o'simliklar og'irligining 60

foizi sellyulozadan iborat. Paxta, rami, jut va kanop tolalari esa asosan sellyulozadan iborat bo'ladi (ularning tarkibida 10% va hatto bundan ham kam boshqa moddalar bo'ladi).

Sanoatda sellyuloza asosan daraxtdan olinadi va u yog'och sellyulozasi deb ataladi. Olingan sellyuloza sulfit sellyuloza deb ataladi. Uning tozaligi 94-98 % atrofida bo'ladi.

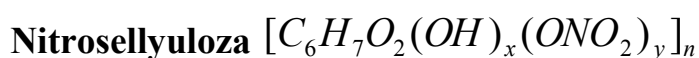
Eng toza sellyuloza sanoatda paxta lintidan olinadi. Lint tarkibida 96 foizgacha sellyuloza bo'ladi. Lintdan toza sellyuloza olish uchun u ishqorning 1,5 foizli eritmasida 3-10 atm bosim ostida 3-6 soat qaynatishadi va gipoxlorid eritmasi yoki vodorod peroksid bilan oqartiriladi. Bunday usul bilan tozalangan paxta linti tarkibida 98-99 % sellyuloza bo'ladi. U tozalash jarayonidan keyin ham o'zining dastlabki tola shaklini saqlaydi. Sanoatda qayta ishlash uchun zarur bo'lgan sellyulozaning tozaligi 94 foizdan yuqori bo'lishi shart. Sellyulozaning barcha xossalari polimerlanish darajasi va makromolekulalarining o'zaro joylashishiga bog'liq.

Sellyuloza oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'lib, uning yuqori elastik holatga o'tish harorati parchalanish haroratidan baland. Shuning uchun qizdirilganda 200⁰C atrofida yumshashga ulgurmay parchalanib ketadi. Sellyuloza organik erituvchilarning hech birida erimay, faqat mis-ammiak eritmasi va to'rtlamchi ammoniy gidroksidlarda qisman eriydi. Sellyuloza mineral kislotalar va rux, vismut, surma, titan, simob va qo'rg'oshin xloridlarning to'yingan eritmalarida ham eriydi, lekin bu erituvchilar ta'sirida makromolekulalar destruksiyanib, sellyulozaning molekulyar og'irligi ancha kamayib ketadi.

Yog'och va paxta lintidan ajratib olingan sellyulozadan sanoatda har xil yangi polimerlar sintez qilinadi. Masalan, sellyulozani ishqor eritmasida eritib, undan ishqoriy sellyuloza olinadi, unga uglerod sulfid ta'sir ettirilsa, sellyuloza ksantogenati hosil bo'ladi. Sellyuloza ksantogenati sun'iy tola va tiniq parda olish uchun ishlatiladi. Yog'och sellyulozasidan olingan bu tolalar gidrat sellyuloza tolasi yoki viskoza deb yuritiladi. Bu sellyulozadan tayyorlangan pardalar esa sellofan deyiladi.

Agar sellyulozani rux xlorid eritmasi bilan aralashtirib, yuqori bosimda presslansa, u fibraga aylanadi. Bu fibralar pishiq va mustahkam bo'lib, suvda yomon bo'kishi tufayli ulardan turli buyumlar tayyorlanadi.

Bulardan tashqari sellyulozaga turli kislotalar ta'sir ettirib, murakkab va oddiy efirlar olinadi. Masalan, sellyulozaga nitrat kislota ta'sir ettirib, nitratsellyuloza, sirka anhidrid ta'sir ettirib esa asetatsellyuloza olinadi. Bu efirlar asosida sanoatda sintetik tolalar, pardalar va plastmassalar olinib, ulardan turli gazlamalar to'qiladi va buyumlar tayyorlanadi.



Nitrosellyuloza sellyulozaning nitrat kislota bilan hosil qilgan murakkab efiri bo'lib, eng birinchi plastmassadir.

Sellyulozani nitratlashdan oldin faollash lozim. Faollash tolalardagi chigallarni yozish va sellyulozaning tarkibida atigi 1,5% nam qolguncha quritishdan iborat. Odatda, tolaning chigali turli mashinalarda yoziladi. Nitrolash uchun boshlang'ich xom ashyo sifatida paxta linti olinadi. Unga nitrolovchi aralashma, ya'ni nitrat kislota, azot oksidlari va sulfat kislota aralashmasi ta'sir ettiriladi. Reagentlarning o'zaro nisbati olinadigan nitrosellyuloza oldiga qo'yiladi'gan talabga muvofiq bo'ladi. Agar nitrosellyuloza plastmassa (sellyuloid) tayyorlash uchun mo'ljallangan bo'lsa, aralashma quyidagi nisbatda tayyorlanadi: nitrat kislota 18-21%, azot oksidlari 5 foizdan kamroq, sulfat kislota 55-60% atrofida va suv 16,5-20,0%. Tutunsiz porox olishda ishlatiladigan nitrosellyulozani hosil qilish uchun ishlatiladigan aralashmaning tarkibi: nitrat kislota 20-30%, sulfat kislota 60-70% va suv 5-10%. Bunday tarkibdagi aralashmadan oldin reaktorga 1 qism sellyulozaga 13-16 qism nitrolovchi aralashma to'g'ri keladigan qilib faqat nitrolovchi aralashma quyiladi va 35-450⁰C da yaxshilab qoriladi. So'ngra har 1 qism faollashtirilgan sellyuzaga 27-34 qism nitrolovchi aralashma hamda sellyuloza reaktorga birdaniga solinadi va 25 minut qoriladi. So'ngra nitrolangan sellyuloza sentrifuga yordamida nitrolovchi suyuqlikdan ajratib olinadi. Odatda, reaksiya natijasida sellyulozaning sulfoefirlari ham hosil bo'ladi, biroq bunday

efirlar beqarorligi tufayli parchalanib ketadi, natijada sulfat kislota hosil bo'ladi. Sulfat kislota sellyuloza va uning efirlarini destruksiyaga uchratadi. Shuning uchun ham olingan nitrosellyulozani stabillash maqsadida oldin qaynoq suv bilan yuviladi, bunda sulfoefirlar parchalanib ketadi. Endi u nitrolovchi suyuqliklardan sovuq suv bilan yaxshilab yuvib tashlanadi. Nitrosellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



Bunda $x+y=3$ bo'lib, uning qiymati nitrolovchi aralashmadagi nitrat kislotaning miqdoriga bog'liq. Odatda nitrosellyuloza nam holda saqlanadi va uzoq masofalarga jo'natiladi. Uydagi namlik 30 foizgacha bo'ladi. Uning tarkibidagi suv xalaqit bergan vaqtda darhol spirt bilan yuvib tashlanadi. Quruq nitrosellyuloza shiddatli yonish va portlash xususiyatiga ega bo'lib, uni saqlash va ishlatish qiyin. Shuning uchun uni saqlash va ishlatishda xavfsizlik texnikasi qoidalariga rioya qilish talab qilinadi.

Sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladigan nitrosellyuloza azot miqdori va efirlanish darajasiga qarab, bir necha xilga bo'linadi. Masalan, tutunsiz porox olish uchun efirlanish darajasi (γ)250-270 va tarkibida 11,5-14,5% azot bo'lgan nitrosellyuloza, sun'iy tola va kinolenta tayyorlash uchun efirlanish darajasi 200-240 va tarkibida 11,0-12,3% azot bo'lgan nitrosellyuloza, plastmassalar (sellyuloid) tayyorlash uchun esa efirlanish darajasi 180-200 va tarkibida 10,5-11,0% azot bo'lgan nitrosellyuloza ishlatiladi.

Nitrosellyuloza oq tolasimon yengil polimer bo'lib, aseton, spirt, etilasetat kabi suyuqliklarda yaxshi eriydi. U mexanik xossalari hamda suvni shimmasligi jihatidan sellyulozaning boshqa efirlaridan ancha ustun turadi, lekin nitrosellyulozaning asosiy kamchiligi uning yonuvchanligidir. Oxirgi vaqtda nitrosellyuloza qo'llanadigan ko'pchilik sohalarda, jumladan, kinolenta, tola, lak tayyorlashda sellyulozaning boshqa efirlari ishlatilmoqda.

Hozirgi vaqtda nitrosellyulozadan, asosan, tutunsiz porox va plastmassalar tayyorlanadi. Sellyuloid boshqa plastmassalarga nisbatan ancha arzon va tashqi ko'rinishi jihatidan ham chiroylidir. Sellyuloiddan turli shakl va hajmdagi listlar, turlidiametr va uzunlikdagi trubalar, o'lchov asboblari ishlatiladigan sinmaydigan oynalar, hisoblash mashinalarining mexanizmlari, shkalalar, o'yinchoqlar, galantereya buyumlari va muzika asboblari qismlari tayyorlanadi.

Nitrosellyulozadan a'lo sifatli laklar ham tayyorlanadi. Uning ba'zi muhim xossalari 27-jadvalda keltirilgan.

14-Jadval.

Izotrop nitrosellyuloza (sellyuloid) ning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

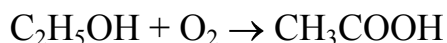
O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-200000
Yonuvchanligi	жуда тез ёнади
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,40-1,60
Tarkibidagi azot miqdori, %	10,8-11,2
Efirlanish darajasi, γ	180-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-800
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm ²	10000-12000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	6-10
Dielektrik doimiysi	5,5-6,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,025-0,5



bu yerda $x+y=3$ yoki $x=0$ va $y=3$.

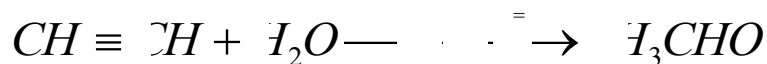
Atsetilsellyuloza sellyulozaning sirka kislota bilan hosil qilgan murakkab efiridir. Sellyulozani atsetillash uchun zarur bo'lgan sirka kislota yoki uning angidridi sanoatda quyidagi usullar bilan olinadi:

a) suyultirilgan etil spirt eritmasini turli bakteriyalar ta'sirida achitish natijasida sirka kislota eritmasi hosil bo'ladi:



b) yog'ochni quruq haydash natijasida 10 foiz sirka kislota hosil bo'ladi;

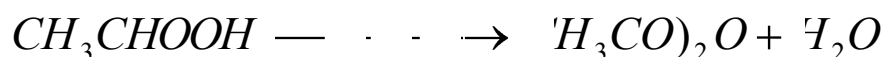
c) sirka kislota sanoatda asosan atsetilendan olinadi. Buning uchun oldin atsetilenga Kucherov reaksiyasiga muvofiq suv ta'sir ettirib, sirka aldegid olinadi:



Bu reaksiya simob tuzlari katalizatorligida sodir bo'ladi. Agar atsetilen 50°C da simob oksid eritilgan sulfat kislota, orqali o'tkazilsa, sirka aldegid hosil bo'ladi. So'ngra sirka aldegid turli metall (marganes, temir, kumush, vanadiy va boshqalar) oksidlari katalizatorligida 60°C da havo kislorodi bilan oksidlansa, sirka kislota hosil bo'ladi:



Sirka kislotaga suvni o'ziga tortuvchi turli moddalar, jumladan, fosfor oksidlari ta'sir ettirilsa, sirka angidrid hosil bo'ladi:



Sellyulozani sirka angidrid bilan atsetillashdan oldin faollashga to'g'ri keladi. Buning uchun sellyuloza alohida-alohida tolalargacha titiladi. So'ngra uning ustiga

40-50⁰ C li sirka kislota quyiladi.

Atsetillash gomogen va geterogen sharoitda olib boriladi. Atsetilsellyulozani gomogen sharoitda sintez qilish uchun 1 g sellyulozani faollashga 40-50⁰C haroratli sirka kislotadan 1 ml sarf bo'ladi. Agar atsetillash metilenslorid ishtirokida olib borilsa, har 1 g sellyulozani faollash uchun 0,4 ml sirka kislota sarf bo'ladi.

Atsetilsellyulozani geterogen usul bilan sintez qilishda har 1 g sellyulozani faollash uchun 45-50⁰C haroratdagi sirka kislotadan 13 ml sarf bo'ladi. Lekin faollash uchun olingan sirka kislota deyarli hammasi sentrifuga yordamida ajratib olinadi va qaytadan faollash jarayoniga ishlatiladi.

Gomogen usulda olingan atsetilsellyuloza atsetillovchi aralashmada reaksiyaning oxirigacha erigan holda bo'ladi, u turli moddalar ta'sirida cho'ktirib ajratib olinadi.

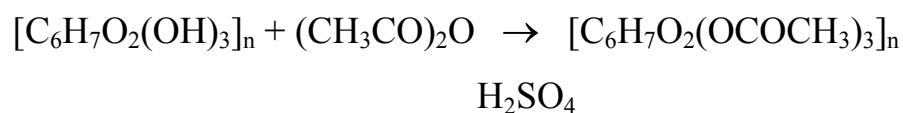
Geterogen usulda hosil bo'lgan atsetilsellyuloza reaksiya muhitida erimay, o'zining dastlabki tola shaklini saqlab qoladi. Sirka kislota ishtirokida sellyuloza quyidagicha atsetillanadi. Faollangan sellyuloza atsetilyatorga solinadi va ustiga atsetillovchi aralashma qo'shiladi hamda yaxshilab aralastiriladi. Atsetillovchi aralashmaning tarkibi: 3 qism sirka angidrid, 4 yoki 6 qism sirka kislota va 0,01 qism sulfat kislotadan iborat. Sellyuloza bilan atsetillovchi aralashma o'zaro 1:10 nisbatda bo'lib, atsetillash jarayoni 35-40⁰C da 47 soat davom etadi. Reaksiya oxirida triatsetilsellyuloza hosil bo'ladi. Triatsetilsellyuloza aralashmada eriydi va aralashma quyuv qiyomsimon holatga o'tadi. Hosil bo'lgan qiyomsimon eritma 8-10 foizli sirka kislota quyilsa, triatsetilsellyuloza cho'kmaga tushadi va u filtrlab ajratib olinadi. Uni yuvib sirka va sulfat kislota qoldiqlaridan tozalanadi.

Odatda, triatsetilsellyulozani qisman gidrolizlab, ikkilamchi atsetilsellyulozaga aylantiriladi. Buning uchun reaksiya, oxrida olingan triatsetilsellyulozaning qiyomsimon eritmasiga suv va sulfat kislota qo'shiladi. Suvni shu miqdorda qo'shish kerakki, natijada eritmadagi sirka kislota konsentratsiyasi 92-95 foizgacha kamaysin. Sulfat kislota esa dastlabki sellyulozaga nisbatan 15% miqdorda qo'shiladi. Hosil bo'lgan reaksiya aralashma

40-45⁰C atrofida 12-14 coat saqlanadi, bunda triatsetilsellyuloza tarkibidagi atsetilguruhlarning bir qismi gidrolizlanib, ikkilamchi atsetilsellyuloza hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikkilamchi atsetilsellyuloza ham reaksiyon muhitda erigan holda bo'lib, unga 8-15 foizli sirka kislota eritmasi quyilsa, u cho'kma holda ajralib chiqadi.

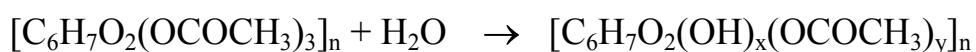
Atsetillashda erituvchi sifatida metilenxlorid ishlatilsa, 100 g sellyulozaga 300 ml sirka anhidrid, 500-600 ml metilenxlorid va 1 g sulfat kislotadan iborat aralashma qo'shiladi. Bu reaksiya ham po'lat reaktorda 40-50⁰C haroratda 5-6 soat davom etadi. Bu xildagi atsetillashda sirka anhidrid va metilenxlorid aralashmasi uch qismga bo'linadi hamda sellyuloza bilan birin-ketin aralashtiriladi. Bu usulda hosil bo'lgan triatsetilsellyuloza ham reaksiya oxirida ?iyomsimon holatga o'tadi. Undan ikkilamchi atsetilsellyuloza olish uchun sirka kislotaning konsentratsiyasi 87 foizga kelguncha suv quyiladi va sulfat kislota ishtirokida 0,5-0,7 atm bosim ostida 57-58⁰C da qizdiriladi. Oradan 3-5 soat o'tgach eritma sovutiladi va sirka kislotaning konsentratsiyasi 82 foizgacha kamaytiriladi. So'ngra eritma atmosfera bosimida 50⁰C da yana 6-7 soat qizdiriladi, natijada, ikkilamchi atsetilsellyuloza hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan ikkilamchi atsetilsellyulozani ajratib olish maqsadida metilenxlorid bug'latiladi va yig'ib olinadi, qolgan eritma sirka kislotaning, 10-12 foizli eritmasiga quyiladi. Hosil bo'lgan cho'kma-ikkilamchi atsetilsellyuloza suv bilan yaxshilab yuviladi va quritiladi.

Ikkala usul bilan sellyulozani atsetillash reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:



Hosil bo'lgan atsetilsellyulozada $\gamma=300$ bo'ladi.

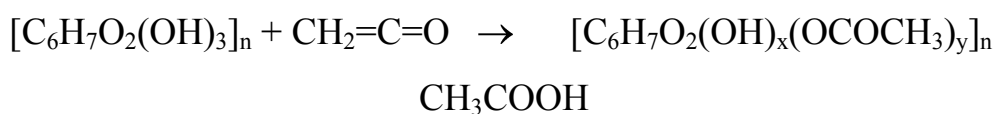
Triatsetillyulozaning gidrolizlanib, ikkilamchi atsetilsellyulozaga aylanishi quyidagicha ifodalanadi:





Formulada $x+u=3$ bo'lib, sanoatda ishlab chiqariladigan ikkilamchi atsetilsellyuloza uchun $x=0,6-0,4$ va $u=2,4-2,6$ ga teng, ya'ni bu efirda $\gamma=240-260$.

Oxirgi vaqtda sellulozani keten bilan atsetillash usuli ham kashf etildi. Bu usulga muvofiq sirka kislota bilan faollangan sellulozaga keten ta'sir ettirilsa, selluloza efiri hosil bo'ladi:



Bunda keten sirka kislota bilan birikib, sirka angidridga aylanadi. Hosil bo'lgan sirka angidrid sellulozani atsetillaydi. Triatsetilsellyuloza va ikkilamchi atsetilsellyulozaning muhim xossalari 28-jadvalda keltirilgan.

15-Jadval.

Izotrop atsetilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

Atsetilsellyulozaning xossalari	Triatsetilsellyuloza	Ikkilamchi atsetilsellyuloza
O'rtacha molekulyar og'irligi	200000-400000	200000-400000
Kristallarining suyuqlanish harorati, °C	200	-
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,29-1,30	1,35-1,38
Suyuqlanish harorati, °C	270-290	230-240
Parchalanish harorati, °C	250	250
Issiqqa chidamliligi, °C	200	200
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	500-700	400-500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	15-25	40-50
Elastiklik moduli, kg/sm ²	15000-20000	10000-15000

Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	20-30	10-15
Dielektrik doimiysi	2,1-2,5	3,5-7,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003	0,02-0,06
Efirlanish darajasi, γ	300	240-260
Bog'langan sirka kislota miqdori, %	62,5	54-56

Triatsetilsellyuloza fizik-mexanik xossalari jihatidan ikkilamchi atsetilsellyulozadan ancha yuqori turadi. Triatsetilsellyuloza suvga chidamli hamda yaxshi dielektrik xossalarga ega. Shuning uchun ham u elektrotexnika sanoatida keng ishlatiladi.

Odatda, tola olishda $\gamma=240-260$, plastmassalar olishda $\gamma=220-250$ va kinoplyonkalar olishda $\gamma=250-270$ bo'lgan atsetilsellyuloza efirlari ishlatiladi.

Shuni ham aytish kerakki, atsetilsellyulozaning ko'p xossalari uning olinish usuliga ham bog'liq. Triatsetilsellyulozani gidrolizlab olingan ikkilamchi atsetilsellyuloza ($\gamma=220-250$) asetonda yaxshi eriydi. Lekin sellyulozani geterogen usulda asetillab olingan atsetilsellyuloza ($\gamma=220-250$), asetonda aslo erimaydi. Gomogen usulda olingan ikkilamchi atsetilsellyulozaning makromolekulasi tarkibida asetil guruhlarning taqsimlanishi va joylashishi bir tekisda bo'lsa, geterogen usulda olingan efirda asetil guruhlarning polimer zanjiri bo'ylab taqsimlanishi butunlay boshqacha bo'ladi, ya'ni makromolekulaning ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlarning hammasi asetil guruhlarga o'rin almashgan, ba'zi qismlaridagi gidroksil guruhlari esa deyarli almashmay qolgan bo'ladi. Shu sababli bunday efirlar asetonda erimaydi.

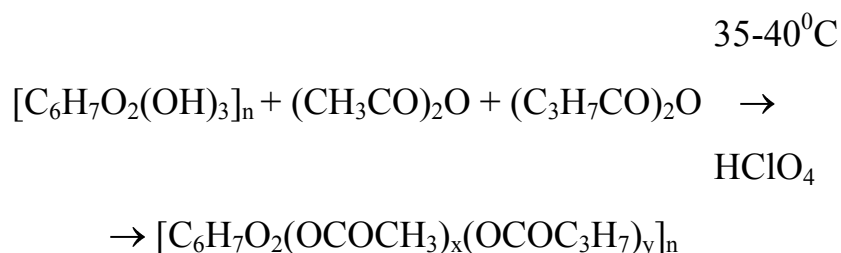
Atsetobutiratsellyuloza $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y(OCOC_3H_7)_z]_n$;

bu yerda $z+x+y=3$.

Atsetobutiratsellyuloza sellyulozaning sirka va yog' (butil) kislotalar bilan hosil qilgan aralash efiridir. Butil kislota kraxmal, qand, gliserinlarning turli bakteriyalar ta'sirida achishidan hosil bo'ladi. Butil kislota angidridi ham sirka kislota angidridi kabi kislotaga turli suv yutuvchi birikmalar ta'sir ettirib olinadi.

Atsetobutiratsellyuloza olishda ham metilenxlorid erituvchi sifatida ishlatiladi, lekin bu reaksiyon muhitda ikki organik kislota ishtirok qilgani uchun reaksiya sharoiti asetillash sharoitidan farq qiladi.

Sellyuloza efirlash oldidan sirka kislota bilan faollanadi. Buning uchun 1 g sellulozaga 0,5 g sirka kislota qo'shib, 40-50°C da 2 soat aralashtiriladi. Atsetobutiratsellyuloza uch bosqichda olinadi. Oldin reaktorga faollangan selluloza solinadi va uning ustiga metilen xlorid, butil angidrid va perxlorat kislotadan iborat 15°C haroratdagi aralashma qo'shiladi. Aralashmaning tarkibida 275 qism metilen xlorid, 145 qism butilangidrid va 0,15 qism perxlorat kislota (katalizator) bo'ladi. 100 qism sellulozaga bu aralashmadan 167 qism qo'shiladi. Aralashma 15-17°C da 2 soat qorishtiriladi. So'ngra unga tarkibida 100 qism metilenxlorid, 175 qism butil angidrid va 0,15 qism perxlorat kislota bo'lgan aralashmadan yana 183 qism qo'shiladi va qorish davom ettiriladi, 3 soat o'tgach, reaksiyon aralashma 5-8°C gacha sovutiladi va 105 qism yangi aralashma (aralashmaning tarkibi: 100 qism metilenxlorid, 50 qism butil angidrid, 0,23 qism perxlorat kislota va 75 qism sirka angidrid) qo'shiladi, so'ngra reaksiyon aralashma 35-40°C gacha qizdiriladi va selluloza tolalari erib, qiyomsimon aralashma hosil bo'lguncha qorishtirish davom ettiriladi. Odatda, reaksiyaning uchala bosqichi 10-11 soat davom etadi. Bu xil asetillashning reaksiya tanglamasi quyidagicha ifodalanadi:



Hosil bo'lgan triefirning xossalarini yaxshilash maqsadida qisman gidrolizlanadi. Bu jarayon 60 foizli sirka kislota ishtirokida 20-25°C da olib boriladi. Gidroliz tamomlangandan keyin eritmadagi metilenxlorid bug'latiladi va sovuq suv qo'shish bilan atsetobutiratsellyuloza cho'ktiriladi. Hosil bo'lgan tola

holdagi efir suv bilan yaxshilab yuviladi quritiladi. Qisman gidrolizlangan atsetobutiratsellyulozaning formulasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Pardalar tayyorlash uchun ishlatiladigan atsetobutiratsellyulozada $y=1,64$; $x=0,53$; $z=0,83$ bo'lsa plastmassalarga ishlatiladigan efirda $y=0,81$; $z=0,55$; $x=0,64$ bo'ladi.

Atsetobutiratsellyulozaning muhim xossalari 29-jadvalda keltirilgan.

16-Jadval.

Izotrop Atsetobutiratsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-250000
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,20-1,30
Suyuqlanish harorati, °C	160-200
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	40-50
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	600-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	40-50
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10-15
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000-3000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	7-10
Dielektrik doimiysi	2,5-3,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,002-0,003
Suvni shimishi, %	1,0-2,5
Bog'langan sirka kislota miqdori, %	40-42
Bog'langan butil kislota miqdori, %	25-26
Sirka kislota bo'yicha efirlanish darajasi, γ	160-165
Butil kislota bo'yicha efirlanish darajasi, γ	50-55

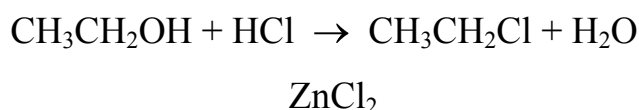
Parchalanish harorati, °C	200-230
---------------------------	---------

Atsetobutiratsellyuloza o'zining qator xossalari jihatidan asetatsellyulozadan ancha farq qiladi. U suvni kam shimadi, plastik, turli materiallar sirtiga yaxshi yopishadi va plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Shuning uchun undan tayyorlangan pardalar elektroizolyator sifatida ishlatiladi. Undan olingan plastmassalardan ham turli elektroizolyatorlar tayyorlanadi. Bundan tashqari, atsetobutiratsellyulozadan turli laklar ham tayyorlanadi. Bu laklar suv ta'siriga yaxshi bardosh berishi, metall sirtlariga yaxshi yopishishi tufayli sanoatning turli tarmoqlarida ishlatilmoqda.

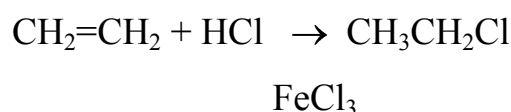
Etilsellyuloza $[C_6H_7O_2(OH)_x(OC_2H_5)_y]_n$; bu yerda $y+x=3$.

Etilsellyuloza sellulozaning oddiy efirlaridan bo'lib, ishqoriy selluloza bilan etilxloridning o'zaro ta'sirlanishi natijasida hosil bo'ladi. Etilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

a) etil spirtidan olish. Bu usulga muvofiq etil spirt oldin gaz holdagi vodorod xlorid bilan to'yintiriladi va avtoklavga solib, rux xlorid ishtirokida qizdiriladi. Natijada etilxlorid hosil bo'ladi. Uning hosil bo'lish reaksiyasi quyidagicha ifodalanadi:

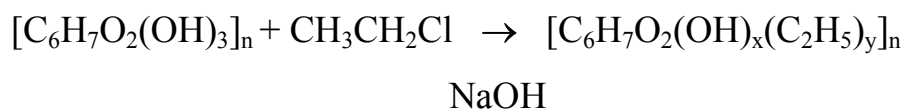


b) etilendan olish. Sanoatda etilxlorid etilenga vodorod xlorid biriktirish bilan olinadi. Reaksiya 150-200°C da temir xlorid ishtirokida sodir bo'ladi:



Etilsellyuloza odatda yog'och sellulozasidan olinadi. U paxta sellulozasiga

nisbatan g'ovak bo'lib, kichikroq molekulyar og'irlikka ega. Shuning uchun reaksiya tezroq va bir tartibda sodir bo'ladi. Sanoatda etilsellyuloza selluloza va etilxloriddan quyidagicha olinadi. Oldin sellulozani meriserizasiyalab, ishqoriy selluloza olinadi. Buning uchun tarkibida 8-10 foiz namlik bo'lgan sellulozaga natriy gidroksidning 50 foizli eritmasidan solib, Verner qorgichida aralastiriladi. Odatda 1g sellulozaga 3g ishqor eritmasi olinadi. Hosil bo'lgan ishqoriy sellulozani avtoklavga solib, ustiga efirlovchi aralashma quyiladi. Bu aralashma 49-50% etilxlorid va 44-51% benzoldan iborat. Efirlash reaksiyasi ekzotermik reaksiya bo'lib 80-130⁰C harorat va 14-16 atm bosimda 10-12 soat davom etadi:



Hosil bo'lgan etilsellyulozaning efirlanish darajasi $\gamma=270-260$. By reaksiyada sellulozaning bir elementar zvenosiga 11-15 mol etilxlorid olish kerak, chunki selluloza efirining hosil bo'lish reaksiyasi bilan bir qatorda qo'shimcha reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Etilxloridning ishqor bilan gidrolizlanib, etil spirt hosil qilishi va etil spirtning etil efirga aylanyshi shunday reaksiyalar jumlasidandir.

Hosil bo'lgan laksimon eritma (etilsellyulozaning organik suyuqlikdagi eritmasi) 80-100⁰C haroratli suvga ohista quyiladi. 1 l etilsellyuloza eritmasiga 20 l Issiq suv to'g'ri kelishi zarur. Cho'kmaga tushgan etilsellyuloza ishqor va natriy xloriddan tozalab yuviladi va vakuum ostida 105⁰C da quritiladi.

Etilsellyuloza oq yoki sarg'ish rangli qattiq polimer bo'lib, ko'p xossalari efirlanish darajasi va molekulyar og'irligiga bog'liq. Uning efirlanish darajasi ortgan sari erish qobiliyati ortadi, yumshash harorati esa kamayadi. U sellulozaning boshqa efirlariga nisbatan elektr tokini kam o'tkazadi, sovuq?a va Issiqqa yaxshi bardosh beradi, ishqor va kislotalar ta'siriga bar?aror va metall, yog'och hamda gazlamalarga yaxshi yopishadi. Bundan tashqari, etilsellyuloza ko'p plastifikatorlar bilan yaxshi aralashadi. Etilsellyulozaning xossalari 30-jadvalda keltirilgan.

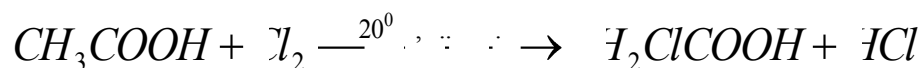
17-Jadval.**Izotrop etilsellyulozaning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari**

O'rtacha molekulyar og'irligi	150000-200000
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	1,13-1,15
Suyuqlanish harorati, °C	160-170
Shishalanish harorati, °C	0-20
Parchalanish harorati, °C	170-180
Mo'rtlanish harorati, °C	-10-30
Issiqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	60-80
Nisbiy Issiqlik sig'imi, kal/grad · gramm	0,4-0,6
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	550-700
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20-30
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000-2500
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	8-10
Dielektrik doimiysi	1,5-2,0
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,005-0,02
Efirlanish darajasi, γ	240-260
Etoksil guruh miqdori, %	29,5-41,0

Etilsellyuloza sanoatning turli tarmoqlarida ishlatiladi. U yaxshi dielektrik hamda suvga chidamli bo'lganidan undan turli xil radiodetallar va kondensatorlar yasaladi; sovuqa chidamliligi, elastikligi, mustahkamligi tufayli plastmassalar o'rnida ishlatiladi; eruvchanligi va metall, yog'och hamda gazlamalarga yaxshi yopishadigan bo'lgani uchun undan lak va emallar olinadi.

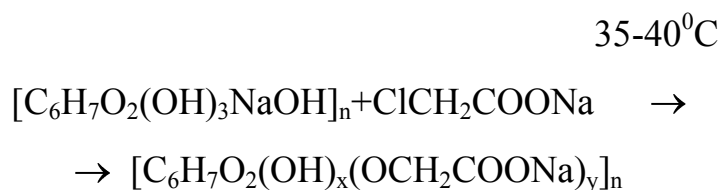
Karboksimetilsellyuloza $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COOH)_y]_n$; bu yerda $x+y=3$.

Karboksimetilsellyuloza ishqoriy sellulozaga monoxlorsirka kislota ta'sir ettirib olinadi. Xlorsirka kislota sanoatda toza sirka kislotani xlorlab olinadi:



Karboksimetilsellyuloza olish uchun xlorsirka kislotaning natriyli tuzi va sulfat sellyuloza ishlatiladi. Sanoatda karboksimetilsellyuloza olish uchun oldin sellyuloza 20 foizli ishqor eritmasida odatdagi haroratda mersevizasiyalanadi va maydalanadi, tolalarga ajratiladi. Keyin unga 35-40⁰C haroratda xlorsirka kislotaning natriyli tuzi ta'sir ettirilsa, karboksimetilsellyuloza hosil bo'ladi. Reaksiya vaqtida reaksiya aralashma doimo qorishtirib turiladi.

Karboksimetilsellyulozaning hosil bo'lish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:



Formulada x+y=3 bo'lib, sanoatda ishlatiladigan efirda y=0,5-1,2, яъни γ=50-120 bo'ladi. Odatda karboksimetilsellyulozaning natriyli tuzi sintez qilinadi, u oq yoki sarg'ish rangli qattiq moddadir. Karboksimetilsellyuloza sellyulozaga nisbatan gigroskopik bo'lib, oddiy sharoitda 12 foizgacha suv shimadi. Umuman, karboksimetilsellyulozaning barcha xossalari uning efirlanish darajasiga bog'liq. Masalan, efirlanish darajasi 50 va undan ortiq bo'lgan karboksimetilsellyuloza ishqorlarning suyultirilgan eritmasida eriydi.

Karboksimetilsellyuloza neft quduqlarini qazishda ishlatiladigan eritmalar uchun stabilizator sifatida ishlatiladi. Bu efirning tuzi suvda eruvchan bo'lganligi uchun kraxmalning o'rnida ham ishlatilmoqda. Bu efir tuzining eritmaları to'qimachilik sanoatida yigirilgan iplarni oxorlashda, qimmatbaxo rudalarni metallar bilan boyitishda, yelimlar ishlab chiqarishda juda keng ishlatilmoqda.

VII-BOB. O'ZBEKISTONDA POLIMERLAR VA ULAR ASOSIDAGI MAHSULOTLARNI ISHLAB CHIQRISH*

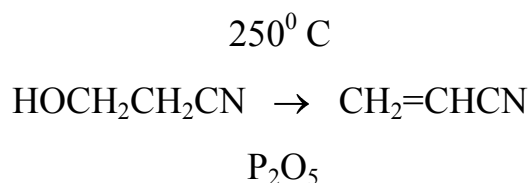
7.1. Poliakrilonitril [-CH₂-CHCN-]_n.

Poliakrilonitril akrilonitrilni polimerlash natijasida hosil bo'ladi.

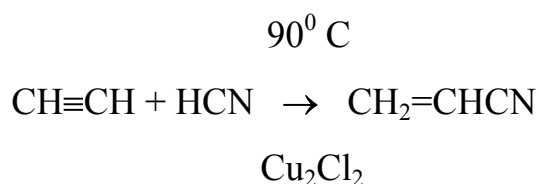
* Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi, T.: O'zbekiston, 2004.

Akrilonitrilning o'zi esa amalda turli usullarda sintez qilinadi:

a) etilensiangidringa suvni kuchli darajada tortib oluvchi fosfor (V)-oksid kabi moddalar ta'sir ettirilsa, akrilonitril hosil bo'ladi:

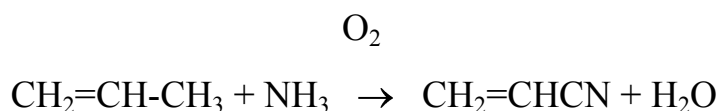


b) agar asetilenga mis (I)-xlorid katalizatorligida va bosim ostida sianid kislota biriktirilsa, u akrilonitrilga aylanadi:



Lekin sianid kislota kuchli zahar bo'lgani uchun bu usuldan sanoatda juda kam foydalaniladi;

c) propilen va ammiak asosida ham akrilonitril sintez qilish mumkin. Bu usulga muvofiq, propilen va ammiak aralashmasi turli katalizatorlar ishtirokida oksidlanadi. Natijada quyidagi reaksiya bo'yicha akrilonitril hosil bo'ladi:



Akrilonitril oddiy sharoitda o'tkir hidli, rangsiz suyuqlik, -82°C da muzlaydi va $78,5^{\circ}\text{C}$ da qaynaydi. Toza akrilonitril juda barqaror monomer bo'lib, hatto kislorod ishtirokida $150-200^{\circ}\text{C}$ da ham polimerlanmaydi. Amalda akrilonitril eritmada, emulsiyada va ba'zan blok usulida ham polimerlanadi. Akrilonitrilning benzol, toluol kabi organik erituvchilardagi eritmasiga benzoil peroksid qo'shib, $90-100^{\circ}\text{C}$ atrofida isitilsa, u juda tez polimerlanadi.

Akrilonitrilning suvdagi emulsiyasiga benzoil peroksid qo'shib, 50°C atrofida isitilsa ham poliakrilonitril hosil bo'ladi. Reaksiyada emulgatorlar sifatida turli sovunlar, natriy stearat va yuqori molekulyar spirtlarning sulfoefirlaridan foydalanish mumkin.

Agar akrilonitril turli organik peroksidlar ishtirokida $70-100^{\circ}\text{C}$ atrofida blokda isitilsa, juda tez polimerlanib, reaksiya 20-30 minutda tugaydi. Reaksiyaga olingan inisiator miqdori monomer miqdorining 1 foizdan ortiq bo'lsa, polimerlanish paytida portlash yuz berishi ham mumkin. Bu usullardan tashqari, akrilonitrilni har xil nurlar ta'sir ettirib ham polimerlash mumkin. Agar unga 0,1 foiz miqdorda diasetil benzilglioksal kabi birikmalar qo'shib, simob lampasi yoki quyosh nuriga tutilsa, poliakrilonitril hosil bo'ladi.

Poliakrilonitril oq va qattiq polimer bo'lib, ba'zi erituvchilardagina eriydi. Uning molekulyar og'irligi 80000 bilan 250000 orasida bo'ladi. Bu polimer faqat dimetilformamid, 1,2-disianetan, dimetilsianamid kabi erituvchilarda va rux xlorid, litiy bromid, natriy rodanid kabi tuzlarning konsentrlangan eritmalarida eriydi. Poliakrilonitril oddiy sharoitda amorf va shishasimon polimer bo'lib, qizdirilganda ham yuqori elastik holatga o'tmaydi. Chunki poliakrilonitrilning yumshash harorati parchalanish haroratidan ancha yuqoridir. U $300-350^{\circ}\text{C}$ atrofida parchalanib, turli gazsimon moddalar hosil qiladi. Poliakrilonitrildan sanoatda, asosan, sun'iy jun tolalar olinadi. Bu tolalar sifat jihatidan tabiiy jun tolasidan afzal turadi. Bundan tashqari, akrilonitril butadien, metilmetakrilat, akrolein, akril kislota, stirol kabi vinil monomerlar bilan sopolimerlanadi. Bu sopolimerlar Issiqqa, turli organik suyuqliklar (ayniqsa, benzin va yog'lar) ga chidamliligi tufayli texnikada keng ko'lamda ishlatiladi. Uning butadien bilan olingan sopolimeri sun'iy kauchuklar

orasida mineral moylar ta'siriga eng chidamli kauchukdir.

7.3. Polietilen $[-CH_2-CH_2-]_n$.

Poliiolefin birikmalarning eng oddiy vakillaridan biri- polietilen etilenni polimerlash yo'li bilan olinadi. Hozirgi vaqtda sanoatda polietilen ishlab chiqarishda, asosan, quyidagi uch usuldan foydalaniladi:

1. Etilenni yuqori bosim ostida va kislorod katalizatorligida polimerlash.
2. Etilenni uglevodorodlarda eritib, o'rtacha bosim (40-50 atm) ostida va turli metall oksidlari katalizatorligida polimerlash.
3. Etilenni atmosfera bosimi yoki past bosim (2-3 atm) ostida va metall-organik kompleks katalizatorlar ishtirokida polimerlash.

Etilenni yuqori bosim ostida polimerlash uchun katalizator sifatida avvallari etilenga 0,03% kislorod qo'shilar edi. So'nggi yillarda esa kislorod o'rniga erkin radikallarga parchalanuvchi moddalar - benzoil peroksid va uchlamchi butil peroksid, azometan va boshqalardan foydalanish ham mumkinligi aniqlandi.

Etilenni polimerlash uchun avvalo uni kompressorlarda 1200-1500 atm bosim ostida suyuq holatga o'tkaziladi va maxsus reaktorlarga quyiladi. So'ngra suyultirilgan etilenga uning 0,03% miqdorida kislorod qo'shib, aralashma $200^{\circ}C$ ga yaqin haroratda qizdiriladi. Natijada etilening bir qismi polimerlanadi, qolgan qismi esa yuqori haroratda suyuq holda turgan polimerdan ajratib olinadi va polimerlanish jarayoniga uchratish uchun qaytada kompressorlarga yuboriladi. Har bir sikl davomida etilening 15-25 foizi polimerga aylanadi. Bu usulda polimerlanmagan etilenni reaktorga qayta-qayta yuborib, uning behuda sarflanishiga aslo yo'l qo'yilmaydi.

Yuqori bosim ostida olingan polietilen o'zining mustahkamligi, suyuqlanish harorati, solishtirma og'irligi, ayniqsa, dielektrik xususiyatlari va boshqa fizik-kimyoviy xossalari jihatidan past va o'rtacha bosim ostida olingan polietilendan tamomila farqlanadi.

Etilenni o'rtacha bosim (35-40 atm) ostida polimerlash sanoatda unchalik ko'p qo'llanilmaydi. Bu usulga muvofiq, xrom angidrid to'ldirilgan reaktorga

etilenning geksan, geptan yoki uayt-spirtdagi to'yingan eritmasi yuboriladi. Reaktorga yuborilgan etilen 35-40 atm bosim ostida 140-150⁰C da polimerlanib, cho'kmaga tushadi va uni filtrlab ajratib olinadi. Qolgan erituvchi va etilen yana qaytadan reaktorga yuboriladi.

Normal atmosfera bosimida olingan polietilen molekulyar og'irligining va solishtirma og'irligining kattaligi hamda kristallik darajasining yuqoriligi, mustahkamligi, erituvchilar ta'siriga barqarorligi jihatidan yuqori va o'rtacha bosimda olingan polietilenlardan anchagina farq qiladi, lekin normal bosimda olingan polietilen, o'zining dielektrik xususiyatlari jihatidan, yuqori bosimda olingan polietilendan keyinda turadi, chunki bunday polietilen tarkibida metall-organik katalizatorlar qolib ketgan bo'lib, ular polimerning dielektrik xossalarini yomonlashtiradi. Quyidagi jadvalda uch xil usul bilan olingan polietilenning eng muhim fizik-mexanik xossalari keltirilgan.

18-Jadval.

Yuqori, o'rtacha va past bosim ostida olingan izotrop holdagi polietilenning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

Fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari	Yuqori bosim	O'rtacha bosim	Past bosim
O'rtacha molekulyar og'irligi	100000 gacha	200000-300000	700000 gacha
Solishtirma og'irligi, g/sm ³	0.92-0.93	0.96-0.97	0.94-0.96
Suyuqlanish harorati, ⁰ C	110-115	140-150	140-145
Shishalanish harorati, ⁰ C	-25	-60	-60
Mo'rtlanish harorati, ⁰ C	-65	-75	-75

Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, °C	50	100	100
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	100-140	290-300	250-270
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	300-700	1000	800
Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	200-500	800	600
Elastiklik moduli, kg/sm ²	2000	5000	6000
Qattiqligi, Rokuel bo'yicha kg/sm ²	13	20	16
Dielektrik doimiysi	2.3	2.4-2.8	2.4-2.5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0.0002-0.0005	0.0005	0.0005

Polietilendan yasalgan har xil qalinlikdagi pardalar radiotexnika va elektrotexnikaning barcha tarmoqlarida (radiolokasiyada, yuqori chastotali kabellar, televizion va telemexanik asboblar yasashda) muhim ahamiyatga ega. Polietilen suv o'tkazmaslik xususiyati jihatidan guttaperchadan qolishmaydi. Shuning uchun undan suv ostida ishlatiladigan maxsus kabellar yasashda foydalaniladi. Polietilen ishlatiladigan asosiy soxalardan yana biri undan xilma-xil diametrli trubalar ishlab chiqarishdir. Bunday polietilen trubalar metall trubalarga nisbatan 6-8 marta yengil bo'lib, suv va yemiruvchi suyuqliklarni uzatishda ulardan foydalanish yaxshi natijalar bermoqda. Polietilen tuz, kislota va ishqor eritmalari ta'siriga chidamliligi tufayli undan yasalgan trubalar kimyo sanoatida ham keng ishlatilmoqda. Polietilen pardalardan yasalgan qop va boshqa buyumlar oziq-ovqat mahsulotlarini saqlash va konservalashda tobora ko'proq ishlatilmoqda. Bulardan tashqari, hozir polietilendan g'ovak plastlar ham olinmoqda. Ular po'latdan 700

marta, suvdan 100 va probkadan 30 marta yengil.

So'nggi yillarda esa polietilendan sintetik tola olish usullari ham ishlab chiqildi. Biroq bunday tola namlikni deyarli yutmasligi tufayli, ularni faqat texnika extiyojlari uchun ishlatish mumkin.

7.4. Poliamid, poliuretan va polimochevina

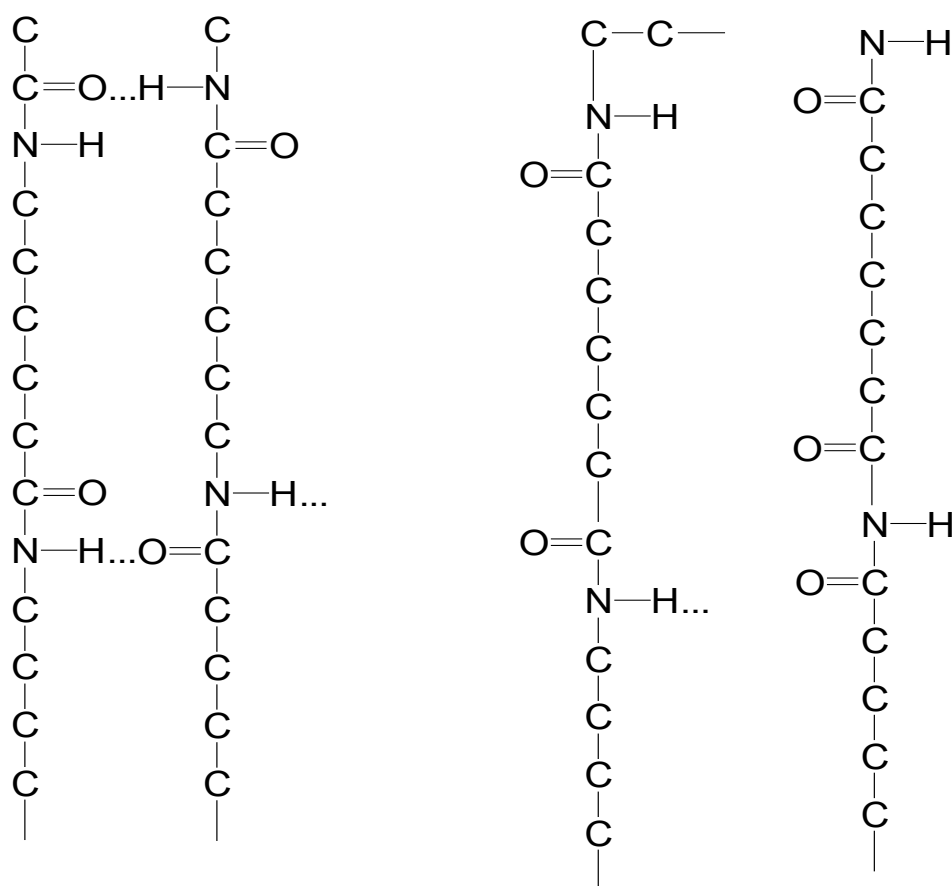
Bu polimerlar molekulalarining zanjirlari fazoda joylashishi jihatdan poliuglevodorodlarga o'xshaydi, lekin asosiy zanjirida amid grupp bog'lari tufayli, bu gruppada yuqorimolekulyar birikmalar o'ziga xos xususiyatlarga ega. Yuqorida aytib o'tilganidek, poliamidlar tarkibidagi amid guruhning vodorod atomlari qo'shni molekuladagi karbonil guruhlar bilan ta'sirlanib, vodorod bog'lari hosil qiladi. Shuning uchun poliefirlardagi kabi, poliamidlarning ham barcha xossalari elementar zvenodagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga, amid va karbonil guruhlar miqdoriga chambarchas bog'liqdir. Lekin makromolekula tarkibidagi amid guruhlar murakkab efir guruhlariga nisbatan qarama-qarshi ta'sir ko'rsatadi, ya'ni barcha poliamidlar elementar zvenosining tarkibidan qat'iy nazar, polietilenga nisbatan mo'rtroq bo'ladi va yuqoriroq haroratda suyuqlanadi.

Makromolekula tarkibida amid guruhlarining miqdori ortgan sari poliamid va poliuretanlarning amorflanish harorati orta boradi. Chunki bu holda amid guruhlardagi vodorod atomlari bilan karbonil gruppada kislorod atomlari orasida hosil bo'ladigan vodorod bog'larining miqdori sekin-asta orta boshlaydi. Natijada faqat polimerning amorflanish va shishalanish haroratigina emas, balki zichligi, kristallanish darajasi, qattiqligi va orientirlanish darajalari ham ortadi. Bu esa, o'z navbatida, polimerning mustahkamligi, elastiklik moduli, Issiqqa chidamliligi, mo'rtligi va qattiqligining ortishiga hamda elastikligi, yumshoqligi va cho'ziluvchanligining kamayishiga sabab bo'ladi.

Poliamidlarda hosil bo'ladigan vodorod bog'lari amid guruh miqdori bilan bir qatorda elementar zveno tarkibidagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga ham bog'liq.

Amalda tarkibidagi uglerod atomlari soni juft bo'lgan poliamidlarning

shishalanish va kristallanish haroratlari, qattiqligi, mo'rtligi, mustahkamligi, elastiklik moduli hamda xossalari, tarkibida toq uglerod atomlari bo'lgan poliamidlarga qaraganda yuqoriroq va afzalroq bo'ladi. Chunki elementar zvenosida juft uglerod atomlari bor makromolekulalarda barcha amid va karbonil guruhlar bir-biri bilan vodorod bog'lari hosil qilib bog'lanadi. Agar elementar zvenosidagi uglerod atomlari toq bo'lsa, makromolekula tarkibidagi amid va karbonil guruhlarining bir qismi vodorod bog'lari hosil qiladi, ikkinchi qismi esa o'zaro ta'sirlana olmaydi. Buning sababi toq uglerod atomli zvenolarda ba'zi amid va karbonil guruhlar orasidagi masofaning uzoq bo'lishidir. Tarkibida toq va juft uglerod atomlari bo'lgan poliamidda makromolekularining o'zaro vodorod bog'lari bilan ta'sirlanishini sxematik ravishda quyidagicha tasvirlash mumkin:



juft uglerod atomli poliamid

toq uglerod atomli poliamid

Sxemadan ko'rinib turibdiki, juft uglerod atomli poliamidlarning qutblangan barcha guruhleri o'zaro ta'sirlangan bo'lib, toq uglerod atomli poliamid

makromolekulalarida amid va karbonil guruhlarining faqat yarmi vodorod boqlari hosil qila oladi.

Poliuretan γ polimochevinalar ham xossalari va tarkibidagi qutblangan guruhlarining miqdori jihatidan poliamidlarga o'xshaydi. Ammo poliuretan elementar zvenosidagi oddiy efir bog'lari (-O-CH₂-O- va -O-C-NH-) xuddi poliefirlardagi kabi, qo'shni uglerod atomlarining o'z o'qi atrofida harakatlanishiga qulaylik tug'diradi. Natijada makromolekulaning qayishoqligi ortib, polimerning amorflanish va shishalanish harorati, mo'rtligi, mustahkamligi hamda boshqa xossalari susayib ketadi. Shuning uchun elementar zvenosida teng miqdorda uglerod atomlari bo'lgan poliuretanlar amorflanish haroratlari jihatidan poliamidlardan pastda va poliefirlardan yuqorida turadi.

Poliuretanlarning xossalari ham elementar zvenosidagi uglerod atomlarining juft yoki toqligiga qarab turlicha bo'ladi. Bu polimerlar makromolekulalarida o'zaro ta'sirlanuvchi qutblangan guruhlar miqdorini kamaytirib, polimerning xossalarini xoxlagancha o'zgartish mumkin. Buning uchun amid gruppadagi vodorod atomlarini qutblanmagan turli radikallarga almashtirish kifoya. Natijada poliamidning amorflanish va shishalanish haroratlari keskin pasayib ketadi. Masalan, agar poliundekanamidning azot atomiga bog'langan vodorod atomlari metil gruppaga almashtirilsa, uning amorflanish harorati 182⁰C dan 60⁰ C gacha kamayadi. Poligeksametilenadipinamidning azot atomi yonidagi vodorod atomlarining yarmi metil guruhiga almashtirilsa, polimerning amorflanish harorati 100⁰C ga pasayadi.

Umuman, amid gruppadagi vodorod atomlarini sekin-asta alkil radikallarga almashtirish bilan shishasimon, kristall polimerlarni kauchuksimon va xatto yelimsimon yopishqoq holatga keltirish mumkin.

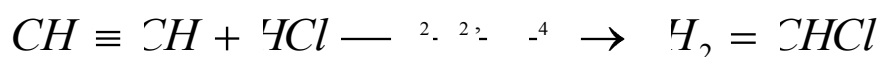
Azot atomiga bog'langan vodorod atomlarining metil gruppaga almashishi natijasida bir tomondan, qutblangan atomlar yo'qolib, makromolekulalararo vodorod bog'lari kamaysa, ikkinchidan, polimerning zichligi ham kamayadi, chunki metil guruhlar makromolekulalarning bir-biriga yaqin joylashishiga imkon bermaydi. Bu ikkala faktor ham polimerning shishalanish va amorflanish harorati,

mustahkamligi, elastiklik moduli hamda boshqa xossalarini yomonlashtiradi va polimer elastik hamda oquvchan bo'lib qoladi.

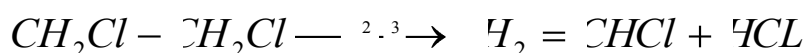
7.8. Поливинилхлорид $[-CH_2-CHCl-]_n$.

Polivinilxlorid vinilxloridni polimerlash natijasida hosil bo'ladi. Vinilxlorid quyidagi usullar bilan olinadi:

a) asetilenga turli katalizatorlar ishtirokida vodorod xlorid biriktirilsa vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiyani gaz yoki suyuq fazada olib borish mumkin. Buning uchun oldin katalizatorlarni xlorid kislotada eritib, eritmadan asetilen o'tkaziladi. Katalizator sifatida mis monoxlorid va ammoniy xlorid yoki simob, mis va qalay xloridlar aralashmalari ishlatiladi. Reaksiya $65-100^{\circ}C$ haroratda olib boriladi:



b) simmetrik dixloretanni turli katalizatorlar ishtirokida degidroxlorlansa ham vinilxlorid hosil bo'ladi. Reaksiya $800-1000^{\circ}C$ trofida alyuminiy oksid, kaolin, pemza kabi moddalar katalizatorligida olib boriladi. Agar katalizator sifatida faollangan ko'mir olinsa, dixloretan $250-350^{\circ}C$ da degidroxlorlanadi:



Polimerlash uchun ishlatiladigan vinilxloridga boshqa gazlar aralashmagan bo'lishi va u azot atmosferasida saqlanishi kerak. Vinilxlorid oddiy sharoitda rangsiz, xushbo'y hidli gaz bo'lib, $-14^{\circ}C$ da suyuqlikka aylanadi va $-115^{\circ}C$ da qotadi. Vinilxlorid yorug'lik, ultrabinafsha nur ta'sirida qizdirilganda, katalizatorlar va inisiatorlar ishtirokida oson polimerlanib polivinilxloridga aylanadi.

Sanoatda vinilxlorid emulsiyada turli inisiatorlar ishtirokida polimerlanadi. Inisiatorlar sifatida turli peroksidlar, ozon va kislorod ishlatiladi. Buning uchun

monomerni metanol, dioksan, benzol, Atseton kabi suyuqliklarda eritib, reaktorga solinadi. Olingan suyuqlikda monomer yaxshi erishi, polivinilxlorid esa erimasligi shapt. So'ngra eritmaga benzoil peroksid qo'shib, aralashma 10-60⁰C da isitiladi. Natijada vinilxlorid polimerlanib, kukun holdagi polimer reaktor tubiga cho'kadi.

Vinilxloridni emulsion polimerlash ayniqsa katta ahamiyatga ega. Chunki bunda monomer tezda polimerlanib, molekulyar og'irligi katta polimer hosil bo'ladi. Bundan tashqari, bu usulda olingan polivinilxlorid lateks holda bo'lib, uni shu holda qayta ishlash mumkin. Emulsion polimerlash ham 40-50⁰C a turli peroksidlar ishtirokida olib boriladi, bunda emulgator sifatida sovunlar ishlatiladi. Polivinilxlorid oq yoki sarg'ish qattiq polimer bo'lib, kristallana olmaydi. U alanga ta'sirida suyuqlanmaydi va yonmaydi, balki parchalanadi. Polivinilxloridning ko'pgina xossalari 15-jadvalda keltirilgan.

Polivinilxlorid oddiy sharoitda organik erituvchilarda erimaydi. Faqat 80⁰C dan yuqori haroratda benzol, xlorbenzol, ba'zi ketonlar va efirlarda eriydi. Oddiy haroratda u konsentrlangan sulfat kislota, suyultirilgan nitrat kislota va 20 foizli ishqor eritmaları ta'siriga yaxshi bardosh beradi, lekin quyosh nuri va Issiqlik ta'siriga chidamli emas.

19-Jadval.

Izotrop holdagi polivinilxloridning fizik-kimyoviy, mexanik va elektrik xossalari

O'rtacha molekulyar og'irligi	200000 gacha
Solishtirma og'irligi, kg/sm ³	1,35-1,45
Shishalanish harorati, ⁰ C	85
Parchalanish harorati, ⁰ C	140-160
Mo'rtlanish harorati, ⁰ C	20
Issiqqa chidamliligi, Martens bo'yicha, ⁰ C	70-80
Cho'zilishga mustahkamligi, kg/sm ²	450-500
Nisbiy cho'ziluvchanligi, %	20

Qoldiq cho'ziluvchanligi, %	10
Elastiklik moduli, kg/sm ²	50000-70000
Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/sm ²	15-16
Dielektrik doimiysi	3-4,5
Dielektrik isroflar burchak tangensi	0,04-0,08

Polivinilxlorid yaxshi dielektrik xossalarga ega. Shuning uchun u turli elektr asboblari yasashda, elektr simlari va kabellarning ustini qoplashda ishlatiladi.

Polivinilxlorid turli agressiv moddalarta'siriga chidamli bo'lgani uchun texnikada, asosan, har xil trubalar yasash, reaktorlarning ichki tomonini qoplashda ishlatiladi. Polivinilxloriddan turli laklar va kimyoviy tolalar ham olinadi. Qurilishda ishlatiladigan linoleum ham polivinilxlorid asosida olinadi. Bulardan tashqari, vinilxloridning ko'p soplimerlari ham sanoat ahamiyatiga ega.

1- Laboratoriya ishi

Monomer konsentrasiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri

Ishning maqsadi: Vinil monomerini (masalan, akrilonitril) eritmada polimerlanishini o'rganish va polimerlanish reaksiyasini monomer bo'yicha tartibini aniqlash.

Reaktivlar: Akrilonitril (yoki boshqa monomer), inisiator (azoizobisizobutironitril), erituvchi (CCl₄ 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 grammdan inisiator solinadi va ustiga 1 mldan stirol (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, inisiatorning og'irligi monomerga nisbatan 0,5 % ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar nomerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan, CCl₄) quyiladi. Monomer 1 mldan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5; 1,0 va 2,0 mldan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tortib olib, unga eritmalarni quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan usulda

polimerlanishni kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning konsentrasiyasi quyidagicha topiladi:

$$[M] = \frac{g \times 100}{M \times V}; \text{ mol/l}$$

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

Kuzatilgan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentrasiyasi mol/l	Vaqt t, min	h	Δh	$\Delta V, \text{cm}^3$	X, %

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

2- Laboratoriya ishi

Butilmetakrilatning radikal polimerlanishida inisirlash tezligini aniqlash

Ishning maqsadi: Ingibitor yordamida butilmetakrilat uchun inisirlanish tezligi (V_{in})ni aniqlash.

Reaktivlar: Ingibitor- 2,2*,6,6*-tetrametil-4-oksipiperidil-N-oksil (tanan), butilmetakrilat, inisiator- azoizobisizobutironitril (AIBN).

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

Ishning bajarilishi: Uchta probirkaning har biriga 0,01 g (atrofida) dan AIBN solinib, ularni 2 mldan butilmetakrilatda eritiladi. Ikkinchi va uchinchi probirkalarga tananning 0,25 % li spirdagi eritmasidan (avval tayyorlab qo'yilgan) 0,05 va 0,1 ml quyiladi (qo'shilgan eritmada ingibitorning og'irligi 0,000125 va

0,00025 grammga teng). So'ngra probirkalardagi eritmalar yuqorida bayon etilgan usullar asosida dilatometrlarga quyiladi. Berilgan haroratda polimerlanish kinetikasini natijalari asosida hisoblar qilinadi va jadvalga yoziladi.

Jadvaldagi natijalar asosida polimer unumi (%)ning vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi. Polimerlanishning boshlang'ich tezligi tenglama yordamida hisoblab chiqiladi. Grafikdan induksion davrning kattaligi aniqlanadi. Induksion davr deb, dilatometr termostatga tushirilgandan to polimerlanish boshlanishi uchun ketgan vaqtga aytiladi. By esa grafikdan topiladi.

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

Bu tenglama yordamida inisirlanish tezligi hisoblanadi. By tenglamada α -stexiometrik koeffisient bo'lib, u ingibitorning bir molekulasi nechta o'sayotgan zanjirni uzilishini ta'minlashini ko'rsatadi (tanani uchun $\alpha = 1$). t_{ind} - induksion davr kattaligi, sek. $[I_{ing}]$ - ingibitor konsentrasiyasi, mol/l.

Shunday qilib, polimerlanish tezligi (ingibitorsiz pomerlanishdagi qiymat ishlatiladi) V va $[M]$ ni bilgan holda $K_p/K_0^{0.5}$ nisbatning qiymatini quyidagi tenglama asosida hisoblash mumkin:

$$V = \frac{r_{0.5}}{uH} \frac{K_{yc}}{K_{y3}^{0.5}} [M]^{-1}$$

3- Laboratoriya ishi

Akrilonitrilning eritmada polimerlanishi

Ishning maqsadi: Poliakrilonitrilning molekulyar massasini va polimer hosil bo'ulish unumini polimerlanish vaqtiga bog'liqligini o'rganish.

Reaktivlar: haydalgan stirol, benzoil peroksid, benzol, izopropil spirti.

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

Ishning bajarilishi: 4 ml stirol va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga bir xil miqdorda o'lchab qo'yiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60°C gacha qizdirilgan suv termostatiga quyiladi. Oradan 30 minut o'tgach 1-ampula, 60, 90 va 120 minut o'tgach 2,3 va 4 ampulalar ochiladi. Qulaylik uchun ampulalarni kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayoqcha bilan qorishtirilib, 10 ml izopropil spirtli stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmadan silkitish (dekontasiya) bilan ajratiladi-da, izopropil spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va 60-80°C haroratda quritgich shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Hosil bo'lgan polimerlarni 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.

4- Laboratoriya ishi

Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish inisiatori bilan polimerlanishi

Ishning maqsadi: Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga asoslangan polimerlanish inisiatorlari bilan tanishish.

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

Jihozlar: 250 ml sig'imli uch og'izli, qaytarma sovutgich, qorgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksiya kolba (1 dona), suv hammomi, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi.

Ishning bajarilishi: Kolbaga 20 ml distillangan suv, 0,15 g ammoniy persulfat va 0,1 g natriy tiosulfatdan tayyorlangan eritma quyiladi. Eritmaga 5 g akrilonitril qo'shiladi va mexanik aralashtirgich bilan eritmani aralashtirib turilgani

holda 60°C li suv hammomida 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan polimer cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlanib, sulfid ioniga nisbatan salbiy reaksiya berguncha iliq suv bilan yuviladi. Hosil bo'lgan polimerni 60°C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va tortiladi. Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

5- Laboratoriya ishi

Akrilonitrilning munchoqsimon (suspension) polimerlanishi

Ishning maqsadi: Munchoqsimon polimerlanish reaksiyasini olib borishni o'rganish.

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

Jihozlar: ikki og'izli, uzunligi 150 mm, diametri 40 mm bo'lgan aralashtirgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan shisha reaktor, suv hammomi. Zarrachalarni fraksiyaga ajratadigan maxsus elakchalar.

Ishning bajarilishi: Reaksiyon probirkaga 30 ml distillangan suv solib, unda 0.1 g polivinil spirti eritiladi. Eritmaning ustiga 5 g stirol va 0.1 g benzoil peroksid qo'shilgach, aralashtirgich ishga solinadi, so'ngra reaksiyon idish qaynash darajasigacha isitilgan suv hammomiga joylashtiriladi. Monomer tomchilari suyuqlik hajmiga baravar taqsimlanadigan tezlik bilan reaksiyon muhit aralashtiriladi. Suv hammomidagi harorat 80°C ga tushganda, qizdirish yana 2 soat davom ettiriladi. Olingan munchoqsimon polimer bo'laklari distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va 30-40°C li quritgich shkafda quritiladi. Chiqqan polimerning miqdori aniqlanadi va polistirol munchoqlarini fraksiyalarga ajratilib, ularning miqdori topilib, o'lchamlari bo'yicha taqsimlanish egri chizig'i chiziladi.

6- Laboratoriya ishi

Akrilonitrilni massada polimerlanish kinetikasi

Ishning maqsadi: Akrilonitrilning inisiatorni turli xil konsentrasiyalarida polimerlanish tezligini o'rganish va inisiator bo'yicha reaksiyaning tartibini topish.

Reaktivlar: Akrilonitril, azobisizobutironitril, geksan yoki petroley efiri, inert gaz.

Jihozlar: Refraktometr, 20° va 70°C li termostat, shlif probkali probirkalar (3 ta), byukslar (3 ta), 100 mlli stakanlar (3 ta), pipetka, uzun ignali shprits, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uchta shlifli probirkaga 15 grammdan stirol quyib 0,2, 0,5 va 1% (monomer og'irligiga nisbatan) inisiator qo'shiladi. Inisiator soat oynasida analitik tarozida aniqlik bilan tortib olinadi. Hosil qilingan eritmalar inert gaz bilan 10 minut puflab yuboriladi (tozalangan azot bo'lsa ham bo'ladi). So'ngra probirkalar og'zi berkitilib, 70°C li termostatga joylashtiriladi. har 10 minutda probirkalardan shprits orqali biroz eritma olib refraktometrda sindirish ko'rsatkichi topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Miqdor, g		Inisiator, %	Vaqt, min	n_D^{20}	Polimer unumi	
Monomer	inisiator				g	%

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

Polimer unumini n_D^{20} ga bog'liqligi

n_D^{20}	polimer unumi, %	n_D^{20}	polimer unumi, %
1,5420	0	1,5500	16
1,5429	2	1,5504	17

1,5435	3	1,5508	18
1,5441	4	1,5511	19
1,5446	5	1,5515	20
1,5451	6	1,5518	21
1,5455	7	1,5520	22
1,5461	8	1,5523	23
1,5465	9	1,5525	24
1,5468	10	1,5528	25
1,5475	11	1,5531	26
1,5482	12	1,5534	27
1,5488	13	1,5537	28
1,5492	14	1,5540	29
1,5495	15	1,5543	30

Reaksiya tezligini mol/l.s da 1- ishdagi kabi hisoblanadi. Olingan natijalardan foydalanib $\lg V$ ni $\lg [I]$ koordinatalarida grafik chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $t g \alpha$ dan reaksiyaning inisiator bo'yicha tartibi topiladi ($\lg V = \lg K + n \lg [I]$).

7- Laboratoriya ishi

Stirolning kationli polimerlanishi

Ishning maqsadi: Stirolni $TiCl_4$ ishtirokida polimerlanishini o'rganish.

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

Jihozlar: Uch og'izli kolba (350 ml), zatvorli aralashtirgich, tomchilovchi voronka, termometr, pipetka (2 ml).

Ishning bajarilishi: toza quritilgan kolbaga, aralashtirgich, termometr, voronka o'rnatilib, inert gaz bilan puflanadi. 3-5 minut hamma ishlar sistemaga suv (nam) tushmaslik shartida olib boriladi. So'ngra kolbaga 140 ml dixloretan quyilib

0°C gacha uni sovutiladi. Unga quruq pipetka yordamida 2 ml $TiCl_4$ qo'shilib, voronka orqali tomchilatib 7 ml stiroil qo'shiladi. Monomer 30-40 minut davomida qo'shiladi. Bu vaqtda kolbadagi harorat 0°C dan oshmasligi kerak. Monomer qo'shib bo'lingach reaksiya yana 30 minut davom ettiriladi. Hosil bo'lgan polimer eritmasini 150-180 ml metanolga quyib, cho'kmani ajratib olinadi va metanol bilan yuvilib, quritiladi.

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

8- Laboratoriya ishi

Metilmetakrilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi

Ishning maqsadi: Sopolimerlanish konstantalarini Faynman-Ross metodi bilan aniqlash.

Reaktivlar: Metilmetakrilat, metakril kislotasi, azobisizobutironitril (inisiator).

Jihozlar: Ampulalar (4 ta), pipetkalar (2 ta), 100 ml ?ajmli 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 inisiator solinadi va 5 mldan metilmetakrilat va metakril kislotasining quyidagi molyar nisbatlarida quyiladi (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Aralashmalar to'la erib ketguncha kutiladi va ampulalarni o'zi kavsharlanib yoki shlifli probkalar bilan berkitilib 60°C li termostatga o'rnatiladi. Sopolimerlanish reaksiyasi 5-10% polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Keyin ampulalar sovutilib, undagi eritmalar stakandagi cho'ktiruvchiga (HCl ning 5% eritmasi) sekin asta tomiziladi. Hosil bo'lgan cho'kma ajratilib, yuviladi va quritiladi.

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

9- Laboratoriya ishi

Adipin kislotasini dietilenglikol bilan polikondensatlanishi

Ishning maqsadi: Polikondensatlanish reaksiyasiga haroratning ta'sirini o'rganish.

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

Jihozlar: 100 ml sig'imli 4 og'izli kolba, mexanik aralastirgich, termometr (200°C li), sovutgich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok (kapilyarlik), soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Reaksiya kolbaga 9,5 ml (0,1 mol) adipin kislota va 0,152 g (0,8 mol) p-toluolsulfokislota solinadi. Dastlab qizdirilgan Vud qotishmali hammomga kolba o'rnatiladi. Naychadan inert gaz o'tkazib qo'yiladi va polikondensatlanishni 150°C da olib boriladi. Termometr o'rnatilgan joydan reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna 45 minutda, keyingilari esa har 15 minutda olib turiladi. Shunday ishni 160, 170 va 180°C haroratlarda ham o'tkaziladi. Kolbadan namuna olayotganda aralastirgich to'xtatib turiladi va kapilyarli rezina noki bilan 1 millilitr namuna olinadi. Olingan namuna juda tezlik bilan avvalo tortilgan stakanga puflab tushiriladi. So'ng stakanga 10 ml xloroform quyiladi va ustiga 10 ml etil spirta quyilib polimer eritmasi hosil qilinadi. Eritma 0,1 n KOH ning spirtli eritmasi bilan titrlanadi.

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

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

W- reaksiya aralashmadan olingan namunaning og'irligi, g; N_0 - namunadagi zvenolarning mollar soni, P- reaksiyaning tugallanish darajasi, r- katalizatorning mollar sonini zvenoning mollar soniga nisbati. 190 p-toluolsulfokislota molekulaning molekulyar massasi. $r = 0,004$ ga teng, S esa bir efir bog'iga to'g'ri kelgan polimer zvenosining molekulyar og'irligi:

$$S = \frac{M_a + M_D - M_B \cdot H_2O}{2} = 08$$

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

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

B ning ma'lum qiymatlarida polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

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

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

$$\frac{1}{1 - P} = \frac{E - 8}{108,76 - 1,004 E}$$

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

Vazifa: poliefir hosil bo'lish reaksiyasi yozilsin. Haroratning reaksiyani tugallanish darajasiga ta'siri tushuntirilsin.

10- Laboratoriya ishi

Chiziqsimon poliuretanning olinishi

Ishning maqsadi: Poliuretanni 2,4-toluilendiizosianat va uchetilenglikoldan olish.

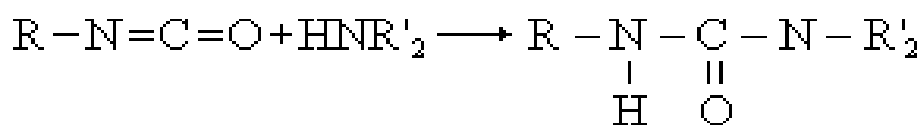
Reaktivlar: Haydab olingan 2,4-toluilendiizosianat, uchetilenglikol, xlorbenzol.

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

Ishning bajarilishi: Reaksiyon kolbaga avvalo 240 g xlorbenzol, 15 g 2,4-toluilendiizosianat va 15 g uchetilenglikol quyiladi. Sovutgichni va termometrni kolbaga o'rnatib reaksiyon aralashmani 6 soat aralashtirilib turgan holda qaynatiladi. So'ngra reaksiyon aralashma sovutiladi, reaksiyaga kirishmagan moddalar suv bug'i bilan haydaladi. Qolgan massa farfor kosachasiga o'tkazilib, kondensatni ajratib tashlab, polimer 80°C da quritgich shkafida quritiladi.

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

Izosianat guruhini aniqlash: Izosianat guruhini topish quyidagi reaksiyaga asoslangan:



100-200 ml sig'imli kolbaga (2 dona) 0,3-0,4 g polimer (analitik tarozida tortib olinadi) ustiga 10 ml dietilaminning Atsetonli eritmasi quyiladi. Kolbalarni og'zi berkitiladi. Aralashma 40°C da shkafda 1 soat qizdirib quyiladi. So'ngra ko'k rangli bromfenol indikator yordamida 0,5 n HCl eritmasi bilan titrlanadi. Izosianat guruhining miqdori (X, % da) quyidagicha hisoblanadi:

$$X = \frac{(a - \nu) \cdot K \cdot 0.021 \cdot 100}{g};$$

a-kontrol tajribada sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml
b-namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml.
0,021-1 ml HCl eritmasiga to'g'ri kelgan izosianat guruhining miqdori, g
-polimer namunasining og'irligi, g.

11- Laboratoriya ishi

Epoksid smolasining olinishi

Ishning maqsadi: Adipin kislota va diglisidil efiridan epoksid smolasini olish.

Reaktivlar: Adipin kislota, diglisidil efiri, dioksan, temir xlorid, 0,05 n KOH eritmasi, atseton, geptan, fenolftalein.

Jihozlar: Uch og'izli kolba, Erlenmeyer kolbasi, byuretki, pipetka.

Ishning bajarilishi: Mexanik aralashtirgich, termometr o'rnatilgan uch og'izli kolbaga 2 g (0,01 g/mol) adipin kislota, 3,6 g (0,027 g/mol) diglisidil efiri va 17 ml dioksan solinadi. Reaksiya aralashma 10 min aralashtiriladi. So'ngra 0,02 g temir xloridi katalizator sifatida (kislota og'irligida 1%) qo'shib, 90°C da kolba 5 soat davomida qizdiriladi. Reaksiyaning kinetikasi o'rganilishi maqsadida vaqti-vaqti bilan reaksiya aralashmadan 0,1 ml namuna olinib turadi.

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

Vazifa: Reaksiya sxemasi yoziladi. Namunalarda epoksid guruhini miqdori topiladi. Reaksiya davomida har bir eshichdagi reaksiyaning tugallanish darajasi (P) topiladi. Buning uchun quyidagi ifodadan foydalaniladi:

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%$$

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

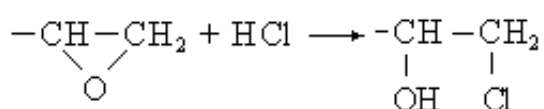
$C - t$ vaqtda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

Олинган натижалар қуйидаги жадвалга ёзилади:

Reaksiya boshlangandan o'tgan vaqt, soat	0,05 n KOH ning miqdori, ml	Reaksiyaning tugallanish darajasi, %	Epoksi guruhining miqdori, %

Epoksid guruhlarini aniqlash.

Epoksid guruhlarining miqdorini topish ularni vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishib xlorgidrin hosil qilish xossasiga asoslangan:



Gidroxlorlash reaksiyasi olib borish uchun turli erituvchilar ishlatiladi. Atseton, piridin, xloroform bilan piridin aralashmasi, dioksan, efirlar erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Erituvchilar ishlatilishi oldidan obdon suvdan quritiladi.

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

$$X = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100/ g$$

V_1 - kontrol kolbadagi eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1n NaOH eritmasining hajmi, ml. V_2 - analiz qilinayotgan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasini hajmi, ml. 0,0043– 1 ml 0,1 n NaOH eritmasiga to'g'ri keladigan epoksid guruhini miqdori. g- polimerning og'irligi, g. F– tuzatish koeffisienti. 0,2 n HCl ni eritmasi toza, haydalgan 11 atsetonda 17 ml konsentrlangan HCl ni eritib tayyorlanadi.

12- Laboratoriya ishi

Polimetakril kislotasini ϵ - kaprolaktam bilan aminlash

Ishning maqsadi: polimetakril kislotasini ϵ - kaprolaktam bilan aminlab, metakril kislotasi bilan N-metakriloilkaprolaktam sopolimerini olish.

Reaktivlar: polimetarkil kislotasi, dimetilformamid ϵ - kaprolaktam, etil spirta, xlorid kislotasining 5-10 % li eritmasi, dietil efiri, kaliy gidroksidining 0,1 normalli spirtli eritmasi, fenolftalein.

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

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

250 mlli uch og'izli kolba, teskari sovutgich, termometr va aralashtirgich bilan birga yig'ib, unga 25,8 g polimetakril kislotasi va 100 ml dimetilformamid quyib, polimer eriguncha aralashtiriladi va 70°C da qizdiriladi. Polimer to'liq erigandan so'ng, 34 g ϵ - kaprolaktam qo'shiladi, so'ng dimetilformamid (153°C) qaynaguncha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 4-6

soat davomida olib boriladi. Reaksiya jarayonida reaksiyon aralashmadan 5 ml dan olinadi:

birinchisi- komponentlar erigandan so'ng, keyingisi- 30 minutdan keyin va har soatda dimetilformamid qaynayotganda olinadi. Polimerni ajratish uchun kolbadagi aralashmani 5-10% li xlorid kislotasi tutgan 200 mlli stakanga aralastirib quyiladi, ajralgan polimeri distillangan suv bilan xlor ionlari (AgNO_3) qolmaguncha yuviladi. Polimerni tozalash uchun qayta cho'ktiriladi. Olingan 2-, 3-namunalarni spirtida eritib, dietil efirida cho'ktiriladi, qolganlarini dimetilformamidli eritmadan suv bilan cho'ktiriladi. Polimer avval havoda, so'ngra $50-60^\circ\text{C}$ da vakuumda quritgich shkafida quritiladi. Karboksil guruhlarning miqdori aniqlanib, sopolimerning tarkibi aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

Reaksiya vaqti, minut	Titrlash uchun olingan polimer og'irligi, g.	Titrlash uchun sarflangan ishqor eritmasining miqdori, ml.	COOH- guruhlar miqdori, % (massa).

Olingan natijalar asosida karboksil guruhlar miqdori o'zgarishining kinetik bog'liqligi chiziladi. So'ngra polimetakril kislotasi va olingan sopolimerning suv, etil spirti, Atseton va dimetilformamidida eruvchanligi aniqlanadi. Natijalar jadvalga ko'chiriladi.

Вазифа: Polimetakril kislotasi bilan u ϵ - kaprolaktamni aminlash reaksiyasini yozing, polimetakril kislotasi va sopolimer eruvchanligini taqqoslang.

13- Laboratoriya ishi

Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi va olingan polimerni xarakterlash

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

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

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

Ishning bajarilishi: 1) poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'tkazish; 2) reaksiyon aralashma namunalarining gidroliz darajasini aniqlash; 3) sopolimerning molekulyar massasini uning eritmasi qovushqoqligi orqali aniqlash.

Ishqoriy gidroliz jarayoni maxsus asbobda amalga oshiriladi. 70 mlli reaksiyon idishga 50 ml poliakrilamidning 1% li suvli eritmasidan quyib, 50°C li doimiy haroratda aralashtiriladi. Shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml natriy gidroksidining 5,0 M eritmasidan qo'shiladi, shunda jarayon boshlangan hisoblanadi. Reaksiya 50°C da 2 soat davomida olib boriladi. Gidroliz kinetikasi potentsiometrik usul bilan nazorat qilinadi. Gidroliz darajasini aniqlash uchun reaksiya boshlangandan so'ng 5 minut o'tgach shpris yordamida namuna (2 ml) olinadi. Keyingi namunalar 1 soat davomida har 15 minut va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi. Polimer gidroliz darajasini aniqlash uchun 50 ml distillangan suv solingan byuksga reaksiyon aralashma solinadi va pH-metr yordamida potentsiometrik titrlanadi.

Gidroliz darajasini aniqlash

Polimerning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik titrlash asosida gidrolizlangan poliakrilamidning makromolekulasidagi natriy akrilatning miqdori (% mol) aniqlanadi.

$$h_{\text{dap}} = \frac{(V - V_0) \times 1 \times .001}{\frac{c \times V_1}{100} - (V - V_0) \times N \times 3 \times .001}$$

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

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

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

Sopolimerning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi. η_{con}/C — C bog'liqlik grafigidan $[\eta]$ -xarakteristik qovushqoqlikni topib, sopolimer molekulyar massasi Mark-Kun-Xauvink foromulasidan $[\eta]=KM^\alpha$ aniqlanadi, K va α - konstantalari poliakrilamidning gidroliz darajasiga bog'liqligi grafigidan topiladi.

Вазифа: Poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyani yozing. Hidrolizgacha va gidrolizdan keyingi kimyoviy tarkiblarni taqqoslang. Olingan sopolimerning molekulyar massasini aniqlang.

14- Laboratoriya ishi

Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi

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

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

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

Ishning bajarilishi: 1) poliakrilamid va akrilamidnash 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. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziqlari bir grafikda chiziladi.

Vazifa: Polimer va monomerning ishqoriy gidrolizlanish kinetik egri chiziqlarini taqqoslang.

15- Laboratoriya ishi

Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning har xil konsentrasiyalarida o'rganish

Ishning maqsadi: poliakrilamid gidrolizlanish tezligini ishqor va polimerning turli konsentrasiyalarida 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, elektromexanik aralashtirgich, termostat, uzun ignali 2 mlli shpris, shisha va kumush xlorid elektrodli pH- metr, magnitli aralashtirgich, 70 ml hajmli stakan, 50 mlli byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov silindri, 2 mlli mikrobyuretka.

Ishning bajarilishi: 1) polimerning (ishqorning konsentrasiyasi doimiy) va ishqorning (polimerning konsentrasiyasi doimiy) turli konsentrasiyalarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'rganish; 2) reaksiyon aralashma

namunalarida gidroliz mahsulotining kimyoviy tarkibini aniqlash; 3) polimer va ishqor bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibini aniqlash.

Reksion idishga poliakrilamidning 1% li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50°C gacha ko'tariladi va shu haroratga yetgach, reksion aralashmaga 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi qo'shiladi va shu ondan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50°C da olib boriladi va potensimetrik titrlash uchun 2 mldan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi.

Xuddi shunga o'xshash tajribalarni gidrolizlovchi agentning turli konsentrasiyalari bilan olib boriladi. Buning uchun reksion idishga poliakrilamidning 1% li eritmasidan 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.

Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidroliz darajasini 4 xil konsentrasiyadagi gidrolizlovchi agentlar uchun kinetik o'zgarishi egri chizig'i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning oqish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Keyin V va natriy gidroksidining konsentrasiyasi qiymatlari logarifmlanadi.

Tajriba natijalari jadvalga yoziladi

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

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

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

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

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

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

$\lg V - \lg [PAA]$ bog'liqlik grafi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensidan

poliakrilamid bo'yicha reaksiya tartibi topiladi.

Vazifa: Poliakrilamid gidroliziga polimer va gidrolizlovchi agent konsentrasiyasi ta'sirini tushuntiring.

16- Laboratoriya ishi

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: polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (-rasm), elektromexanik aralastirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 mlli shpris, shisha va kumush xlorid elektrodli pH- metr, magnitli aralastirgich, 20 mlli byuretka, 70 ml hajmli stakan, 2 mlli mikro-byuretka, 50 mlli 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 ish faollanish energiyasini hisoblash.

-rasmdagi 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 potensiometrlik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi. Xuddi tunga o'xshab tajribalarni 40, 60 va 70°C larda olib boriladi.

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi

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

Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini 4 xil harorat uchun kinetik o'zgarish egri chizig'i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning oqish burchak tangensi

gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Olingan natijalarni quyidagi jadvalga ko'chiriladi.

Olingan natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi

№	Harorat, K	V , % (mol)/min	LgV	E , kJ/mol

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

$$E = (4,57 \cdot tg\alpha) \cdot 4,19 .$$

Vazifa: Poliakrilamidning ishkoriy gidrolizlanish kinetikasiga xaroratning ta'sirini tushuntiring.

17- Laboratoriya ishi

Sellyulozaning murakkab efirlarini olish (ish mo'rili shkaf ostida bajariladi)

Ishning maqsadi: sellulozaning diasetat bilan triasetat efirlarini olish.

Reaktivlar: selluloza, kons. sulfat kislota, suvsiz sirka kislota (muzsimon), sirka angidridi, metilxlorid, metanol, benzol, etanol.

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

Ishning bajarilishi: 1) selluloza diasetat va triasetat efirlarini olish; 2) olingan selluloza hosilalarining xossalari solishtirish.

2 g maydalangan sellyuloza ni 250 mlli keng og'izli kolbaga solib, uning ustiga 3 ml konsentrlangan sulfat kislotasi bilan 7 ml sirka kislota aralashmasi qo'shiladi. Sellyulozani bir xilda ho'llash uchun shisha tayoqcha bilan aralashmani aralashtiriladi. Kolba og'zini shisha yopqich (probka) bilan mahkam berkitib, uy haroratida 15 minut ?oldiriladi. Keyin kolbadagi aralashma ustiga 15 ml toza sirka anhidridi bilan 5 ml sirka kislota aralashmasi quyiladi va kolba og'zini berkitib, 50°C li suv hammomida qizdiriladi. 15 minut o'ttandan keyin sellyuloza eriydi va 20 minutdan so'ng reaksiya tugaydi. Olingan eritmani teng ikki qismga bo'lib, sellyuloza diasetati va triasetati olish uchun keyin foydalaniladi.

1. Sellyuloza triasetatini olish.

Olingan eritmaning bir qismini ehtiyotkorlik bilan 250 lli stakanga quyib, undagi ortiqcha sirka anhidridini parchalash uchun unga 8 ml 80% li sirka kislota (60°S) qo'shiladi. Bunda sellyuloza asetatini cho'ktirmaslikka e'tibor berish kerak. Eritmani 60°S da 5 minut davomida qizdirilgandan so'ng sellyuloza triasetati oson yuviladigan oq g'ovak cho'kma ?olida cho'kadi. Cho'kmani filtrlab, 100 ml distillangan suv bilan yuvib, 15 minutdan keyin dekantasiya qilinadi. Oqova suv neytral sharoitga kelguncha yuvish davom ettiriladi. Filtrlash yo'li bilan polimerni suvdan ajratiladi va 150°S da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

2. Sellyuloza diasetatini olish.

Sellyuloza diasetatini olish uchun eritmani ikkinchi qolgan qismiga 60°C da isitilgan 10 ml 70% li sirka kislotasi bilan 3-4 tomchi sulfat kislota aralashmasi sekin-asta aralashtirib quyiladi. Reaksiyon aralashmani berkitilgan holda 1-1,5 soat davomida 80°C da ushlab, xuddi 1-qismda ko'rsatilganidek ishlanadi.

Topshiriq: a) sellyuloza diasetatini olish reaksiyasini yozing; b) sellyuloza diasetati miqdorini foizlarda aniqlang;) sellyuloza diasetati metilenxlorid va metanol (9:1) aralashmasi va atsetonda eruvchanligini kuzating.

3. Atsetil guruhlar miqdorini aniqlash.

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

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

$$X = \frac{0.03 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot 100 = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2)}{q} \cdot K$$

bunda: V_1 - namunasiz eritmani titrlash uchun ketgan 0,5 n li sulfat kislota hajmi, ml; V_2 - atsetatlarni titrlash uchun ketgan 0,5 n li sulfat kislota hajmi, ml; K- sulfat kislota eritmasi konsentratsiyasini aniq 0,5 normalga keltirish uchun kerakli tuzatma koeffisienti; q- sellyuloza asetataning og'irligi, g; 0,03- 1 ml 0,5 n sulfat kislota to'g'ri kelgan sirka kislota miqdori, g. Atsetil guruhlar miqdorini topish uchun bog'langan sirka kislota miqdori (X) ni 0.7167 ga ko'paytiramiz:

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

18- Laboratoriya ishi

Karboksimetilsellyuloza olish

Ishning maqsadi: tarkibida karboksil guruh tutgan sellyuloza olish.

Reaktivlar: ishqoriy sellyuloza, natriy monoxlorasetat, metil spirti.

Jihozlar: 250 ml sig'imli, og'zi mahkam yopiladigan kolba 1 dona, chayqatish asbobi, Byuxner voronkasi, chinni kosacha, Sokslet asbobi, 1 litrli stakan.

Ishning bajarilishi: Sellyulozaga konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, ishqoriy sellyuloza hosil bo'ladi. Natijada sellyulozaning kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari o'zgaradi. Tarkibida 30% atrofida α - sellyuloza bo'lgan ishqoriy sellyulozadan 10 g va natriymonoxlorasetatdan 8 g chinni kosachada shisha tayoqcha bilan 20 minut davomida yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma 250 mlli kolbaga solinib, chayqatish asbobi yordamida 1 soat chayqatiladi. Shundan keyin kolba oldin 45°C li termostatda 4 soat, so'ngra uy haroratida bir necha soat saqlanadi. Hosil bo'lgan modda 60 ml suvda eritilib, 1 litrli stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta-sekin metil spirti quyilsa, karboksimetilsellyuloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, hovonchada ozgina metil spirti bilan aralashtiriladi-da, yana filtrlanadi. Karboksimetilsellyuloza tarkibidagi osh tuzini yo'qotish uchun u Sokslet asbobiga solinib, metil spirti bilan 20-24 soat ekstraksiya qilinishi kerak.

Topshiriq: a) Hosil bo'lgan karboksimetilsellyulozaning miqdori aniqlansin:
b) karboksimetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

Karboksimetilsellyuloza (KMS) ning efirlanish darajasini aniqlash.

Bu usul KMS ning misli tuzini hosil qilib, undagi mis miqdorini aniqlashga asoslangan. KMS ning misli tuzi quyidagicha hosil qilinadi: KMS ning natriyli tuzidan 8 g olib. 1 litrli stakanda 800 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1 normalli eritmasi yordamida fenolftalein ishtirokida neytrallanadi. Eritmada kuchsiz kislota muhiti hosil qilishi uchun unga 0,1 normalli sulfat kislota eritmasidan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis sulfatning 0,25 normalli eritmasidan byuretka yordamida 150 ml quyiladi. Karboksimetilsellyulozaning misli tuzi to'la cho'kish uchun u uy haroratida 20 minut saqlanadi. So'ngra KMS ning cho'ktirilgan misli tuzi chinni hovonchaga oxistalik bilan olinadi. Hovonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirti solib aralashtiriladi va spirtning 20% li eritmasi bilan bir necha marta dekantasiya qilinadi. So'ngra tuzga yana 30 ml spirt qo'shib, u yana 3-4 marta yuviladi. Natijada tuz tarkibidagi sulfat ionlari yuvilib ketadi. KMS ning tozalab yuvilgan

misli tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuboriladi-da, tuzning o'zi soat shishasiga

solinib, 40°C da 20 minut quritiladi. KMS ning hosil bo'lgan tuzi maydalanib, undagi misning miqdori va namligi aniqlanadi. Mis miqdorini aniqlash asosida KMS ning efirlanish darajasi topiladi.

Misning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

250 ml li konussimon kolbaga KMS ning misli tuzidan 0,5-0,6 g va distillangan suvdan 100 ml solinadi. Natijada tuzning suvdagi suspenziyasi hosil bo'ladi. Uning ustiga ammiakning 5% li eritmasidan 5-8 ml tomiziladi. Agar suspenziya tinmasa, ammiak eritmasidan 2-3 ml quyiladi. Bunda eritma oqara boshlaydi. So'ngra eritma ustiga sirka kislotaning 6 n li eritmasidan 5 ml va 15 g kaliy yodid solinadi. Oradan 2 minut o'tgach, eritma natriy tiosulfatning 0,1 normalli eritmasi bilan titrlanadi. KMS dagi mis miqdori quyidagicha topiladi:

$$\text{Mis miqdori} = a \cdot 0.006357 \cdot 100 / b$$

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

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

$$\gamma = \frac{Cu \cdot 100}{12.67}$$

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

19- Laboratoriya ishi

Yog'och qipig'idan selluloza olish

Ishning maqsadi: ёғ'оч қипиғидан целлюлоза олиш.

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

Jihozlar: 200 mlli stakan, Byuxner voronkasi.

Ishning bajarilishi: 200 mlli stakanga 60 ml 3% li nitrat kislotasi eritmasi va 3 g yog'och qipig'i solinib, aralashma 1 soat davomida qaynatiladi. So'ngra stakandagi kislota eritmasi to'kib tashlanib, selluloza 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 selluloza qaynoq distillangan suv bilan elyuat neytral muhitga kelguncha yuviladi va 105°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi. Ko'pincha olingan sellulozaning miqdori dastlabki namuna miqdorining 40-43% ini tashkil qiladi.

Topshiriq: Olingan sellulozaning miss-ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniqlansin.

20- Laboratoriya ishi

Polivinilxloridning termik destruksiyasi

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

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

Jihozlar: polivinilxloridning termik destruksiyalash uchun ishlatiladigan uskuna, elektr plitkasi, azotli gaz balloni, 6 dona 250 mlli konussimon kolba.

Ishning bajarilishi: 1) polivinilxlorid (perxlorvinil)ning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida o'tkazish; 2) destruksiya natijasida hosil bo'lgan xlorid kislotasi orqali destruksiya darajasini aniqlash. Quritgich orqali gaz ballonidan 1 sekundda 1 ta pufakcha hosil bo'ladigan o'zgarmas tezlikda azot yuboriladi. O'zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 mlli konussimon kolba orqali

gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach va idishlardagi gazning burkishi tenglashadi va kran berkitiladi. Elektr plitkani tokka, sovutgichni esa suvga ulab, suvni qaynaguncha qizdiriladi.

NaOH ning 0,05 n li eritmasidan 5 ta 250 ml li konussimon kolbaga 15 ml dan quyiladi. Kolbalarni navbat bilan ajralib chiqayotgan vodorod xlorid gazini yuttirish uchun naychani kolbaga tushiriladi, qalpoqsimon qopqoqni olib kosachaga (0,12-0,20 g) polivinilxlorid (perxlorvinil) namunasini kosachaga joylashtirib, maxsus ilgichga osiladi va kolbaga tushiriladi. Asta-sekinlik bilan kran ochiladi. O'tayotgan vodorod xlorid gazining o'tishi sekundiga 1 ta pufakcha bo'lishi kerak. Gazning yutilishini 10, 15, 20, 25 va 30 minut davomida o'tkaziladi va har bir kolbadagi ortiqcha NaOH eritmasini vodorod xloridning 0,05 nli eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi

№	0,05 n li NaOH miqdori ml	Gazning yutilish vaqti, minut	Titrlash uchun ketgan HCl miqdori, ml	Ajralgan HCl miqdori, ml	Reaksiya boshlanishidan ajralgan HCl miqdori, ml
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; v) qoldiqning eruvchanligini tekshiring.

21- Laboratoriya ishi

O'zgarmas haroratda polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi

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

Reaktivlar: polimetilmetakrilat, polistirol, poli α - metilstirol.

Jihozlar: polimerning termik destruksiyasini o'tkazish uchun ishlatiladigan Mak-Ben tarozisi, katetometr, 350°C li termometr, namuna uchun shisha tayoqcha, suyuqazotli Dyuar idishi.

Ishning bajarilishi: polimetilmetakrilat (polistirol)ning termik destruksiyasini vakuumda o'tkazish:

1. Mak-Ben tarozisida ishlash qoidalari bilan tanishish.
2. Katetometrni sozlash.
3. 3 g polimerni volfram spiraliga ilingan kosachaga joylashtiriladi.
4. Mak-Ben tarozisining pastki qismini yuqori qismi bilan birlashtirib sistemani vakuum nasosga ulanadi. Sistemani 15 minut davomida havosi so'rib olingandan so'ng, qizdirgich (elektr plitka)ni harorati ko'tariladi.
5. Qizdirish boshlangandan 5 minut o'tgandan keyin katetometr yordamida birinchi kuzatish natijasi yoziladi va uni boshlang'ich sifatida qabul qilinadi. O'lchash vaqtida kranlarni yopish tavsiya etiladi. Keyin o'lchash 10-15 minut o'tgandan keyin davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 8-10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikni volfram spiralining darajalash grafigidan hisoblanadi.

$$\text{Masalan: } r = \frac{a}{l} = 2, \text{ mg/mm;}$$

$$\text{yo'qotilgan og'irlik: } \% = \frac{r \cdot \Delta l}{q} \cdot 100 .$$

r- spiralning sezgirligi; Δl - spiralning cho'zilishi, mm; q- namunaning og'irligi, mg; α - darajalash uchun qo'yilgan yuk, mg.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga joylashtiriladi

Vaqt, minut	Katetomerning ko'rsatkichi	Yo'qotilgan og'irlik, g.	Yo'qotilgan og'irlik, %.	Boshlang'ich tezlik, %/minut
0				
5				

Topshiriq: a) polimerning termik destruksiyanish 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 ikki bo'lakli shisha idishdan iborat. Pastki yarim bo'lak olinadigan bo'lib, u polimerni joylashtirish uchun xizmat qiladi. Yuqori qismining ichida, qo'zg'almaydigan ilmoqqa darajalangan volfram yoki kvars spirali ilingan, u polimer namunasi joylashtiriladigan chashka bilan tutashtiriladi. Yog' nasosi yordamida bosimi 10^{-1} torr ga kelguncha havosi so'riladi. Destruksiya davomida ajralgan yengil uchuvchan mahsulotlarni ushlab olish uchun sistemaga ushlagich biriktiriladi. Sistemani kranlar yordamida boshqariladi. kran ushlagichni sistemadan, kran esa sistemani nasos va havo bilan ajratish uchun xizmat qiladi.

Ishlash tartibi:

1. Asbobda biror kamchiligi bo'lmasligi uchun uni kuzatib chiqiladi;
2. Dyuar idishiga suyuq azot solingan, ushlagichni sistemaga tutashtiriladi va Dyuar idishi ko'tariladi.
3. Pastki yarim bo'lakni ajratib, polimer namunasi solingan kosachani volfram simiga ilinadi;
4. Tutashtiruvchi shliftni vakuum yog'lagichi bilan yog'lab, pastki yarim bo'lakni ehtiyotkorlik bilan yuqori qismga kiygiziladi va tutashgan qismi shaffof bo'lguncha ishqalanadi.
5. Kran berkitiladi, krayni "nasos" holatiga kelguncha buraladi va nasos

ulanadi.

6. Ehtiyotlik bilan kran ochiladi va 10 minut davomid sistemaning havosi so'riladi va kran bekitiladi.

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

8. Katetometr yordamida ishlash o'qituvchi tomonidan tushuntiriladi. Volfram spiralini muvozanatdan chiqmasligi uch kran berk turishi kerak. Har gal o'lchab bo'lingandan so'ng kran qaytadan ochiladi.

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

Isitgichni meyorga keltirish uchun tavsiya

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

22- Laboratoriya ishi

Stabillangan polivinilxloridning termik destruksiyasi

Ishning maqsadi: stabillangan va stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlanish reaksiyasini tekshirish.

Reaktivlar: lakmus qog'ozi, polivinilxlorid namunala qo'rg'oshin stearat.

Jihozlar: ikkita issiqqa chidamli probirka, 170-1750C gacha qizdiriladigan moy hammomi.

Ishning bajarilishi: turli xil polivinilxloridlarni termik destruksiyasini o'tkazish.

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

kuzataladi.

Topshiriq: 1) stabilanmagan polivinilxloridning degidroxlorlash reaksiyasi mexanizmini tushuntiring va yozing; 2) stabilizatorning roli qanday?

23- Laboratoriya ishi

Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi

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

Reaktivlar: polimetilmetakrilat, polistirol.

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

Ishning bajarilishi: gravimetrik usul bilan polimetilmetakrilat (polistirol) ning termooksidlanish kinetikasini o'rganish.

1. Torsion tarozisiga bo'sh kosacha ilinadi va unga 0,2 polimer namunasini joylashtirib, taroziga tortiladi va ko'rsatkichlar farqidan polimer namunasining og'irligi topiladi.

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

3. Tortilgan namuna bilan kosachani termostatga joylashtiriladi va 5 minut o'tgandan so'ng birinchi

4. o'lchashni boshlanadi. Destruksiya davomida torsion tarozining arretiri yopiq holatda turadi.

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

Olingan natijalarni jadvalga ko'chiriladi

Reaksiya vaqti, minut	Tarozi ko'rsatkichi	Yo'qotilgan og'irlik, mg	Yo'qotilgan og'irlik, %
5			

10			
15			

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

24- Laboratoriya ishi

Polivinil spirtining oksidlanish destruksiyasi

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

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

Jihozlar: Ostvald viskozimetri (kapillyarining diametri 0,4-0,6 mm), suv termostati, 5 mlli pipetka 2 dona, sekundomer, rezina nok.

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

1. Suv termostati haroratini 25°C ga to'g'rilanadi.
2. Eritma tayyorlash: 5 ml 3,2% li peryodat kislotasi eritmasiga 5 ml distallangan suv qo'shib 25°C da 10-15 minut saqlaganidan keyin Ostvald viskozimetri yordamida eritmaning oqib o'tish vaqti aniqlandi va τ_0 deb belgilanadi. Eritmani aynan viskozimetrning o'zida tayyorlanadi.
3. Viskozimetr ehtiyotlik bilan distillangan suv bilan yuviladi, buning uchun kapillyar orqali bir necha marta suv tortib quyib yuboriladi va suvni to'kib tashlab, uning o'rniga 5-10 ml atseton quyib yuviladi. Keyin viskozimetrii noksimon rezina orqali puflab quritiladi.
4. 5 ml 3% li PVS eritmasiga 5 ml suv qo'shib, eritmaning oqish tezligining

o'rtacha qiymati, ya'ni t_1 aniqlanadi.

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

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

Tekshirilayotgan eritma konsentratsiyasi, g/100 ml	Oqish vaqti τ , sek	Solishtirma qovushqoqlik		Harakteristik 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	α

Harakteristik qovushqoqlik Shuls-Blashke teslamasi orqali hisoblanadi:

$$[\eta] = \frac{\eta}{C} \cdot \frac{1}{1 + K_2 \times C}$$

bunda: K_c — 0,27 ga teng deb olinadi.

Molekulyar massa Kun-Xauvink tenglamasidan topiladi:

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

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

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

25- Laboratoriya ishi

Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi

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

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

Jihozlar: gidroliz olib borishga mo'ljallangan asbob, teskari sovutgich, elektr plitkasi.

Ishning bajarilishi: gravimetrik usul bilan kapron (neylon) ning gidrolitik destruksiyasi 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 chashkaga joylashtiriladi.
3. Kolbaga namuna botadigan bo'lguncha sulfat kislota eritmasi quyib, asbob ichiga polimerli kosachani joylashtiriladi va kislota eritmasi qaynaguncha elektr plitka tez qizdiriladi.
4. Reaksiya davomida har 10 minutda polimerli kosachani olib namunani filtr qog'oz orasiga quyib siqiladi va namunani analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6- 8 marta takrorlanadi.

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

26- Laboratoriya ishi

Poliakrilamidni eritmada destruksiyalanishi

Ishning maqsadi: Kaliy persulfat ta'sirida poliakrilamidni destruksiyalanishida molekulyar massasini o'zgarishini tekshirish.

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

Jihozlar: destruksiya o'tkazish uchun uskuna, viskozimetr- VPJ-3 (kapillyar

diametri $0,56 \cdot 10^{-3} \text{m}$), termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 mlli uzun ignali shpris, 2 mlli mikrobyuretk, soat oynasi, shtativ, 50 mlli o'lchov silindri.

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

Ishning bajarilishi: 70 ml hajmli reaksion idishga 50 ml poliakrilamidning 0,1% li suvli eritmasi quyilib, 50°C da aralashtirilib turgan holda eritmani termostatlanadi.

Reaksion aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilanib olinadi. Reaksiyani 50°C da 3 soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 minut o'tgach va bir soat davomida, har 15 minutda viskozimetr yordamida eritmani oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng, har 30 minutda eritmani viskozimetrda oqish vaqti o'lchanib boriladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi. Jadvaldagi $t = t_1 + t_2/2$ ifoda bo'yicha yozib boriladi. t_1 -destruksiya boshlangan vaqtdan to qovushqoqlik o'lchanguncha ketgan vaqt; t_2 -viskozimetr kapillyaridan eritmaning o'tish vaqti.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

№	Eritmani olish vaqti t, min.	Polimer konsentrasiyasi, g/ml	η_{nisb}	η_{sol}	η_{sol} / C

Olingan natijalardan foydalanib poliakrilamid eritmasiing keltirilgan qovushqoqligini vaqt bilan o'zgarishi yarisi chiziladi. Poliakrilamidni mol. massasini o'zgarishini aniqlash uchun viskozimetrik usul bilan destruksiyadan oldingi va keyingi mol. massalar topiladi. Viskozimetrik usul bilan mol. massani topish uchun eritmadan 5 mlni shpris bilan olinib, toza viskozimetrda quyiladi va

ustiga 5 ml 1M NaCl eritmasidan quyiladi. Qovushqoqlik 25°C o'lchanadi. So'ngra 0,76; 1,00; 1,25; 2; 4 mldan 0,5M NaCl eritmasidan quyib turib, ketma-ket qovushqoqlik o'lchanadi. Keltirilgan qovushqoqlik hisoblanib, uni konsentrasiya bilan o'zgarish grafigi chiziladi va harakteristik qovushqoqlikning qiymati topiladi. Mark-Kun-Xauvnik tenglamasidan molekulyar massa hisoblanadi

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}$$

Topshiriq: Poliakrilamidning destruksiyaning sxemasini yozish; keltirilgan qovushqoqlikning jarayon davomida o'zgarishini tushuntirish va destruksiyadan oldingi va keyingi molekulyar massalarini solishtirish.

27- Laboratoriya ishi

Turli xil haroratda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o'rganish

Ishning maqsadi: Poliakrilamidni suvli eritmada kaliy persulfat ishtirokida destruksiyaning haroratni ta'sirini o'rganish va jarayonning faollanish energiyasini topish.

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

Jihozlar: reaktor, viskozimetr va yuqoridagi ishda ko'rsatilgan jihozlar.

Ishlash tartibi: 1) turli xil haroratlarda poliakrilamidni eritmasini kaliy persulfat yordamida destruksiyalash; 2) qisman gidrolizlangan poliakrilamidni va uni destruksiyadan keyingi eritmalarini qovushqoqligini o'lchash; 3) destruksiyaning faollanish energiyasini qiymatini topish; 4) polimerii viskozimetrik usulda molekulyar massasini topish.

Ishning bajarilishi: Destruksiyaning 40, 50, 60, 70°C da 2 soat davomida olib boriladi. Destruksiya jarayoni reaksiya boshlangandan so'ng 5 minutda va 2 soat davomida har 15 minutda viskozimetrik usulda eritmani qovushqoqligi o'lchab boriladi. Oldingi ishda keltirilgan jadval bo'yicha natijalar yozib boriladi.

Ishni bajarilgandan so'ng har bir haroratda keltirilgan qovushqoqlikning

qiymatini vaqt bilan o'zgarishi grafigi chiziladi.

Grafikdan chiziqlarni boshlang'ich to'g'ri chizikli qismidan $\text{tg}\alpha$ hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So'ngra $\lg V$ ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $\text{tg}\alpha$ dan faollanish energiyasining qiymati hisoblanadi:

$$E = 19,15 \cdot \text{tg}\alpha$$

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

28- Laboratoriya ishi

To'rsimon polimerning bo'kish tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri

Ishning maqsadi: Vulqonlangan natriy butadien kauchugi (rezina)ning toluol va etilasetatda bo'kish tezligi va bo'kish koeffitsientini o'lchash.

Reaktivlar: SKV-2 rezinasi, toluol, etilasetat.

Jihozlar: nabuxometr (2 dona), sekundomer, rezina nok, analitik tarozi.

Ishning bajarilishi: Bo'kish tezligi nabuxometrda hajmiy usul bilan o'lchanadi. 0,1-0,2 g atrofida 2 ta rezina bo'laklarini analitik tarozida tortib biriga toluol, ikkinchisiga etilasetat solingan, avvaldan darajalangan, nabuxometrlarga tushiriladi. Rezinaning bo'kishini har ikki erituvchida parallel holda har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan suyuqlik miqdorini o'lchash orqali kuzatiladi.

Natijalarni yozish shakli:

Tekshirilayotgan sistemalar:

Shartli belgilar: t – tajriba boshlanishidan o'lchanayotgan vaqt, daqiqa; h – nabuxometr naychasidagi suyuqlik balandligi (darajalangan naychadagi bo'linishlarga to'g'ri keladigan suyuqlik miqdori nabuxometrda ko'rsatilgan); V_1 – yutilgan suyuqlik hajmi, ml; m_0 – rezinaning dastlabki og'irligi, g; q_∞ – maksimal bo'kish darajasi, ρ – suyuqlikning zichligi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

t	h	V_1	$q = V_1 \cdot \rho / m_0$	$\lg(q_\infty - q)$

Olingan natijalar asosida bo'kish darajasi q va $\lg(q_\infty - q)$ larning vaqtga bog'liqlik grafiklarini ikkala erichuvchi uchun ham chiziladi. Rezinaning toluol va etilasetatdagi bukish doimiylarini tenglama asosida topiladi:

$$\lg(q_\infty - q) = \lg q_\infty - k \cdot t$$

$\lg(q_\infty - q)$ ning vaqtga bog'liqlik grafigidagi to'g'ri chiziq og'ishining tangens burchagik (bo'kish doimiysi)ning qiymatini beradi.

Topshiriq: Rezinaning ikkala erituvchida bo'kish tezliklari har xil bo'lishini tushuntiring.

29- Laboratoriya ishi

Choklangan polimer to'rining ba'zi bir strukturaviy parametrlarini muvozanatli bo'kish darajasi bo'yicha baholash

Ishning maqsadi: Choklanish darajasi bilan farqlanuvchi natriy butadien kauchugi asosida olingan ikkita rezina namunasining toluolda bo'kish tezligini o'lchash va fazoviy turning qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'laklarining o'rtacha molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Choklanish darajasi har xil bo'lgan SKB-2 va SKB-8 rezinalari, toluol.

Jihozlar: Nabuxometr (2 ta), sekundomer, analitik tarozi.

Ishning bajarilishi: Bo'kish tezligini hajmiy usul bilan nabuxometrda o'lchanadi. Choklanish darajasi har xil bo'lgan rezinadan uncha katta bo'lmagan ikkita bo'lak (0,2 g) ni analitik tarozida tortib olib, toluol solingan nabuxometrda joylashtiriladi. Namunalarning bo'kish darajasini parallel ravishda har 10 daqiqada

3 soat davomida yutilgan toluol miqdorini o'lchash orqali aniqlanadi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi

t	h	V ₁	q=V ₁ · ρ/m ₀

Bu yerda, t - tajriba boshlanishidan o'lchangan vaqt, (daqiq); h- nabuxometr nayidagi toluol sathining balandligi; V₁- yutilgan toluolning hajmi, ml (nabuxometr nayining har bir darajasi necha ml.ga to'g'ri kelishi o'qituvchi tomonidan beriladi); m₀- rezina namunasining bo'kishgacha bo'lgan dastlabki massasi, ρ- suyuqlikning zichligi.

Natijalarni hisoblash: Olingan natijalar asosida ikkala rezina namunasi uchun bo'kish darajasi q ning t va bo'yicha o'zgarish grafigi chiziladi.

Polimer fazoviy to'rining qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'lagining molekulyar massasi M_C ni hisoblash uchun muvozanatli bo'kish qiymatidan foydalaniladi. Bo'kkan geldagi dastlabki polimerning hajmiy ulushini quyidagi formula orqali hisoblab topiladi:

$$\varphi_2 = \frac{m_0/\rho_2}{m_0/\rho_2 + V_{1\infty}}$$

Bu yerda, V_{1∞}- muvozanat vaqtida yutilgan suyuqlik (toluol) ning hajmi; ρ₂- SKB asosidagi rezinaning zichligi (0,91 g/sm³ deb olinadi). Suyuqlikning molyar hajmini toluolning molekulyar massasi (92,1) va zichligi (0,87 g/ml) orqali hisoblanadi. SKB asosida olingan rezina-toluol sistemasi uchun Flori-Xaggins parametri 0,40 ga teng deb olinadi.

M_C ning qiymati quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$\overline{M}_C = \frac{\rho_2 \cdot \overline{V}_1 (\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2/2)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + x\varphi_2^2}$$

\overline{M}_c ma'lum bo'lgach rezinaning choklanishgacha bo'lgan elastomerning bitta makromolekulasiga to'g'ri keladigan fazoviy to'r tugunlari o'rtacha soni γ hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{M_0}{M_c}$$

M_0 - choklanishgacha bo'lgan rezinaning molekulyar massasi, natriybutadien kauchugi uchun $(0,85-2,0) \cdot 10^5$. Bunda vulqonlash dastlabki polimerda destruksiya jarayoni sodir bo'lmaydi, deb olinadi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

Sistema	F ₂	\overline{M}_c	γ
I rezina - toluol			
II rezina - toluol			

Topshiriq: Choklangan polimer to'rining strukturaviy parametrlarini aniqlash nimaga asoslanganligini tushuntiring.

30- Laboratoriya ishi

Polimerning erish kritik haroratini aniqlash

Ishning maqsadi: Polistirol fraksiyalarining fazaviy diagrammasini hosil qilish va polimerning siklogeksandagi θ - haroratini aniqlash.

Reaktivlar: har xil molekulyar massali polistirol fraksiyalarining siklogeksandagi turli konsentrasiyali eritmaları.

Jihozlar: havo termostati, T-16 xilidagi termostat, eritmalar solingan ampulalar.

Ishning bajarilishi: Fazaviy diagrammalarni har xil tarkibli aralashmani ketma-ket qizdirish va sovitish orqali loyqalanish haroratini nuqtalaridan hosil qilinadi. Polistirol fraksiyalari va siklogeksanning har xil tarkibli aralashmalari

solib kavsharlangan ampulalarni 40-50°C gacha qizdirilgan havo termostatiga kiritib shu haroratda gomogen tiniq eritmalar hosil bo'lguncha vaqti-vaqti bilan ampulalardagi aralashmalarni aralastirgan holda 30 daqiqa ushlab turiladi.

So'ngra ampulalarni 35°C li suvli termostatga ko'chiriladi. Ampulalarni shu haroratda 6 dminut davomida ushlab turib, keyin ularni sovuta boshlanadi. Buning uchun termostat haroratini 5°C ga kamaytiriladi va h.k. Suvli termostatning harorati har 10 minutda 1-2°C ga kamayishi kerak. Ampulalardagi eritmalarining loyqalanishini oddiy ko'z bilan kuzatiladi. Fazaviy bo'linish harorati $T_{f.b.}$ deb, termostatdagi ampulalar orqasiga joylanttirilgan gazetadagi bosma matnni eritma orqali o'kib bo'lmaydigan darajadagi loyqalanish harorati olinadi. Haroratni suvli termostatga joylashtirilgan nazorat termometri bo'yicha belgilanadi. Hamma ampulalardagi eritmalar loyqalanib bo'lgach termostat haroratini oshirish orqali ularni qizdira boshlanadi. Eritmalar orqasidagi gazeta matnni o'qish mumkin bo'lgan holdagi haroratni belgilab olinadi. Polimer - erituvchi aralashmasini qizdirilgandagi va sovugandagi fazalarga bo'linish haroratlari 0,5°C dan ko'pga farq qilishi kerak emas. Har bir aralashma uchun o'rtacha $T_{f.b.}$ topiladi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

Fraksiyaning molekulyar massasi	Ampulalar tartib raqami	Konsentratsiya, g/dl	$T_{f.b.}$		
			Sovutgandagi	Qizdirgandagi	o'rtacha

Natijalarni hisoblash uchun olingan natijalar asosida ordinata o'qiga $T_{\phi.6}$ absissa o'qiga esa eritma konsentratsiyasi C ni qo'yib polimerning hamma fraksiyalari uchun fazaviy diagrammalar chiziladi. Siklogeksandagi har xil molekulyar massali polistirolni erish kritik haroratlari T_{kr} aniqlanadi. θ -haroratni topish uchun $1/T_{kr}=f(1/M^{0.5})$ bog'lanishda grafik chiziladi. Bunda M - polimerning molekulyar massasi. Hosil bo'lgan chiziqni $1/M^{0.5}=0$ gacha ekstrapolyasiya qilib $1/\theta$ ning qiymati topiladi va natijalar jadvalga yoziladi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

M	$1/M^{0,5}$	T_{kr}, K	$1/T_{kr}$	θ, K	$\theta, ^\circ C$

Topshiriq: Polistirol-siklogeksan sistemasining fazaviy diagrammasini tahlil qiling va tushuntiring.

31- Laboratoriya ishi

Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan aniqlash

Ishning maqsadi: Turli xil konsentrasiyalı polimer eritmaları qovushqoqligini aniqlab, molekulyar massani hisoblash.

Reaktivlar: poliakrilamid, polivinilpirrolidon, polistirol, polimetilmetakrilat yoki boshqa polimerlarni (o'qituvchi tomonidan beriladi) 0,2 g/100 ml konsentrasiyalı eritmaları.

Jihozlar: termostat, modifikasiyalangan Ubbelode viskozimetri, sekundomer, pipetka (10 mlli), rezina naycha, rezina nok.

Ishning bajarilishi: Ishning bajarilishi uchun polimer, erituvchi va harorat kitobning ilova qismida keltirilgan jadvalga asosan tanlanadi. Bu jadvalda tajriba sharoiti uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasining K va α qiymatlari ham keltirilgan.

Avvalo toza quritilgan viskozimetrga erituvchi quyiladi va sharchaning yuqori qismigacha, naycha berkitilib turgan holda, rezina nok bilan ko'tariladi, naychanning og'zi ochilganda erituvchi sharchadan viskozimetrning pastki qismiga oqib tusha boshlaydi. Sharchaning tepasiga qo'yilgan belgidan to kapillyarning yuqori qismidan oqib o'tish vaqti 3-4 marta sekundomer yordamida o'lchanadi. Shundan so'ng toza, quritilgan viskozimetrga birinchi eritma quyiladi.

Eritmaning hajmi (odatda 7-8 ml) viskozimetrning kapillyar, yuqori va pastki sharchalarining to'ulishiga etarli bo'lishi kerak. Polimer eritmasi pipetka orqali aniq o'lchanishi lozim.

Birinchi quyilgan eritmani ham xuddi erituvchi bilan ishlangan tartibda

viskozimetr sharchasidan o'tish davri o'lchanadi. Polimer eritmalarini suyultirish shu viskozimetrning o'zida bajariladi. Buning uchun dastlab olingan eritmaning ustiga teng hajmda pinetka orqali erituvchi quyiladi, 15 - 20 minut eritmani muvozanatga kelguncha va uning harorati termostat haroratiga tenglashguncha kutib turiladi. Eritmani suyultirish kamida 3 marta amalga oshiriladi. Eritmaning har bir konsentrasiyasida bajariladigan ishlar xuddi yuqorida bayon etilganidek bajariladi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

№	Eritaning konsent-rasiyasi	Toza erituvchining oqish vaqti, sek, τ_0	Eritma-ning oqish vaqti, sek, τ_1	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau_1}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{\tau_1}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\eta_{\text{sol.}}}{C}$

Topshiriq: Olingan natijalardan η_{kel} qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi. Grafikdan karakteristik qovushqoqlik topiladi va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi $[\eta]=KM^\alpha$ dan foydalanib polimerning molekulyar massasi hisoblanadi. K va α larning qiymatlari ilovada keltirilgan jadvaldan olinadi.

32- Laboratoriya ishi

Makromolekulaning bo'kish koeffisientini aniqlash

Ishning maqsadi: Polimer zanjirining qo'zg'almagan o'lchamlarini, polistirol makromolekulalarining yaxshi erituvchida bo'kish koeffisientini va makromolekulaning statistik segmenta o'lchamini aniqlash.

Reaktivlar: 0,5 g/dl konsentrasiyali polistirol fraksiyalarining siklogeksanli eritmaları.

Jihozlar: T-16 xildagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer,

rezina nok, 10 mlli pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Ushbu ishda siklogeksandagi polistirol eritmasining harakteristik qovushqoqligini θ - haroratda (polistirol-siklogeksan sistemasi uchun 34°C) va 44°C da aniqlash. Har ikkala haroratda toza erituvchi va undan keyin polimer eritmasining oqish vaqtini o'lchanadi. Buning uchun xona haroratida bir-biridan ajralib qavatlanib qoladigan polistirol va siklogeksan aralashmasini magnitli aralashtirgichda qizdirib turib eritma holiga keltiriladi.

Ishni Ubbelode viskozimetrida amalga oshiriladi. Viskozimetрни termostatga (34°C) o'rnatib undagi toza erituvchiniig oqish vaqtini kamida 3 marta o'lchanadi. Bunda sekundomerda o'lchangan vaqt 0,4 sekunddan ko'pga farq qilmasligi kerak. Viskozimetrdagi erituvchini to'kib tashlab uni quritib polimer eritmasidan 7 ml quyiladi va uning ham kapillyardan oqib o'tish vaqtini o'lchanadi. Eritmani suyultirishni bevosita viskozimetрning o'zida avval 7, keyin 14 va oxirgi suyultirishda 28 ml toza erituvchi qo'shib amalga oshiramiz, va har suyultirishdan so'ng eritmaning oqish vaqti aniqlanadi. Har bir harorat uchun alohida jadval tuziladi

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi:

Eritma hajmi, ml	Eritma konsentrasiyasi, g/dl	Eritmaning oqish vaqti, sek	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{t-t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\eta_{\text{sol.}}}{C}$

Натижаларни হিসоблаш учун олинган натижалар асосида келтирилган қовушқоқликнинг эритма концентрациясига бог'лиқлик графигини иккала ҳарорат (34 ва 44°C) учун чизилади ва ҳосил бо'лган то'г'ри чизиқларни ордината о'қигача давом эттириб ҳарактеристик қовушқоқликни ҳар бир ҳарорат учун топилади. Полистирол қо'зғалмаган макромолекуласининг о'лчамини қуйидаги формула орқали হিসоблаймиз:

$$[\eta] = \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}$$

bunda (\bar{h}^2) - zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa; F-doimiy qiymat, $2,84 \cdot 10^{23}$; M- monomer zvenosining molekulyar massasi.

Polistirol makromolekulalari o'ramasining yaxshi erituvchidagi (44°C da siklogeksanda) bo'kish koefitsientini quyidagi formula orqali aniqlanadi:

$$\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta} \right)^{1/3}$$

Polistirol statistik segmentining o'lchami, karbozanjirli vinil polimerlar uchun C–C bog'ining uzunligi 0,154 va valent burchagi $\nu=109,5^\circ$ ($\sin \nu/2=0,816$) ekanligini hisobga olgan holda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$b = \frac{\bar{h}_\theta^2}{n \cdot l \cdot \sin \nu/2}$$

Bular asosida segmentdagi monomer zvenolari sonini hisoblash mumkin:

$$n_s = \frac{b}{2l \cdot \sin \nu/2}$$

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi:

$(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}, \text{HM}$	α_{44}^0	b, nm	n_s

Topshiriq: Haroratning erituvchi sifatiga va makromolekula o'lchamlariga ta'sirini; polimerning statistik segmenti va uning o'lchami nimalarga bog'liq ekanligini tushuntiring.

33- Laboratoriya ishi

Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α parametrlarini aniqlash

Ishning maqsadi: Polistirol-siklogeksan sistemasi uchun 34°C da Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α doimiylarni aniqlash.

Reaktivlar: siklogeksan va konsentrasiyasi 0,5 g/dl bulgan polistirol 3 ta fraksiyasining siklogeksandagi eritmalari.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 mlli pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Viskozimetrik usul bilan polistirolning 3 ta fraksiyasi harakteristik qovushqoqligini 34°C da aniqlanadi. Xona haroratida polistirol va siklogeksan aralashmasi qavatlarga ajralib olishi sababli uni qizdirib magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirib eritma holiga keltiriladi.

O'lchash ishlarini Ubbelodening kapillyar viskozimetrida amalga oshiriladi. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va undan polistirol 3 ta fraksiyasi uchun harakteristik qovushqoqlik topiladi. Molekulyar massa va harakteristik qovushqoqlikni bilgan holda $\lg[\eta]$ ning $\lg M$ ga bog'liqlik grafigi chiziladi Undan foydalanib $\lg[\eta]=\lg K+\alpha\lg M$ tenglamasidagi K va α aniqlanadi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

Fraksiyalarning molekulyar massasi	$\lg M$	$\lg[\eta]$	K	α

Topshiriq: eritmadagi polistirol makromolekulasipipt shakli haqida xulosa qiling; polistirolni hamma fraksiyalari uchun qo'zg'almagan o'lchamlar va

segmentni hisoblang; polimer molekulyar massasi bilan segmentning o'lchami orasida bog'liqlik bor yoki yo'qligini tushuntiring.

34- Laboratoriya ishi

Polimer makromolekulalarining polidispersligini viskozimetrik usulda baholash

Ishning maqsadi: Polistirol molekulyar massasini yaxshi va yomon erituvchilarda aniqlash hamda polimer polidisperslik darajasini baholash.

Reaktivlar: polistirolning toluoldagi 1 g/dl konsentratsiyali eritmasi, toluol, etanol.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 mlli pipetka, 50 mlli yassi tagli kolba.

Ishning bajarilishi: Yaxshi erituvchi sifatida toluol, yomon erituvchi sifatida esa tarkibida 25 hajm (%) etanol tutgan toluol-etanol aralashmasi ishlatiladi. O'lchamlar 25°C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi. Dastlab polistirolning yaxshi erituvchidagi harakteristik qovushqoqligi aniqlanadi.

Yomon erituvchida polistirol eritmasini tayyorlash uchun polistirolning toluoldagi 5 ml eritmasiga ($C=1$ g/dl) 2,5 ml toluol va 2,5 ml etanol kushiladi. Eritma tiniq qolishi uchun etanolni eritmaga aralashtirib turib asta-sekinlik bilan qo'shiladi. Natijada polistirolning toluol va etanol aralashmasidagi 10 ml eritmasi ($S=0,5$ g/dl) hosil bo'ladi. O'lchashlarni bajarish vaqtida suyultirish uchun 30 ml toluol va 10 ml etanoldan iborat aralashma tayyorlab olinadi. So'ngra yomon erituvchidagi polistirol eritmasining harakteristik qovushqoqligi aniqlanadi. Natijalarni hisoblash uchun polistirolning yaxshi va yomon eritmalari uchun $\eta_{kel} = f(C)$ bog'liqlik grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni nolinci konsentratsiyagacha ekstrapolyasiya qilib harakteristik qovushqoqlik qiymati topiladi va yaxshi, yomon erituvchilarda polistirolning molekulyar massalari ($\overline{M}_{\eta 1}$ va $\overline{M}_{\eta 2}$) hisoblanadi. Molekulyar massalarni $[\eta]=KM^a$ formulasi yordamida hisoblanadi.

Mark-Kun-Xauvink tenglamasi doimiylari

Polimer-erituvchi sistemasi	$K \cdot 10^{-4}$	α	T. °C
Polistirol-toluol	1,1»	0,72	25
Polistirol-toluol (75%) + etanol(25%)	10,80	0,50	25

Yaxshi va yomon erituvchilarda topilgan molekulyar massalar qiymatlarining nisbati hisoblanadi.

Polimer-erituvchi	$[\eta]$	\overline{M}_{η}	$\overline{M}_{\eta 1} / \overline{M}_{\eta 2}$

Topshiriq: Polimer eritmasi qovushqoqligiga erituvchi sifatining ta'sirini tushuntiring.

35- Laboratoriya ishi

Polimer makromolekulalari polidispersligini turbidimetrik titrlash usuli bilan baholash

Ishning maqsadi: Polimer eritmalarining turbidimetrik titrlash integral va differensial egri chiziqlarini olish.

Reaktivlar: polimetilmetakrilatning atsetondagi 0,01% li eritmasi, atseton, suv.

Jihozlar: fotoelektrik kolorimetr (FEK), 18x50 mml 3 dona kyuveta, magnitli aralashtirgich, 25 mlli byuretk, 50 mlli yassi tagli kolba.

Ishning bajarilishi: Polimetilmetakrilatning atsetonli eritmasini cho'ktiruvchi (suv) yordamida turbidimetrik titrlash xona haroratida FEK da bajariladi. Dastlab qo'pol titrlash amalga oshiriladi. Buning uchun yassi tagli kolbaga 15 ml polimetilmetakrilatning Atsetonli eritmasidan quyib magnitli aralashgirgichning tayoqchasi tushiriladi na kolbani magnitli aralashgirgich ustiga

qo'yib eritmada sezilar-sezilmas loyqa hosil bo'lguncha suv bilan titrlanali. Titrlashga sarf bo'lgan cho'ktiruvchining hajmini aniqlanadi.

Shundan so'ng kyuvetada aniq titrlash o'tkaziladi. Kyuvetaga polimer eritmasidan 15 ml quyib, eritmaga magnitli aralashtirgich tayoqchasi tushiriladi va to'xtovsiz aralashtirib turib kyuvetaga tezlik bilan suv qo'shiladi (bunda qo'shilgan qo'pol titrlashdagiga qaraganda 2 ml kam bo'lishi kerak). Boshqa ikkita kyuvetaga toza erituvchi quyiladi. Bunda kyuvetalarning nur o'tayotgan devorlari toza bo'lishiga alohida ahamiyat berish kerak. Kyuvetalarni FEK ning maxsus qismiga joylashtirib polimer eritmasining optik zichligi o'lchanadi. So'ngra eritmali kyuvetani magnitli aralashtirgichga quyib asta-sekinlik bilan cho'ktiruvchi qo'shib borib titrlash davom ettiriladi. Har 0,3 ml cho'ktiruvchi qo'shgandan so'ng eritmaning optik zichligi o'lchanadi. Bu optik zichlik o'zgarmay qolguncha davom ettiriladi. Natijalar jadvalga yozib boriladi.

Natijalarni yozish shakli:

Tekshirilayotgan sistema:

Eritmaning dastlabki konsentrasiyasi va hajmi:

Qo'pol titrlashga sarflangan cho'ktiruvchining hajmi:

Shartli belgilar: V- qo'shilgan cho'ktiruvchining hajmi; D- polimer eritmasining optik zichligi; D_0 - cho'kish bo'sag'asigacha bo'lgan optik zichlik, ya'ni eritmadan polimer ajralib chiqishi boshlanguncha bo'lgan tiniq eritmaning optik zichligi; γ - cho'ktiruvchining hajmiy qismi; D_1 - polimer ajrab chiqqandagi eritmaning optik zichligi; D_2 - eritmani cho'ktiruvchi bilan suyultirilganda kiritilgan tuzatmali optik zichligi.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

V	$\gamma = \frac{V}{V_0 + V}$	$1 - \gamma$	D	$D_1 = D - D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Natijalarni hisoblash uchun absissa o'qiga γ ning, ordinata o'qiga esa D_2

ning qiymatlarini yo'yib turbidimetrik titrlashning integral egri chizig'i chiziladi. γ bo'yicha hosil qilingan egri chiziqni grafik differensiallab titrlash differensial egrisi olinadi. Buning uchun absissa o'qidan bir-biridan bir xil masofada bo'lgan nuqtalar olinadi va shu nuqtalar orqali egri chiziq bilan kesishadigan perpendikulyar chiziqlar o'tkaziladi va shu kesishgan nuqtalardan absissa o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi. Har bir tanlangan nuta uchun $\Delta D_2/\Delta \gamma$ o'sish nisbati hisoblanadi. Absissa o'qiga uni, ordinata o'qiga $\Delta D_2/\Delta \gamma$ ning qiymatlarini qo'yib differensial egri chiziq chiziladi. Integral va differensial egri chiziqlar bitta grafikka chiziladi.

Topshiriq: Turbidimetrik titrlashning integral va differensial egri chiziqlarini va turbidimetrik titrlash egri chiziqlaridan molekulyar massaviy taqsimlanish egri chiziqlariga qanday o'tish mumkinligini tushuntiring.

36- Laboratoriya ishi

Polimerning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash

Ishning maqsadi: Har xil konsentrasiyali polimer eritmasi muzlash haroratini aniqlash va uning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: polimer, erituvchi, sovituvchi aralashma.

Jihozlar: krioskop, suv hammomi, 25 mlli pipetka, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Krioskop yacheykasini tortib olib, unga 25 ml tozalangan erituvchi quyiladi va erituvchili krioskopni analitik tarozida tortib erituvchining og'irligi (P_0) aniqlanadi. Krioskop yacheykasini kriostatga joylashtirib, erituvchini aralashtirgan holda (kriostatdagi sovituvchi aralashmaning harorati erituvchining muzlash haroratidan 12°C past bo'lishi kerak) muzlash harorati aniqlanadi. Bekman termometri yordamida yacheykadagi erituvchi haroratining o'zgarishi kuzatiladi.

Erituvchining o'ta sovutilganligi natijasida avvaliga harorat kristallanish haroratidan pastga tushib ketadi, so'ngra kristallanish Issiqligi hisobiga harorat ko'tarilib keyinchalik o'zgarmay qoladi. Shu harorat erituvchining kristallanish haroratiga to'g'ri keladi.

Yacheykani kriostatdan olib iliq suvli suv hammomiga tushiriladi (suv hammomining harorati erituvchi kristallarining suyuqlanish haroratidan 2-5⁰C yuqori bo'lishi kerak). Erituvchi kristallari suyuqlangandan keyin uning kristallanish harorati yana qaytadan aniqlanadi. Ikkala tajribada aniqlangan kristallanish haroratlarining o'rtachasi erituvchining kristallanish harorati (T₀) sifatida olinadi.

Analitik tarozida polimer namunasi 0,05 g atrofida tortib olinib (P₁) erituvchili krioskop yacheykasiga solinadi va to'liq eritiladi. So'ngra eritmaning kristallanish harorati (T₁) aniqlanadi. Suv hammomida yacheykadagi eritma eritilib, tajriba yana qaytariladi. Xuddi shunday tajribalar shu erituvchidagi polimerning uch xil konsentrsiyali eritmasi bilan ham qilinadi. Bunda polimerning qolgan namunalari ham yacheykadagi erituvchiga solinaveradi ($\Delta p^I = \Delta p^{II} = \Delta p^{III} = 0,05 \text{ g}$).

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

№	Polimer miqdori, g	Polimer eritmasi konsentrsiyasi, %	Eritmaning kristallanish harorati, °C	Myzlash haroratining pasayishi, °C
1	P ₁	$C_1 = (P_1 \cdot 100) / P_0$	T ₁	$\Delta T_1 = T_0 - T_1$
2	$P_1 + \Delta p^I = P_2$	$C_2 = (P_2 \cdot 100) / P_0$	T ₂	$\Delta T_2 = T_0 - T_2$
3	$P_2 + \Delta p^{II} = P_3$	$C_3 = (P_3 \cdot 100) / P_0$	T ₃	$\Delta T_3 = T_0 - T_3$
4	$P_3 + \Delta p^{III} = P_4$	$C_4 = (P_4 \cdot 100) / P_0$	T ₄	$\Delta T_4 = T_0 - T_4$

Natijalarni hisoblash uchun olingan natijalar asosida polimer eritmasining bir konsentrsiyasi uchun $\Delta T/C$ hisoblanadi va $\Delta T/C$ ning C bo'yicha grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyasiya qilib $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ topiladi. Topilgan $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ qiymati va erituvchi krioskopik

doimiysi (ilovadagi jadvalga qarang) polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$\bar{M}_n = \frac{K_K}{(\Delta T_k/c)_{c \rightarrow 0}}$$

37- Laboratoriya ishi

Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash

Ishning maqsadi: poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: poliamid namunasi, NCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, KON ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, metiloranj.

Jihozlar: hajmi 250 ml li shlifli konussimon kolbalar, byuretkalar.

Ishning bajarilishi: Poliamidlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra yuqorimolekulyar aminokislotalar deb qaralishi mumkin:



1 g polimerga to'g'ri keladigan karboksil guruhlar soni uning molekulyar massasiga bog'liq. Bu aminoguruhlariga ham tegishli.

Qator poliamidlar oddiy organik erituvchilarda erimaydi, ammo krezol va fenolda oson eriydi. Shunday poliamidlar (masalan, ba'zi sonolimerlar va N-o'rindosh poliamidlar) ham borki, ular spirtlarda yaxshi eriydi. Poliamidlar tahlili uchun ularning eruvchanligiga qarab tayyorlash usulini tanlash lozim. Spirtida erimaydigan poliamidni avval maydalab, so'ng krezol yoki dimetilformamidda eritiladi. Shu eritmani juda tez aralashtirgan holda spirtga quyiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlanib erituvchi batamom chiqib ketguncha spirt bilan yuviladi va havoda sovutiladi. Spirtida eriydigan poliamidning spirtli eritmasidan suvda cho'ktiriladi. Byuxner voronkasida cho'kma filtrlanib,

Issiq suv bilan ko'p marta yuviladi va vakuum eksikatorida sulfat kislota ustida quritiladi.

Amin sonini aniqlash. Ikkita aniq tortilgan (0,5-1,0 g) poliamid namunasini shlifli yopqichi bo'lgan konussimon kolbaga solinadi va ustiga 25 ml 0,1 normalli HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajribasi quyiladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kalsiy gidroksidning spirtidagi 0,1 n eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1 g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (A.S.) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$A.S. = \frac{(aT - T') \cdot 100 \cdot 2.5}{g}$$

bu ерда, a- nazorat tajribasida sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori, ml; b- KOH 0,1 n li eritmasining polimerli tajribada sarf bo'lgan miqdori, ml; g- namuna massasi, g; T- HCl titri, g/ml; T' – KOH ning HCl bo'yicha titri, g/ml. Spirtida eriydigan polimerlarning amin sonini polimerning spirtli eritmasini HCl 0,1 n li spirtli eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin.

Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{A.S.}$$

Makromolekula ikkala uchidagi guruhlar bo'yicha molekulyar massani hisoblash uchun amin sonini 1 g moddaga to'g'ri kelgan KOH ning miqdori (mg) bilan ifodalash maqsadga muvofiq bo'ladi. Shuning uchun 0,1 n li kislotaning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo'yicha olingan 0,1 i li kislota eritmasi titriga ko'paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + 1.S.}$$

Poliamidlar kislota sonini poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi.

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmalarini potensiometrlik titrlash usuli bilan (bu ayniqsa, kuchsiz asos xususiyatiga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega), yoki polimer eritmalarini xlorid kislota bilan bevosita tayyorlagandagi elektr qarshilikni o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

38- Laboratoriya ishi

Epoksid smolalarning molekulyar massasini aniqlash

Ishning maqsadi: Epoksid smolasidagi epoksid sonini aniqlash orqali uning molekulyar massasini hisoblash.

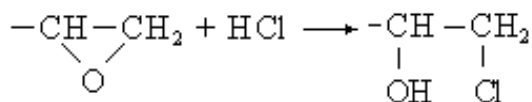
Reaktivlar: epoksid smolasi, HCl ning 0,2 n li atsetondagi eritmasi, atseton, 0,1 i li NaOH eritmasi, fenolftalein.

Jihozlar: 250 ml li konussimon kolbalar, pipetka, byuretka.

Ishning bajarilishi: Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar tutadi. Epoksid guruhlar miqdorini (E) aniqlash orqali chiziqsimon epoksid smolalar molekulyar massasini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin:

$$M_n = \frac{(43 \times \times 000)}{\vartheta}$$

Epoksid guruhlarini aniqlash usuli makromolekuladagi epoksid guruhlarining vodorod xlorid biriktirib olib xloridrin hosil qilish qobiliyatiga asoslangan:



Ko'pincha epoksid guruhlar foizini emas, balki "epoksid ekvivalent" yoki "epoksid soni" aniqlanadi.

Epoksid ekvivalent-grammlarda ifodalangan bir gramm ekvivalent massadir. Epoksid soni- 100 g oligomerdagi epoksid guruhlar sonidir. Epoksid sonini 100 ga bo'lib epoksid ekvivalent qiymatini topiladi.

0,0002 g aniqlikda tortilgan oligomer namunasini (0,2-0,6 g) konussimon kolbaga solib ustiga HCl ning atsetondagi 0,2 normalli eritmasidan pipetkada 30 cm^3 quyamiz. Kolbani yopqich bilan yonib 2,5 soatga o'z holicha qoldiriladi 10 ml atseton qo'shiladi (titrlash vaqtida eritma loyqalanishini oldini olish uchun). Kolbadagini aralastirib keyin ortiqcha HCl fenolftalein ishtirokida 0,1 normalli NaOH eritmasi bilan titrlanadi. Ikkita namuna tahlil qilinadi. Natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. Parallel ravishda polimer namunasiz tajriba qo'yiladi.

Epoksid guruhlar miqdori X ni (% da) quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$X = (V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100 / g$$

Bunda, V_1 - polimersiz eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n li NaOH eritmasining hajmi, cm^3 ; V_2 - tahlil qilinayotgan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 normalli NaOH eritmasining hajmi, ml; F- 0,1 n li NaOH eritmasining tuzatma koeffisienti; 0,0043-0,1 normalli NaOH eritmasining 1 cm^3 ga to'g'ri kelgan epoksid guruhlar miqdori, g- namuna miqdori, g.

Eslatma: 1) HCl ning atsetondagi 0,2 n li eritmasini tayyorlash uchun haydalgan quruq atsetonning 1000 mlga 17 ml konsentrlangan HCl ($d=1,18-1,9 \text{ g/cm}^3$) qo'shiladi.

2) tahlil qilishdan avval polimerning kislotali yoki ishqorliligini aniqlanadi (0,1 n li ishqor yoki kislota eritmasi bilan titrlanadi) va hisoblash vaqtida tegishli tuzatma kiritiladi.

39- Laboratoriya ishi

Polielektrolitni suvli va tuzli eritmalarining gidrodinamik xossalari

Ishning maqsadi: Qisman neytrallangan poliakril kislotasining eritmasini izoion suyultirish sharoitini topish va makroionlar tomonidan qarama-qarshi ionlarni bog'lanish darajasini aniqlash.

Reaktivlar: neytrallanish darajasi 0,5 ga teng konsentrasiyasi 0,1 dl/g bo'lgan poliakril kislotasining suvli eritmasi; NaCl ning 0,005 M; 0,0025 M; 0,00125 M; 0,000625 M eritmalari.

Jihozlar: termostat, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 10 mlli silindr, 10 mlli pipetka.

Ishning bajarilishi: ish Ubbelode viskozimetrida 25°C da bajariladi.

Toza termostatga quyilgan viskozimetrga 7 ml distillangan suv solinadi va suvning oqish vaqti o'lchanadi. Suvni to'kib, polielektrolit eritmasidan 7 ml solinadi va oqish vaqti o'lchanadi. So'ng eritmani ketma-ket 7 ml, 7 ml, 14 ml suv bilan bevosita viskozimetr ichida suyultirilib har bir hosil bo'lgan yangi konsentrationli eritmani oqish vaqti o'lchanadi. Hap bir o'lchash to bir-biridan 0.2 s farq qiladigan uchta natija olingunga qadar bajariladi. O'lchashlar tugaganidan so'ng viskozimetr yaxshilab toza suvda yuviladi.

Izoion suyultirishning sharoitini topish uchun polielektrolit eritmasi olinadi va ikki qator suyultirishlar olib boriladi. Suyultirish o'qituvchi ko'rsatgan C_1 va C_2 konsentrationlarga ega bo'lgan NaCl ning suvli eritmasi bilan olib boriladi. 7 ml poliakril kislotaningning eritmasi toza viskozimetrga solinadi, oqish vaqti o'lchanadi, keyin C_1 konsentrationli NaCl eritmasi bilan suyultiriladi. Suyultirish 3,5 ml; 7 ml; 7 ml eritma miqdori bilan olib boriladi va yuqorida aytib o'tilganidek, hosil bo'lgan yangi polielektrolit eritmalarining oqish vaqti o'lchanadi. O'lchashlarni tugatib viskozimetr yuviladi.

Yana 7 ml poliakril kislotaning ning dastlabki eritmasi olinadi, toza viskozimetrga solinadi va yuqorida ko'rsatilgan o'lchashlar olib boriladi. Faqat suyultirish uchun osh tuzining C_2 konsentrationli eritmasidan foydalaniladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

S-PAK eritasining konsentratsiyasi, g/da	τ – eritmaning oqish vaqti, sekund	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{kel.}} = \frac{\tau_{\text{sol.}}}{C}$

Olingan natijalarni hisoblash uchun polielektrolit eritmасини сув ва тузли эритмалар билан суголтириш жараёнида келтирилган қовушқоқликнинг концентрацияга бог'лиқ бо'лган учтла эгри чизиқ битта расмга чизилади. То'г'ри чизиқ ко'ринишидаги бог'ланишни полielektrolitнинг нолга тенг бо'лган концентрациясига экстраполяция қилиб берилган ион кучидаги полielektrolitни ҳарактеристик қовушқоқлиги топилади. Полielektrolitни дастлабки концентрациясидаги бог'ланмаган қарама-қарши ионларнинг улуши (ϕ) ва қарама-қарши ионларнинг бог'ланиш даражаси ($1-\phi$) топилади. Шунинг ҳам эслатмоқ зарурки, ко'рилатган ҳолатда полielektrolitнинг дастлабки концентрацияси сифатида, то'ла сувли эритмада ионларга ажрай оладиган туз гуруҳларнинг концентрациясини ҳисобга олиш зарурдир.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

PAK ning dastlabki konsentratsiyasi (mol/l)	$[\eta]$	$I_{\text{КМЕ}}$	ϕ	$1-\phi$

Vazifa: Makroion tomonidan qarama-qarshi ionlarni bog'lanish sabablarini va bog'lanish nimaga bog'liqligini tushuntiring; polielektrolit bo'kish va uning kelib

chiqish sabablarini tushuntiring.

40- Laboratoriya ishi

Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

Ishning maqsadi: potensiometrlik titrlash yordamida, kuchsiz polielektrolitlar bo'lgan, poliakril kislota (PAK) va polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA) orasidagi reaksiyaning muvozanatini o'rganish.

Reaktivlar: 0,01 n poliakril kislotaning suvli eritmasi; 0,01 n poliakril kislotasining natriyli (PAK-Na) tuzining suvli eritmasi; 0,01 n polidimetilaminoetilmetakrilatning gidroklorid bilan (PDMAEMA-HCl) suvli eritmasi; HCl ning 0,1 n eritmasi; NaOH ning 0,1 n eritmasi.

Jihozlar: pH- metr; 10 mlli silindr; 50 mlli stakanlar; 2 ta 2 mlli mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi: Poliasos va polikislotaning eritmalarini titrlash. 20 ml PAK (yoki PDMAEMA) 0,01 n suvli eritmasi olinib pH=11 bo'lgungacha 0,1 n NaOH bilan (yoki poliasos pH=3 bo'lgungacha 0,1 n HCl eritmasi bilan) titrlanadi.

Polielektrolit aralashmalarini titrlash. 20 ml (PAK+ PDMAEMA+HCl) eritmalarining ekvimolyar aralashmasini 0,1 n NaOH eritmasi bilan to pH=8,5 bo'lguncha titrlanadi. Shunga o'xshash 20 ml (PAK-Na+PDMAEMA) ekvimolyar aralashmasi pH=3 bo'lguncha 0,1 n NS1 eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

v-NaOH yoki HCl ning qo'shilgan miqdori, ml	Eritmaning pH

Olingan natijalarni hisoblash. Bitta chizmaga olingan to'rtala potensiometrlik titrlash egri chiziqlari chiziladi. Kislotali muhitda boradigan almashuv reaksiyasining tugallanish darajasi (θ) ni (6.8 yoki 6.9) tenglama bo'yicha hisoblanadi. Hisoblar uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta

ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, lekin bu nuqtalar dastlabki aralashmaning pH bilan PAK ning pH ga to'g'ri keladigan qiymatlari oralig'ida olinishi lozim.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

pH	[H ⁺], mol/l	NaOH			θ, C ⁰	θ
		l	mol	mol/l		

Ishqoriy muhitda boradigan reaksiyaning tugallanish darajasini (6.11) tenglamadan hisoblanadi va pK_{PA}=6,7 deb qabul qilinadi. Hisoblar uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, bu nuqtalar dastlabki aralashma va poliasos eritmalarining pH oralig'ida bo'lishlari lozim.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

pH	OH, mol/l	HCl			θ, C ₀	θ
		l	mol	mol/l		

Olingan θ-pH bo'lgan egri chiziqlar grafik ravishda bitta rasmda ifodalanadi.

Vazifa: Kuchsiz polikislota (poliasos) va kuchli dissosiasiyalangan poliasos (polikislota) tuzi orasidagi almashuv reaksiyasining borish sabablarini tushuntirib bering. θ ni pH ga bog'liq bo'lgan egri chiziqlardan qanday xulosa qilish mumkin?

Hisob uchun tenglamalar

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{PK}$$

q_{NaOH^-} qo'shilgan ishqorning miqdori, mol; V_0 - aralashmaning hajmi, l; $[\text{H}^+]$ - eritmadagi vodorod ionlarining konsentrasiyasi, mol/l; $[\text{H}^+]_{\text{PK}}$ reaksiyaga kirisha olmagan polikislotani eritmaga chiqarayotgan protonlarining konsentrasiyasi, $[\text{H}^+]_{\text{PK}} = \sqrt{K_{\text{xap.pk.}} \cdot C_0}$, PAK uchun $K_{\text{xap.pk.}} = 3,7$

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{\text{HCl}}}{V_0} + [\text{OH}^-] - [\text{OH}^-]_{\text{PA}}$$

q_{HCl} - qo'shilgan kislotaning miqdori, mol; $[\text{OH}^+]$ - aralashmadagi gidroksid ionlarining konsentrasiyasi, mol/l; V_0 - aralashmaning hajmi, l; $[\text{OH}^-]_{\text{PAK}}$ - reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlarining konsentrasiyasi,

$$[\text{OH}^-]_{\text{PA}} = \sqrt{K_w \cdot C_0 / K_{\text{xan.П}}} \quad K_{\text{xan.ПA}} = 6,7; K_w = 10^{-14}$$

41- Laboratoriya ishi

Matrisa- oligomer turidagi molekulararo ta'sirlashuvni o'rganish

Ishning maqsadi: matrisa- polimetakril kislotasi- oligomer har xil molekulyar massali polietidenglikolni ta'sirlashishini viskozimetrik usulda tekshirish.

Reaktivlar: konsentrasiyasi 0,2 g/dl bo'lgan yuqori molekulyar polimetakril kislotasi (PMAK) ning suvdagi eritmasi; hap xil molekulyar massali polietilenglikolni konsentrasiyasi 0,1 g/dl bo'lgan eritmaları.

Jihozlar: termostat, Ubbelode viskozimetri, rezinali nok, sekundomer, 2 dona 5 mlli pipetka.

Ishning bajarilishi: Ish 15–60°C oralig'ida olingan ikki xil haroratda Ubbelode viskozimetri yordamida olib boriladi. Toza termostatga joylangan viskozimetr ichiga 7 ml distillapgan suv erituvchi sifatida quyiladi va uning oqish vaqti o'lchanadi. So'ng suv to'kiladi pa viskozimetrga 7 ml polimetakril kislotasining 0,1 g/dl konsentrasiyadagi eritmasi quyiladi va uning oqish vaqti o'lchanadi. Polikislotaning eritmasi viskozimetrdan to'kiladi.

PMAK va PEG ning har xil molekulyar massali eritmalarini ekvimolyar

nisbatida tayyorlanadi; buning uchun 0,2 g/dl bo'lgan PMAK ning eritmasidan 3,5 ml va konsentrasiyasi 0,1 g/dl bo'lgan PEG ning har xil molekulyar massali eritmalaridan 3,5 ml aralashtiriladi. Har bir aralashmadan 7 ml olinib viskozimetrga solinadi va oqish vaqti o'lchanadi. Yuqoridagi o'lchashlar boshqa haroratda ham bajariladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritma	τ – eritmaning oqish vaqti, sekund	$\eta_{\text{nisb.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{sol.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{I}} = \frac{\eta_{\text{I}}}{C_{\text{PMAK}}}$

So'ng ikki xil harorat uchun aralashmalarning keltiriltan qovushqoqligini PEG molekulyar massasiga bog'liq bo'lgan egri chiziqlari chiziladi.

Vazifa: Aralashmalarning qovushqoqligini o'zgarishini tushuntiring; oligomerning molekulyar massasini matrisa bilan bog'lanishiga ta'sirini tushuntiring; PMAK-PEG polikomplekslarini barqarorligiga harorat ta'sirini tushuntiring.

42- Laboratoriya ishi

Kuchsiz kationitning sintezi

Ishning maqsadi: karboksil guruhlar tutgan kuchsiz kationit olish.

Jihozlar: Uch og'izli tagi dumaloq kolba, mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich, tomizgich voronkasi, suv hammomi, elektroplitka, shishali filtr.

Reaktivlar: metakril kislota, benzoil neroksid, divinilbenzol, osh tuzining 10 va 20% li eritmaları, HCl ning 2 n eritmasi, polivinilspirtining 2% li suvdagi eritmasi.

Ishning bajarilishi: tomizgich voronka, teskari sovutgich va mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan uch og'izli tagi dumaloq kolbaga osh tuzining 20%

li eritmasidan 50 ml, polivinilspirtining 2% li eritmasidan 0,5 ml quyiladi. Aralashmani suv hammomida aralastirib turib 80°C darajagacha qizdiriladi (unda hammomning darajasi 90°C ni tashkil qiladi). So'ng tomizgich voronkadan asta sekin 0,1 g benzoil peroksid va 0,1 ml divinilbenzol qo'shilib eritilgan metakril kislotasidan 5 ml qo'shiladi. Eritmani 2 soat ko'rsatilgan darajada qizdiriladi va reaksiya to'xtatiladi. Hosil bo'lgan mayda donador polimer eritmada ajratiladi va shisha filtrda to'liq N- ko'rinishga o'tkazish uchun 200 ml 2 n HCl bilan ishlanadi va oqib tushayotgan suvda neytral muhit hosil bo'lguncha distillangan suvda yuviladi. Polimer filtr qog'oz ustida, havoda bir necha soat doimiy vaznga ega bo'lguncha quritiladi.

Vazifa: Mahsulotning chiqishini aniqlang. Hosil bo'lgan ionitni tuzilishini yozib ko'rsating.

43- Laboratoriya ishi

Kationitning statik almashinuv sig'imini aniqlash

Ishning maqsadi: kationitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: kationit, 0,1 n NaOH eritmasi, 0,1 n HCl eritmasi, aralash indikator (8 mg metil qizili va 160 mg metilen kukini 100 ml 50% etil spirtida eritib tayyorlanadi).

Jihozlar: hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretka, 25 ml va 100 ml.li pipetkalar.

Ishning bajarilishi: Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g H- ko'rinishdagi (*Kationitni H- ko'rinishga o'tkazish 6.6-ishga qaralsin) kationit solinadi, unga 200 ml 0,1 n NaOH ning eritmasidan quyiladi va 24 soat qoldiriladi. Ertasiga kationit suyuq fazadan filtrlanib ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib bir necha tomchi aralash indikator qo'shilib 0,1 n xlorid kislotasi bilan titrlanadi. Titrlash 3 marotaba olib boriladi va hisoblar uchun o'rtacha qiymat olinadi.

Kationitni statik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K- NaOH ni konsentrasiyasini 0,1 normalga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti; K_1 - HCl ni konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llanadigan tuzatish koeffisienti; a- titrlanishga ketgan HCl ning hajmi; g- kationitning massasi.

44- Laboratoriya ishi

Anionitning statistik almashinuv sig'imini aniqlash

Ishning maqsadi: anionitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: anionit, 0,1 n va 2 n NaOH eritmasi, 0,1n NS1 eritmasi, fenolftalein eritmasi.

Jihozlar: Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretkalar, 25 va 100 ml pipetkalar, shisha filtr.

Ishning bajarilishi: Anionitni to'liq OH⁻ ko'rinishiga o'tkazish uchun 1,0 grammini hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga solinadi va ustiga 50 ml 2 n NaOH eritmasi quyilib 3 soatga qoldiriladi, so'ng shisha filtrga olinib, to oqib tushayotgan suv neytral muhit bermaguncha (indikator qog'oz yordamida aniqlanadi) distillangan suv bilan yuviladi va filtr qog'oz ustida eksikatorida vakuumda quritiladi. So'ng hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g OH⁻ ko'rinishdagi anionit, 200 ml 0,1 n NS1 solinadi va 1 sutka qoldiriladi. Ertasiga anionit suyuq fazada ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib fenolftaleindan bir necha tomchi qo'shib 0,1 n NaOH yordamida titrlanadi. Titrlash uch marotaba olib boriladi va hisoblar uchun o'rtacha qiymat olinadi. Anionitni statistik almashinuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_2 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

bu yerda K- HCl ning konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan

tuzatish koeffisienti, K_1 - NaOH ni konsentrasiyasini 0,1 n keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti, a- titrlanishga ketgan 0,1 n NaOH ni hajmi, g- anionitning massasi.

45- Laboratoriya ishi

Polimerlarning termomexanik xossalarini o'rganish

Ishning maqsadi: polimerning termomexanik xossalarini o'rganish, bir fizik holatdan boshqasiga o'tish haroratini aniqlash.

Reaktivlar va namunalar: polietilentereftalat, polikarbonat, tabiiy va butadien kauchuklaridan olingan rezinaning 2 mm qalinlikdagi namunalari, polietilen, polipropilen, polikaproamid, polivinilxlorid (kukuni), suyuq azot.

Jihozlar: Kargin tarozisi, isitgich elementlari bo'lgan Dyuar idishi, kriostat, metronom, chopqich pichoq, isitgichli zichlama qolip (press forma), gidravlik o'quv pressi, termoparali elektron potensiometri.

Ishning bajarilishi: Diametri 10 mm va qalinligi 2 mm bo'lgan doira shaklidagi polimer namunalari kukunlarini presslab yoki yaxlit polimerni chopqich pichoq bilan kesib tayyorlanadi. Kukunlarni qoliplash zichlama qolipda polimerning oqish yoki suyuqlanish haroratidan 20-30°C yuqori haroratlarda gidravlik press bilan 0,3-0,4 MPa bosim berish orqali olib boriladi. Suyuqlangan massa qolipdan oqib ketmasligi uchun politetraftoretlen pardasi bilan yopilishi kerak.

Termomexanik egri chizig'i olish uchun Kargin tarozisidan foydalanish qulay.

Asbobning asosiy qismi bo'lgan puanson polimer namunasiga murvatni burash bilan tushiriladigan yuk (tosh) bilan ta'sir qiladi, ya'ni bosadi. O'lchashni boshlashdan avval murvatni burab namuna puansonga tegiziladi. Puanson bilan yuk ta'siridagi namuna deformatsiya puansonga birlashtirilgan optik moslama yordamida aniqlanadi. Tajriba turli haroratlarda 10 s davomida doimiy kuch ta'sirida bo'lgan namuna deformatsiyasini o'lchashdan iborat. Namuna isitish pechi bilan qizdiriladi. Haroratni termopara yordamida minutiga 1,5°C tezlik bilan

ko'tarish kerak. Manfiy haroratlar oralig'idagi rezinalarni tekshirish uchun suyuq azot oqimi yuboriladigan kriostatdan foydalaniladi. Suyuq azot oqimining tezligi Dyuar idishiga tushirilgan isitgich elementlariga beriladigan tok kuchini o'zgartirib boshqariladi. Deformasiya har 10°C harorat oralig'ida namunaga kuch ta'sir etish daqiqasida metronomning 10 zarbi (10 s) o'tish bilan o'lchanadi. O'lchashlar tutagach puanson dastlabki holatiga keltiriladi. Shundan so'ng, doimiy kuch ta'sirida turli haroratlardagi deformasiyani o'lchash natijalari jadvalga yoziladi.

Yuqorida keltirilgan Kargin tarozisi bo'lmagan taqdirda ushbu tarozi yelkalari bir-biriga teng oddiy analitik tarozidan yasalishi mumkin.

Natijalarni yozish shakli:

Polimer namunasi	Yuk massasi
Harorat, °C	Deformasiya

Analitik tarozining bir pallasini olinib silindrsimon yuk o'rnatiladi va uning ikkinchi pallasiga yuk qo'yish orqali muvozanatga keltiriladi. Yuk ta'sirida puansonga polimer namunasi joylashtiriladi. Puansonning diametri 3 mm bo'lsa kifoya. Har xil haroratda o'lchashlarni olib borish maqsadida suyuq azot yoki termopechdan foydalanish mumkin. Sistemadagi haroratni termopara yordamida o'lchanadi. Namunaning deformasiyasi gorizontallik mikroskop yoki oynadan yasalgan qurilma orqali kuzatilib boriladi. Qolgan hisoblashlarni yuqoridagidek davom ettiriladi.

Topshiriq: 1. Jadvaldagi natijalar asosida deformasiyaning haroratga bog'liqlik grafigini chizing; 2. Polimerning termomexanik egri chizig'ini o'rganib uning shishalanish va oquvchanlik haroratlarini aniqlang.

46- Laboratoriya ishi

Dinamometriya usuli bilan kristall va amorf polimerlarning mexanik xossalarni o'rganish

Ishning maqsadi: Turli haroratlar va kuch qo'yilishining turli tezliklarida kristall va amorf polimerlarning kuch- deformatsiya egri chiziqlarini chizish, qayta kristallanish kuchlanishi yoki majburiy- elastiklik chegarasi hamda ularning haroratga va cho'zilish tezligiga bog'liqligini aniqlang.

Namuna va asboblari: Polietilen (PE), polietilentereftalat (PETF), polivinilxlorid (PVX) larning qalinligi 0,1- 0,15 mm bo'lgan pardalari, cho'zilish egri chiziqlarini yozadigan Polyani turidagi dinamometr, mikrometr, chopqichli pichoq, gidravlik o'quv pressi.

Ishning bajarilishi: Tekshirish uchun namunalar gidravlik pressda chopqich pichoq bilan kerakli shaklda kesib olinadi. Mikrometr bilan kurakchanning ishlatiladigan kesimining uzunligi, kengligi va qalinligi o'lchanib uning ko'ndalang kesim yuzi hisoblanadi.

Namunalar dinamometr qisqichlariga mustahkam o'rnatiladi va turli haroratlar hamda kuch qo'yilishining turli tezliklarida cho'ziladi. Namunalarning dinamometr isitgichida doimiy haroratga kelishi 15 minut, PETF uchun esa 140°C da 60 minut davom etishi kerak.

Quyida tajriba o'tkazish sharoitlari keltirilgan:

Namuna	Fazaviy holati	Harorat, °C	Cho'zilish tezligi, mm/min
PE	Kristall	20, 40, 60, 80	6
PETF	Amorf	70, 80, 90, 140	9
PVX	Amorf	20, 30	8, 15, 30

Har bir tajriba bir xil egri chiziqlar olinguncha 3 marta takrorlanadi. Diagramma tasmasida chiqqan egri chiziqlarni σ - ϵ koordinatalar sistemasiga o'tkaziladi. (σ - kattaligi qo'yilgan yuk f ning namunaning ko'ndalang kesim yuzi S_0 ga nisbatiga teng bo'lgan shartli kuchlanish; ϵ - nisbiy uzayish; u namuna uzunligining o'zgarishini namunaning dastlabki uzunligi l_0 nisbatiga teng).

Grafiklarni chizishda diagramma tasmasidagi vertikal bo'yicha M_1 ning va

gorizontal bo'yicha f ning yozilish masshtabini, shuningdek ularning turli cho'zilish tezliklarida o'zgarishini hisobga olish kerak. Kuch- deformatsiya egri chiziqlaridan kristall polimerlarning qayta kristallanish kuchlanishi. σ_K va amorf polimerlarning majburiy-elastiklik chegarasi σ_M aniqlanadi.

Tajribalarning o'tkazish sharoitlari va natijalari jadvalga yoziladi

Namuna	Tajriba harorati, $^{\circ}\text{C}$	Namunaning cho'zilish tezligi V , mm/min	σ_K, σ_M

Jadvaldagi natijalar asosida har bir cho'zilish tezligi uchun σ_K yoki σ_M ning haroratga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Topshiriq:

1. Har xil polimerlarning σ - ε egri chiziqlarini o'rganing, σ_K va σ_M arning haroratga bog'liqlik egri chiziqlarini izohlab bering.
2. Olingan egri chiziqlardan foydalanib berilgan cho'zilish tezligida amorf polimerlar uchun T_{Sh} kristall polimerlar uchun T_S aniqlang.
3. PETF namunalari (T_{Sh} dan yuqori haroratlarda) qizdirish haroratining dinamometrik
4. Egri chiziq shakliga ta'sirini tushuntiring.

47- Laboratoriya ishi

Polimerlar deformatsiyalanishida gisterezis hodisasini o'rganish

Ishning maqsadi: Yuqori elastik polimerlarda cho'ziluvchanlik deformatsiyasini kuchlanishga bog'liqligini o'rganish va mexanik yo'qotishlar koeffisientini hisoblash.

Namuna va asboblari: Polibutilmetakrilat, turli darajada choklangan butadien nitril kauchuklari asosidagi rezina bo'laklari (qalinligi 5 mm), kuch deformatsiya egri chiziqlarini yozadigan KSJ-33 turidagi uzuvchi mashina,

chopqichli pichoq, gidravlik o'quv pressi, planimetr.

Ishning bajarilishi: Gidravlik pressda chopqichli pichoq bilan namunalar kurakcha shaklida kesiladi va uzuvchi mashinaning qisqichlariga mahkamalanadi. Mashinani avval to'g'ri- namunani cho'zish, keyin teskari- namunani qisqartirish yo'nalishida ishlatiladi. Bu vaqtda yozuvchi qurilmaning diagramma tasmasida kuch qo'yish- deformatsiya va kuch olish-deformatsiya egri chiziqlari yoziladi.

Gisterezis halqasi bilan chegaralangan maydon yuzasi namunani cho'zishda sarflangan ish A_1 bilan namuna qisqarishida bajarilgan ish A_2 orasidagi farqni ifodalaydi. Gisterezis xalqasining yuzasi planimetr bilan o'lchanadi. Mexanik yo'qotishlar koeffisienti k quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$k = \Delta A / A_1$$

Topshiriq: Turli darajada choklangan rezinalarning mexanik yo'qotishlar koeffisientlarini solishtiring.

48- Laboratoriya ishi

Polimerlarning kristallanish kinetikasi

Ishning maqsadi: Polietilenning kristallanish izotermasini olish va uning kristallanishida tezlik doimiysini aniqlash.

Namunalar: Yuqori zichlikdagi polietilen.

Asboblari: silindrsimoi isitgich, EPV-2 tipidagi elektron potensiometr, laboratoriya avtotransformatori, T-16 tipidagi termostat, simobli shisha dilatometr, sekundomer.

Ishning bajarilishi: Simobli shisha dilatometrda namunani joylab, oldindan 160-180°C tacha qizdirilgan silindrsimoi isitgichga o'rnatiladi. Tajriba davomida haroratni elektron potensiometr va avtotransformator yordamida doimiy ushlab turiladi. O'qituvchi tomonidan berilgan (15-30 min) vaqt tugashi bilan, 122-126°C ga keltirilgan silikon moyi to'ldirilgan termostatga tushiriladi.

Izotermik kristallanish davrini kuzatishda dilatometrda simobni balandligi

(h) har 5 minut ichida yozib boriladi. Olingan natijalarni jadvalga yoziladi. Shundan so'ng olingan natijalar asosida h va t orasidagi bog'lanish-kristallanish izotermasi chiziladi. Dilatometrni isitgichdan olib pastroq haroratli muhitta tushirilganligi sababli kristallanishning boshlang'ich davri hisobga olinmaydi.

Vaqt oralig'idagi polimer qotishmasi hajmiy miqdori quyidagi nisbatdan topiladi: $\alpha = \frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$; Олинган натижаларни $\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} = e^{-kt^n}$ ga qo'yib, k va n ni qiymatini aniqlanadi. Buning uchun $\text{tg} \left[-\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right] - \text{lg}t$ orasidagi bog'lanish chizmasi chiziladi. Ordinata chizig'ini kesishgan qismi tezlik konstantasi k va to'g'ri chiziq burchak tangensi esa, struktura parametri- n ni ko'rsatadi.

t	lgt	h_t	$h_t - h_\infty$	$\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty}$	$\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right)$	$\text{tg} \left[-\lg \left(\frac{h_t - h_\infty}{h_0 - h_\infty} \right) \right] -$

Vazifa: Kristallanish induksion vaqtini aniqlash; 1°C ga farq qiladigan 2 ta kristallanish haroratiga tegishli K ning qiymatini solishtirish; quyimolekulyar moddalarning kristallanishida ham tezlik doimiysining shu kabi o'zgarishi kuzatiladimi? Gomogen va geterogen kristallanish murtagining hosil bo'lishida paydo bo'ladigan struktura morfologiyasini ta'riflab bering.

49- Laboratoriya ishi

Polimerlarning tuzilishini fizik-mexanik xosllariga ta'sirini o'rganish

Ishning maqsadi: Zarb qovushqoqligini polikaproamid sferolitlari o'lchamiga bog'liqligini o'rganish.

Namunalar va reaktivlar: 4x6x60 mm o'lchamli polikaproamid namunalari, fenolning suvdagi 6% li eritmasi.

Asboblar: MIM-7 metallograf mikroskopi, MK-0,5-1 Koper mayatnigi,

havo termostati, nafis silliqlovchi aylana moslama.

Ishning bajarilishi: Bu ishda polikaproamidni kuydirish natijasida sferolit o'lchamlari va zarb qovushqoqligini o'zgarishlari o'rganiladi. Sferolit tuzilishi polimerning amorf va kristall qismlarini eruvchanligi turlicha bo'lishiga asoslangan zaharlash (qisman eritish) usuli bilan aniqlanadi.

Uchta namunani ($T=150^{\circ}\text{C}$) bir soatga termostatga qo'yiladi' va xuddi shunday uchta namunani koper mayatnigi yordamida parchalanishini aniqlaymiz. Zarb qovushqoqligi quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$a_q = A/aB$$

bunda a- namunaning kengligi, b- namunaning balandligi, a_q - zarb qovushqoqligi.

Xuddi shu namunalarda struktura o'rganiladi. Buning uchun namunalarning egilishi (bukilishi) yoki sinishidan xoliroq qismlari tanlab olinadi va ularning sirtlari nafis silliqlovchi moslama yordamida silliqqlanadi. Shundan so'ng 25-30 minut davomida fenol eritmasiga tushirilib, belgilangan vaqt tugashi bilan namunalar suvda yaxshilab yuvib, so'ng quritiladi. Keyin mikroskop yordamida ushbu polimerning strukturasining morfologik turi aniqlanadi. Polimer strukturasining o'lchamlari mikroskop ko'zglasida yozilgan masshtab orqali hisoblanadi va uchta namunaning eng yaxshi morfologik

ko'rinishlarini o'rtachasi olinadi. Shunga o'xshab kuydirilgan polimer namunalarini ham o'rganiladi.

Vazifa: 1) Sferolit o'lchamlarini kuydirishdan keyin o'zgarishini ko'rsating 2) Dastlabki va qizdirilgan namunalarni zarb qovushqoqligini solishtiring va kuzatish natijalarini tushuntiring.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasi. Toshkent, O'zbekiston, 2004.
2. Asqarov M., Ismoilov R., Ro'ziyev R., Toshev I. Polimerlar fizikasi va kimyosi. Toshkent, TURON-IQBOL, 2006.
3. Asqarov M.A., Ismoilov I.I. Polimerlar kimyosi va fizikasidan amaliy mashg'ulotlar. Toshkent, Yangi asr avlodi, 2006, 200 b.
4. Ismoilov I.I., Rafikov A.S. Polimerlanishni donor-akseptor mexanizmi. Toshkent, TKTI, 2003.
5. Musaev U.N., Boboiev U.M., Kurbonov Sh.A., Xakimjonov B.Sh., Muhamadiev M.G. Polimerlar kimyosidan praktikum. Toshkent, "Universitet", 2001, 330 b.
6. Rashidova S.Sh., Nadjimutdinov N.N., Usmonov T.I. Polimerlar kimyosiga kirish. Toshkent. 2003. 63 b.

MUNDARIJA

bet

Со'з боши.....	3
Кириш.....	4
Полимерларнинг кимёвий тузилиши	6
Полимерлар синтезининг умумий услублари	8
1. Қисм. Синтетик полимерларни олиниши	1
I Боб. Радикал полимерланиш реакциялари	1
Мономерларнинг комплекс-радикал полимерланиши	1
Ионли полимерланиш реакциялари.....	2
Поликонденсатланиш реакциялари.....	2
Поликонденсатланишнинг турлари	2
Поликонденсатланиш термодинамикаси	3
Поликонденсатланиш кинетикаси	3
Поликонденсатланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасига ҳароратнинг таъсири	3
Карозерс тенгламаси	3
Поликонденсатланишнинг деструктив реакциялари	3
Поликонденсатланишнинг амалий усуллари	3
Сополимерланиш реакцияси	4
2 Қисм. Полимерларнинг физик-кимёвий хоссалари.....	4
Полимер эритмалари	4
Полимер занжирининг конформацияси. Занжир букилувчанлиги	4
Полимер эритмалари	5
Полимерларнинг бо'киши ва эриши	5
Полимерларнинг эриш термодинамикаси	6
Эришнинг интеграл ва дифференциал Иссиқликлари, аралашининг Флори-Хаггинс назарияси.....	6
Полимерлар учун "яхши", "ёмон" ва "тэта" эритувчилар ҳақида тушунча....	6

Полимерларни молекуляр массаси ва молекуляр-массавий тақсимланиш.....	6
Полимерларни молекуляр массасини аниқлаш усуллари	6
Полимерларни фракциялаш	8
Макромолекуляр реакциялар	8
Полимер ва олигомер антипиренлар.....	10
Табиий полимерлар.....	10
Целлюлоза ва унинг ҳосилалари.....	10
О'збекистонда полимерлар ва улар асосидаги маҳсулотларни ишлаб чиқариш	11
1- Лаборатория иши. Мономер концентрациясининг полимерланиш тезлигига таъсири.....	12
2- Лаборатория иши. Бутилметакрилатнинг радикал полимерланишида иницирлаш тезлигини аниқлаш.....	12
3- Лаборатория иши. Акрилонитрилнинг эритмада полимерланиши.....	12
4- Лаборатория иши. Акрилонитрилнинг оксидланиш-қайтарилиш инициатори билан полимерланиши.....	12
5- Лаборатория иши. Акрилонитрилнинг мунчоқсимон (суспензион) полимерланиши.....	12
6- Лаборатория иши. Акрилонитрилни массада полимерланиш кинетикаси..	12
7- Лаборатория иши. Стиролнинг катионли полимерланиши.....	13
8- Лаборатория иши. Метилметакрилатни метакрил кислотаси билан сополимерланиши.....	13
9- Лаборатория иши. Адипин кислотасини диэтиленгликол билан поликонденсатланиши.....	13
10- Лаборатория иши. Чизидсимон полиуретаннинг олиниши.....	13
11- Лаборатория иши. Эпоксид смоласининг олиниши.....	13
12- Лаборатория иши. Полиметакрил кислотасини ϵ -капролактама билан аминлаш.....	13
13- Лаборатория иши. Полиакриламиднинг ишқорий гидролизи ва олинган полимерни ҳарактерлаш.....	13

14- Лаборатория иши. Полиакриламид ва акриламиднинг ишқорий гидролизи.....	13
15- Лаборатория иши. Полиакриламид гидролизини ишқор ва полимернинг ҳар хил концентрацияларида о'рганиш.....	13
16- Лаборатория иши. Турли ҳароратларда полиакриламиднинг ишқорий гидролизи.....	14
17- Лаборатория иши. Целлюлозанинг мураккаб эфирларини олиш (иш мо'рили шкаф остида бажарилади).....	14
18- Лаборатория иши. Карбоксиметилцеллюлоза олиш.....	14
19- Лаборатория иши. Ёғ'оч қипиг'идан целлюлоза олиш.....	14
20- Лаборатория иши. Поливинилхлориднинг термик деструкцияси.....	14
21- Лаборатория иши. О'згармас ҳароратда полиметилметакрилатнинг термик деструкцияси.....	14
22- Лаборатория иши. Стабилланган поливинилхлориднинг термик деструкцияси.....	14
23- Лаборатория иши. Полимерларнинг термооксидланиш деструкцияси....	14
24- Лаборатория иши. Поливинил спиртининг оксидланиш деструкцияси....	14
25- Лаборатория иши. Полиамидларнинг гидролитик деструкцияси.....	15
26- Лаборатория иши. Полиакриламидни эритмада деструкцияланиши.....	15
27- Лаборатория иши. Турли хил ҳароратда полиакриламиднинг эритмада деструкциясини о'рганиш.....	15
28- Лаборатория иши. То'рсимон полимернинг бо'киш тезлигига эритувчи табиатининг таъсири.....	15
29- Лаборатория иши. Чокланган полимер то'рининг баъзи бир структуравий параметрларини мувозанатли бо'киш даражаси бо'йича баҳолаш.....	15
30- Лаборатория иши. Полимернинг эриш критик ҳароратини аниқлаш.....	15
31- Лаборатория иши. Полимерларнинг молекуляр массасини вискозиметрик усул билан	15

аниқлаш.....	
32- Лаборатория иши. Макромолекуланинг бо'киш коэффициентини аниқлаш.....	15
33- Лаборатория иши. Марк-кун-хаувинк тенгламасидаги k ва α параметрларини аниқлаш.....	15
34- Лаборатория иши. Полимер макромолекулаларининг полидисперслигини вискозиметрик усулда баҳолаш.....	15
35- Лаборатория иши. Полимер макромолекулалари полидисперслигини турбидиметрик титрлаш усули билан баҳолаш.....	16
36- Лаборатория иши. Полимернинг молекуляр массасини криоскопик усулда аниқлаш.....	16
37- Лаборатория иши. Полиамидларнинг молекуляр массасини аниқлаш....	16
38- Лаборатория иши. Эпоксид смолаларнинг молекуляр массасини аниқлаш.....	16
39- Лаборатория иши. Полиэлектролитни сувли ва тузли эритмаларининг гидродинамик хоссалари.....	16
40- Лаборатория иши. Полиэлектролит макромолекулалари орасидаги кооператив реакциялар.....	16
41- Лаборатория иши. Матрица- олигомер туридаги молекулалараро таъсирлашувни о'рганиш.....	16
42- Лаборатория иши. Кучсиз катионитнинг синтези.....	17
43- Лаборатория иши. Катионитнинг статик алмашинув сиғимини аниқлаш.	17
44- Лаборатория иши. Анионитнинг статистик алмашинув сиғ'имини аниқлаш.....	17
45- Лаборатория иши. Полимерларнинг термомеханик хоссаларини о'рганиш.....	17
46- Лаборатория иши. Динамометрия усули билан кристалл ва аморф полимерларнинг механик хоссаларини о'рганиш.....	17
47- Лаборатория иши. Полимерлар деформацияланишида гистерезис ҳодисасини	

о'рганиш.....	17
48- Лаборатория иши. Полимерларнинг кристалланиш кинетикаси.....	17
49- Лаборатория иши. Полимерларнинг тузилишини физик-механик хоссларига таъсирини о'рганиш	17
Фойдаланилган адабиётлар	17