

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

**MIRZO ULUG'BEK NOMIDAGI
O'ZBEKISTON MILLIY UNIVERSITETI**



**YUQORI MOLERULAR BIRIKMALAR
VA POLIMER MATERIALLAR KIMYOSI
FANLARIDAN LABORATORIYA
MASHG'ULOTLARI UCHUN
USLUBIY QO'LLANMA**

TOSHKENT-2019

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

**T.Babayev, M.Muxamediyev, D.Gafurova, M.Mahkamov,
D.Shaxidova, T. Raximov, X.Mirzoxidov**

**YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR VA POLIMER
MATERIALLAR KIMYOSI**

fanlaridan laboratoriya mashg'ulotlari uchun uslubiy qo'llanma

Toshkent - 2019

Uslubiy qo'llanma Mirzo Ulug'bek nomidagi O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti polimerlar kimyosi kafedrasida professor-o'qituvchilari tomonidan yaratilgan bo'lib, o'z ichiga yuqori molekulyar birikmalar sintezi, ularning eritmaları va kondensirlangan holatlaridagi xossalari, kimyoviy va mexanik xossalari hamda tuzilishlar bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlarini o'tkazish bo'yicha izohlarni qamrab olgan.

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

Uslubiy qo'llanma universitetlarning kimyo fakultetlari bakalavriatura talabalarining "Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi" umumiy kurs o'quv dasturlariga mos ravishda tuzilgan bo'lib, universitetlarning kimyo fakultetlari talabalari uchun mo'ljallangan.

Qo'llanma yuqori molekulyar birikmalar kimyosi va fizikasi o'qitiladigan boshqa oliy o'quv yurtlarining talabalari, magistrantlari, doktorantlar va shu soha ilmiy xodimlari uchun ham foydadan holi emas.

Taqrizchilar:

Akbarov X.I. – kimyo fanlari doktori, professor, O'zbekiston Milliy universiteti kimyo fakulteti, fizikaviy kimyo kafedrasida mudiri

Bekchanov D.J. - kimyo fanlari doktori, Toshkent viloyati Chirchiq davlat pedagogika instituti, kafedra mudiri

Mazkur uslubiy qo'llanma kafedrayig'ilishida ko'rib chiqilgan (2019 yil 24 oktabrdagi 5-son yig'ilish bayonnoma).

Mazkur uslubiy qo'llanma fakultet uslubiy kengashida ko'rib chiqib ma'qullangan (2019 yil 29 oktabrdagi 3-son qarori bayonnoma).

Universitet uslubiy kengashining 2019 yil 9 noyabrdagi 2-sonli qarori bilan nashrga tavsiya etilgan (bayonnoma №2).

SO'ZBOSHI

Mazkur uslubiy qo'llanma respublikamiz universitetlari kimyo fakultetlarida 5140500-“Kimyo” va 5141400- “Polimer va kompozitsion materiallar kimyosi” ta'lim yo'nalishlari bo'yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalarini, keyinchalik qanday mutaxassislikni olishdan qat'iy nazar, kimyogar-bakalavr bilishi lozim bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar kimyosi asoslari va uning muhim amaliy xususiyatlari bilan tanishtirishdan iborat.

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

“Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” va “Polimer materiallar kimyosi” umumiy nazariy kurslari talabalar tomonidan laboratoriya ishlarini bajarish bilan birga olib boriladi.

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

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

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

Qo'llanmada keltirilgan nazariy va amaliy materiallar universitetlarning 5140500-“Kimyo” va 5141400- “Polimer va kompozitsion materiallar kimyosi” ta'lim yo'nalishlari bo'yicha tahsil olayotgan bakalavriatura talabalari malakasiga qo'yilgan talablar va mazkur dasturlarga mos ravishda tuzilgan, ammo tavsiya etilayotgan kitob kimyo texnologiya institutlarida va boshqa mutaxassisliklarda o'qitilayotgan polimerlar kursi uchun ham qo'llanma sifatida xizmat qilishi mumkin.

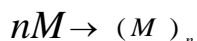
Uslubiy qo'llanmani texnikaviy va nashrga tayyorlash ishlari polimerlar kimyosi kafedrasida tayanch doktoranti Orziqulov B.T. tomonidan bajarilgan.

I BOB. POLIMERLAR SINTEZI

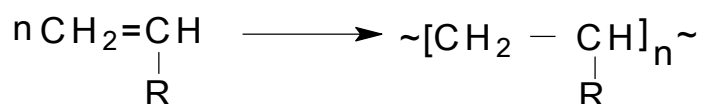
1.1. POLIMERLANISH REAKTSIYALARI

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

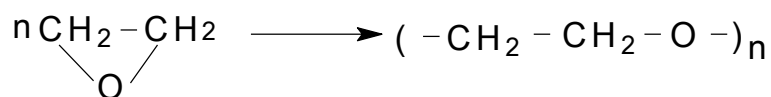
Polimerlanish reaksiyasi umumiy holda quyidagicha tasvirlanishi mumkin:



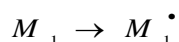
Odatda monomer sifatida tarkibida qo'shbog' bo'lgan moddalar xizmat qiladi.



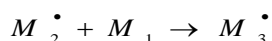
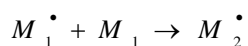
Polimerlar hosil bo'lish reaksiyalarini qatnashayotgan monomerlar soniga qarab, gomopolimerlanish (bitta monomer) va sopolimerlanish (ikki yoki undan ko'p monomerlar) deb farqlanadi. Ba'zi hollarda tarkibida qo'shbog' bo'lmagan monomerlar asosida ham polimerlanish sodir bo'lishi mumkin:



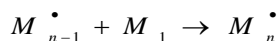
Zanjirli polimerlanish uchta elementar reaksiyadan iborat:
Faol markazning hosil bo'lishi



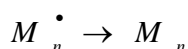
Zanjir rivojlanishi



.....



Zanjir uzilishi



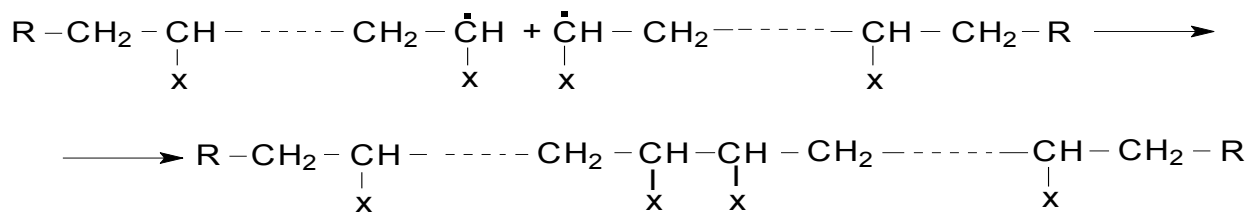
bu erda, M_1 -monomer molekulasi; M_1^\bullet -faol markaz; $M_2^\bullet, M_3^\bullet \dots \dots M_{n-1}^\bullet, M_n^\bullet$ - rivojlanayotgan radikallar; M_n -polimer molekulasi.

1.1.1. Radikal polimerlanish

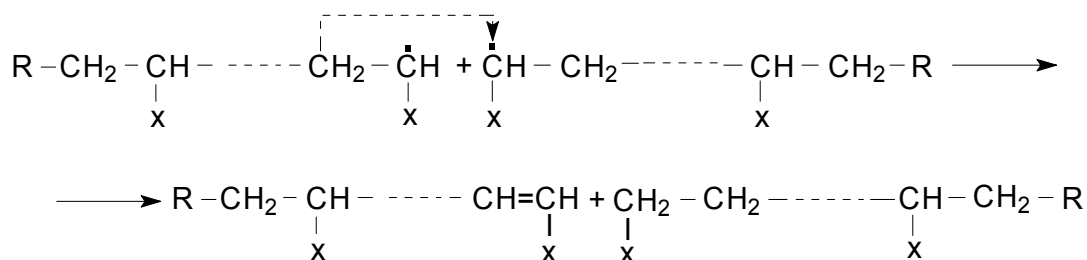
Zanjir rivojlanishi natijasida π - bog' σ - bog'ga aylanadi. Bu reaksiya π - va σ - bog'lar energiyalari farqi hisobiga issiqlik chiqishi bilan boradi.

Juftlanmagan elektron yo'qolishi bilan reaksiyon zanjir uziladi (o'sishdan to'xtaydi). Shu sababli ikki radikalning o'zaro ta'siri zanjir uzilishiga olib keladi.

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



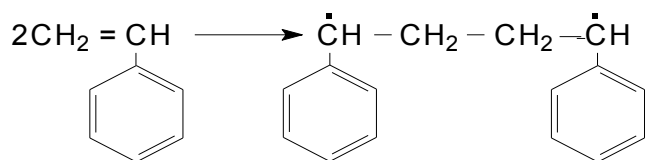
yoki disproportsilanish reaksiyasi hisoblanadi:



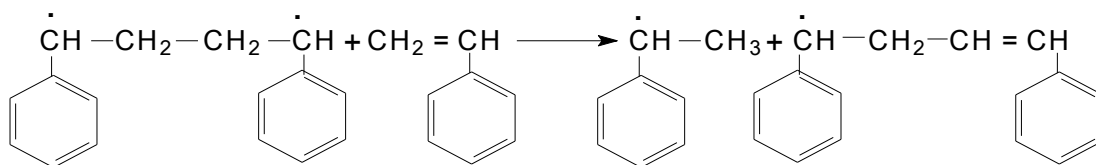
Radikal polimerlanishni initsirlash usullari

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

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

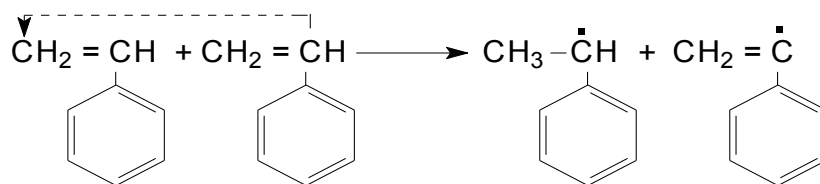


Hosil bo'lgan biradikal monomer molekulasini bilan to'qnashib initsirlovchi radikal hosil qiladi:



Initsirlovchi radikal

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



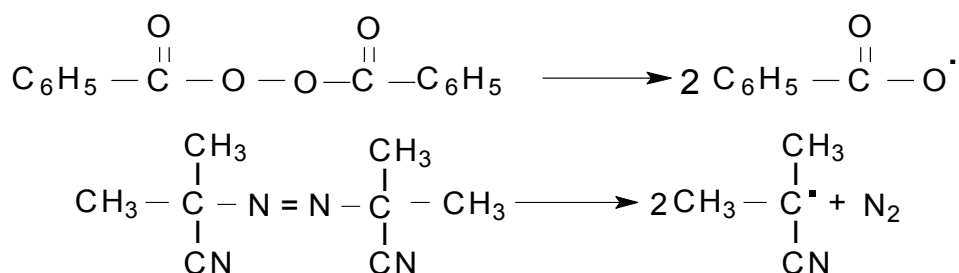
Fotopolimerlanish. Yorug'lik kvanti yutilganda molekularlar qo'zg'algan holatga keladi. Fotoinitsirlash haroratga bog'liq bo'lmagani uchun bu jarayonning faollanish energiyasi nolga yaqin. Fotopolimerlanish tezligi qo'shimcha faol radikallar hosil qiluvchi manba-*sensibilizatorlar* (peroksidlar, erituvchilar)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

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

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

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

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

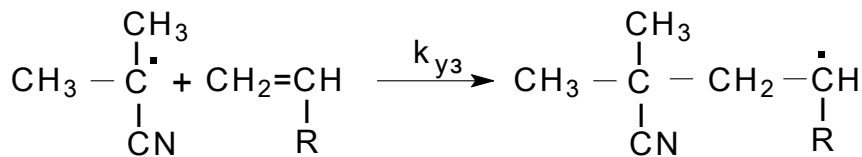


Initsiatorning parchalanishi haroratni ko'tarish yoki initsiator bilan reaksiyaga kirishadigan maxsus moddalar-*promotorlar* qo'shish bilan tezlatiladi.

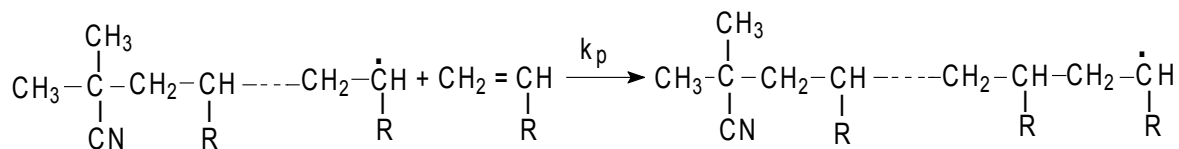
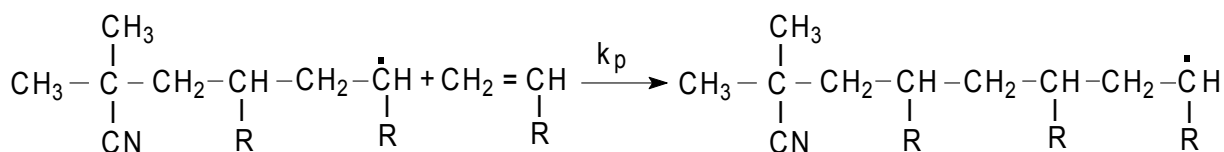
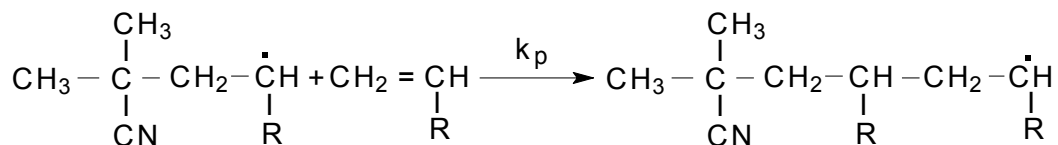
Radikal polimerlanish reaksiyasini quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:

I. Initsirlash reaksiyasi (initsiator - DAK)

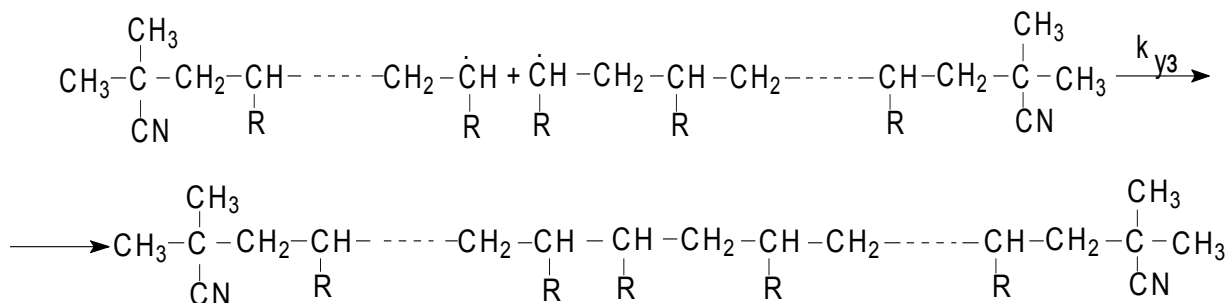
Hosil bo'lgan dimetiltsianmetil monomer molekulasini bilan birikib reaksiyon zanjirini boshlaydi:



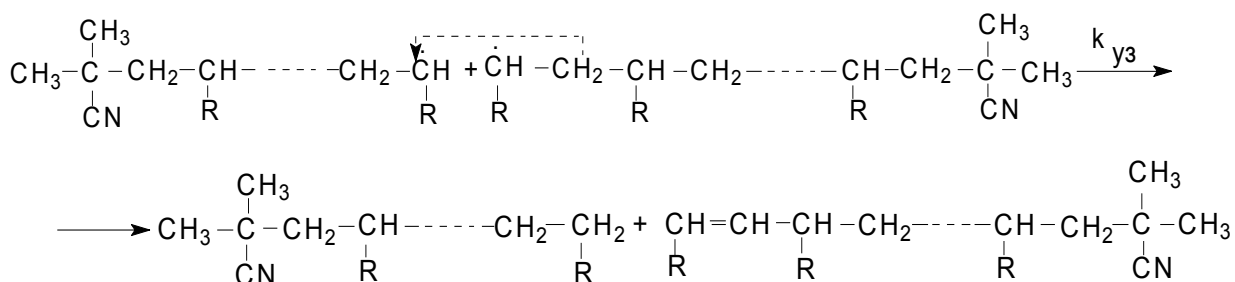
II. Zanjirning rivojlanishi



Zanjir uzilishi: a) rekombinatsiyalanish reaksiyasi orqali



b) disproportsiyalanish reaksiyasi orqali



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

Radikal polimerlanishning umumiy tezlik tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

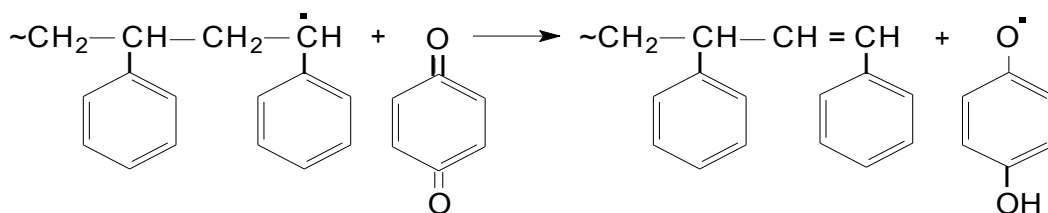
$$V = - \frac{dM}{dt} = k_p [R^\bullet][M] \quad (1.2)$$

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

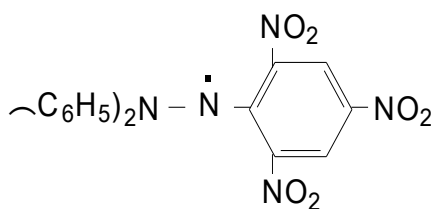
YUqorida ko'rilgan radikal polimerlanish usullarida initsirlash tezligining pastligi, kam unumliligi, destruksiya va zanjir uzatilish kabi qo'shimcha jarayonlar sodir bo'ladi.

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

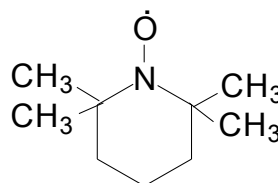
Misol sifatida stiro polimerlanishining gidroksinon bilan ingibirlanishini keltirish mumkin. Bunda haqiqiy ingibitor bo'lib gidroksinonning oksidlanish mahsuloti – initsirlovchi va rivojlanayotgan radikallar bilan semixinon radikalini hosil qiluvchi benzoxinon xizmat qiladi.



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



difenilpikrilgidrazin

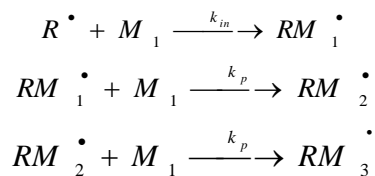


2,2,6,6'-tetrametilpiperidin-oksil-1 (TANAN)

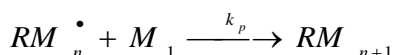
Radikal polimerlanishda hosil bo'lgan bitta faol markaz hisobiga to'g'ri kelgan monomer molekulalarining o'rtacha soniga *kinetik zanjir uzunligi* (ν) deb aytiladi.

Polimerlanish kinetikasi va unga ta'sir qiluvchi omillar

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



yoki umumiy ko'rinishda



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

Polimerlanish reaksiyasining umumiy tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$V = k_{in}^{0,5} \cdot \frac{k_p}{k_{y3}^{0,5}} [I]^{0,5} [M] \quad (1.3)$$

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

$$V = K [I]^n [M]^m \quad (1.4)$$

bu yerda $K = k_p \cdot \left[\frac{k_{in}}{k_{y3}} \right]^{0,5}$; n va m ning qiymatlari sharoitga qarab 0,5 dan va 1

dan chetlanishi mumkin.

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

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

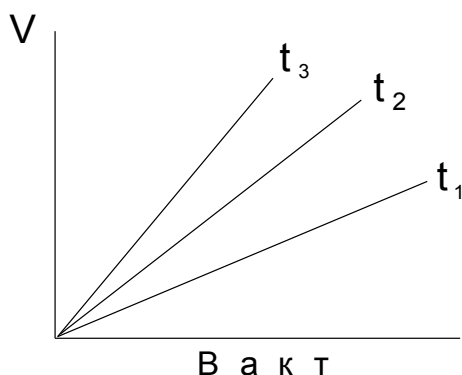
$$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

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

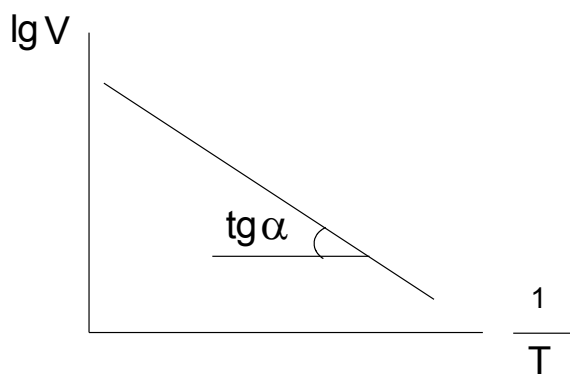
Polimerlanish jarayonlari uchun faollanish energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$E = E_p + \frac{E_{uz}}{2} - \frac{E_{y3}}{2} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{E_{uz}}{2} + \left(E_p - \frac{E_{y3}}{2}\right) \quad (1.5)$$

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

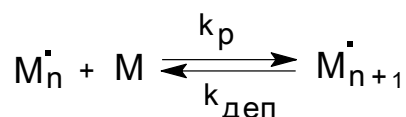


1-rasm. Polimerlanish tezligining haroratga bog'liqligi.



2-rasm. Polimerlanishning faollanish energiyasini aniqlash grafiği.

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

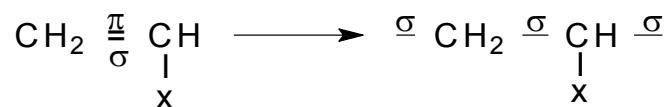


bu yerda, k_p - zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi; k_{dep} -teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

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

Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

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

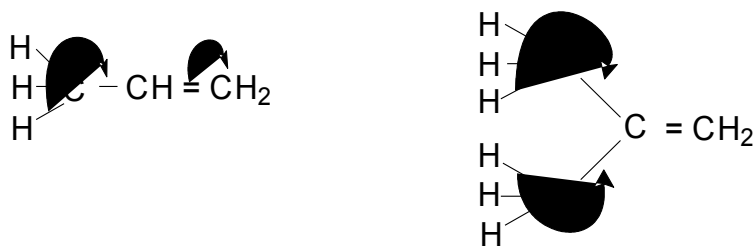


π -bog'ning uzilishi hisobiga ikkita σ -bog' hosil bo'ladi.

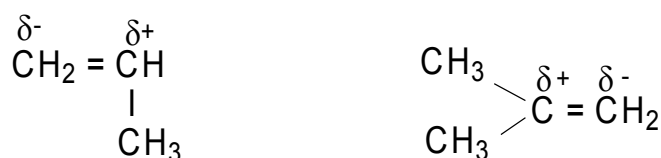
C=C bog' energiyasi 145,5 kkal/mol va C-C bog' energiyasi esa $84 \cdot 2$ kkal/mol bo'lgani uchun ularning farqi reaksiyaning issiqlik effekti qiymatini belgilaydi:

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

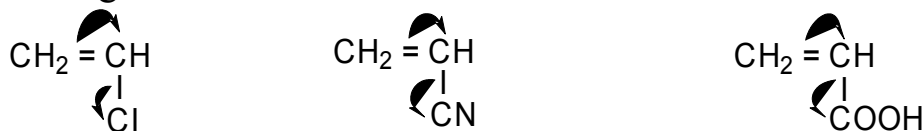
Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kichik. Masalan, propilen va izobutilendagi metil guruhi elektrondonor o'rindosh bo'lgani uchun elektronlarni metilen guruhning o'rindoshi bo'lmagan uglerod atomi tomon yo'naltirishi oqibatida qo'shbog' qutblanadi:



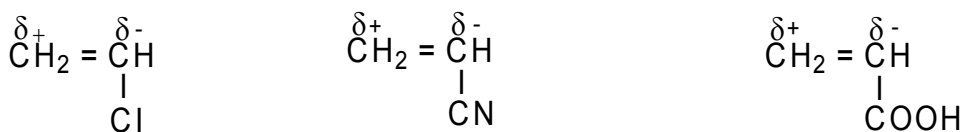
Qutblanish oqibatida o'rindoshli etilen molekulasida bitta uglerod atomi elektron buluti yuqori zichlikka, ikkinchisi esa past zichlikka ega bo'ladi:



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



Natijada elektronlar zichligi o'rindoshli uglerod atomi tomon siljiydi:



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

1.1.2. Radikal sopolimerlanish reaksiyalari

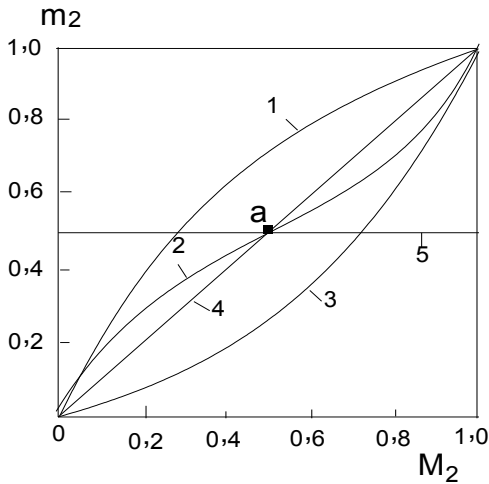
Ikki va undan ortiq turli xil monomerlarni birgalikda polimerlash *sopolimerlash* deyiladi va bunda hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar *sopolimerlar* deb nomlanadi.

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

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

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

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



3-rasm. Sopolimer tarkib diagrammasi. $1-r_1=0,1$; $r_2=1,0$; $2-r_1=r_2=0,135$; $3-r_1=10$; $r_2=0,1$; $4-r_1=1,0$ $r_2=1,0$; $5-r_1=0$; $r_2=0$

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

Reaksiyaga kirishayotgan monomerlar tuzilishigagina bog'liq bo'lgan kattaliklarni r_1 va r_2 bilan muvofiqlashtirish maqsadida T. Alfrey va Prays har bir zanjir o'sish konstantasi to'rt parametr orqali ifodalanadigan «Q-e sxema» deb ataluvchi sistemani taklif qildilar:

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

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

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

r_1 va r_2 larni hisoblash usullari

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

r_1 va r_2 ni quyidagi usullar bilan hisoblash mumkin:

Mayo-Lyuis usuli;

Faynemann-Ross usuli;

Abkin-Gindin-Medvedev usuli;

Ezrielev-Broxina-Roskin usuli;

Kelen-Tyudesh usuli

1.1.3. Ionli polimerlanish

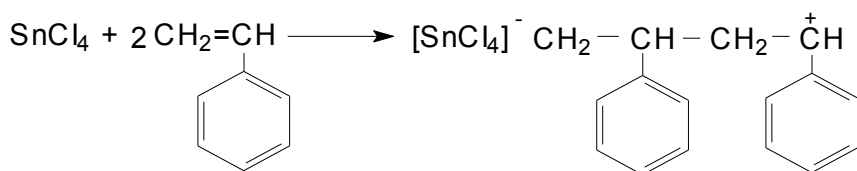
Yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'lishiga olib keluvchi ionli polimerlanish ham, radikal polimerlanishdek, zanjirli reaksiyadan iborat, ammo bunda rivojlanuvchi erkin radikal emas, kation yoki anion bo'ladi. Ionli polimerlanish katalizatorlar ishtirokida boradi va katalizator xarakteri hamda hosil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

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

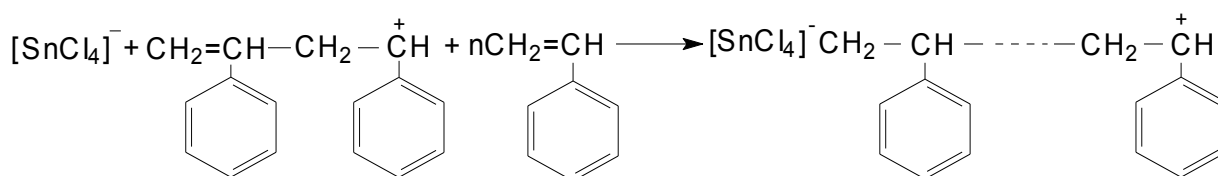
Odatda katalizatorlar sifatida kislota tabiatli moddalar: protonli va aprotonli kislotalar, Lyuis kislotalarining elektron donorli birikmalar bilan komplekslari, $Ph_3C^+ \cdot SbCl_6^-$ turdagi karboniy tuzlari, $Et_3O^+ \cdot SbCl_6^-$ xilidagi oksioniy tuzlari xizmat qiladi.

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

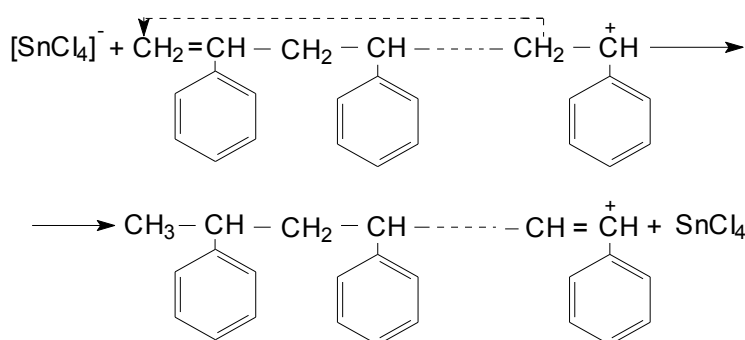
Olefinlarning metall galogenidlari ta'sirida polimerlanish mexanizmini stirolning qalay to'rtxlorid ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin. Stirolni $SnCl_4$ bilan ta'sirlashib, avvalo kompleks hosil qiladi va u navbatdagi stirolni molekulasi bilan birikib faol markaz-karboniy ioni hosil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



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

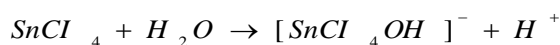


Bunda rivojlanayotgan ion qarama-qarshi uchlarining to'qnashishi natijasida katalizatorning ajrab chiqishi va makromolekula uchlaridagi zvenolarning birida qo'shbog' hosil bo'lishi bilan zanjir uziladi:

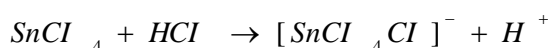


Ba'zi hollarda katalizator kiritishning o'zi polimerlanishning boshlanishiga yetarli bo'lmaydi. Sistemaga nam havoning kiritilishi ham tezda polimerlanishning boshlanishiga sabab bo'ladi. Bunday reaksiyada suv *sokatalizator* vazifasini bajaradi.

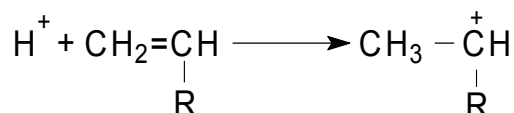
Kation polimerlanishda suv bilan bir qatorda kislotalar ham sokatalizator vazifasini o'taydi. Sokatalizator katalizator molekulasi bilan ta'sirlashganda proton ajrab chiqadi:



yoki



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



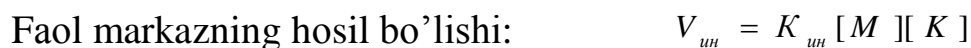
Ko'pincha kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi manfiy qiymatga ega bo'ladi. Demak, ionli polimerlanishning faollanish energiyasi radikal polimerlanish faollanish energiyasidan kam bo'ladi.

Ionli polimerlanishning faollanish energiyasi quyidagicha ifoda qilinadi:

$$E = E_{um} + (E_p - E_{y3})$$

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

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



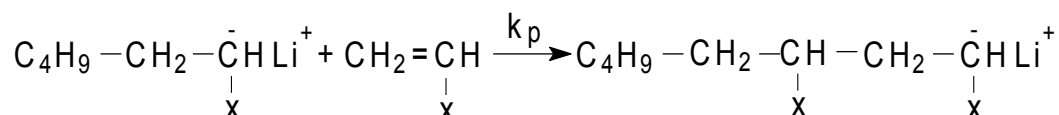
bu yerda $[M_n^+]$ -faol markaz konsentratsiyasi; $[K]$ -katalizator konsentratsiyasi; $[M]$ – monomer konsentratsiyasi.

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

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{y3}} = \frac{K_p [M][M_n^+]}{K_{y3} [M_n^+]} \quad \text{yoki} \quad \bar{P} = K [M]$$

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

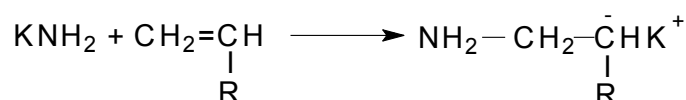
Anion polimerlanish. O'sayotgan zanjir uchida faol markaz anion bo'lsa, bunday zanjirli polimerlanish *anion polimerlanish* deyiladi. Zanjir o'sish bosqichi monomerning β -uglerod atomiga anionning nukleofil xujumi natijasida sodir bo'lib, natijada yangi σ - bog' hosil bo'ladi, π -bog'ning juft elektronlari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



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

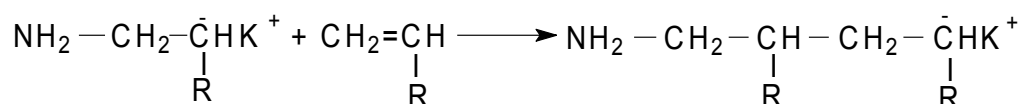
Anion polimerlanish mexanizmini to'yinmagan birikmalarning kaliy amidi (KNH_2) ammiak muhitida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin:

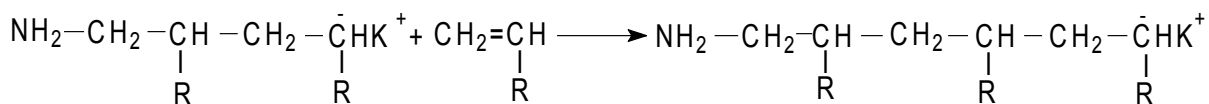
Faol markazning hosil bo'lishi



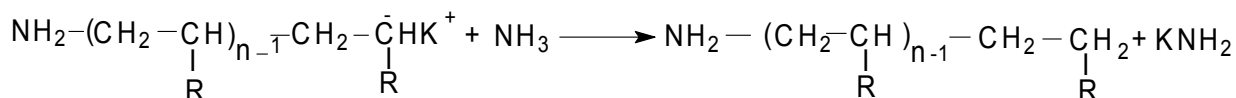
K^+ bu yerda qarshi ion vazifasini o'taydi.

Zanjir rivojlanishi



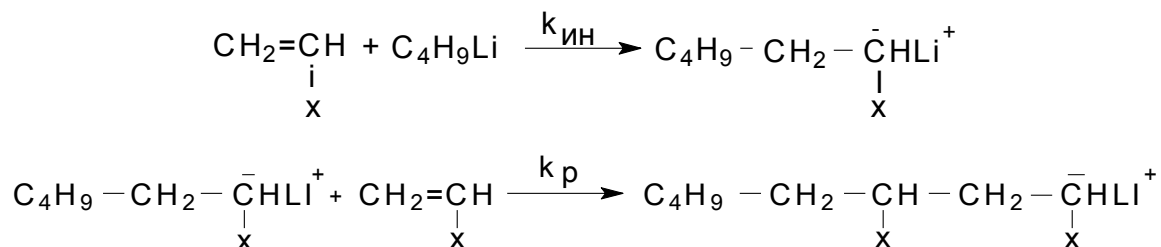


Zanjir uzilishi



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

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



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

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

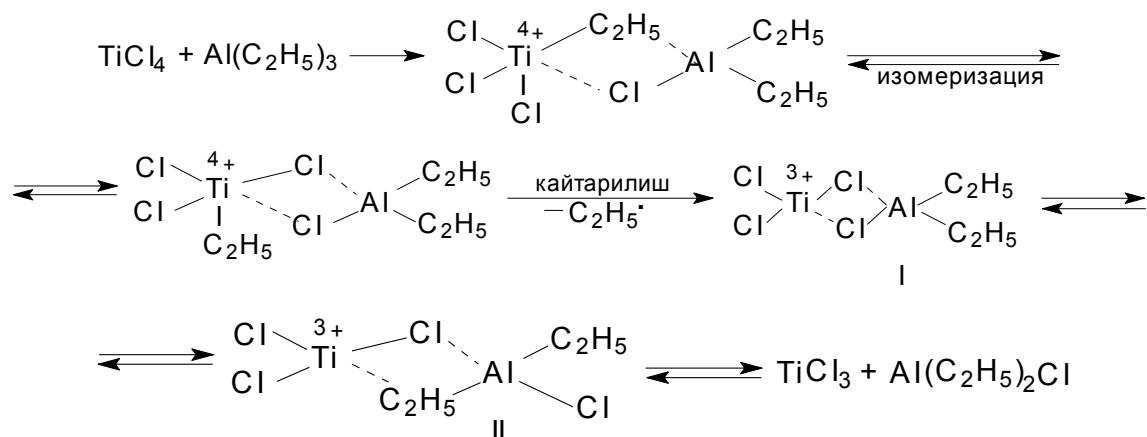
Stereospetsifik polimerlanish. Taktik strukturalar (izotaktik yoki sindiotaktik) hosil bo'lishi bilan sodir bo'ladigan polimerlanish reaksiyalarini *stereospetsifik polimerlanish*, bunday polimerlar esa-*stereotartibli polimerlar* deb ataladi.

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

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

Tsigler-Natta geterogen katalizatorlarini tayyorlash uchun TiCl_4 ni $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bilan uglevodorod muhitida aralashtirilganda Ti^{4+} Ti^{3+} gacha

qaytariladi va yuqori disperslikda katalitik faol cho'kma (kolloid dispers) $\beta - TiCl_4$ hosil qiladi; buning sirtida alkil guruhlar tutgan faol markazlar joylashadi:



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

Nazorat savollari

1. Polimerlanish tezligi harorat ko'tarilishi bilan ortsa, jarayon radikal mexanizmga boradimi yoki ionli mexanizmga boradimi? Harorat ta'siridan tashqari initsirlash mexanizmini aniqlash uchun yana qaysi tajriba usullaridan foydalanish mumkin?
2. Radikal polimerlanishning elementar bosqichlarini yozing.
3. Radikal polimerlanishning asosiy initsirlash usullarini sanab bering
4. Polimerlanish reaksiyasini termodinamika nuqtai nazaridan tushuntiring.
5. Ingibitorlar nima? Ingibirlanish mexanizmini yozing.
6. «Gel-effekt» nima? U qanday sharoitlarda hosil bo'ladi?
7. Ionli polimerlanish bilan radikal polimerlanishning qanday umumiy tomonlari bor?
8. Ionli polimerlanish reaksiyalariga katalizator tanlash nimaga asoslangan?
9. Kation polimerlanish mexanizmi va uning qonuniyat-lari.
10. Stirolning $SnCl_4$ ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
11. Akrilonitrilning $NaNH_2$ ishtirokida anion polimerlanish reaksiyasi mexanizmini yozing.
12. Ion-koordinatsion polimerlanish nima?
13. Butadienning butillitii ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
14. Initsirlash tezligi va uni aniqlashning qanday usullarini bilasiz?
15. Zanjir o'sish va uzilish tezliklari konstantalari va ularni aniqlash usullari nimadan iborat?
16. Stereotartibli polimerlarga misollar keltiring.
17. Na-naftalin bilan initsirlanadigan metilmetakrilatning polimerlanishi suvli, tetragidrofuranli va nitro-benzolli eritmalarda olib borilgan. Polimerlanish tezligi qaysi erituvchida maksimal bo'ladi?

18. Quyida keltirilgan sistemalardagi har bir katalizatoridan initsirlovchi zarracha yoki faol markazni ko'rsating:

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

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

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

$$V_p = [TiCl_4][\text{изобутилен}][H_2O]^o$$

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

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

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

21. Sopolimerlanish konstantalarining fizik ma'nosi nima?

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

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

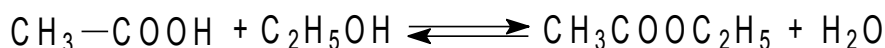
24. «Q-e» sxema nimani anglatadi?

1.2. POLIKONDENSATLANISH REAKTSIYALARI

Polikondensatsiya reaksiyasi uchun amaliyotda -OH, -NH₂, -COOH funksional guruhli monomerlardan foydalaniladi. Polikondensatlash reaksiyasi bo'yicha olingan polimerning elementar zvenosi tarkibi dastlabki monomer tarkibiga mos kelmaydi. Quyi molekulyar birikmalar sifatida suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va boshqalar ajrab chiqadi.

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

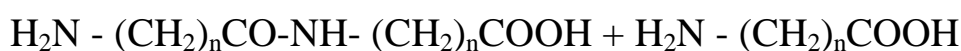
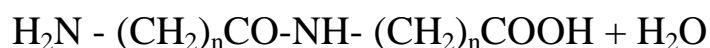
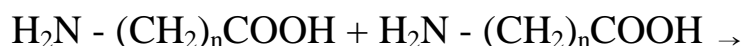
Odatiy muvozanatli kondensatsiyaga eterifikatsiya reaksiyasi misol bo'la oladi:



yoki umumiy holda



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



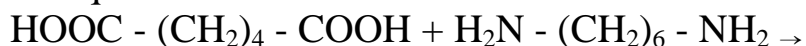
Umumiy holda $\text{H} - [\text{NH} - (\text{CH}_2)_n - \text{CO}]_n - \text{OH}$ shaklida yozish mumkin.

Bir tur monomerning kondensatlanishi *gomopolikondensatlanish* deyiladi.

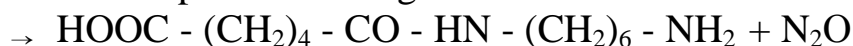
Polikondensatlanish reaksiyasining amalga oshishi funktsional guruhlar orasidagi masofaga bog'liq. Agar - CH_2 guruhlar soni 5 tadan ortiq bo'lsa, funktsional guruhlar orasidagi masofa uzayib, polikondensatlanishga sharoit yaratiladi:



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



adipin kislotasi geksametilendiamin



Umumiy holda



shaklida yozish mumkin.

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

1.2.1. Polikondensatlanish kinetikasi

Polieterifikatsiya tezligi quyidagi tenglama orqali aniqlanadi:

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

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

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

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

Bundan quyidagini hosil qilinadi:

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

Bu tenglamani quyidagi ko'rinishda yozish mumkin:

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

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

Karozers tenglamasi

Hosil bo'ladigan polimerlarning tabiati funktsional guruhlar soni va tabiatiga bog'liq. Monomerdagi bunday guruhlar soni uning *funktsionalligi* deyiladi; shunga ko'ra bifunktsional, trifunktsional, polifunktsional monomer turlariga bo'linadi.

Polimerlanish darajasi x va reaksiya unumi (chuqurligi) r orasida

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

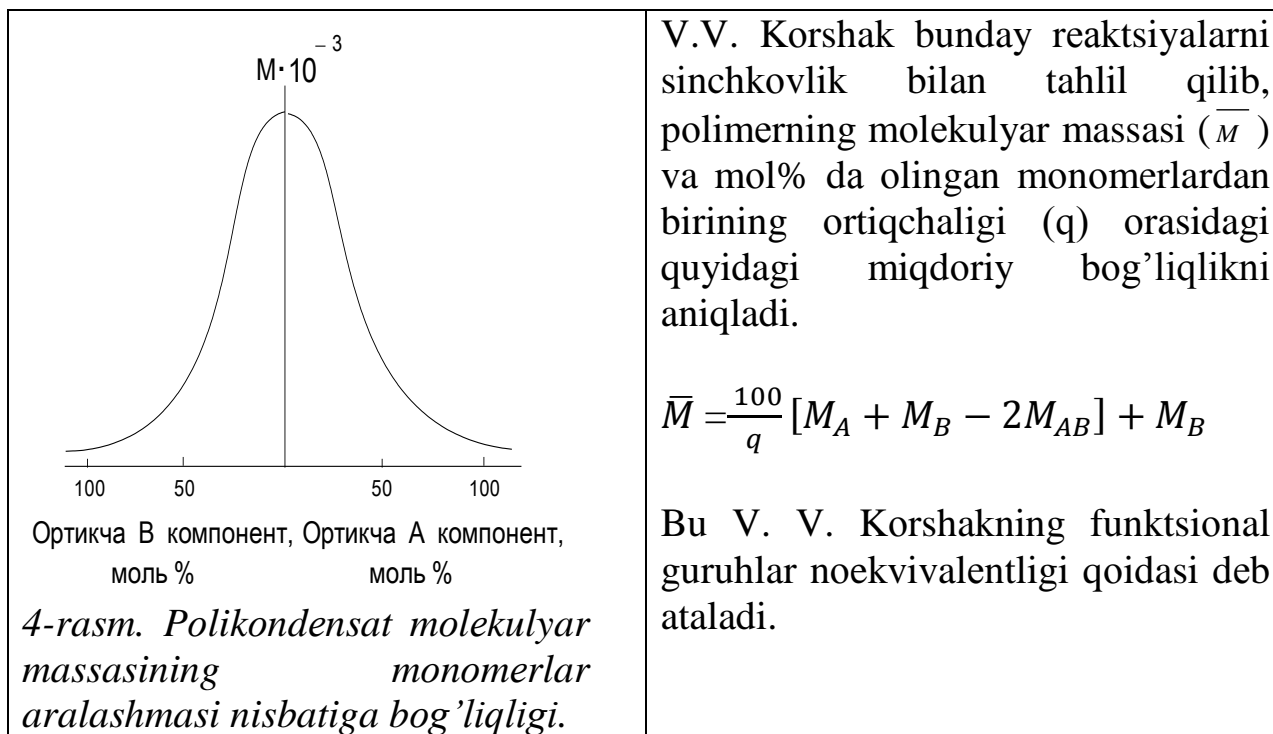
$$p = \frac{2}{f} - \frac{2}{x f}$$

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

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

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

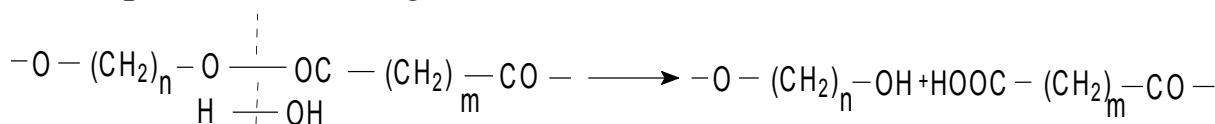
Adipin kislotasi bilan geksametilendiaminning polikondensatlanishida monomerlardan birining hatto 0,09% ortiqcha olinishi polimer molekulyar massasining 10 marta kamayib ketishiga olib keladi (4-rasm).



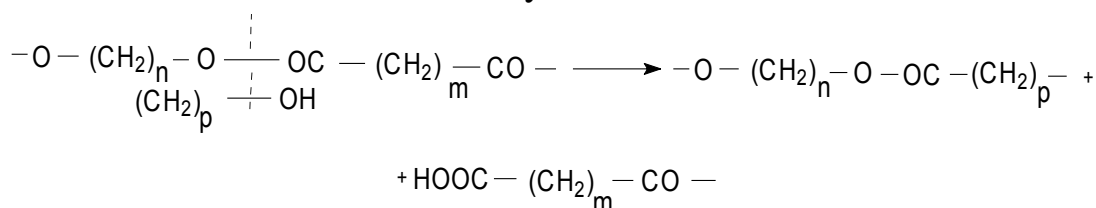
Bu yerda M_V , M_A va M_{ab} ortiqcha olingan komponentning, ikkinchi komponentning va reaksiyaning qo'shimcha mahsuloti molekulyar massalari.

1.2.2. Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar

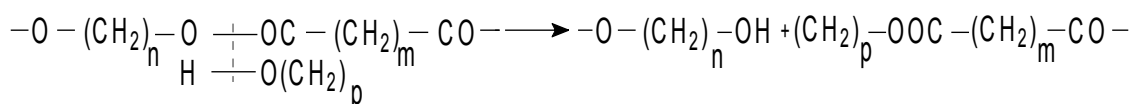
Polikondensatlanishda turli xil destruktiv reaksiyalar sodir bo'ladi. Destruktsiya reaksiyalarining eng keng tarqalgani gidrolizdir. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruktiv jarayoniga uchraydi va polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliatsetallar, murakkab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



Kislota ta'sirida atsidoliz reaksiyasi ketadi:



Spirit ta'sirida esa alkagoliz sodir bo'ladi:



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

1.2.3. Polikondensatlanishning amaliy usullari

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

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

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

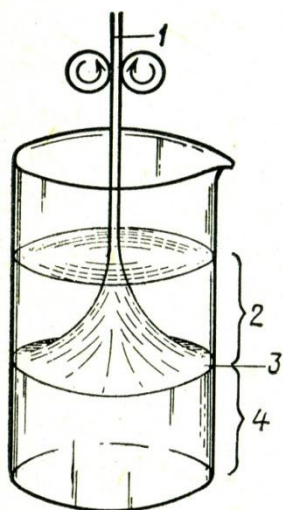
Eritmada polikondensatlash orqali hosil bo'lgan polimer eritma holida bo'lgani uchun (loklar, bo'yoqlar, pardalar, yigiruv eritmaları va h.k.) sanoatda katta ahamiyatga ega.

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

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

Fazalararo polikondensatlash. Fazalararo polikondensatlash ikkita bir-biri bilan aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik chegarasida sodir bo'ladi. Fazalararo polikondensatlanish geterogen qaytmas jarayon bo'lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig'idagi sirtga diffuzlanishi bilan

xarakterlanadi. Dastlabki reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita suyuqlikda eritiladi.



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

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

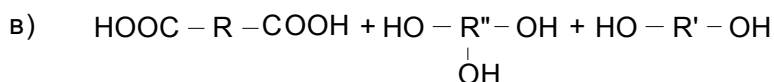
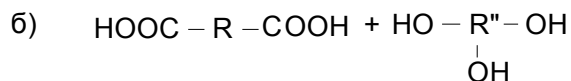
Qattiq fazada polikondensatlash. Qattiq fazada polikondensatlaganda monomer yoki oligomer uzoq vaqt davomida yuqori haroratlarda, lekin polimer (ba'zan monomer)ning suyuqlanish haroratidan pastda qizdiriladi. Polikondensatlash 150-400°C oralig'ida amalga oshiriladi. Qattiq fazada polikondensatlashda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

Nazorat savollari

1. Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining asosiy farqlari nimalardan iborat?
2. Polikondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi qanday mezonlarga bog'liq?
3. Muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish tushunchalari.
4. V.V. Korshakning noekvivalentlik qoidasi.
5. Karozers tenglamasining ahamiyati nimada?
6. Polikondensatlanish reaksiyasida qanday destruktiv reaksiyalar mavjud? Ularni yozing.
7. Polikondensatlanish reaksiyasiga harorat qanday ta'sir qiladi?

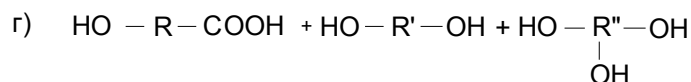
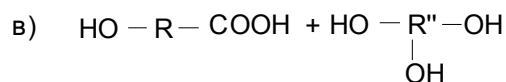
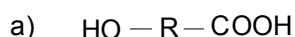
8. Eng ko'p tarqalgan polikondensatsion polimerlarning olinishini yozing.
9. Bosqichli (migratsion) polimerlanish va uning polikondensatlanishdan farqi.
10. Polikondensatlanishda polimerning molekulyar massasi qanday omillarga bog'liq?

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

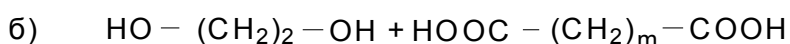
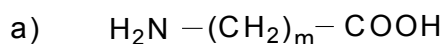


12. Har bir polimerning strukturasi reaksiyon aralashmadagi reagentlarning nisbiy miqdoriga bog'liqmi? Agar bog'liq bo'lsa, farq nimadan iboratligini tushuntiring.

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



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



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

15 Reaksiya unumi 99,5% bo'lgandagi 15000 molekulyar massali poliamid olish uchun adipin kislotasi va geksametilendiaminning boshlang'ich nisbati qanday bo'lishi kerakligini hisoblang. Bunday polimer makromolekulalari uchlarida qanday guruhlar bo'ladi?

AMALIY MASHG'ULOTLAR

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

A) POLIMERLANISH REAKTSIYASI

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

DILATOMETRDA ISHLASH METODIKASI

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



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

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

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

Monomerning polimerga aylanishi foiz miqdori quyidagi ifoda bilan aniqlanadi.

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

bunda: ΔV - reaksiyon sistemaning hajmining o'zgarishi,

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

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

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

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

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

Polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagi ifoda orqali hisoblanadi.

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

bunda m – monomerning molekulyar massasi;

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

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

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

K^* —tuzatilgan kontraksiya faktori;

α_m —monomerning termik kengayish koeffitsienti;

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

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

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

Δt ni daqiqada o'lchash amalda qulayroq.

Polimer unumini hisoblash, $\Delta t=2,15$ soat uchun:

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

Shu xol uchun polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagicha hisoblanadi:

$$V_p = \frac{\Delta V}{V(V_{sol.(mon)} - V_{sol.(pol)}) \cdot m \cdot \Delta t} = \frac{0,030}{1,00 \cdot (1,115 - 0,8399) \cdot 100 \cdot 2,15} =$$

$$= 0,506 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ml} \cdot \text{soat} = 0,506 \text{ mol/l} \cdot \text{soat} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{sek}$$

Jadval 1.1 da metilmetakrilat uchun K va K* qiymatlari keltiridgan.

Jadval 1.1

Metilmetakrilat uchun K va K* faktorlarining qiymatlari

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

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

1.1-ISH. METILMETAKRILATNING INITSIATORNI TURLI KONTSENTRATSIYALARIDA POLIMERLANISHI

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

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

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

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

Jadval

Initsiatorning konsentratsiyasi mol/l	Polimerlanish vaqti t, daq.	ht= h_t-h_0	Δh	ΔV cm ³	Polimer unumi, %

Initsiatorning konsentratsiyasi quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

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

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

$$V_m = \frac{g_m}{d_m t^0} \quad \text{cm}^3$$

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

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

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

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

Olingan natijalardan lgV-lg[I] koordinatalarida grafik chizib, hosil

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

1.2-ISH. MONOMER KONTSENTRATSIYASINING POLIMERLANISH TEZLIGIGA TA'SIRI

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

Reaktivlar: Stiro (yoki boshqa monomer), initsiator (azo-izomoy kislotasining dinitrili), 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 g dan initsiator solinadi va ustiga 1 ml dan stiro (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, initsiatorning og'irligi monomer massasiga nisbagan 0,5 % ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar nomerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan, CCl₄) quyiladi. Monomer 1 ml dan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5; 1,0 va 2,0 ml dan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tortib olib, unga eritmalar quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan usulda polimerlanishni kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning konsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

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

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

Kuzatlgan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentratsiya mol/l	Baqt t , daq.	h	Δh	ΔV sm ³	X %

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

1.3-ISH. BUTILMETAKRILATNING RADIKAL POLIMERLANISHIDA INITSIRLASH TEZLIGINI ANIQLASH

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

Reaktivlar: Ingibitor-2,2, 6,6-tetrametil -4- oksipiperidil -N-oksil

(tanani), butilmetakrilat. initsiator -azoizomoy kislotasining dinitrili (AIMK).

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

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

Jadvaldagi natijalar asosida polimer unumining (%) vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi. Polimerlanishning boshlang'ich tezligi tenglama yordamida hisoblab chiqiladi. Grafikdan induksion davrning kattaligi aniqlanadi. Induksion davr deb, dilatometr termostatga tushirilgandan polimerlanish boshlanguncha ketgan vaqtga aytiladi. Bu esa grafikdan topiladi.

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

Bu tenglama yordamida initsirlanish tezligi hisoblanadi. Bu tenglamada α -stexiometrik koeffitsient bo'lib, u ingibitorning bir molekulasini nechta o'sayotgan zanjirni uzilishini ta'minlashini ko'rsatadi (tanani uchun $\alpha=1$). t_{ind} - induksion davr kattaligi, soniya. I_{ing} -ingibitor konsentratsiyasi, mol/l.

Shunday qilib, polimerlanish tezligi (ingibitorsiz polimerlanishdagi qiymat ishlatiladi) V va $[M]$ ni bilgan holda $K_r/K_o^{0.5}$ nisbatning qiymatini quyidagi tenglama asosida hisoblash mumkin:

$$V = V_{in}^{0.5} \frac{K_r}{K_{in}^{0.5}} [M]$$

1.4-ISH. STIROLNING ERITMADA POLIMERLANISHI

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

Reaktivlar: Stirol, benzoil peroksid, benzol, izopropil spirti.

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

Ishning bajarilishi: 4 ml stirol va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 g benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga baravardan qilib o'lchab quyiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60°C gacha qizdirilgan termostatga quyiladi. Oradan 30 daqiqa o'tgach 1 - ampula, 60, 90, 120 minut o'tgach 2, 3 va 4 ampulalar termostatdan olib ochiladi. Qulaylik uchun ampulalar kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha

tayoqcha bilan qorishtirilib, 10 ml izopropil spirti (cho'ktiruvchi) quyilgan stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmadan silqitish (dekontatsin) bilan ajratiladi va yana izoproil spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va 60-80⁰C da quritgich shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi. Hosil bo'lgan polimerlar tortiladi va polimerni unumi monomer og'irligiga nisbatan foizda hisoblanadi. Hosil bo'lgan polimerlarni molekulyar massasi viskozimetrik yo'l bilan topiladi. Polimer hosil bo'lishi va uning molekulyar massasini polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafiklari chiziladi.

1.5-ISH. AKRILONITRILNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH INITSIATORI BILAN POLIMERLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: Kolbaga 20 ml distillangan suv, 0,15 g ammoniy persulfat va 0,1 g natriy tiosulfatdan tayyorlangan eritma quyiladi. Eritmaga 5g akrilonitril qo'shiladi va mexanik aralastirgich bilan eritma aralastirib turilgani holda 60⁰C 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 60⁰C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmi yoziladi.

1.6-ISH. STIROLNING MUNCHOQSIMON (SUSPENZION) POLIMERLANISHI

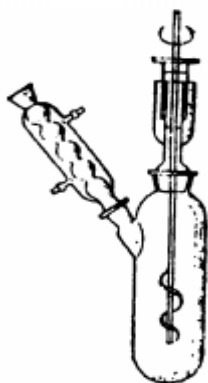
Ishdan maqsad: Munchoqsimon polimerlanish reaksiyasini olib borishni o'rganish.

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

Jihozlar: Ikki og'izli, uzunligi 150 mm, diametri 40 mm bo'lgan aralastirgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan shisha reaktor, suv hammomi. Zarrachalarni fraktsiyaga ajratadigan maxsus elakchalar.

Ishning bajarilishi: Reaksion idishga (6-rasm) 30 ml distillangan suv

solib, unda 0,1 g polivinil spirti eritiladi. Eritmaning ustiga 5g stirol va 0,1 g benzoil peroksid qoʻshilgach, aralashtirgich ishga solinadi, soʻngra reaksion idish qaynash darajasigacha isitilgan suv hammomiga joylashtiriladi. Monomer tomchilari suyuqlik hajmiga baravar taqsimlanadigan tezlik bilan reaksion muhit aralashiriladi. Suv hammomidagi harorat 80°C ga tushirib, qizdirish yana 2 soat davom ettiriladi. Olingan munchoqsimon polimer boʻlaklari distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va $30-40^{\circ}\text{C}$ li quritgich shkafda quritiladi. Chiqqan polimerning miqdori aniqlanadi va polistirol munchoqlarini fraktsiyalarga ajratilib, ularning miqdori topilib oʻlchamlari boʻyicha taqsimlanish egri chizigʻi chiziladi.



6-rasm. Qaytarma sovutgich va qorgich bilan jihozlangan reaksion idish.

1.7.-ISH. STIROLNI MASSADA POLIMERLANISH KINETIKASI

Ishdan maqsad: Stirolni initsiatorning turli xil konsentratsiyalarida polimerlanish tezligini oʻrganish va initsiator boʻyicha reaksiya tartibini topish.

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

Jihozlar: Refraktometr, 20°C va 70°C li termostat, shlif probkali probirkalar (3 ta), byukslar (3 ta), 100 cm^3 li stakanlar (3 ta), pipetka, uzun ignali shprits, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uchta shlifli probirkaga 15 gr dan stirol quyib 0,2; 0,5; va 1 % (monomer ogʻirligiga nisbatan) initsiator qoʻshiladi. Initsiator soat shishasida analitik tarozida aniqlik bilan tortib olinadi. Hosil qilingan eritmalar inert gaz bilan 10 daqiqa puflab yuboriladi (tozalangan azot boʻlsa ham boʻladi). Soʻngra probirkalar ogzi berkitilib, 70°C li termostatga joylashtiriladi. Har 10 daqiqada probirkalardan shprits orqali biroz eritma olib refraktometrda sindirish koʻrsatkichi topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Miqdor, g		Initsiator, %	Vaqt, daq.	n_D^{20}	Polimer unumi	
monomer	initsiator				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.sek. da 1.1 ishdagi kabi hisoblanadi. Olingan natijalardan foydalanib $IgV \lg[I]$ koordinatalarida grafik chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $tg\alpha$ dan reaksiyaning initsiator bo'yicha tartibi topiladi ($IgV=IgK+nlg[I]$).

1.8-ISH. ZAJIRNI UZATISH AGENTI ISHTIROKIDA STIROLNING MASSADA POLIMERLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: 4 ta shlifli probirkaga (yoki ampulaga) 10 g.dan stirol quyiladi va har biriga 0,2; 0,15; 0,1 va 0,05 g digidrooksidifenildisulfid solinadi. Eritma hosil qilingach, probirkalardan 0,8 sm³ ga yaqin eritma olinib n_D^{20} topiladi. Eritmalardan inert gaz o'tkazib yuborib, 99±5° li termostatga

joylashtiriladi. 2 soatdan keyin har bir probirkadan byukslarga namuna olinib, yana n_D^{20} o'lchanadi. Eritmada polimer miqdori quyidagi ifodadan hisoblanadi:

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

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

$$M_n = 184000 \cdot [\eta]^{14}$$

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

[S] mol/l	[M] mol/l	$[\eta]$	\overline{Mn}	polimerlanish darajasi \overline{Rn}	$\frac{1}{\overline{Rn}}$	[S]/[M]

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

$$C_s \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_0};$$

1.9- ISH. METILMETAKRILATNI TURLI ERITUVCHILARDA POLIMERLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: Stakanga 30 g metilmetakrilat va 0,3 g initsiator solinadi. Olingan eritmani teng uch hajmga bo'lib, kolbalarga quyiladi. Har bir kolbaga 40 g dan erituvchilardan birortasi quyiladi (CCl_4 , benzol, atseton). Kolbalar sovutgichga ulanib 70°C li termostatga o'rnatiladi. Reaksiya 3 soat olib boriladi. Har bir eritmadan stakanda petroley efiriga polimer cho'ktirib

olinadi. Polimerlarni farfor chashkalarida quritilib, eritma tayyorlanadi va vizkozimetrik usul bilan polimerlarni molekulyar massasi topiladi.

1.10- ISH. 2-METILSTIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: 2-metilstirolni sulfat kislota ishtirokida polimerlash.

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

Jihozlar: Uch ogizli kolba (100 sm^3), elektromexanik aralashtirgich, suv hammomi, 200 va 500 sm^3 hajmli stakan, pipetka, Byuxner voronkasi, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uch og'izli kolba tozalanib obdon quritiladi. Kolbaga aralashtirgich, termometr va inert gaz kirishi va chiqishiga naylar o'rnatilib, 30 minut chamasida kolbadan inert gaz puflab qo'yiladi. Kolba 70°C gacha sovutiladi. So'ngra kolbaga 10 sm^3 quritilgan va tozalangan α -metilstirolni 50 sm^3 metilenxloridda eritilib quyiladi. Pipetka orqali $0,1\text{ sm}^3$, $0,4\text{ sm}^3$ kontsentrlangan H_2SO_4 ni aralashtirib turib asta-sekin quyiladi. Natijada eritma eriy boshlaydi. Bu esa polimerlanish boshlanganidan dalolat beradi. 3 soatdan so'ng polimerning eritmasi 500 sm^3 hajmli stakanga quyiladi. Stakanga esa dastlab 400 sm^3 etil spirti quyilgan bo'ladi. Hosil bo'lgan cho'kmani yuvib, benzolda eritib, etil spirtida qayta cho'ktiriladi. So'ngra polimer vakuumda quritiladi (50°C da).

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

1.11-ISH. METILMETAKRILATNI MASSADA TURLI HARORATLARDA POLIMERLANISHI

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

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

Jihozlar: Shliflangan probkali probirkalar (8 dona), termostatlar, 100 sm^3 sig'imli stakan (8 dona) pinetka, Byuxner voronkasi, shisha tayoqchalar, quritgich shkaf.

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

tavsiya etiladi.)

Polimer hosil bo'lish tezligini quyidagi ifodadan hisoblaymiz

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

X - polimerni vaqt birligida hosil bo'lgan miqdori, %

τ - vaqt, daq.;

d_M - monomerning zichligi, g/sm³,

M_M - monomerning molekulyar massasi.

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

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

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

$$[I] = \frac{g_u \cdot 1000}{V \cdot M_u}; \quad [M] = \frac{g_M \cdot 1000}{V \cdot M_M};$$

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

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

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

g_M	$t^\circ\text{C}$	polimerlanish vaqti, daqiqa	polimerlanish miqdori		K	$\lg K$	$1/T \cdot 10^3$
			g	%			

1.12-ISH. STIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Stirolni TiCl_4 ishtirokida polimerlanishini o'rganish.

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

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

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

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

1.13-ISH. MONOMER MOLEKULASIDAN ZANJIRNI UZATILISH KONSTANTASINI TOPISH

Ishdan maqsad: Erituvchi ishtirokisiz olib boriladigan polimerlanish reaksiyasida monomerdan zanjirni uzatilish reaksiyasining konstantasini topish.

Reaktivlar: Stiroil, initsiator (benzoil peroksidi yoki azoizomoy kislotasining dinitrili), polimer erituvchilari.

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

Ishning bajarilishi: Polimerlanish reaksiyasini olib borishga mo'ljallangan stiroil miqdoriga nisbatan (odatda 1 ml yoki 2 ml monomer olsa bo'ladi) 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 % og'irlikdagi initsiatorlar analitik tarozida tortilib 4 ta nomerlangan ampulaga solinadi. Hammasiga berilgan bir xil miqdorda monomer quyiladi. Ampulalardagi initsiator monomerda erigach ularni og'zi yopiladi. (Shlifli ampulalar bo'lsa berkitiladi). Termostatdagi harorat 60⁰C bo'lgach unga ampulalar o'rnatilib polimerlanish olib boriladi. Ampulalardagi monomer quyuqlashgach (odatda 0,5 soatda) ular ochilib reaksiyon aralashmadan alohida olingach spirt yoki boshqa cho'ktiruvchi quyilgan stakanlarda polimer cho'ktiriladi. Cho'kmani ajratib olib, quritgich shkafda quritiladi. hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi viskozimetrik usul bilan topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

[I] mol/l	V mol'/l.sek	M _n	P _N	$\frac{1}{P_n}$	C _m

V-qiymati (1.1 ish.) M_n-esa (1.8 ish.) yuqoridagi ifoda bilan hisoblanadi. $V - \sqrt{[I]}$ koordinatalarida grafik chiziladi. Agar ish to'g'ri olib borilgan bo'lsa reaksiya tezligi initsiator konsentratsiyasini kvadrat ildiziga to'g'ri proporsional bo'ladi. U holda

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

ifodasidan S_m topiladi.

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

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

1.14-ISH. Stirol konsentratsiyasini polimerlanish tezligiga ta'siri

Ishning maqsadi: Stirolni CCl_4 eritmasida polimerlanganda monomer bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash.

Reaktivlar: Stirol, 2,2- dinitril azo-bis-izomoy kislotasi (DAK), CCl_4 .

Jihozlar: Hajmi 2 ml 2 dona dilatometr, Dyuar idishi, termostat, katetometr, sekudomer, probirkalar 3 ta, pipetkalar.

Ishning bajarilishi: Uchta probirkani xar biriga 0,0075 g DAK, (monomer massasiga nisbatan 0,5 %), ustiga 1,6 ml dan stirol solinadi va probirkalar nomerlanadi. Keyin 1, 2, 3- probirkalarga 0,5, 1,0 va 2,0 ml dan CCl_4 quyiladi.

Reaksiyon aralashmaning boshlang'ich hajmini aniqlash uchun, dastlab bo'sh dilatometr tortib olinadi. Keyin dilatometrlarga probirkadagi eritma solinib, suyuqlik bilan birgalikda tortiladi. Ularni farqi orqali reaksiyon aralashmani hajmi (V) aniqlanadi. Dilatometrni to'ldirish quyidagicha amalga oshiriladi, ya'ni suyuqlik meniski dilatometrni yuqori qismidan 4-5 sm pastrog'ida turishi kerak. Dilatometrni to'ldirish suyuq azot yordamida ampulani pastki qismini sovutish yo'li bilan amalga oshiriladi. To'ldirilgan dilatometr termostatga o'rnatiladi va 10 daqiqa o'tgach katetometr yordamida suyuqlik sathi belgilanadi. Suyuqlik hajmining kamayishi vaqti-vaqti bilan (1-2 daqiqada) 20-30 daqiqa davomida o'lchab boriladi. Qolgan eritmalar bilan ham shu ishlar bajariladi. Olingan natijalar 1-jadvalga yozib boriladi.

1-jadval

Polimer lanish vaqti, daq.	1-eritma			2-eritma			3-eritma		
	h, sm	ΔV	X, %	h, sm	ΔV	X, %	h, sm	ΔV	X, %

Monomerning polimerga aylanish foiz miqdori quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$X = \frac{\Delta V}{V \cdot K} \cdot 100$$

Bunda: V-reaktsion sistemaning dastlabki hajmi (stirolni CCl_4 dagi zichliklari: 25% li eritmasida=1,315; 50% li eritmasida=1,116%; 75 % li eritmasida=0,978 g/sm^3); ΔV -reaktsion sistemaning ayni vaqtdagi hajmining o'zgarish $\Delta V = \Delta h \cdot \pi r^2$, (r-dilatometr kapillyarini radiusi-0,5 mm)

$$K = \rho_p - \rho_m / \rho_p$$

K-kontraksiya ko'effitsenti, monomerni polimerga aylanishida, monomer aralashmasi hajmining berilgan xarakatda o'zgarish darajasi bilan aniqlanadi. (monomer zichligi $\rho_m = 0,906 \text{ g}/\text{sm}^3$; polimer zichligi $\rho_p = 1,06 \text{ g}/\text{sm}^3$)

1-jadval ma'lumotlaridan polimer unumini (%) polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafigi chiziladi. Olingan egri chiziqdan polimerlarning boshlang'ich tezligi v ($\text{mol}/\text{l} \cdot \text{s}$) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$V = \frac{x \% \text{ soat} \cdot [M]}{3600 \cdot 100}$$

bunda, [M]-monomer konsentratsiyasi, mol/ l;

$$[M] = \frac{q \cdot 1000}{V \cdot M}$$

q- monomer og'irligi (g);

M- monomer molekulyar massasi;

V- monomer va erituvchining umumiy hajmi.

lgV ning lg[M] bog'liqlik grafigidan egilishning tangens burchagi-tgα topiladi, qiymat jihatdan reaksiyaning monomer bo'yicha tartibi "m" teng bo'ladi.

Olingan natijalar 2-jadvalga keltiriladi.

Jadval-2

Monomer konsentratsiyasi		Polimerlarning tezligi, mol/l·s	lgV	lg[M]
%	mol/ l			

B) SOPOLIMERLANISH REAKTSIYASI

1.15-ISH. STIROLNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Sopolimerlanish konstantalarini aniqlash.

Reaktivlar: StiroL, metakril kislota, initsiator, dimetilformamid.

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

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

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

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

Karboksil guruhning miqdoridan foydalanib MAK ning sopolimerdagi miqdori topiladi:

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

X_2 - MAK ning sopolimerdagi miqdori, %, M_{MAK} -MAK ning molekulyar massasi, $M_{f.g}$ - funksional guruhning molekulyar massasi; StiroLning sopolimerdagi miqdori $X_1=100-X_2$ dan topiladi. Yuqoridagi qayd etilgan monomerlarning dastlabki aralashmadagi miqdoridan va MAK ning sopolimer tarkibidagi miqdoridan foydalanib M_1 , M_2 , m_1 , m_2 ya'ni dastlabki aralashmadagi monomerlarning molyar qismi va sopolimer tarkibidagi monomer zvenolarining molyar qismlari hisoblanib jadvalga yoziladi.

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

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

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

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

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

1.16-ISH. METILMETAKRILATNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: 4 ta quritilgan, toza ampulalarga 0,005 g dan initsiator solinadi va 5 ml dan metilmetakrilat va metakril kislotasining quyidagi molyar nisbatlarida quyiladi (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Aralashmalar to'la erib ketguncha kutiladi va ampulalarni og'zi kavsharlanib yoki shlifli probkalar bilan berkitilib 60⁰C li termostatga o'rnatiladi. Sopolimerlanish reaksiyasi 5-10% polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Keyin ampulalar sovutilib, undagi eritmalar stakandagi cho'ktiruvchiga (HCl ning 5% eritmasi) sekin asta tomiziladi. hosil bo'lgan cho'kma ajratilib, yuviladi va quritiladi.

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

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

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

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

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

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

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

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

Buning uchun monomerlarni berilgan nisbatda uch og'izli kolbaga quyiladi, monomerlarning og'irligiga nisbatan 1 % miqdorda initsiatorni erituvchida eritilib kolbaga quyiladi. Kolbaga sovutgich, termometr, aralastirgich o'rnatilib termostatga joylashtiriladi. Berilgan xaroratda sopolimerlanish reaksiyasi olib boriladi. Reaksiya davomida ma'lum vaqt oralig'ida (masalan, reaksiya unumi har 10% ga oshganda) faolroq monomerning hisoblangan miqdori qo'shib boriladi. Reaksiya davomida reaksiyon aralashmadan ma'lum miqdorda olinib, hosil bo'layotgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Namuna quritilib, har bir sistema uchun o'ziga xos usul bilan sopolimerning tarkibi topiladi.

Qo'shiladigan monomerni miqdori quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

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

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

$$C = \frac{1+KP}{P(K-1)}; \quad K = \frac{r_1[M_1]+[M_2]}{r_2[M_2]+[M_1]},$$
$$P = \frac{(A-1) + \sqrt{(A-1)^2 + 4r_1r_2}}{2r_1}$$

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

m_2 - sopolimer tarkibidagi monomerlarni konsentratsiyasi (molyar qismda).

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

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

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

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

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

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

Jihozlar: Termostat, shlif probkali ampulalar (5 dona), qopqoqli stakan (sig'imi 100 sm³), sig'imi 100³ li kimyoviy stakanlar (5 dona), Petri kosachasi (5 dona), konussimon kolba (sig'imi 250 sm³) (5 dona).

Ishning bajarilishi: 100 sm³ sig'imli stakanda 30 sm³ 2:1 molyar nisbatda tayyorlangan stiroL bilan metakril kislotasining aralashmasi quyiladi. Monomer aralashmasining og'irligiga nisbatan 0,5 % miqdorda initsiator tortib olib, unga qo'shiladi. Initsiator erib ketgandan so'ng 5 ta ampulaga shu eritmadan tashqari qolgan ampulalarga 5 sm³ dan toluol, dioksan, dimetilformamid va piridin quyiladi. Ampulalar inert gaz bilan puflab yuboriladi va og'izlari berkitilib 60⁰C li termostatga o'rnatiladi. Ampulalardagi eritmalar biroz quyushguncha sopolimerlanish reaksiyasini davom ettiriladi. So'ngra ampulalar sovutilib reaksiyon aralashmalardan birma-bir alohida stakanlarda hosil bo'lgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Dioksan va dimetilformamidli eritmalar uchun cho'ktiruvchi qilib suv olinadi. Toluol va piridinli eritmalar esa petroley efiri cho'ktiruvchi qilib olinadi. Cho'kmalarni ajratib olinadi, yuviladi va quritiladi. Quritish ishlari Petri kosachalarida, og'irligi o'zgarmay qolguncha vakuumli shkafda olib boriladi. Sopolimerlarning tarkibi 1.14-ishdagi kabi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№ №	Dastlabki aralashma tarkibi mol, %		Sopoli-merlanish vaqti, daq.	Polimer-ning unumi		Eri-tuvchi	Sopolimer tarkibi mol, %		Sopoli-merlanish tezligi, % / min.
	M ₁	M ₂		g	%		m ₁	m ₂	

M₁, M₂- stiroil va metakril kislotasining dastlabki aralashmadagi konsentratsiyasi, molyar %, m₁, m₂ - stiroil va metakril kislotasini sopolimerdagi miqdori, molyar %;

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

1.19-ISH. METILMETAKRILAT BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI DARAJADA SOPOLIMERLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: Qopqoqli stakanda 0,1 mol MMA va 0,1 mol MAK aralastirilib, ularning umumiy og'irligiga nisbatan 0,2 % miqdorda initsiator eritiladi. Hosil qilingan eritmadan 6 ta ampulalarga 3 sm³ dan quyiladi. Ampulalardan inert gaz o'tkaziladi va ularning og'izlari berkitiladi. Ampulalar 60⁰C li termostatga o'rnatilib har 30 daqiqada termostatdan bitta ampula olinadi. Ampula uy haroratigacha sovutilib og'zi asta ochiladi va undagi aralashma DMF eritiladi. Hosil bo'lgan eritmadan polimer geptan yoki petroley efirida stakanlarda cho'ktiriladi. Cho'kma ajratib olinadi, tortilgan soat oynasiga qo'yib 30-40⁰C larda og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

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

Dastlabki aralashmani tarkibi, mol/%	Polimer- lanish vaqti, daq.	Sopolimer unumi	Sopolimer tarkibi	
			og'irl. g	molyar. %

M ₁	M ₂		g	%	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂

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

1.20-ISH. METILMETAKRILAT BILAN AKRIL KISLOTASINING MONOMERLARINING TURLI NISBATLARIDA SOPOLIMERLANISHINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: Metilmetakrilatni akril kislotasi bilan radikal sopolimerlanish konstantalarini aniqlash

Reaktivlar: metilmetakrilat (MMA), akril kislotasi (AK), DAK, geksan.

Jihozlar: ampulalar-4 dona, 10 ml li pipetkalar-2 dona, 100 ml li kimyoviy stakanlar 3-dona, shisha tayoqchalar-3 dona, Petri chashkalari-3 dona, konussimon kolbalar -3 dona, termostat.

Ishning bajarilishi: 3 ta yuvilgan va quritilgan ampulalarga 0,0075 g (monomer massasiga nisbatan 0,3% miqdorida) DAK initsiatori solinadi va quyidagi hajmiy nisbatlarda umumiy miqdori 2,5 ml bo'lgan MMA va AK aralashmasi quyiladi:

- 1) 2 ml MMA : 0,5 ml AK
- 2) 1,25 ml MMA : 1,25ml AK
- 3) 0,5ml MMA : 2ml AK

Keyin har bir ampulaga 2 ml dan dioksan quyiladi va ampula kavsharlanib 60°C haroratli termostatga joylashtiriladi. Reaksiya sopolimerlanish unumi 5-10% bulgunicha olib boriladi, unum tizimning qovushqoqligini visual ravishda kuzatish orqali aniqlanadi (reaksiya eritma qiyom holatiga kelgunicha, tafminan 40 minut atrofida olib boriladi). Keyin ampulalar xona haroratiga qadar sovutiladi va ochiladi. Eritma asta sekinlik bilan aralashtirib turgan holda cho'ktiruvchi (geksan) bor stakanga quyiladi. Bo'sh ampulalar oz miqdordagi (1-2 ml) cho'ktiruvchi bilan chayqatiladi va u ham polimer cho'kmasi bor stakanlarga quyiladi. Cho'kma oldindan tortib olinlgan soat shishasiga solinib vakuum-quritgichli pechda doimiy massaga kelgunicha quritiladi.

Sopolimer tarkibidagi AK miqdori sopolimerning dimetilformamidagi eritmasini KOH ning spirtidagi 0,1 n eritmasi bilan titrlash orqali aniqlanadi.

Karboksil guruhlar miqdorini aniqlash

Karboksil guruhlar miqdori va kislota soni tadqiq qilinayotgan polimerning aniq tortib o'lchangan namunasi eritmasini ishqorning spirtli eritmasi yordamida titrlash yordamida aniqlanadi.

Buning uchun tadqiq qilinayotgan polimerning 0,0002g aniqlikda tortib olingan (0,2-0,3 g) ikkita namunasi 15-30 ml dimetilformamidga eritib fenolftalein ishtirokida 0,1 n ishqor eritmasi bilan pushti rangga kirguncha titrlanadi. Ikki namuna analizi natijasidan o'rtacha qiymat chiqariladi. Parrallel ravishda nazorat tajribasi

o'tkaziladi. Karboksil guruhlar miqdorini α % qiymati quyidagi tenglama yordamida hisoblanadi:

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

bu yerda: V_1 – tadqiq qilinayotgan namunani titrlash uchun sarflangan 0,1 n ishqor eritmasi hajmi, ml;

V_2 – nazorat namunasini titrlash uchun sarflangan 0,1 n ishqor eritmasi hajmi, ml;

f – 0,1 n ishqor eritmasining tuzatish koeffitsienti;

0,0045 – aniq 0,1 n ishqor eritmasiga mos keluvchi –COOH guruhleri miqdori;

g – sopolimer namunasining massasi, g.

Karboksil guruhleri miqdorini aniq bo'lganida monomerning sopolimerdagi miqdorini quyidagi tenglama yordamida hisoblash mumkin:

$$x_2 = \frac{\alpha \cdot A_2}{A_{f.g}}$$

bu yerda: x_2 – M_2 monomerning sopolimerdagi miqdori, %;

A_2 – M_2 monomerning molekular massasi;

α – funksional guruhlar miqdori;

$A_{f.g}$ – funksional guruhning molekular massasi, g/mol.

Sopolimer tarkibi (mol %) quyidagi tenglamalar yordamida hisoblanadi:

$$m_1 = \frac{x_1/A_1}{x_1/A_1 + x_2/A_2} \cdot 100; \quad m_{21} = \frac{x_2/A_2}{x_1/A_1 + x_2/A_2} \cdot 100$$

bu yerda: x_1 va x_2 – M_1 va M_2 monomerlarning og'rlig % miqdori;

m_1 va m_2 – M_1 va M_2 monomerlarning mol % miqdori;

A_1 va A_2 – M_1 va M_2 monomerlarning molekular massasi.

Olingan qiymatlar jadvalga kiritiladi (M_1 – MMA, M_2 – AK).

Tagriba №	Boshlang'ich aralashma tarkibi				Sopolimer unumi		Sopolimer tarkibi, mol ulush	
	Xajmiy nisbat		Mol nisbat					
	MMA	AK	M_1	M_2	g	%	m_1	m_2

Xar bir monomerning boshlang'ich aralashmadagi ulushi va komponentlarning uch xil nisbatidagi sopolimer tarkibini bilgan holda sopolimerlanish konstantalari quyidagi tenglama (Mayo-Lyis usuli) yordamida hisoblanadi:

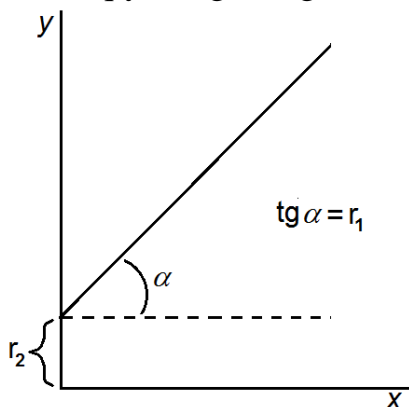
$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} r_1 \right) - 1 \right]$$

Ushbu tenglamadan ko'rinib turibdiki r_2 qiymati r_1 qiymatiga bog'liqligi to'g'ri chiziqli ko'rinishga ega bo'ladi. r_1 uchun turli qiymatlar (3-5 tadan kam bo'lmagan) berish, hamda tenglamadagi M_1 , M_2 , m_1 , m_2 qiymatlarini bitta tajriba uchun kiritish orqali r_1 - r_2 koordinatalari tizimida to'g'ri chiziq hosil qilinadi. Huddi shunday to'g'ri chiziqlar monomerlarning boshqa nisbatlari uchun ham hosil qilinadi. Shu tarzda tuzilgan to'g'ri chiziqlar bir nuqtada kesishishi lozim. Lekin tajriba xatosi natijasida ushbu to'g'ri chiziqlar uch burchak hosil qilishi mumkin va uning markazining koordinatalari aniqlanishi kerak qiymatlarga mos keladi.

2. Faynman-Ross usuli bo' uicha sopolimerlanish konstantalarini hisoblashda xar bir tajriba uchun quyidagi tenglama yordamida x va y qiymatlari hisoblanadi:

$$\left(\frac{M_1}{M_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{m_2}{m_1}\right) = x; \quad \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{M_1}{M_2} \left(\frac{m_1}{m_2} - 1\right) = y.$$

So'ngra x - y koordinatalarida grafik bog'liqlik tuzish natijasida to'g'ri chiziq olinadi. To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishgan qismi r_2 qiymatiga, to'g'ri chiziqning burchak tangensi esa r_1 qiymatiga teng.



B) POLIKONDENSATLANISH REAKTSIYASI

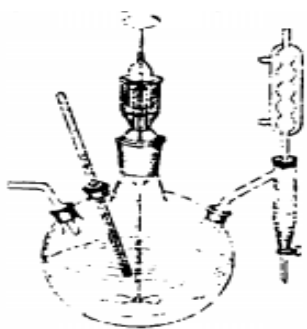
1.21-ISH. GEKSAMETILENDIAMINNING ADIPIN KISLOTASI BILAN POLIKONDENSATLANISHI

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

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

Jihozlar: Shisha stakan (3 dona), Byuxner voronkasi, tomchilovchi voronka, 100 sm³ sig'imli uch og'izli kolba, termometr (300⁰C lik), Vud qotishmasi, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Polimer hosil qilish jarayoni 2 bosqichdan iborat bo'lib, dastlab geksametilendiamin-adipat-diamin bilan kislotaning tuzi tayyorlanadi (AG-Tuz). Keyin tuz eritilgan holda yoki erituvchi muhitida polikondensatlanadi. AG tuzi hosil qilish uchun reaksiyon kolbaga 21,9 g (0,192 mol) adipin kislotasi, 170 ml etil spirt eritilib, eritma Byuxner voronkasida filtrlanadi. Eritma 250 sm³ sig'imli uch og'izli kolbaga quyiladi. Alohida stakanda 17,4 g geksametilendiamin (0,15 mol) 45 sm³ spirt va 16,5 sm³ distillangan suvda eritilib 15 minut davomida asta-sekin yuqorida aytilgan kolbaga qo'shiladi. Kolbadagi eritma doimo aralashtirilib turiladi. 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan kristallar filtrlanib yuviladi va havoda quritiladi. Nihoyat, olingan AG tuzining polimerini hosil qilish uchun 33 g geksametilendiaminadipat reaksiyon kolbaga (100 sm³ sig'imli) solinadi. (7 - rasm)



7-rasm. Uch og'izli, teskari termometr, nay, Din-Stark tutgichi bilan jihozlangan kolba.

Ustiga 5 sm³ suv va 0.75 g adipin kislotasi qo'shiladi. Reaksiyon massadan inert gaz (yoki azot) o'tkaziladi. Shundan so'ng reaksiyon eritma aralashtirilib turgan holatda Vud qotishmasi hammomida 50-270⁰C 4 soat davomida qizdiriladi.

Reaksiya tamom bo'lgach reaksiyon suyuqlanma farfor kosachasiga o'tkazilib uy haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan polimer tortiladi va undagi qoldiq karboksil guruhlarini miqdori, eruvchanligi va polimerning molekulyar massasi aniqlanadi (V - bobga qarang).

Karboksil guruhlarini miqdorini tavsiflash uchun kislotasi soni (KS) qabul qilingan bo'lib u 1 g polimerdagi karboksil guruhlarini neytrallashtirish uchun sarf bo'lgan KOH ning mg.da belgilangan miqdorini ko'rsatadi.

KS ni topish uchun kolbaga ma'lum miqdorda polimerdan tortib olinadi va ustiga KOH ning 0,1 n spirtli eritasidan 25 ml quyiladi. Polimer erib

ketgandan so'ng eritma HCl ning 0,1 n eritmasi bilan fenolftalein indikatorini yordamida neytral holatgacha titrlanadi. KS ni qiymati quyidagi ifoda bilan topiladi:

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

V_1 - 25 ml KOH ning 0,1 n spirtli eritmasini (kontrol eritma) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasini hajmi, ml.

V_2 -polimer eritmani titrlaganda sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining hajmi, ml.

T-HCl eritmasining KOH bo'yicha titri, g/ml. G-polimerning ogirligi, g. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

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

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

1.22-ISH. FAZALARARO CHEGARADA ADIPIN KISLOTASI DIXLORANGIDRIDI BILAN GEKSAMETILENDIAMINNING POLIKONDENSATLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: 100 sm³ sig'imli stakanda 1,16 g geksametilendiamin, 50 sm³ suvda eritilgan 2,24 g KOH aralastiriladi. Ikkinchi stakanda 50 sm³ benzolda 1,83 g adipin kislotasining dixlorangidridi eritiladi. Reaksiya uy haroratida 15 daqiqa davomida olib boriladi. Buning uchun ikkinchi stakandagi eritmani shisha tayoqcha orqali asta-sekin birinchi stakandagi eritmaga quyiladi. Chegara sirtida hosil bo'layotgan polimerni shisha tayoqcha orqali ajratib olinadi. Polimerni suv bilan neytral muhitgacha (lakmus qog'ozi bilan tekshiriladi) yuviladi. Tortilgan soat oynasida 50-60⁰C da polimer quritilib, reaksiya unumi hisoblanadi.

Hosil bo'lgan polimerda qoldiq amin guruhlarining soni (AS) topiladi. AS 1 g polimerdagi amin guruhlarini neytrallash uchun sarf bo'lgan HCl ning mg da ifodalangan miqdorini ko'rsatadi. AS ni topish uchun poliamid maydalanib krezolda (suv hammomida qizdirish orqali) eritiladi. Iliq eritmaga oz-ozdan spirt qo'shiladi. Kolbadagi eritma sovutilib, cho'kmasi filtrlanadi. Ajratib olingan polimer spirt bilan yuviladi va 30-40⁰C da havoda quritiladi. Tayyorlangan polimer og'zi berk idishga solib quyiladi.

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

$$AC = (V_1 - V_2) F 0,00036 1000/g$$

V₁-kontrol tajribada sarf bo'lgan 0,01 n HCl eritmasining hajmi, ml; V₂-namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan HCl ni hajmi, ml; F—tuzatma koeffitsient, 0,00036 - 0,01 n HCl eritmasini titri, g —polimer namunasini og'irligi, g.

Vazifa: Reaksiya mexanizmi yoziladi. Polimerning eruvchanligi tekshiriladi va molekulyar massasi topiladi.

1.23-ISH. ADIPIN KISLOTASINI DIETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

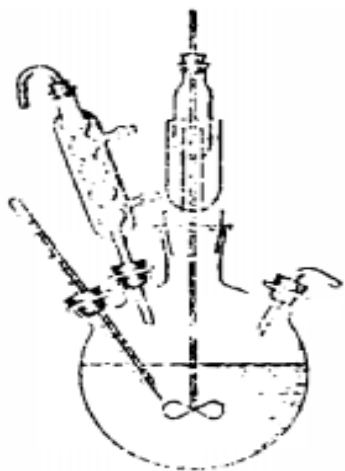
Ishdan maqsad: Polikondensatlanish reaksiyasiga haroratning ta'sirini o'rganish.

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

Jihozlar: 100 sm³ sig'imli 4 og'izli kolba, mexanik aralashtirgich, termometr (200⁰C li), sovutgich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Reaksiyon kolbaga (8-rasm) 9,5 ml (0,1 mol) adipin kislotasi va 0,152 g (0,8 mol) p-toluolsulfokislota solinadi. Dastlab qizdirilgan Vud qotishmali hammomga kolba o'rnatiladi. Naychadan inert gaz o'tkazib qo'yiladi va polikondensatlanishni 150⁰C da olib boriladi. Termometr o'rnatilgan joydan reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna 45 daq.da, keyingilari esa har 15 daqiqada olib turiladi. Shunday ishni 160⁰, 170⁰ va 180⁰C larda ham o'tkaziladi. Kolbadan namuna olayotganda

aralastirgich to'xtatib turiladi va kapillyarli rezina noki bilan 1 ml lar atrofida namuna olinadi. Olingan namuna juda tezlik bilan avvalo tortilgan stakanga puflab tushiriladi. So'ng stakanga 10 ml xloroform quyiladi va ustiga 10 ml etil spirti quyilib polimer eritmasi hosil qilinadi. Eritma 0,1 n KOH ning spirtli eritmasi bilan titrlanadi.



8-rasm. Polikondensatlanish reaktori.

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

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

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

$$S = \frac{M_a + M_D - 2M_B \cdot H_2O}{2};$$

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

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

B ning ma'lum qiymatlarida polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$\bar{P}_n = \frac{1}{1-P} = \frac{E - 18}{S + 90 \cdot r - rE};$$

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

$$\frac{1}{1-P} = \frac{E-18}{108.76-0.004E}$$

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

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

1.24-ISH. FTAL ANGIDRIDINI GLITSERIN BILAN POLIKONDENSATLANISHI

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

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

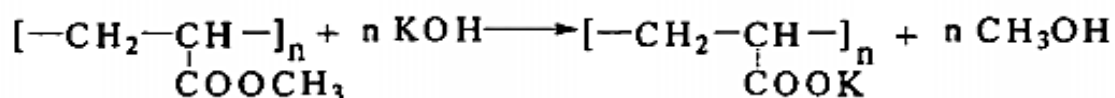
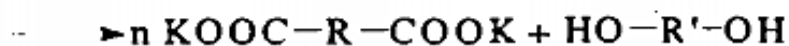
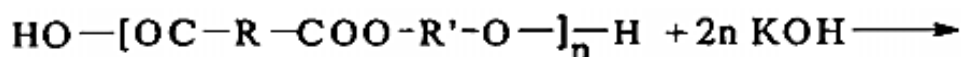
Jihozlar: Farfor stakan, shisha voronka, Vud qotishmali hammom, tigellar (6 dona), termometr, Erlenmeyer kolbasi (3 ta), shpatel, soat oynachasi.

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

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

Efir sonini aniqlash

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



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

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

ES quyidagi ifoda bilan topiladi;

$$\text{ES}=(a-v)T1000/g$$

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

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

1.25-ISH. CHIZIQSIMON POLIURETANNING OLINISHI

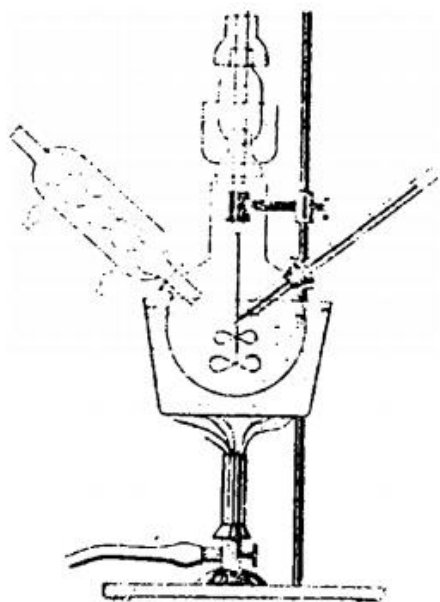
Ishdan maqsad: Poliuretanning 2,4-toluilendiizotsianat va trietilenglikoldan olish.

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

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

Ishning bajarilishi: 9-rasmda ko'rsatilgandek reaksiyon kolbaga avvalo 240 g xlorbenzol, 15 g 2,4-toluilendiizotsianat va 15 g trietilenglikol quyiladi. Sovutgichni, termometrni kolbaga o'rnatib reaksiyon aralashmani 6 soat

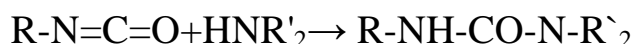
aralastirib turgan holda qaynatiladi. So'ngra reaksiyon aralashma sovutiladi, reaksiyaga kirishmagan moddalar suv pari bilan haydaladi. Qolgan massa farfor kosachasiga o'tkazilib, kondensatni ajratib tashlab, polimer 80°C da quritgich shkafida quritiladi.



9-rasm. Poliuretan olish uchun reaktor

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

Izotsianat guruhini aniqlash. Izotsianat 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 brom fenol indikator yordamida 0,5n HCl eritmasi bilan titrlanadi. Izotsianat guruhining miqdori (X%) da quyidagicha hisoblanadi:

$$X = \frac{(a - v) \cdot K \cdot 0.021 \cdot 100}{g}$$

a-kontrol tajribada sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml. v-namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml. 0,021 - 1 ml HCl eritmasiga to'g'ri kelgan izotsianat guruhining miqdori, g-polimer namunasining og'irligi, g.

1.26-ISH. EPOKSID SMOLASINI OLINISHI

Ishdan maqsad: Adipin kislotasi va diglitsidil efiridan epoksid smolasini

olish.

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

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

Ishning bajarilishi: Mexanik aralastirgich, termometr o'rnatilgan uch og'izli kolbaga 2 g (0,01g/mol) adipin kislotasi, 3,6 g (0,027g/mol) diglitsidil efiri va 17 ml dioksan solinadi. Reaktsion aralashma 10 daq. aralastiriladi. So'ngra 0,02 g temir xloridi katalizator sifatida (kislotaga og'irligida 1 %) qo'shib, 90°C da kolba 5 soat davomida qizdiriladi. Reaktsiyaning kinetikasi o'rganilishi maqsadida vaqti-vaqti bilan reaktsion aralashmadan 0,1 ml namuna olinib turiladi.

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

Vazifa: Reaktsiya sxemasi yoziladi. Namunalarda epoksid guruhini miqdori topiladi. Reaktsiya davomida har bir bosqichdagi reaktsiyaning tugallanish darajasi (P) topiladi. Buning uchun quyidagi ifodadan foydalaniladi:

$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} 100\%$$

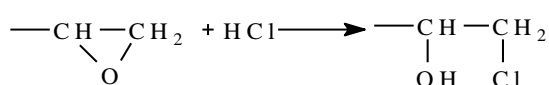
C_0 -birinchi bosqichda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml;

C -t vaqtda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Reaktsiya boshlangandan o'tgan vaqt, soat	0,05 n KOH ning miqdori, ml	Reaktsiyaning tugallanish darajasi, %	Epoksi guruhining miqdori, %

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



Gidroxlorlash reaktsiyasi 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. So'ngra 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 guruhning % 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 0,1 n NaOH eritmasini hajmi, ml.

V_2 -analiz qilinayotgan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasini hajmi, ml.

0,0043-1 ml 0,1n NaOH eritmasiga to'g'ri keladigan epoksid guruhini miqdori, g -polimerning og'irligi, g, F - tuzatish koeffitsienti.

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

1.27-ISH. FTAL ANGIDRIDNING ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Poliefir olish bilan tanishish.

Reaktivlar: Ftal angidridi, etilenglikol;

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

Ishning bajarilishi: 8,05 g ftal angidridi va 3.4 g etilenglikol chinni stakanga solinib ustini shisha voronka bilan jips qilib berkitiladi. Aralashmani vaqti-vaqti bilan aralashtirib turgan xolda 180 -185⁰C gacha qizdiriladi. Suyuq holdagi reaksiyon aralashma reaksiya davomida quyuqlashib, yelimsimon ko'rinishga o'ta boshlaydi va nihoyat, uy haroratigacha sovutilganda (3-4 soatdan keyin) shishasimon ko'rinishga keladi. Reaksiya kinetikasini o'rganish maqsadida reaksiyon aralashmadan tigellarga namunalar olinib, reaksiyaga kirishmagan kislotalarning miqdori titrlash bilan aniqlanadi. Buning uchun birinchi namuna ftal angidridi erishi bilanoq olinadi, so'nggi namunalar 15, 30, 45, 60, 90 daqiqa va 2 soatda olinadi. Ftal angidridi qizdirish natijasida sublimatlanadi va natijada shisha voronka devorlariga kristall hoida turib oladi. Shuning uchun namuna olinishidan oldin voronka devorlaridagi kristallar reaksiyon aralashmaga qirib tushirilib aralashtirilishi kerak bo'ladi. Namunalarda titrlash yordamida kislota soni yoki efir soni topiladi. (1.19 va 1.22 - ishga qarang).

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

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

1.28-ISH. MOCHEVINANING FORMALDEGID BILAN POLIKONDSNSATLANISHI

Ishdan maqsad: Mochevina-formaldegid smolasini olish.

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

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

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

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

1.29-ISH. FENOLNI FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

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

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

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

Ishning bajarilishi: Variant 1. 200 ml sig'imli kolbaga (sovutgich va termometr bilan jihozlangan) 9,4 g (0,1 mol) fenol solib 40-50°C gacha qizdiriladi. Fenol suyuqlangach 8,5 ml (0,085mol) 36 % formalin quyiladi. Aralastirib bo'lingach 1 n HCl eritmasidan 5 ml (0,005 mol) quyiladi. So'ngra aralashma 80°C da 10-15 daqiqa teskari sovutgich o'rnatilgan holda, kolbada qizdiriladi. 10-15 daqiqadan so'ng kolbadagi aralashma loyqalanadi va qavatlanadi. Shundan so'ng kolbani yana 0,5 soat davomida qizdiriladi. Kolbadan tepaga ajralib chiqqan qavatini ajratib olib, qolgan qismidan vakuumda (100 mm simob ust.) suvni haydab olinadi. Suvni haydab olinganda kolbani harorati 50°C dan pastga tushmasligi kerak. Reaksiya tugagach kolbadan smolasini farfor kosachasiga to'kib olinadi. Ishning bajarilishida o'qituvchi tomonidan olingan smolani urotropin yordamida qotirish vazifasi

ham berilishi mumkin. Buning uchun 2 g smola olinib hovonchada 0,2 g urotropin bilan eziladi. 150⁰C gacha qizdirilgan pipetkaga temir plastinka qo'yib 45x45 mm maydonchada metall belkurakcha yordamida hosil bo'lgan aralashma yoyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng smola qotadi.

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

Variant 2. Bu variantda smola olish uchun 30% li ammiak eritmasi, stearin kislota va etil spirti kerak.

Ishning bajarilishi: Kolbaga 9,4 g (0,1 mol) fenol solinib ustiga 9,2 ml (0,11 mol) 36% formalin eritmasi qo'yiladi. Aralashirilgan massaga 0.8 ml (0,01 mol) 30% li ammiak eritmasi quyiladi. So'ngra kolbani asbest setkasiga joylashtirilib 40 daqiqa davomida qaynaguncha isitiladi. Bu holda ham kolbadagi suyuqlik loyqalanadi va qavatlanadi. Hosil bo'lgan suvni bu usulda ham vakuumda haydab olinadi. Kolbadagi harorat 80⁰C ga yetganda suvni haydash to'xtatiladi. Hosil bo'lgan smola farfor kosachasiga solib olinadi.

1.30-ISH. LIMON KISLOTASINI ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Limon kislota bilan etilenglikol polikondensatlanishi reaksiyasini o'rganish.

Reaktivlar: Limon kislota, etilenglikol

Jihozlar: 100 sm³ sig'imli 3 og'izli kolba, termometr (200⁰C li), teskari sovutgich, "Dina-Stark" tutgich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Teskari sovutgich, termometr va ajralib chiqayotgan suvni tutib qolish uchun "Dina-Stark" tutgich bilan jihozlangan uch og'izli kolbaga 3,2 g limon kislota va 1,3 g etilenglikol solinadi. Sistema qum homomiga o'rnatilib 150-155⁰C haroratgacha qizdiriladi. Reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna monomerlar aralashmasi suyuq holatga o'tgach, keyingilari esa reaksiya tugagach olinadi. Reaksiya tugaganligini smola holatiga qarab baholash mumkin: agar namuna sovutilganda shoshasimon massa hosil bo'lsa qizdirish to'xtatiladi (taxminan 1 soatlar vaqt ketadi).

Boshlang'ich monomerlar aralashmasining nazariy kislota soni hisoblanadi. Monomerlar aralashmasining tajribadagi boshlang'ich kislota soni va polimerning kislota soni aniqlanadi.

Kislota sonini aniqlash usuli

0,05-0,10 g monomerlar aralashmasi va polimer namunasi 10 ml atsetonda qizdirib turgan holda eritiladi, so'ngra sovutilib 0,1 n li KOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang hosil bo'lguncha titrlanadi. Shuningdek kontrol

tajriba o'tkaziladi, ya'ni polimer namunasiz toza erituvchi (toza atseton) fenolftalein ishtirokida titrlanadi.

Kislota soni quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$K_{soni} = \frac{5,61 \cdot f \cdot (A - B)}{g};$$

Bu yerda A- namunani titrlash uchun sarf bo'lgan KOH miqdori, ml;

B- toza erituvchini titrlash uchun sarf bo'lgan KOH miqdori, ml;

g- namuna og'irligi, g;

f-0,1 n KOH eritmasi tuzatish koeffitsienti;

5,61 – 1 ml 0,1 n eritmadagi KOH miqdori.

Vazifa: 1. Limon kislotasi bilan etilenglikol polikondensatlanishi reaksiyasini yozing.

2. Polimerning kislota soni va tugallanish darajasini aniqlang.

3. Polimerning suyuqlanish haroratini aniqlang.

1.31-ISH. ADIPIN KISLOTASINI ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishdan maqsad: Adipin kislotasi bilan etilenglikol polikondensatlanishi reaksiyasini o'rganish.

Reaktivlar: Adipin kislotasi, etilenglikol

Jihozlar: Uch og'izli kolba, termometr (200⁰C li), teskari sovutgich, "Dina-Stark" tutgich, shisha tayoqcha, chinni idish.

Ishning bajarilishi: Teskari sovutgich, termometr va ajralib chiqayotgan suvni tutib qolish uchun "Dina-Stark" tutgich bilan jihozlangan uch og'izli kolbaga 3,6 g adipin kislotasi va 1,5 g etilenglikol ($d=1,14 \text{ g/sm}^3$) solinadi. Sistema qum hommomiga o'rnatilib 175-180⁰C haroratgacha qizdiriladi. Reaksiya Ikk soat davomida hosil bo'lgan quyuuq suyuqlik issiq holatda chinni idishga quyib olinadi va sovib quyuuq qovushqoq massa hosil bo'lguncha qoldiriladi.

Olingan polimerning kislota soni aniqlanadi.

Kislota sonini aniqlash usuli

0,25-0,50 g polimer namunasi 10 ml atsetonda qizdirib turgan holda eritiladi, keyin sovutilib tezda 0,1 n li KOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang hosil bo'lguncha titrlanadi. Shuningdek kontrol tajriba o'tkaziladi, ya'ni polimer namunasiz toza erituvchi (toza atseton) fenolftalein ishtirokida titrlanadi.

Kislota soni quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$K_{soni} = \frac{5,61 \cdot f \cdot (A - B)}{g};$$

Bu yerda A- namunani titrlash uchun sarf bo'lgan KOH miqdori, ml;

B- toza erituvchini titrlash uchun sarf bo'lgan KOH miqdori, ml;
g- namuna og'irligi, g;
f-0,1 n KOH eritmasi tuzatish koeffitsienti;
5,61-1 ml 0,1 n eritmadagi KOH miqdori.

- Vazifa:* 1. Reaksiya tenglamasini yozing.
2. Polimerning kislota soni aniqlang.
3. Polimerning turli erituvchilarda eruvchanligini aniqlang.

1.32-ISH. FENOLNI BENZALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: Fenol bilan benzaldegidni polikondensatlanish reaksiyasini o'tkazish.

Reaktivlar: Fenol, xlorid kislota, benzaldegid.

Jihozlar: Yumaloq tubli kolba, teskari sovutgich, suv hammomi, chinni idish, termometr.

Ishning bajarilishi: Teskari sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolbaga 3,3 g fenol, 3,7 ml benzaldegid va 0,55 ml konsentrlangan xlorid kislota solinadi. Aralashma suv hammomida 80-90⁰ C da 2-3 soat davomida qizdiriladi. Hosil bo'lgan smola chinni (farfor) idishga quyiladi, suv bilan yuvib, quritish shkafida quritiladi.

- Vazifa:* 1. Polimer unumini aniqlang.
2. Reaksiya tenglamasini yozing.
3. Polimerning eruvchanligini suv va organik erituvchilarda aniqlang.

II BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI

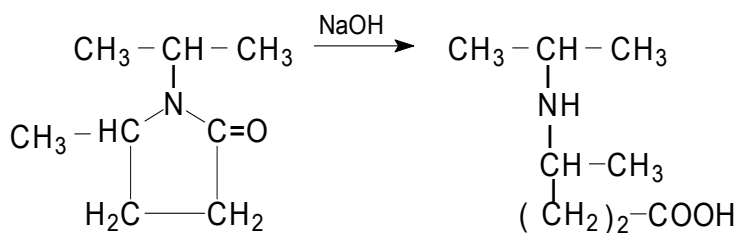
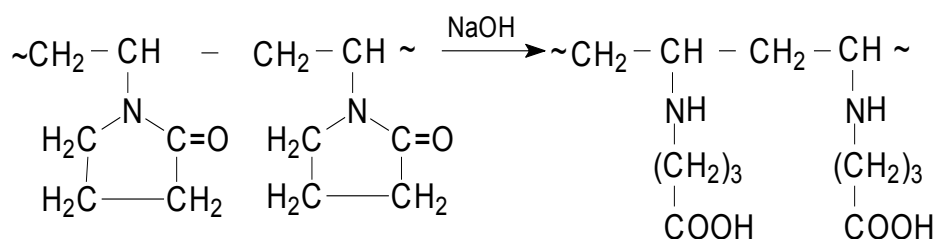
Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlarga qobiliyati makromolekulaning asosiy va yon zanjirlarini hosil qiluvchi bog'lar tabiati hamda ular tarkibida u yoki bu funktsional guruhlar mavjudligi bilan belgilanadi. Polimerlar kimyosi ushbu bo'limining amaliy ahamiyati quyidagi uch asosiy sabablar bilan belgilanadi.

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

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

3. Polimerlanish darajasi kamayishi bilan boradigan reaksiyalar-destruktsiyalanish.

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



N-izopropil- γ -valerolaktam

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

2.1. Polimerlarning kimyoviy xossalarini o'ziga xosligi

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

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

Makromolekulalargagina xos bo'lgan xususiyatlar quyidagilardan iborat:

Zanjir effekti.

Konfiguratsion effektlar.

Kontsentratsion effektlar.

Konformatsion va ustmolekulyar effektlar.

Elektrostatik effektlar.

2.2. Polimerlanish darajasi o'zgarishdan sodir

bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar

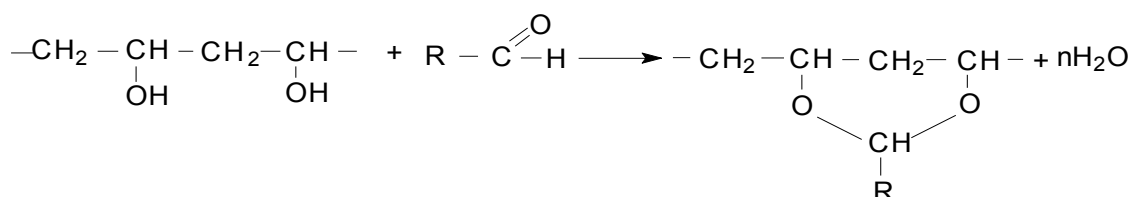
Polimeranalogik o'zgarishlar. Polimerlarda zanjir uzunligi va tuzilishi o'zgarishdan yon funktsional guruhlarning quyi molekulyar birikmalar bilan almashinishi hisobiga boradigan reaksiyalar polimeranalogik o'zgarishlar deyiladi. Bunday reaksiyalar natijasida yon funktsional guruhlarning tabiati o'zgaradi.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

Bu reaksiya quyidagi hollarda katta ahamiyatga ega:

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

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

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

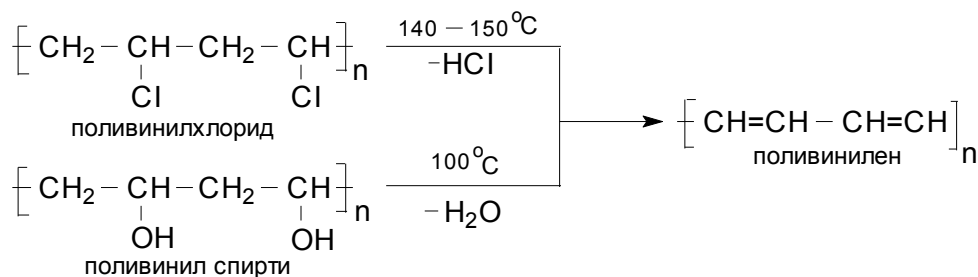


Ko'pchilik polimeranalogik o'zgarishlar sanoatda keng qo'llaniladi, masalan, tsellyulozaning oddiy va murakkab efirlarini, polivinil spirtini olish, polietilen va polivinilxloridni xlrlash reaksiyalari shular jumlasidan.

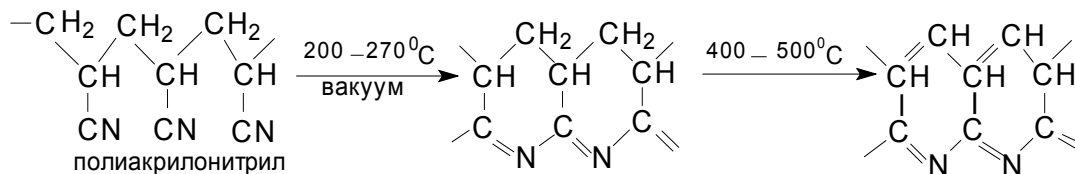
Ichki molekulyar reaksiyalar kimyoviy reaksiyalar qatoriga kirib, unda makromolekulalar qayta guruhlanishi yoki bir makromolekulaning atomlari yoki funktsional guruhlari o'zaro birikishi sodir bo'ladi va reaksiya uchun olingan polimerlarning polimerlanish darajasi esa o'zgarmay qoladi. Bu reaksiyalar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

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

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



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



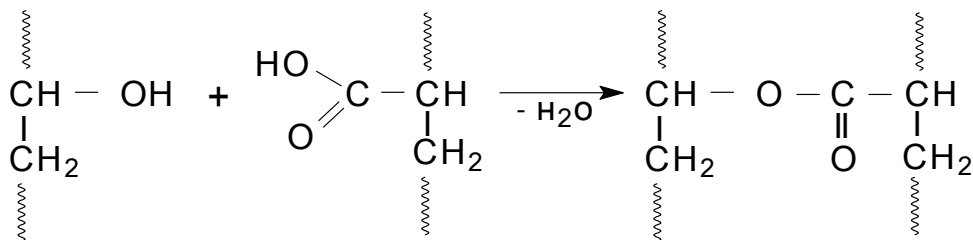
Bunday tsiklik tuzilishga ega bo'lgan polimerlar yuqori issiqlikka chidamli bo'lib, poliakrilonitril asosida olingan tola "qora orlon" nomi bilan yuritiladi va u yonmaydigan xususiyatga ega.

2.3. Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar

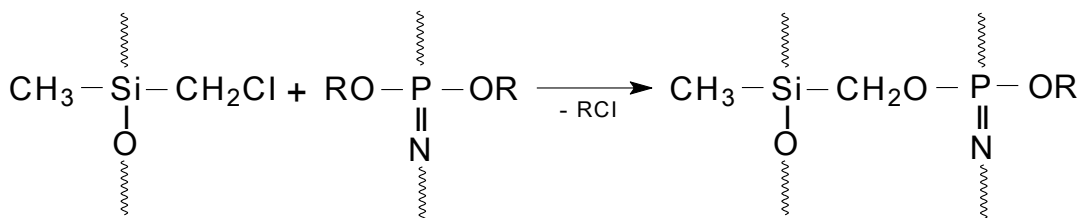
Makromolekulalarning kimyoviy o'zgarishlari natijasida ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishi mumkin, bunda chiziqli zanjirsion molekular sistemasi

erish yoki suyuqlanish qobiliyatiga ega bo'lmagan uch o'lchamli polimer to'rini hosil qiladi.

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



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

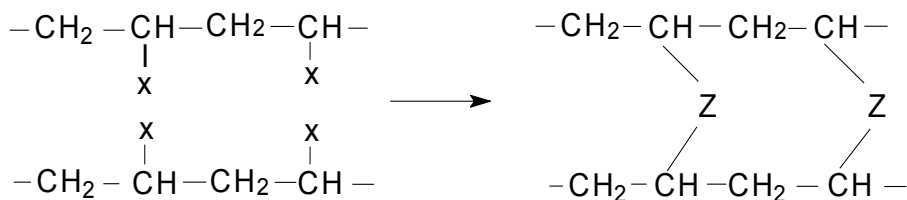


bu yerda R - quyi alkil (C₁₋₄).

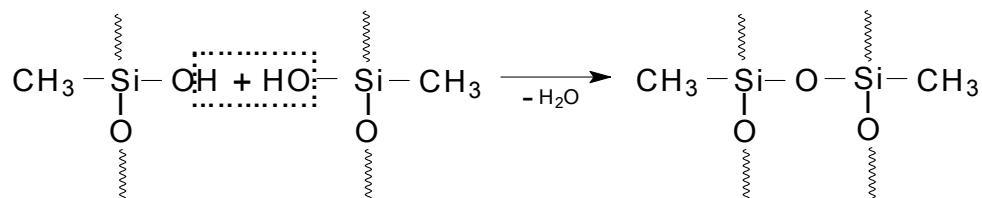
Makromolekulararo reaksiyalar. Makromolekulararo reaksiyalar ikki yoki undan ortiq makromolekulalarning kimyoviy bog'lar ishtirokida choklanishi natijasida sodir bo'ladi va mazkur reaksiyalar qo'shimcha birikma kiritmasdan yoki kiritish yo'li bilan olib boriladi.

Makromolekulararo reaksiyalarga kauchuklarni vulkanlash misol bo'ladi.

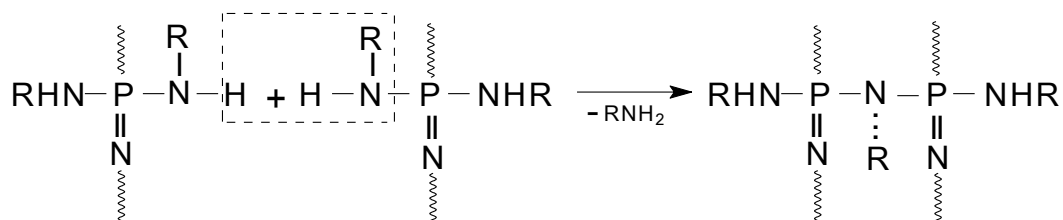
Polimer funktsional guruhlarining molekulararo birikishi tufayli ham to'rsimon polimer hosil bo'ladi:



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



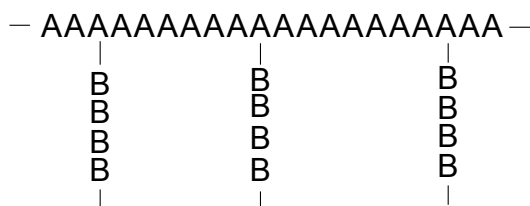
yoki polifosfazenlardagi amin guruhlarning deaminoliz reaksiyasi bo'yicha vulkanlash:



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

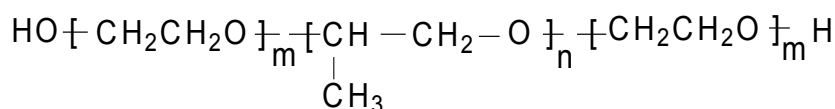


Payvand polimerning makromolekulalari tarmoqlangan tuzilishga ega bo'ladi. Asosiy zanjirni tashkil etuvchi A zvenolar yon tarmoqlarini tashkil etuvchi B monomer zvenolaridan iborat bo'ladi:

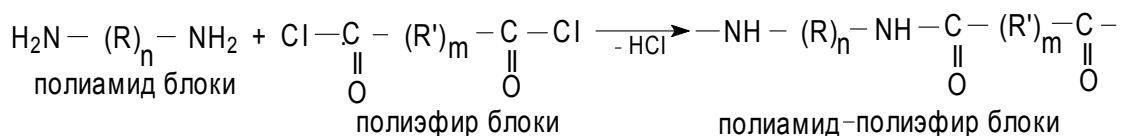


Bu usul to'yinmagan bog'li polimerlarning payvand polimerlarini olishda keng qo'llaniladi, jumladan har xil kauchuklarning xossalarini modifikatsiyalash uchun ularga vinil monomerlari (metilmetakrilat, stirol, akrilonitril) payvand qilinadi.

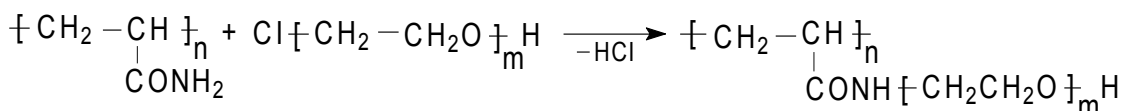
Blok polimerlar olishda zanjir oxiridagi initsirlovchi vazifasini polimer va oligomerning bifunksional birikmalaridan foydalanish mumkin. Etilenoksidning polimerlanishida initsirlovchi bo'lib polipropilenoksidi tarkibidagi oxirgi gidroksil guruhlari xizmat qiladi, natijada quyidagi tuzilishli blok-sopolimer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



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



yoki



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

Nazorat uchun savollar

1. Polimerlar kimyoviy xossalarning asosiy turlari nimalardan iborat?
2. Nima sababdan polimerlar funktsional guruhlarning reaksiya qobiliyati oddiy moddalarning funktsional guruhlari xossalardan farqlanadi?
3. Polimerlarning kimyoviy o'zgarishlariga elektrostatik, konfiguratsion va konformatsion hamda strukturaviy samaralar qanday ta'sir ko'rsatadi?
4. Eng ko'p tarqalgan polimerlarning kimyoviy xossalarga misollar yozing.
5. Faqat kimyoviy o'zgarishlar natijasida boshqa polimerlardan olinadigan polimerlarga misol keltiring.
6. Makromolekuladagi "qo'shni zvenolar effekti" kimyoviy o'zgarishlarga qanday ta'sir ko'rsatishi mumkin?
7. Tsellyulozaning qanday hosilalarini bilasiz?
8. Payvandli va blok sopolimerlanishning qanday ahamiyati bor?
9. Qanday reaksiyalar makromolekulalarning choklanishiga olib keladi?
10. Quyidagi polimerlarni choklash uchun qaysi reaksiyalardan foydalanish mumkin?
 - a) etilenglikol va malein angidridi asosidagi murakkab poliefir;
 - b) etilenglikol, ftal kislotasi va olein kislotasi asosidagi murakkab poliefir;
 - v) 1,4-poliizopren;
 - g) polietilen;
 - d) polidimetilsiloksan.

11. Ko'rsatilgan reaksiyalar tenglamalarini yozing.
12. Quyidagi polimerlarni hosil qilish reaksiyalari tenglamalarini yozing.
 - a) tsellyuloza atsetati;
 - b) tsellyuloza nitrati;
 - v) metiltsellyuloza;
 - g) polivinilformal.
12. Quyidagi reaksiyalar tenglamalarini yozing
 - a) polietilenni xlrlash;
 - b) 1,4-poliizoprenni xlrlash;
 - v) polietilenni sulfoxlrlash;
 - g) 1,4-poliizoprenning KBr ta'sirida tsikllanishi;
13. Quyidagilarning formulalarini yozing:
 - a) propilen va stirolning blok-sopolimeri;
 - b) stirolning va metilmetakrilatning payvand sopolimeri;
 - v) metilmetakrilat va stirolning payvand sopolimeri;
 - g) metilmetakrilat va stirolning takroriy sopolimeri.
14. Mazkur sopolimerlarning hosil bo'lish reaksiyalari tenglamalarini yozing.

AMALIY MASHG'ULOTLAR

2.1 -ISH. POLIVINILATSETATNING ALKOGOLIZI

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Gidroksil guruhi miqdorini topish

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



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

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

Gidroksil guruhining miqdori (%) X quyidagi ifodadan hisoblanadi:

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

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

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

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

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

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

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

Gidroksil guruhining miqdoridan foydalanib, polimer tarkibi hisoblanadi:

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

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

X - gidroksil guruhlarning miqdori, %;

A_1 -gidroksil guruhli zvenoning (monomer) molekulyar massasi;

A_2 - gidroksil guruhning molekulyar massasi.

2.2-ISH. POLIVINIL SPIRTINI SIRKA ANGIDRIDIDI BILAN ETERIFIKATSIYALASH

Ishning maqsadi: Polivinil spirtini sirka angidridi bilan eterifikatsiyalab polivinilatsetat olish.

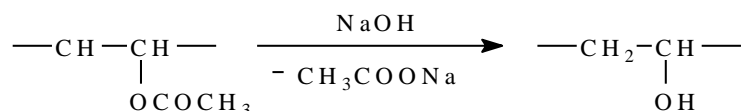
Reaktivlar: Polivinil spirti, sirka angidridi, natriy atsetati (suvsiz), 0,5 n natriy gidroksid eritmasi, fenolftalein, 0,5 n xlorid kislotasi eritmasi.

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

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

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

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



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

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

Atsetat guruhlar miqdori X(%) quyidagi formuladan topiladi:

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

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

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

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

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

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

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

Δm_{taj} - polimer massasining eterifikatsiya natijasida tajribada o'zgarishi; Δm_{naz} - polimer massasining to'liq kimyoviy o'zgarishidan keyingi o'zgarishi.

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

2.3-ISH. POLIVINIL SPIRTINI FORMALDEGID BILAN ATSETALLASH

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

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

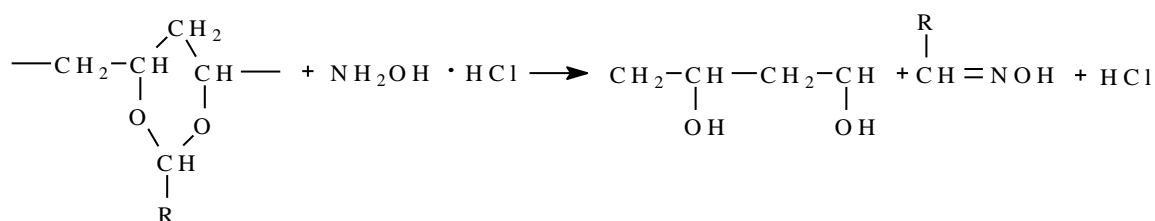
Jihozlar: 250 ml uch og'izli kolba, teskari sovutgich, 100⁰C li termometr, Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, Petri tovoqchasi, 50 ml hajmli stakan, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, 500 ml li yumaloq tubli kolba, 8 ta probirka.

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

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

(katalizator)ni solib, uning ustiga 10 g polivinil spirtini aralashtirib solinadi. Suspenziyani bir necha minut aralashtirilgandan so'ng, sekin - asta suv hammomida 70 - 75⁰C da qizdiriladi va shu haroratda tiniq eritma hosil bo'lguncha atsetallashni davom ettiriladi. Olingan polivinilformalni sovutgandan so'ng, suvda aralashtirib cho'ktiriladi va SO₄²⁻ ionlari qolmaguncha (BaCl₂ bilan sinash) yuviladi. Sopolimerni 40-50⁰C da vakuum quritgich shkafida doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ng polivinil spirti va hosil bo'lgan sopolimerni suvda, atsetonda, etil spirtida va uglerod (IV) xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natajalar jadvalga ko'chiriladi. Shundan so'ng sopolimerdagi gidroksil (2.1-ishga qarang) va atsetal guruhlarining miqdori aniqlanadi.

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



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

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

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

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

V₁ va V₂-nazorat va analiz uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5 n li natriy gidroksidi eritmasining hajmi, ml; V₃-atsetalning

kislotali tuzatmasi, ml; $f=0,5$ n li natriy gidroksidi eritmasining tuzatish koeffitsienti; $k=1$ ml 0,5 n li natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan atsetal guruhlar miqdori, g; $k=0,5M/1000$, bu erda M-atsetal guruhining [-O-CHR-O-] molekulyar massasi; q-atsetalning og'irligi, g.

Sopolimerdagi vinilatsetal zvenolarining miqdorini quyidagi formula orqali topiladi:

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

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

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

Polivinilatsetalning molyar tarkibi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

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

A, B va C-makromolekuladagi atsetal, gidroksil va atsetat guruhlarining tarkibi, % massa; m -atsetal guruhning molekulyar massasi; M- 100 elementar zvenoga to'g'ri kelgan polivinilatsetal zanjirining molekulyar massasi.

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

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

2.4-ISH. POLIVINIL SPIRTINI MOY ALDEGIDI BILAN ATSETALLASH*

Ishning maqsadi: Polivinil spirtini moy aldegid bilan suvli sharoitda atsetallab, polivinilbutiral olish.

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

Jihozlar: 250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronkasi, 100⁰C li termometr, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri tovoqchasi, suv hammomi, shpatel, soat shishasi, 8 ta probirka.

Ishning bajarilishi: 1) polivinil spirtini moy aldegid bilan atsetallashni o'tkazish; 2) sopolimerdagi atsetal va gidroksil guruhlarining miqdorini

aniqlash; 3) polivinilbutiralning eruvchanligini aniqlash.

250 ml li uch og'izli kolbani teskari sovutgich va tomchilatgich voronkasi bilan yig'ib, unga 100 ml suv solinadi, 60-70⁰C gacha qizdirib va aralashtirib, oz-ozdan (erish davomida) 10 g polivinil spirtini 30-40 daq. davomida qo'shiladi. So'ngra polivinil spirti eritmasiga 0,6 g kontsentrangan sulfat kislotasidan qo'shib, eritmaga 9,8 g moy aldegididan aralashtirib qo'shiladi. Reaksiya 60⁰C haroratda bir necha daqiqa davomida aralashtirib olib boriladi. Atsetallash natijasida hosil bo'lgan polivinilbutiral cho'kmaga tushadi. Reaksiya tugagandan so'ng kolbadagi polimerini uy haroratigacha sovutib, Byuxner voronkasida filtrlab, iliq suv (40⁰C) bilan yuviladi va vakuum-quritgich shkafida 40⁰C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ngra polivinil spirti va olingan sopolimerning eruvchanligi suv, etil spirti va uglerod (IV) xloridda aniqlanadi. Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi. Keyin olingan sopolimerdagi atsetal (2.3-ishga qaralsin) va gidroksil (2.1 - ishga qaralsin) guruhlarining miqdori topiladi.

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

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

Δm_{taj} -tajriba yo'li bilan topilgan atsetallash natijasida polimer massasining o'zgarishi; Δm_{naz} -polimerning to'la o'zgarishidan keyingi massa o'zgarishi.

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

2.5-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINI ϵ -KAPROLAKTAM BILAN AMINLASH

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

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

Jihozlar: 250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, 250⁰C li termometr, hajmi 200 ml li kimyoviy stakan (8 ta), soat shishasi (8 ta), termoregulyatorli moy hammomi, 5 ml li pipetka.

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

250 ml li uch og'izli kolba, teskari sovutgich, termometr va aralashtirgich bilan birga yig'ib, unga 25,8 g polimetakril kislotasi va 100 ml dimetilformamid

quyib, polimer eriguncha aralashtiriladi va 70⁰C da qizdiriladi. Polimer to'liq erigandan so'ng, 34 g ε-kaprolaktam qo'shiladi, so'ng dimetilformamid (153⁰C) qaynaguncha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 4-6 soat davomida olib boriladi. Reaksiya jarayonida reaksion aralashmadan 5 ml dan olinadi: birinchisi-komponentlar erigandan so'ng, keyingisi 30 daqiqadan keyin va har soatda dimetilformamid qaynayotganda olinadi. Polimerni ajratish uchun kolbadagi aralashmani 5-10% li xlorid kislotasi tutgan 200 ml.li stakanga aralashtirib quyiladi, ajralgan polimerni distillangan suv bilan xlor ionlari (AgNO₃) qolmaguncha yuviladi. Polimerni tozalash uchun qayta cho'ktiriladi. Olingan 2-3 chi namunalarni spirtida eritib, dietil efirida cho'ktiriladi, qolganlarini dimetilformamidli eritmadan suv bilan cho'ktiriladi. Polimer avval havoda, so'ngra 50-60⁰C da vakuum quritgich shkafida quritiladi. Karboksil guruhlarning miqdori (1.14-ishga qarang) aniqlanib, sopolimerning tarkibi aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

Reaksiya vaqti, daqiqa	Titrlash uchun olingan polimer og'irligi, g.	Titrlash uchun sarflangan ishqor eritmasining miqdori, ml.	COOH-guruhlar miqdori, % (massa).

Olingan natijalar asosida karboksil guruhlar miqdori o'zgarishining kinetik bog'liqligi chiziladi. So'ngra polimetakril kislotasi va olingan sopolimerning suv, etil spirti, atseton va dimetilformamidida eruvchanligi aniqlanadi. Natijalar jadvalga ko'chiriladi.

Topshiriq. Polimetakril kislotasi bilan ε-kaprolaktamni aminlash reaksiyasini yozing, polimetakril kislotasi va sopolimer eruvchanligini taqqoslang.

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

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

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

Jihozlar: Polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (10-rasm) elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, viskozimetr uchun termostat, kapillyari 0.56·10⁻³ m diametrli viskozimetr, uzun ignali 2ml li shprints mikrobyuretk, shisha va kumush xlor elektrodi, pH metr, 70 ml li hajmdagi stakan, 50 ml hajmli o'lchov tsilindri, 50 ml li 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 10-rasmda ko'rsatilgan asbobda amalga oshiriladi. 70 ml li 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 daqiqa o'tgach shpirts yordamida namuna (2 ml) olinadi. Keyingi namunalar 1 soat davomida har 15 daqiqa va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi. Polimer gidroliz darajasini aniqlash uchun 50 ml distillangan suv solingan byuksga reaksiyon aralashma solinadi va rN-metr yordamida potentsiometrik titrlanadi.

Gidroliz darajasini aniqlash

Polimerning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik titrlash asosida gidrolizlangan poliakrilamidning makromolekulasidagi natriy akrilatning miqdori (% mol) aniqlanadi.

$$GD = \frac{(V - V_0) \cdot 71 \cdot 0.001}{\frac{c \cdot V_1}{100} (V \cdot V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0.001}$$

V va V₀ - analiz va nazorat uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan natriy gidroksidining hajmi, ml; N-natriy gidroksidi eritmasining konsentratsiyasi; mol/l; S-polimer namunasining konsentratsiyasi, g; V₁- olingan namunaning hajmi, ml.

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

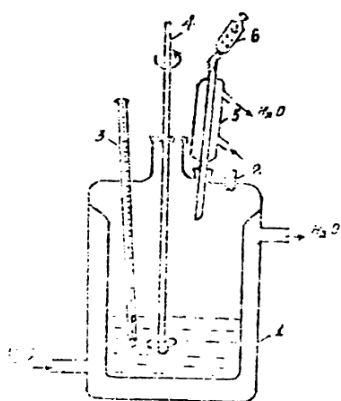
Namuna olish vaqti, daq.	Qo'shilgan ishqorning miqdori, ml.	Gidroliz darajasi, % mol.

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

Sopolimerning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi. Polimer eritmasining viskozimetrik analiz usuli polimerning molekulyar massasi bobida berilgan. $[\eta]_{\text{sol}}/S-S$ bog'liqlik grafigidan $[\eta]$ - xarakteristik qovushqoqlikni topib, sopolimer molekulyar massasi Mark-Kun-Xauvink formulasidan $[\eta]=K \cdot M^\alpha$ aniqlanadi, K na α -konstantalari poliakrilamidning gidroliz darajasiga bog'liqligi (11 -rasm) grafigidan topiladi.

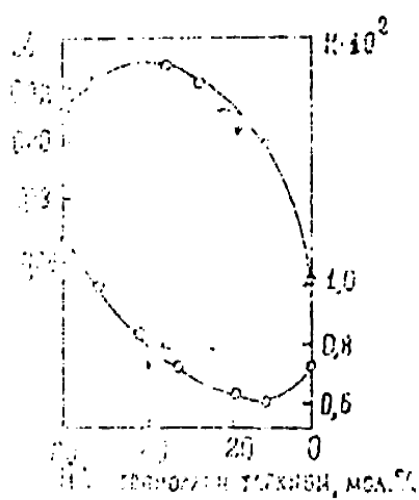
Topshiriq. Poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasini yozing. Gidrolizgacha va gidrolizdan keyingi kimyoviy tarkiblarni taqqoslang. Olingan

sopolimerning molekulyar massasini aniqlang.



10-rasm. Polimerni gidrolizlash reaksiyasi olib boriladigan asbob.

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



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

2.7-ISH. POLIAKRILAMID VA AKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI

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

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

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

Ishning bajarilishi: 1) poliakrilamid va akrilamidning suvli eritmalarida ishqoriy gidroliz o'tkazish; 2) polimer va monomer namunalarning

gidrolizlanish darajasini aniqlash.

Poliakrilamid va akrilamidning gidrolizi 1% li eritmasini 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi ishtirokida 2 soat davomida 50⁰C da olib boriladi. Gidroliz usuli, reaksiyon aralashmalar namunalarini potentsiometrik analizi va gidrolizlanish darajasini hisoblash 2.6-ishda keltirilgan. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziqlari bir grafikda chiziladi.

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

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

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

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

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

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

10-rasmdagi reaksiyon idishga poliakrilamidning 1% li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50⁰C gacha ko'tariladi va shu haroratga yetgach, reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5 M natriy gidroksidi qo'shiladi va shu ondan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50⁰C da olib boriladi va potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 daq. dan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 daqiqada va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi.

Poliakrilamidning gidroliz darajasini potentsiometrik aniqlash usuli 2.6-ishda berilgan.

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

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

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

Olingan natijalar asosida lgV-lg[NaOH] bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning abtsissa o'qiga nisbatan burchak tangensidan natriy gidroksidi bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibi topiladi.

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

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

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

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

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

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

2.9-ISH. TURLI HARORATLARDA POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI*

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

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

Jihozlar: Polimerini gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (2.3-rasm), elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shprints, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralashtirgich, 20 ml li byuretka, 70 ml hajmli stakan, 2 ml.li mikrobyuretka, 50 ml.li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov tsilindri.

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

2.3-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 potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 daqiqadan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 daqiqada va 2 soat davomida har 30 daqiqada olinadi.

Poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini potentsiometrik aniqlash usuli 2.6-ishda berilgan.

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

№	Namuna olingan vaqt, daqiqa	Tajriba harorati, $^{\circ}\text{C}$	Qo'shilgan ishqor, ml.	Gidroliz darajasi, % (mol).

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

№	Harorat, K	V , % (mol)/min	$\text{Lg } V$	E , kJ/mol

Jadvaldagi natijalar asosida $\lg V-1/T$ grafigi chiziladi va abtssisa o'qiga nisbatan hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning burchak tangensidan poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi faollanish energiyasi aniqlanadi $E = (4,57t\alpha) - 4,19$

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

2.10-ISH. POLIMETILMETAKRILATGA VINILATSETATNI PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat va vinilatsetat asosida payvand sopolimer olish.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, vinilatsetat, benzoil peroksidi, atseton, etil spirti.

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

Ishning bajarilishi: 1) polimetilmetakrilatga vinilatsetatning payvandlash reaksiyasini o'tkazish; 2) payvandlash reaksiyasi natijasida namuna massasining o'zgarishini aniqlash.

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

Reaksiya tugagach, ampulalarni termostatdan olib, suvda uy haroratigacha sovutiladi va ehtiyotlik bilan (sochiqqa o'rab) sindiriladi. Ampuladagi mahsulotni 4-5 ml atsetonda eritiladi va to'xtovsiz aralashtirish bilan 5 hissa ko'p etil spirtida cho'ktiriladi. Olingan polimer cho'kmasini dekantatsiyalanadi, cho'ktiruvchi bilan yuviladi, Byuxner voronkasida filtrlanadi va vakuum-quritgich shkafda $20-30^{\circ}\text{C}$ da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

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

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

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

Δm_{pr} -payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi; m_{bosh} -namunaning payvandlashgacha bo'lgan massasi.

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

keltirilgan.

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

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

Ishning maqsadi: Zanjir uzatilish usuli bilan butadien kauchukka (yoki tabiiy kauchukka) payvandlangan polimetilmetakrilat olish va har xil cho'ktiruvchilar ishtirokida eritmadan cho'ktirilgan polimerning xossalarini tekshirish.

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

Jihozlar: 100 ml li uch og'izli kolba, suv hammomi, teskari sovutgich, 150⁰C li termometr, 2 ta Petri chashkasi, elektromexanik aralashtirgich, latr (reostat).

Ishning bajarilishi: 1) polibutadienga metilmetakrilatni payvandlash reaksiyasini o'tkazish; 2) payvand sopolimer xossalarini o'rganish.

100 ml hajmli uch og'izli kolbaga kauchukning toluoldagi 1,5-2,0% li eritmasidan 20-25 ml solib, uning ustiga 5 ml metilmetakrilat va 5 mg benzoil peroksid aralashmasini qo'shib, teskari sovutgich kolbaga ulanadi va reaksiyon aralashma orqali 15-20 daqiqa davomida inert gaz (azot) o'tkaziladi. Gaz o'tkazishni to'xtatmasdan aralashmani aralashtirgan holda kolbani suv hammomida 98-100⁰C gacha qizdiriladi (qizdirish 75⁰C gacha tez, so'ngra haroratni daqiqasiga 1-1,5⁰C dan ko'tarish kerak). Payvandlash reaksiyasini 1-1,5 soat davomida 98-100⁰C haroratlarda olib boriladi. Reaksiya tugagach, inert gaz yuborishni to'xtatib, asboblarni ajratiladi va reaksiyon aralashma 60 ml etil spirti solingan 250 ml li yumaloq tubli kolbaga o'tkaziladi. Bunda nima hodisa yuz berishi kuzatiladi. 10-15 daqiqa o'tgandan keyin erituvchi maxsus idishga quyiladi. Asbob yig'ilgach, ketma-ket payvand sopolimer aralashmasidan gomopolimerlar (polimetilmetakrilat va kauchuk) quyidagicha ekstraktsiya qilinadi.

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

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

Payvand polimerni ajratish. Polimer eritmasi quyilgan birinchi stakanga asta-sekin 15 ml etil spirti, ikkinchisiga esa 15 ml petrol efiri quyiladi. Qanday

hodisa yuz berishi kuzatiladi. Polimerlarni 60-65⁰C da 30 daqiqa davomida vakuumda quritiladi.

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

2.12-ISH. TSELLYULOZANING MURAKKAB EFIRLARINI OLISH (ish mo'rili shkaf ostida bajariladi)

Ishning maksadi: Tsellyulozaning diatsetat bilan triatsetat efirlarini olish.

Reaktivlar: Tsellyuloza, konts. sulfat kislota, suvsiz sirka kislota (muzsimon), sirka angidridi, metilnklorid, metanol, benzol, etanol.

Jihozlar: 250 ml li keng og'izli kolba yoki zich berkitiladigan qopqoqli shisha idish, shisha tayoqcha, 200-250 ml hajmli stakan, elektroplitka, 100⁰C li termometr.

Ishning bajarilishi: 1) tsellyuloza diatsetat va triatsetat efirlarini olish: 2) olingan tsellyuloza hosilalarining xossalarini solishtirish.

2 g maydalangan tsellyulozani 250 ml li keng og'izli kolbaga solib, uning ustiga 3 ml konts. sulfat kislota bilan 7 ml sirka kislota aralashmasi qo'shiladi. Tsellyuloza bir xilda ho'llash uchun shisha tayoqcha bilan aralashma aralastiriladi. Kolba og'zini shisha yopqich (probka) bilan mahkam berkitib, uy haroratida 15 daqiqa qoldiriladi. Keyin kolbadagi aralashma ustiga 15 ml toza sirka angidridi bilan 5 ml sirka kislota aralashmasi quyiladi va kolba og'zini berkitib, 50⁰C li suv hammomida qizdiriladi. 15 daqiqa o'tgandan keyin tsellyuloza eriydi va 20 daqiqadan so'ng reaksiya tugaydi. Olingan eritmani teng ikki qismga bo'lib, tsellyuloza diatsetati va triatsetati olish uchun keyin foydalaniladi.

1. Tsellyuloza triatsetatini olish

Olingan eritmaning bir qismini ehtiyotkorlik bilan 250 ml li stakanga quyib, undagi ortiqcha sirka angidridini parchalash uchun unga 8 ml 80% li sirka kislota (60⁰C) qo'shiladi. Bunda tsellyuloza atsstatini cho'ktirmaslikka e'tibor berish kerak. Eritmani 60⁰C da 5 minut davomida qizdirilgandan so'ng tsellyuloza triatsetati oson yuviladigan oq g'ovak cho'kma holda cho'kadi. Cho'kmani filtrlab, 100 ml distillangan suv bilan yuvib, 15 daqiqadan keyin dekantatsiya qilinadi. Oqava suv neytral sharoitga kelguncha yuvish davom ettiriladi. Filtrlash yo'li bilan polimerni suvdan ajratiladi va 150⁰C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

2. Tsellyuloza diatsetatini olish. Tsellyuloza diatsetatini olish uchun eritmani ikkinchi qolgan qismiga 60⁰C da isitilgan 10 ml 70% li sirka kislota bilan 3-4 tomchi sulfat kislota aralashmasi sekin-asta aralastirib quyiladi. Reaksiyon aralashmani berkitilgan holda 1-1,5 soat davomida 80⁰C da ushlab, xuddi 1 -

punktida ko'rsatiltanidek ishlanadi.

Topshiriq: a) tsellyuloza diatsetatini olish reaksiyasini yozing; b) tsellyuloza diatsetati miqdorini foizlarda aniqlang; v) tsellyuloza diatsetati metilxlorid va metanol (9:1) aralashmasi va atsetonda eruvchanligini kuzating.

Atsetal guruhlar miqdorini aniqlash

3 ta 250 ml li konussimon kolbalarga tsellyulozaning monoatsetat, diatsetat va triatsetat efirlaridan 0,2 g dan olib, har birini 20 ml ertuvchida (2 ml distillangan suv bilan 18 ml atseton aralashmasi) eritib, 20 ml 0,5 n natriy gidroksidi eritmasidan quyib, 45 daqiqa qoldiriladi. Eritmani filtrlab, 0,5 n li 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:

$$X = \frac{0.03 \cdot (V_1 - V_2)}{q} 100 = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2)}{q} K$$

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

Atsetil guruhlar miqdorini topish uchun bog'langan sirka kislota miqdori (X) ni 0.7167 ga ko'paytiramiz:

atsetil guruhlar % miqdori = $X \cdot 0,7167$

2.13-ISH. KARBOKSIMETILTSELLYULOZA OLISH

Ishning maqsadi: Tarkibida karboksil guruh tutgan tsellyuloza olish.

Reaktivlar: Ishqoriy tsellyuloza, natriymonoxloratsetat, metil spirti.

Jihozlar: 250 ml sigimli, ogzi mahkam yopiladigan kolba-1 dona, chayqatish asbobi, Byuxner voronkasi, chinni kosacha, Sokslet asbobi, 1 l.li stakan.

Ishning bajarilishi. Tsellyulozaga konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, ishqoriy tsellyuloza hosil bo'ladi. Natijada tsellyulozaning kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari o'zgaradi.

Tarkibida 30% atrofida alfa-tsellyuloza bo'lgan ishqoriy tsellyulozadan 10 g va natriymonoxloratsetatdan 8 g chinni kosachada shisha tayoqcha bilan 20 daqiqa davomida yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma 250 ml li kolbaga solinib, chayqatish asbobi yordamida 1 soat chayqatiladi. Shundan keyin kolba oldin 45°C li termostatda 4 soat, so'ngra uy haroratida bir necha soat saqlanadi.

Hosil bo'lgan modda 60 ml suvda eritilib, 1 l.li stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta-sekin metil spirti quyilsa, karboksimetiltsellyuloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, hovonchada ozgina metil spirti bilan aralashtiriladida, yana filtrlanadi. Karboksimetiltsellyuloza tarkibidagi osh tuzini yo'qotish uchun u Sokslet asbobiga solinib, metil spirti bilan 20-24 soat ekstraktsiya qilinishi kerak.

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

Karboksimetiltsellyuloza (KMTS) ning efirlanish darajasini aniqlash Bu usul KMTS ning misli tuzini hosil qilib, undagi mis miqdorini aniqlashga asoslangan. KMTS ning misli tuzi quyidagicha hosil qilinadi: KMTS ning natriyli tuzidan 8 g olib, 1 l li stakanda 800 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1 n li eritmasi yordamida fenolftalein ishtirokida neytrallanadi. Eritmada kuchsiz kislota muhiti hosil qilishi uchun unga 0,1 n li sulfat kislota eritmasidan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis sulfatning 0,25 n li eritmasidan byuretkada yordamida 150 ml quyiladi. Karboksimetiltsellyulozaning misli tuzi to'la cho'kishi uchun u uy haroratida 20 daqiqa saqlanadi. So'ngra KMTS ning cho'ktirilgan misli tuzi chinni hovonchaga ohistalik bilan olinadi. Hovonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirti solib aralashtiriladi va spirtning 20 % li eritmasi bilan bir necha marta dekantatsiya qilinadi. So'ngra tuzga yana 30 ml spirt qo'shib, u yana 3-4 marta yuviladi. Natijada tuz tarkibidagi sulfat ionlari yuvilib ketadi. KMTS ning tozalab yuvilgan misli tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuboriladida, tuzning o'zi soat shishasiga solinib, 40⁰C da 20 daqiqa quritiladi. KMTS ning hosil bo'lgan tuzi maydalanib, undagi misning miqdori va namligi aniqlanadi. Mis miqdorini aniqlash asosida KMTS ning efirlanish darajasi topiladi.

Misning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

250 ml li konussimon kolbaga KMTS 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 daqiqa o'tgach, eritma natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi.

KMTS dagi mis miqdori quyidagicha topiladi:

$$\text{mis miqdori} = \frac{a \cdot 0.006357 \cdot 100}{v}$$

bunda: a-0,1 n li natriy tiosulfat eritmasining titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida; v-KMTS ning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g; 0,006357-natriy

tiosulfatning 0,1 n.li eritmasidagi 1 ml ga to'g'ri kelgan misning miqdori, g.

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

$$\gamma = \frac{Cu \cdot 100}{12.67};$$

bunda: Cu-misning miqdori, %; 12,67-KMTS ning monoefiridagi mis miqdori.

2.14-ISH. TSELLYULOZANING TSIAN ETIL EFIRINI OLISH

Ishning maqsadi: Tarkibida tsian guruhi tutgan tsellyuloza birikmasini olish.

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

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

Ishning bajarilishi: *1-usul.* 250 ml li konussimon kolbaga paxta momig'idan 2 g va natriy gidroksidining 0,75% li eritmasidan 100 ml solinib, kolba 15 daqiqa beto'xtov chayqatiladi. So'ngra momiq ikki varaq filtr qog'oz orasiga olinib ishqor eritmasi momiqning og'irligi 3,4 g ga kelguncha siqib chiqariladi. Momiq ikkita qisqich bilan titiladida, 150 ml li kolbaga solinib, usgiga 10 ml akrilonitril va 40 ml benzol kuyiladi. Kolba 85⁰C li suv hammomida 1 soat isitiladi. Hosil bo'lgan tsianetiltellyuloza Byuxner voronkasida filtrlanib, avval metanol, keyin suv bilan neylrallanguncha yuviladi. Olingan efir 80-90⁰C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

2-usul. 150 ml li kolbaga 2 g paxta momig'i, 10 ml akrilonitril 40 ml benzol va natriy gidroksidning 1,25% li eritmasidan 15 ml solinadi. Aralashma vaqti-vaqti bilan chayqatilib turilgan holda 85⁰C li suv hammomida 1 soat isitiladi. So'ngra hosil bo'lgan tsianetiltellyuloza avval metanol, keyin suv bilan yaxshilab yuviladida, 80-90⁰C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Topshiriq. a) Hosil bo'lgan tsianetiltellyulozaning miqlori aniqlansin; b) tsianetiltellyulozaning efirlanish darajasi aniqlansin.

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

Ishning maqsadi: Yog'och qipigidan tsellyuloza olish.

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

Jihozlar: 200 ml li stakan, Byuxner voronkasi.

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

Topshiriq. Olingan tsellyulozaning mis-ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniqlansin.

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

Ishdan maqsad: Poliakrilonitril (nitron) asosida anion almashinuvchi tolasimon polimer sintez qilish.

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

Jihozlar: Suv xammomili maxsus rektor, sovutgich, elektromexanik aralashtirgich, 250 ml sig'imli yassi tubli kolba, termometr, stakanlar, byuretkalar, alikvot pipetkalar (10; 50 ml).

Ishning borishi: 3 gr gidroksilaminning sulfat kislotali tuzi, 1,46 g NaOH yoki 2,04 g KOH tortib olinadi va 95 ml distillangan suvda eritiladi. Qaytar sovutgich bilan ta'minlangan 150 ml sig'imli kolbaga ushbu eritma solinadi va 90-95°C haroratgacha qizdiriladi. So'ngra 1 g atrofida tola analitik tarozida tortib olinib ushbu reaksiyon aralashmaga sekin asta shisha tayoqcha yordamida solinadi. Reaksiya jarayoni 0,5-1,0 soat davom ettirilgandan so'ng tola reaksiyon muhitdan chiqarib olib neytral sharoitgacha distillangan suv bilan yuviladi. Havoda quritiladi va massasi o'lchanib HCl eritmasi bo'yicha statik almashuv sig'imi (SAS) aniqlanadi.

Anionitning statik almashinish sig'imi (SAS) ni aniqlash

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

Statik almashinish sig'imi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

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

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

qo'llaniladigan tuzatish koeffitsenti; K_1 - NaOH ni konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsenti; g- anionit og'irligi, g.

Olingan polimerning massasi qancha % ga oshganligi (Δm , % da)

quyidagi formula asosida topiladi: $\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100$.

bu erda Δm - polimer massasining oshganligi, %; m_1 - nitron tolasining dastlabki massasi, g; m_2 - nitron tolasining reaksiyadan keyingi massasi, g.

Topshiriq:

Nitronni gidroksilamin bilan modifikatsiyalanish reaksiyasini yozing.

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

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

Reaktivlar: Nitron tolasini, HCl va NaOHning 0,1 N, fenolftaleinning 1% li eritmalari.

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

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

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

Statik almashinish sig'imi (SAS) ni aniqlash

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

Statik almashinish sig'imi quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

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

a- titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasining hajmi, ml;
V- alikvot qism hajmi, ml; K- HCl ni konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsenti; K₁- NaOH ni konsentratsiyasi-ni 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsenti; g- tolaning og'irligi, g.

Namunalarni SAS asosida gidrolizlanish darajasi γ (%) hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{CAC_{\tau} - CAC_0}{CAC_{max}} \cdot 100 = \frac{CAC_{\tau} - CAC_0}{13,9} \cdot 100; \quad [mg - ekv/g]$$

bu yerda, CAC_0 -dastlabki tolaning almashuv sig'imi; CAC_{τ} - τ vaqtda olingan namunaning almashuv sig'imi; CAC_{max} -to'la gidrolizlangan polimerlarning almashuv sig'imi, u poliakril kislotasining SAS iga, ya'ni 13,9 mg-ekv/g ga teng.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

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

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

2. Gidrolizlanish darajasini (γ , %) vaqt (τ , daqiqa) bilan o'zgarish grafigini chizing.

2.18-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASINI GIDROKSILAMIN BILAN KIMYOVIY O'ZGARISHI

Ishning maqsadi: Poliakrilonitril (nitron) asosida anion almashinuvchi tolasimon polimer sintez qilish.

Reaktivlar: Nitron tolasini, gidroksilaminning sulfat kislotali tuzi, NaOH va HCl larning 0,1 n li eritmalari, 1% li fenolftalein eritmasi.

Jihozlar: Suv xammomili maxsus rektor, sovutgich, elektromexanik aralashtirgich, 250 ml sig'imli yassi tubli kolba, termometr, stakanlar, byuretkalar, alikvot pipetkalar (10; 50 ml).

Ishning borishi: 3 gr gidroksilaminning sulfat kislotali tuzi, 1,46 g NaOH yoki 2,04 g KOH tortib olinadi va 95 ml distillangan suvda eritiladi. Qaytar sovutgich bilan ta'minlangan 150 ml sig'imli kolbaga ushbu eritma solinadi va 90-95°C haroratgacha qizdiriladi. So'ngra 0,5 g analitik tarozida tortib olingan tola ushbu reaksiya aralashmaga sekin asta shisha tayoqcha yordamida

tushiriladi. Reaksiya jarayoni 0,15-0,5 soat davom ettirilgandan so'ng tola reaksiyon muhitdan chiqarib olib neytral sharoitgacha distillangan suv bilan yuviladi. Havoda 40-50⁰C da quritiladi va massasi aniqlanadi.

Mahsulot quritilgandan so'ng undan 0,2 g tortib olib, 50 ml 0,1 n HCl solinadi va vaqti-vaqti bilan aralashtirib turgan holda 1-1,5 soatga qoldiriladi. Keyin kislotadan 10 ml dan olib 2 marotaba 0,1 n li NaOH bilan fenolftaleyn ishtirokida titrlanadi va quyida berilgan formula asosida polimerning static almashinish sig'imi (SAS) aniqlanadi:

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

Bu yerda K- 0,1 n li HCl ni tuzatish koeffitsenti;

K₁- 0,1 n NaOH ni tuzatish koeffitsenti;

V- titrlash uchun olingan ishchi eritma hajmi, ml;

a- namunani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH hajmi, ml;

g- polimer namunasi og'irligi, g.

Olingan polimerning massasi qancha % ga oshganligi (Δm, % da) quyidagi formula asosida topiladi:

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

bu erda Δm- polimer massasining oshganligi, %;

m₁- nitron tolasining dastlabki massasi, g;

m₂- nitron tolasining reaksiyadan keyingi massasi, g.

Topshiriq:

Nitronni gidroksilamin bilan modifikatsiyalanish reaksiyasini yozing.

2.19-ISH. POLIAKRILONITIRIL (NITRON) TOLASINING QISMAN GIDROLIZI

Ishning maqsadi: Poliakrilonitiril (PAN, nitron) tolasini natriy gidroksidi ishtirokida gidrolizlanish tezligini aniqlash.

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

Jihozlar: Uch og'izli kolba, elektromexanik aralashtirgich, sovutgich, 250 ml sig'imli yassi tubli kolba, termometr, stakanlar, byuretkalar, alikvot pipetkalar (10; 25; 50; 100 ml).

Ishning bajarilishi: Ishqoriy gidroliz jarayoni termostatga joylangan, teskari sovutgich, aralashtirgich va termometr bilan jihozlangan uch og'izli kolbada amalga oshiriladi. Hajmi 250 ml bo'lgan uch og'izli kolbaga NaOH ning 1% li eritmasidan 150 ml solinib suv hammomida 80⁰C gacha qizdiriladi.

Ushbu eritmaga 5 bo'lak nitron tolasi (har birining massasi 1,0 g atrofida) tushirilib 80°C haroratda aralastirilib reaksiya davom ettiriladi. Hidroliz darajasini aniqlash uchun reaksiya boshlangandan so'ng 30 daqiqa o'tgach, pintset yordamida 1-nitron tolasi namunasi olinadi. Keyingi namunalar har 15 daqiqadan so'ng olinadi.

Olingan namunalar neytral sharoitgacha distillangan suv bilan 3-4 marta yuviladi va havoda quritiladi. Hajmi 50 ml li konussimon kolbalarga 0,1 n HCl eritmasdan o'lchov pipetkalar bilan 20 ml dan quyiladi. Kolbalar vaqti-vaqti bilan chayqatib turgan holda 1 soatga qoldirilad. Keyin eritma filtrlanib, filtratdan 10 ml alikvot qism olib, fenolftalein ishtirokida 0,1 n li NaOH eritmasi bilan titrlanadi.

Titrlash natijasida namunalarning statik almashinish sig'imi (SAS) quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

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

Bu yerda; a-titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasining hajmi, ml;

K - 0,1 n HCl ni eritmasini koeffitsenti;

K₁- 0,1 n NaOH ni eritmasini tuzatish koeffitsenti; V- alikvot qism hajmi, ml;

g- namunaning og'irligi, g.

Namunalarning SAS asosida gidrolizlanish darajasi γ (%) hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{CAC_{\tau} - CAC_0}{CAC_{max}} \cdot 100 = \frac{CAC_{\tau} - CAC_0}{13,9} \cdot 100; \quad [mg - ekv/g]$$

bu yerda, CAC₀-dastlabki tolani almashuv sig'imi; CAC_τ-τ vaqtda olingan namunaning almashuv sig'imi; CAC_{max}-to'la gidrolizlangan polimerlarning almashuv sig'imi, u poliakril kislotasining SAS iga, ya'ni 13,9 mg-ekv/g ga teng.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

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

Natijalar asosida gidrolizlanish darajasini (γ, %) vaqt (τ, daqiqa) bilan o'zgarish grafigini chizing.

Topshiriq: 1. Poliakrilonitril (nitron) tolasining ishqoriy gidrolizlanish sxemasini yozing.

2.20-ISH. STIROL VA MALEIN ANGIDRID I SOPOLIMERINING ISHQORIY GIDROLIZI

Ishning maqsadi: Stirol va malein angidridi sopolimerining ishqoriy gidrolizini o'rganish.

Reaktivlar: Stirol va malein angidridi sopolimeri, 2n NaOH, 2n HCl.

Jihozlar: O'lchov silindri, 100 ml hajmli yumaloq tubili kolba, teskari sovutgich, isitgich pechi, stakan (100 ml hajmli), shisha tayoqcha.

Ishning bajarilishi: Teskari sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubili kolbaga 0,5 g stirol va malein angidrid sopolimeri va 12,5 ml 2n NaOH eritmasi solinib, qizdiriladi. Bir necha daqiqada polimer erib ketadi. 70°C da bir necha daqiqa qizdirilgandan so'ng, kolbadagi aralashma sovutiladi va olingan mahsulot 30 ml HCl eritmasiga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer kislotasi voronkada filtrlab olinadi. Agar cho'kma yomon ajralsa, ajratgich voronkada kislotali dispersiyaga 25 ml petroley efiri qo'shib chayqatiladi. Bunda polimer elastik massa ko'rinishida ikki suyuq qatlam chegarasida hosil bo'ladi. Sopolimer filtrlanadi, sovuq suvda neytral muhitga qadar yuviladi (sopolimer suvda eruvchan) va havoda qurutiladi.

Dastlabki stirol va malein angidrid sopolimeridan farqli ravishda hosil bo'lgan polikislota issiq suvda eriydi. Polikislotaning suvli eritmasi kislotali reaksiyani beradi.

- Vazifa:*
1. Sopolimerning gidroliz reaksiya tenglamasini yozing.
 2. Hosil bo'lgan sopolimerning eruvchanligini tekshiring.
 3. Hosil bo'lgan sopolimerning kislota sonini aniqlang.

Kislota sonini aniqlash.

0,5-0,10 g polimer namunasi 10 ml issiq suvda qizdirib turgan holda eritiladi va sovutilgandan so'ng zudlik bilan KOH ning 0,1 n suvli (spirtli) eritmasi bilan fenolftalein indikatorida titrlanadi. Kontrol tajriba erituvchini titrlash orqali amalga oshiriladi. Polimer namunasining kislota soni 1 gramm namunani titrlashga sarf bo'lgan KOH eritmasining hajmi orqali hisoblanadi:

$$K_{soni} = \frac{0,00561 \cdot f \cdot (A - B) \cdot 1000}{E} ;$$

$$K_{soni} = 5,61 \cdot f \cdot \frac{A - B}{E} ;$$

$$K_{soni} = 5,61 \cdot f \cdot \frac{V}{E} ;$$

Bunda: A- namunani titrlash uchun sarf bo'lgan KOH hajmi, ml;

B- erituvchini titrlash uchun sarf bo'lgan KOH hajmi, ml;

E- namuna massasi;

F- KOH eritmasini konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun tuzatish koeffitsenti;

5,61- 0,1 n KOH eritmasining 1 ml dagi KOH miqdori.

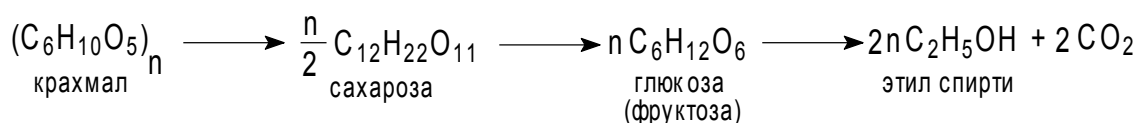
III BOB. POLIMERLAR DESTRUKTSIYASI VA ULARNI STABILLASH

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

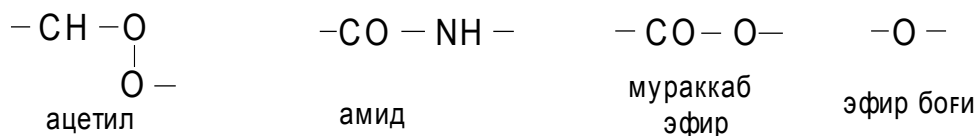
Polimerlar kimyoviy va fizikaviy ta'sirlar ishtirokida destruktsiyaga uchraydi. Kimyoviy destruktsiyani turli kimyoviy reagentlar (suv, kislota, ishqor, tuz, spirt, kislorod va h.k.), fizikaviy destruktsiyani esa fizikaviy ta'sirlar (issiqlik, yorug'lik, mexanik energiya, turli nurlar va h.k.) keltirib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

3.1. Polimerlarning kimyoviy destruktsiyasi

Kimyoviy destruktsiya reagentlarning belgilariga qarab gidroliz, alkogoliz, aminoliz va h.k.ga bo'linadi. Gidroliz eng ko'p tarqalgan kimyoviy destruktsiyalarning biri bo'lib, suv ishtirokida gidroliz H^+ va OH^- ionlari ta'sirida boradi. Tabiiy polimerlarning destruktsiyasi fermentlar (katalizatorlar) ishtirokida tezlashadi, chunki ferment ayrim bog'larni tanlab ta'sir qiladi; masalan, sanoatda polisaxaridlar (kraxmal)ni gidrolizlab glyukoza, undan esa spirt olinadi:



Gidrolitik destruktsiya geterozanjirli polimerlar (tsellyuloza, oqsillar, poliamidlar, poliefirlar va boshqalar) uchun juda harakterli bo'lib, uning gidrolizlanish darajasi kimyoviy bog'larning xarakteriga bog'liq.



Oqsillar, poliamidlar va poliefirlarning gidrolizida so'nggi mahsulot sifatida aminokislotalar, dikarbon kislotalar, diaminlar, glikollar hosil bo'ladi.

Destruktsiya jarayon kinetikasiga ko'ra quyidagi turlarga bo'linadi:

Zanjir uchidagi guruhlar qonuni bo'yicha depolimerlanish.

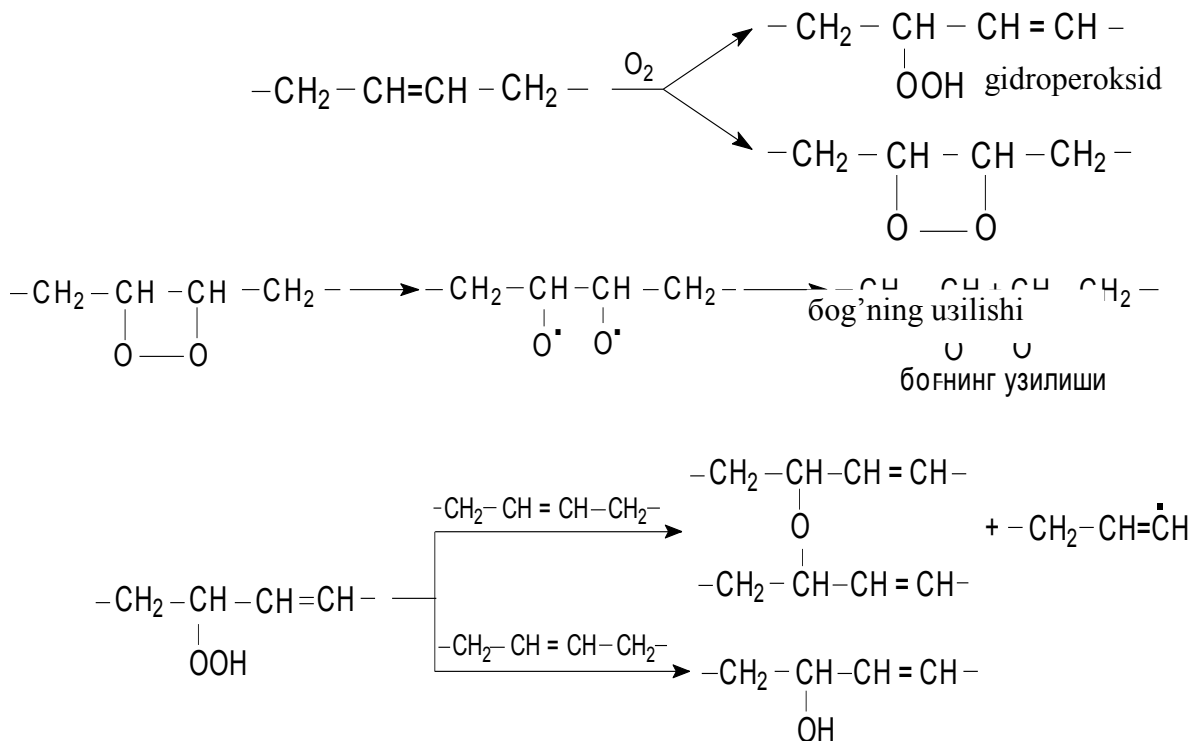
Tasodifiylik qonuni bo'yicha parchalanish.

Parchalanishning aralash xili.

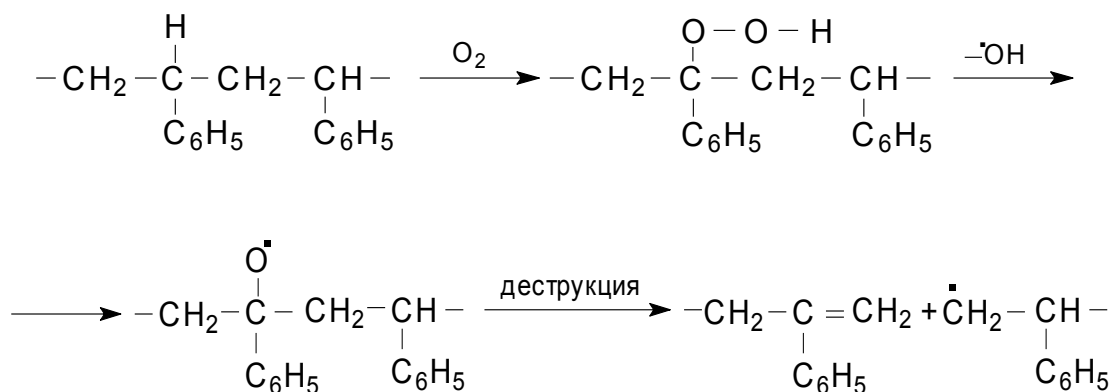
3.2. Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi

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

Oksidlanish destruksiyasi zanjirli reaksiyalarga xos mexanizmida boradi.



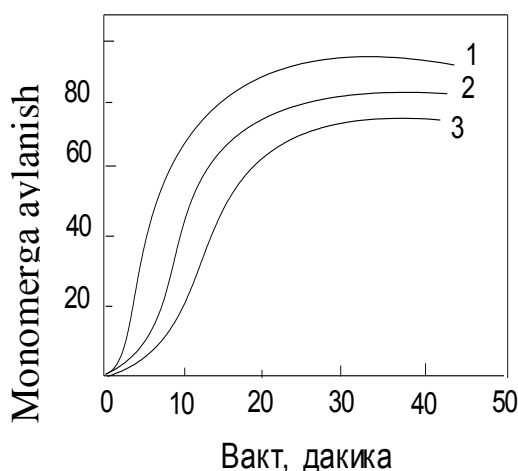
Agar polimerda harakatchan vodorod atomi (masalan, bu atomlar uchlamchi uglerodda va fenil guruhi faollashganda) bo'lsa, oksidlanish darhol peroksid hosil bo'lishiga olib keladi.



3.3. Polimerlarning termik destruksiyasi

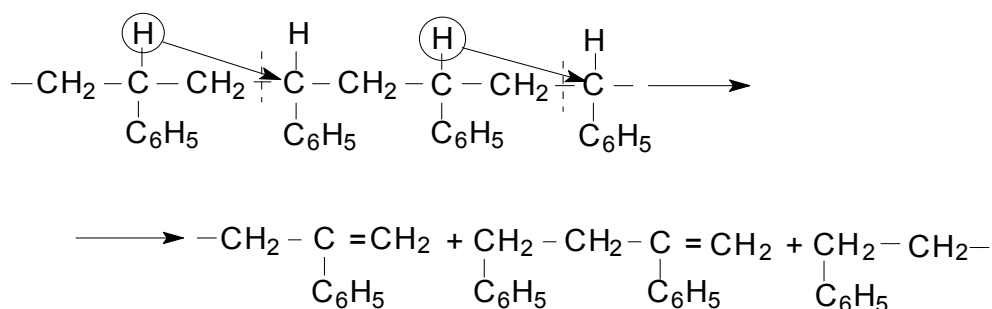
Polimerlarning termik destruksiyasi inert gaz atmosferasida yoki vakuumda qizdirish bilan olib boriladi.

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



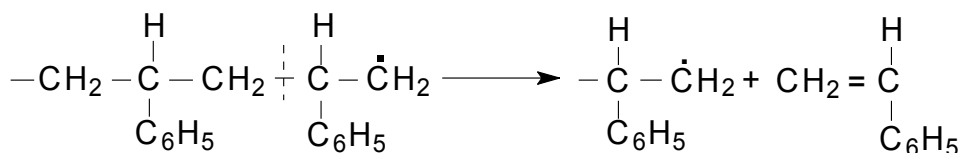
12-rasm. Polimetilmetakrilat depolimerlanishining qizdirish vaqtiga bog'liqligi: 1-boshlang'ich polimerlanish darajasi 390; 2-960; 3-4260.

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



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

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



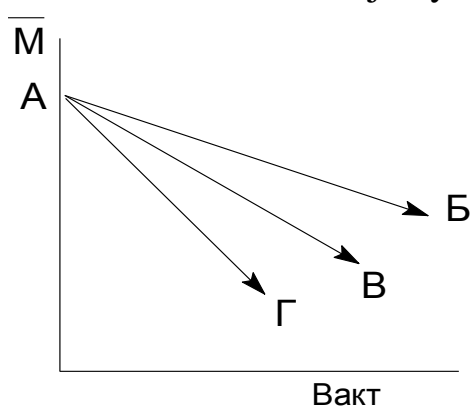
Monomer, dimer, trimer fraktsiyalarning nisbati hosil bo'layotgan boshqa uchuvchan mahsulotlarning miqdori birinchi navbatda jarayonning haroratiga bog'liq. Polistiroil destruksiyasida harorat 280°C dan 500°C ga ko'tarilsa destruksiya mahsulotida monomer miqdori oshadi va 40% ga yetadi.

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

1. Bog'larning tasodifiy uzilishi bilan boradigan reaksiyalarda polimerning depolimerlanishi o'rtacha molekulyar massaning tez kamayishi AV chizig'i orqali ifodalanadi (6-rasm).

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

3. Polimerlanish jarayonining aksi, ya'ni faqat depolimerlanish



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

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

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

13-rasm. Termik destruksiyaning vaqtga bog'liqligi.

polimer termostabilligini pasaytiradi.

3.4. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi

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

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

3.5. Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi

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

makromolekulalarning choklanishi;

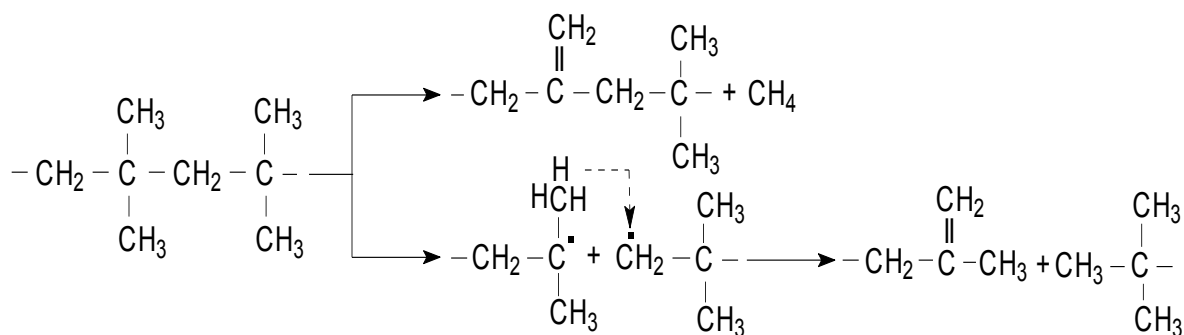
makromolekulalarning uchuvchan mahsulotlar va kichik o'lchamli molekulalar hosil qilib destruksiyanishi va parchalanishi;

qo'shbo'g'larning xarakteri va sonining o'zgarishi;

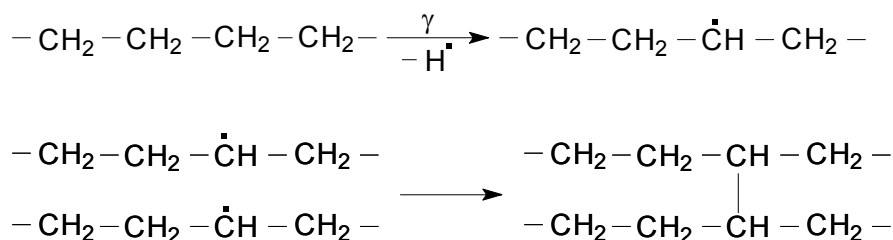
nurlatish orqali initsirlangan oksidlanish (kislorod mavjud bo'lganda) va boshqa reaksiyalar.

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

To'rtlamchi uglerod atomlari tutgan polimerlar, masalan poliizobutilen, poli- α -stirol, polimetilakrilatlar, tsellyuloza va uning hosilalari, politetraforetilen va boshqalar nurlantirilganda destruksiyaga uchraydi:



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



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

3.6. Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi

Polimerlar yoki ularning to'ldiruvchilar bilan aralashmalarini mexanik qayta ishlash jarayonida (valtslash, maydalash, presslash, kalandrlash)

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

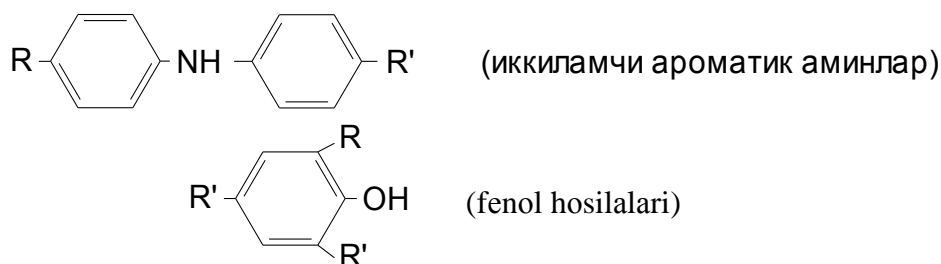
3.7. Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari

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

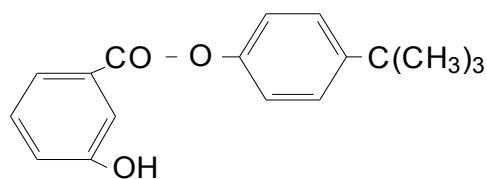
Stabilizatorlar destruksiya reaksiyasini susaytiradi, ajralayotgan quyi molekulyar agressiv mahsulotlarni neytrallaydi va keraksiz mahsulotlar chiqishini kamaytirishga yordam beradi.

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

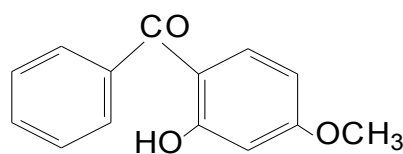
Antioksidantlar sifatida har xil aromatik aminlar, fenol birikmalari, tarkibida oltingugurt tutgan organik birikmalar ishlatiladi. Bulardan tashqari tarkibida harakatchan vodorod atomi bo'lgan organik moddalar ham ishlatiladi. Masalan:



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



4-tret-butilfenilsalitsilat



2-gidroksi-4-metoksibenzofenon

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

Nazorat savollari

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

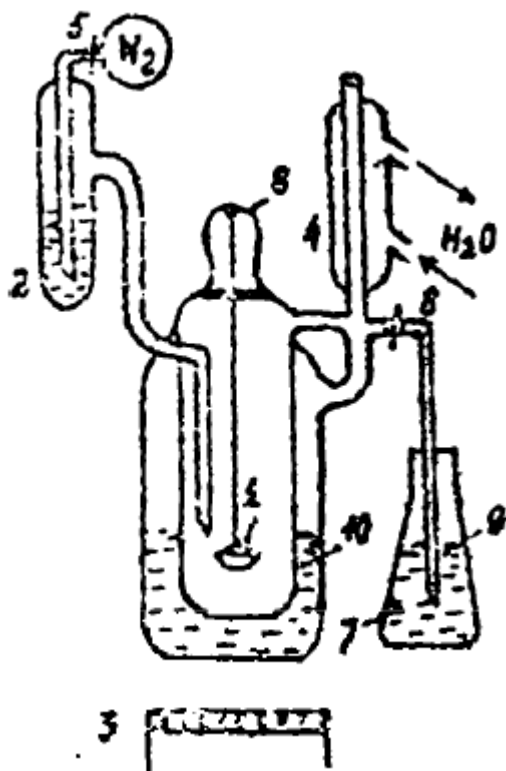
AMALIY MASHG'ULOTLAR

3.1-ISH. POLIVINILXlorIDNING TERMİK DESTrukTSIYASI

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

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

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



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

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

14-rasmda ko'rsatilgan uskunaning germetikligi tekshiriladi. Buning uchun (2) quritgich orqali gaz ballonidan 1 soniyada 1 ta pufakcha hosil bo'ladigan o'zgarmas tezlikda azot yuboriladi. O'zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 ml li konussimon kolba (7) orqali gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach (2) va (7) idishlardagi gazning chiqishi tenglashadi va (5) jo'mrak berkitiladi. Elektr plitkani (3) tokka, sovutgich (4) ni esa suvga ulab, (10) suvni qaynaguncha qizdiriladi. NaOH ning 0,05 N li eritmasidan 5ta 250 ml li konussimon kolbaga 15 ml dan quyiladi. Kolbalarni navbat bilan ajralib chiqayotgan vodorod xlorid gazini yuttirish uchun (9) naychani kolbaga tushiriladi. (8) qalpoqsimon qopqoqni olib (1) kosachaga (0,12-0,20g)

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

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

№	0,05 N li NaOH miqdori, ml	Gazning yutilish vaqti, daqiqa	Titrlash uchun ketgan HCl miqdori, ml	Ajralgan HCl miqdori, ml	Reaksiya boshlanishidan ajralgan HCl 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; c) qoldiqning eruvchanligini tekshiring.

3.2—ISH. O'ZGARMAS HARORATDA

POLIMETILMETAKRILATNING TERMIN DESTRUKTSIYASI

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

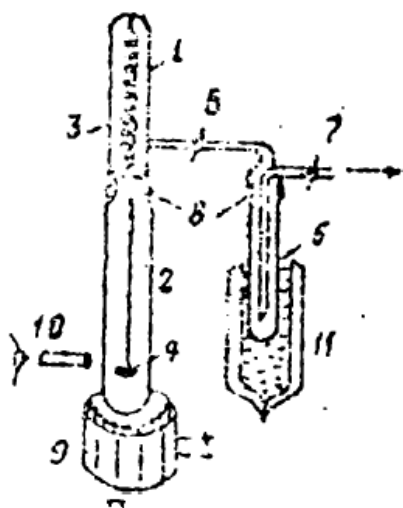
Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, polistirol, poli- α -metilstirol.

Jixozlar: Polimerning termik destruksiyasini o'tkazish uchun ishlatiladigan Mak-Ben tarozisi (15-rasm), katetometr, 350⁰C li termometr, namuna uchun shisha tayoqcha, suyuq azotli Dyuar idishi.

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

Mak-Ben tarozisida ishlash qoidalari bilan tanishish.

Katetometrni sozlash. 3 g polimerni volfram spiraliga ilingan (4) kosachaga joylashtiriladi. Mak-Ben tarozisining (2) pastki qismini (1) yuqori qismi bilan birlashtirib sistema vakuum nasosga ulanadi. Sistemani 15 minut davomida havosi so'rib olingandan so'ng, (9) qizdirgich (elektr plitkani) ni harorati ko'tariladi. Qizdirish boshlangandan 5 daqiqa o'tgandan keyin (10) katetometr yordamida birinchi kuzatish natijasi yoziladi va uni boshlang'ich sifatida qabul qilinadi. O'lchash vaqtida (6, 7) jo'mraklarni yopish tavsiya etiladi. Keyin o'lchash 10-15 daqiqa o'tgandan keyin davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 8-10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikni volfram spiralining darajalash grafigidan hisoblanadi



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

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

Olingan natijalar quyidagi jadvalga joylashtiriladi.

Vaqt, daqiqa	Katetometr-ning ko'rsatishi	Yo'qotilgan og'irlik, g.	Yo'qotilgan og'irlik, %	Boshlang'ich tezlik, %/daq.
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 (15-rasm) ikki bo'lakli (1,2) shisha idishdan iborat. Pastki yarim bo'lak (2) olinadigan bo'lib, u polimerni joylashtirish uchun xizmat kiladi. Yuqori qismining ichida, qo'zgalmaydigan ilmoqqa darajalangan volfram yoki kvarts (3) spirali ilingan, u polimer namunasi joylashtiriladigan (4) chashka bilan tutashtiriladi. Yog' nasosi yordamida bosimi 10^{-1} torr ga kelguncha havosi so'riladi. Destruktsiya davomida ajralgan engil uchuvchan mahsulotlarni ushlab qolish uchun sistemaga (5) ushlagich biriktiriladi. Sistema jo'mraklar (6,7) yordamida boshqariladi. (6) jo'mrak ushlagichni sistemadan, (7) jo'mrak esa sistemani nasos va havo bilan ajratish uchun xizmat qiladi. (8) tutashtirgich shlifi, (9) isitish manbai, (10) katetometr.

Ishlash tartibi:

1. Asbobda biror kamchiligi bo'lmasligi uchun uni kuzatib chiqiladi;
2. Dyuar idishiga suyuq azot solingan, (5) ushlagichni sistemaga tutashtiriladi va (11) Dyuar idishi ko'tariladi.

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

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

5. Jo'mrak berkitiladi, (7) jo'mrakni "nasos" holatiga kelguncha buraladi va nasos ulanadi.

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

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

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

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

Isitgichni me'yorga keltirish uchun tavsiya

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

3.3-ISH. STABILLANGAN POLIVINILXLORIDNING TERMİK DESTRUKTSIYASI

Ishning maqsadi: Stabillangan va stabillanmagan polivinilxloridning degidroxlorlanish reaksiyasini tekshirish.

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

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

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

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

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

tushintiring.

3.4-ISH. POLIMERLARNING TERMOOKSIDLANISH DESTRUKTSIYASI

Ishning maqsddi: Gravimetrik usul bilan polimerlarning termooksidlanish destruktiviyasi kinetikasini o'rganish.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, polistirol.

Jihozlar: Torsion tarozi, havo sovutgichi bilan termostat, 350⁰C li termometr, shisha tayoqcha, kosachani osishga mo'ljallangan shisha ilmoqcha.

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

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

2. Tortilgan namuna shisha ilmoqcha bilan birgalikda olinadi. Gaz gorelkasi yordamida tezda termostat harorati 280-282⁰C gacha qizdiriladi va alanga balandligi shunday sozlanadiki, bunda issiqlik saqlagich bir me'yorda qaynasin.

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

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

Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi.

Namuna og'irligi-

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

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

3.5-ISH. POLIVINIL SPIRTINING OKSIDLANISH DESTRUKTSIYASI

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

Reaktivlar: PVS ning 3% li suvli eritmasi, peryodat kislotasining (HIO₄ 2H₂O) 3,2% li eritmasi, distillangan suv.

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

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

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

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

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

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

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

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

Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Tekshirilayotgan eritma konsentratsiyasi g/100ml	Oqish vaqti τ , soniya	Solishtirma qovushqoqlik		Xarakteristik qovushqoqlik $[\eta]$, dl/g	Molekulyar massa	Kons-tanta (o'zgar-mas)	
		$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$			K_m	α

Xarakteristik qovushqoqlik Shults-Blashke tenglamasi orqali hisoblanadi:

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

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

Molekulyar massa Kun-Xauvink tenglamasidan topiladi:

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

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

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

3.6-ISH. POLIAMIDLARNING GIDROLITIK DESTRUKTSIYASI

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

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

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

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

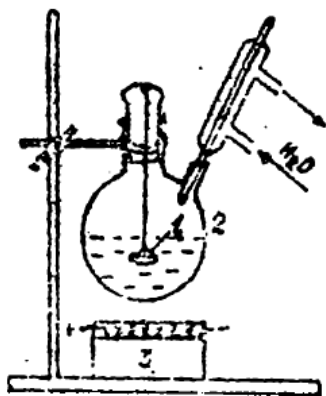
1. Asbobning butunligi va sovutgichda suv borligini tekshiriladi.

2. 0,1 g kapron donachalarini analitik tarozida tortib, uni maxsus chashka (2) ga joylashtiriladi.

3. Kolba (2) ga namuna botadigan bo'lguncha sulfat kislota eritmasi quyib, asbob ichiga polimerli kosacha (1) ni joylashtiriladi va kislota eritmasi qaynaguncha elektr plitka (3)sida tez qizdiriladi.

4. Reaksiya davomida har 10 daqiqada polimerli kosacha (1) ni olib namunani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqiladi va namuna analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6-8 marta takrorlanadi.

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



16-rasm. Gidrolitik destruksiya o'tkaziladigan qurilma

3.7-ISH. CHIZIQSIMON ALIFATIK POLIEFIR ERITMASINING DESTRUKTSIYASI

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

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

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

Ishning bajarilishi:

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

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

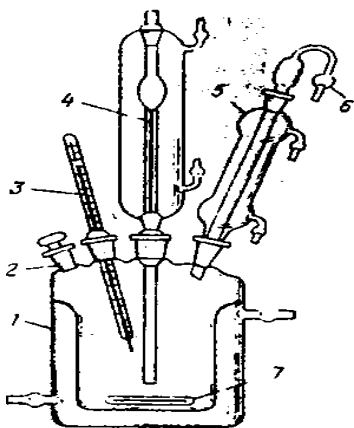
Olingan natijalar asosida katalizator ishtirokida va katalizatorsiz destruksiyaga uchragan polimerning molekulyar massasining o'zgarishini vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi.

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

3.8-ISH. POLIAKRILAMIDNI ERITMADA DESTRUKTSIYASI

Ishning maqsadi: Kaliy persulfat ta'sirida poliakrilamidni destruksiyasida molekulyar massasi o'zgarishini tekshirish.

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



17-rasm. Polimer destruksiyasini olib borish uchun qurilma.

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

Jihozlar: Destruksiya o'tkazish uchun uskuna (3.11-rasm), viskozimetr VPJ-3 (kapilyar diametri $0,561 \cdot 10^3$ M) termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 ml li uzun ignali shprints, 2 ml li mikrobyuretka, soat oynasi, shtativ, 50 ml li o'lchov tsilindri.

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 reaktson idishga (17-rasm) 50 ml poliakrilamidning 0,1 % li suvli eritmasi quyilib, 50°C da aralastirilib turgan holda eritma termostatlanadi.

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

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

№	Eritmani olish vaqti t, daq.	Polimer konsentratsiyasi, C, g/ml.	$\eta_{\text{nisb.}}$	$\eta_{\text{sol.}}$	$\eta_{\text{sol.}}/C$

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

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^3 \cdot M^{0,77}$$

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

3.9-ISH. TURLI XIL XARORATDA POLIAKRILAMIDNING ERITMADA DESTRUKTSIYASINI O'RGANISH

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

Reaktivlar: Qisman gidrolizlangan poliakrilamidni 0,4% li eritmasi,

distillangan suv, kaliy persulfat.

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

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

Ishning bajarilishi. Ishning bajarilishi 3.8. ishda bayon etilgan usulda olib boriladi. Destruksiya 40, 50, 60, 70⁰C da 2 soat davomida olib boriladi. Destruksiya jarayoni reaksiya boshlangandan so'ng 5 daqiqada va 2 soat davomida har 15 daqiqada viskozimetrik usulda eritmani qovushqoqligi o'lchanadi. Oldingi ishda keltirilgan jadval bo'yicha natijalar yozib boriladi.

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

Grafikdan chiziqlarni boshlang'ich to'g'ri chizikli qismidan $tg\alpha$ hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So'ngra IgV ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi chizilib, hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $tg\alpha$ sidan faollanish energiyasini qiymati hisoblanadi.

$$E = 19,15 \cdot tg\alpha$$

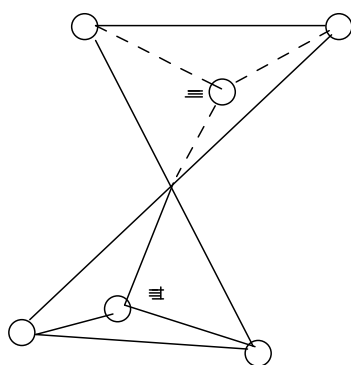
Topshiriq. Qisman gidrolizlangan poliakrilamid eritmalarini turli haroratda destruksiyadan oldingi va keyingi qovushqoqliklari va polimerning molekulyar massalari solishtiriladi.

IV BOB. POLIMER ERITMALARI

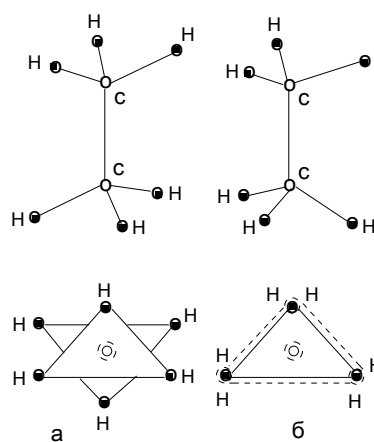
4.1. Makromolekulalardagi ichki aylanishlar

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

Vant-Goff ikkala tetraedrning cheksiz erkin aylanishi, ya'ni ikkala CH_3 guruhning ularni bog'lab turuvchi kimyoviy bog' atrofida aylanishi mumkinligini taxmin qildi. Molekula qismlarining bir-biriga nisbatan bunday aylanishi molekuladagi *ichki aylanishlar* deb nomlanadi. Ma'lumki erkin aylanishda energiya o'zgarmaydi.

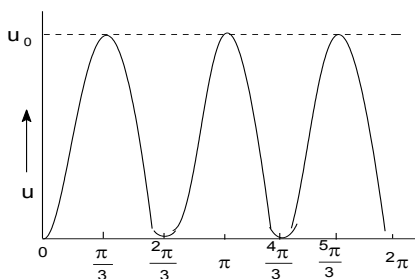


18-rasm. Etan molekulasini modeli.



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

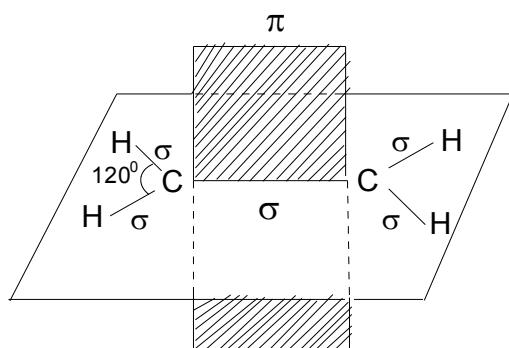
Etan molekulasini potentsial energiyasining metil guruhi burilish burchagi φ ga bog'liqligi 20-rasmda keltirilgan. Molekulaning potentsial energiyasi minimal qiymatga ega bo'lgan holatdan shu energiyasi maksimal qiymatga ega bo'lgan holatga o'tishi uchun zarur bo'lgan energiya *potentsial to'siq* deyiladi. Etan molekulasidagi aylanish potentsial to'sig'i $\sim 2,8$ kkal/mol ni tashkil qiladi. Oddiy sharoitlarda molekula noqulay holatdan qulay holatga o'tishga intiladi. Etan molekulasining zaxira energiyasi 2,8 kkal/mol dan yuqori bo'lganda eng qulay holatdan (potentsial chuqurlik) eng noqulay holatga (do'nglik) o'tishi mumkin. Bunda kimyoviy bog' uzilmaydi va molekulaning konformatsiyasi o'zgardi deyiladi.



20-rasm. *Etan molekulasini potentsial energiyasining metil guruhi burilish burchagiga bog'liqligi.*

Endi tarkibida qo'shbog' bo'lgan, ya'ni ikki uglerod atomiga tegishli bo'lgan ikki juft elektronlar tufayli vujudga kelgan molekula (etilen)ni ko'ramiz. Etilen hosilalari uchun qo'shbog'ga nisbatan o'rindoshlarning turlicha joylashishi tufayli fazoviy izomeriya (stereoizomeriya) bo'lishi mumkin.

Fazoviy izomeriyaning bu ko'rinishi *trans-izomeriya* deb ataladi. Bunga malein va fumar kislotalari misol bo'la oladi. Atomlar guruhining qo'shbog' atrofida aylanishi (masalan, etilendagi metilen guruhlar) stereoizomerlarning o'zaro bir-biriga almashinishiga olib kelgan bo'lardi. Demak, bunday burilishlar uglerod atomlari orasidagi π - bog'ning vaqtinchalik uzilishi va yana qaytadan tiklanishiga olib kelishi kerak, lekin kimyoviy



21-rasm. *Etilen molekulasini modeli.*

bog'ning uzilishi katta miqdordagi energiyani talab qiladi. Shuning uchun bir stereoizomerning boshqasiga aylanishi kuzatilmaydi, ammo harorat yuqori bo'lgan holatlarda bundan mustasno.

Issiqlik harakati ta'sirida yoki tashqi ta'sir natijasida kimyoviy bog' uzilmasdan sodir bo'ladigan molekula shaklining o'zgarishi *konformatsion*

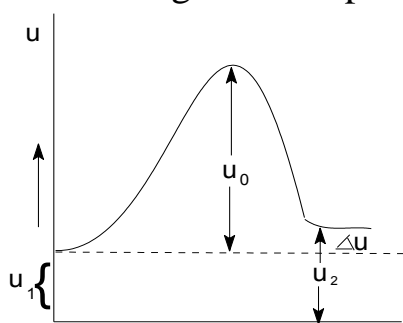
o'zgarish deyiladi. Kimyoviy bog'lar uzilmasdan bir-biriga aylanadigan molekulaning energetik jihatdan teng bo'lmagan shakllari *konformatsiya* deyiladi.

4.2. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi

Polimer zanjirining konformatsiyasi haqidagi tasavvurlar V. Kun, G. Mark va E. Gut fikricha, polimer zanjirining har xil konformatsiyasi kimyoviy bog'lar uzilmagan holda zvenolarning bir-biriga nisbatan erkin aylanishidandir.

Uglerod atomlari faqat bog'lar bilan bog'langan alohida olingan polimer zanjiri zvenolari issiqlik harakatida bo'ladi, ya'ni bir zveno qo'shni zvenoga nisbatan aylana oladi va ayni zanjirning valent burchaklari belgilanmagan bo'lib, aylanish σ - bog'lar atrofida erkin bo'lsin deb faraz qilaylik. Bunday zanjir *erkin a'zolangan* deb atalib, fazoda qo'shni zvenolar holatidan qat'iy

nazar har qanday holatni egallashi mumkin. Bunday zanjir o'ta bukiluvchan bo'ladi. Bularning barchasi polimer makromolekulasining bukiluvchanligini

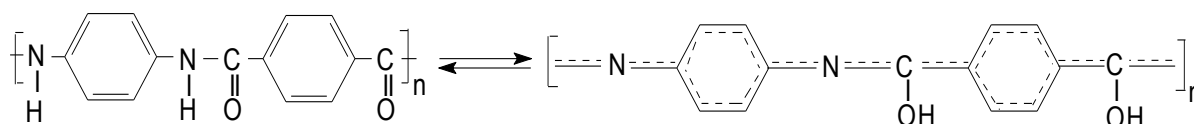


22-rasm. Uglevodorodli zanjir aylanishi faollanish energiyasining zveno burilish burchagiga bog'liqligi.

belgilaydi (22-rasm). ΔU polimer polimer zanjirining bukiluvchanligini belgilaydi va u termodinamik bukiluvchanlik deyiladi. Zanjirning termodinamik bukiluvchanligi uning konformatsion o'zgarishlarga qobiliyati haqida tasavvur qilish imkonini beradi, lekin bukilishdan tashqari bir holatdan ikkinchi holatga o'tish tezligi ham katta ahamiyatga ega.

Konformatsion o'zgarishlar tezligi aktivatsion yoki potentsial to'siqlar nisbati (U_0) ga bog'liq. U_0 (kinetik bukiluvchanlik) qiymati qancha katta bo'lsa zvenolar burilishi shuncha sekin amalga oshadi, demak, bukiluvchanlik shuncha kam bo'ladi.

Poli-n-fenilntereftalamid polimerining tuzilishini tahlil qilaylik. Bu polimerda fenilen guruhlarini amid guruhlarini bilan juda ta'sirchan tuzilishga ega:



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

Makromolekula bukiluvchanligini belgilovchi omillar quyidagilardan iborat: aylanishning potentsial to'sig'i qiymati, polimerning molekulyar massasi, o'rindoshlar o'lchami, harorat va choklangan makromolekulalar orasidagi ko'ndalang bog'lar zichligi.

4.3. Polimer eritmalari

Yuqori molekulyar birikmalar, xuddi quyi molekulyar moddalarga o'xshab, har qanday suyuqliklarda eriyvermaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z-o'zicha erisa, ba'zilarida umuman erimasligi mumkin.

Polimer erishdan oldin bo'kadi. Bo'kish cheksiz va chekli bo'ladi.

Cheksiz bo'kish. Yuqorida ta'kidlanganidek cheksiz bo'kish erishning birinchi bosqichi bo'lib, polimer zanjirlari bir-biridan ajraydi va quyi molekulyar erituvchi molekullari bilan aralashadi.

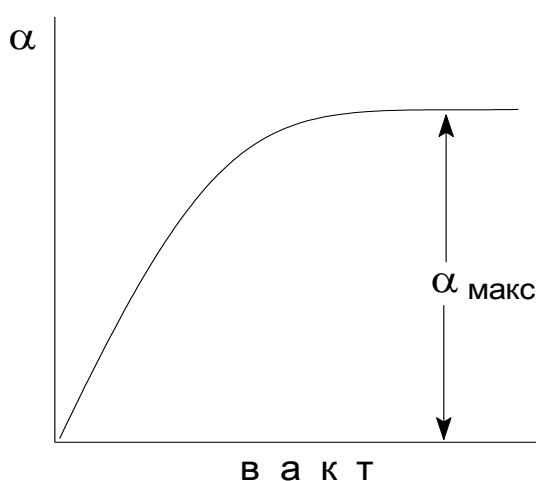
Bo'kkan polimer vaqt o'tishi bilan eritma hosil qiladi.

Chekli bo'kish. Bo'kish har doim ham erish bilan tugayvermaydi. Ko'pincha jarayon ma'lum bo'kish darajasiga etishi bilan to'xtaydi. Buning sababi polimer bilan erituvchining chekli aralashishidir. Natijada jarayon oxirida sistemada ikkita faza hosil bo'ladi-yuqori molekulyar birikmaning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'yingan eritmasi (iviq).

Bo'kish jarayoni bo'kish darajasi α bilan tavsiflanadi:

$$\alpha = \frac{m - m_o}{m_o} \quad \text{yoki} \quad \frac{V - V_o}{V_o} \quad \text{yoki} \quad \frac{V - V_o}{m_o}$$

Bu yerda, m_o , V_o -polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi va hajmi; m , V - polimerning bo'kkandan keyingi massasi va hajmi.



23-rasm. Choklangan polimerning bo'kish kinetikasi.

Bo'kish darajasi α vaqt bilan o'zgaradi. Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\max} - \alpha_{\tau})$$

Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

bu erda $\frac{d\alpha}{d\tau}$ -bo'kish tezligi; K - bo'kish tezligi konstantasi; $d\tau$ - τ vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori.

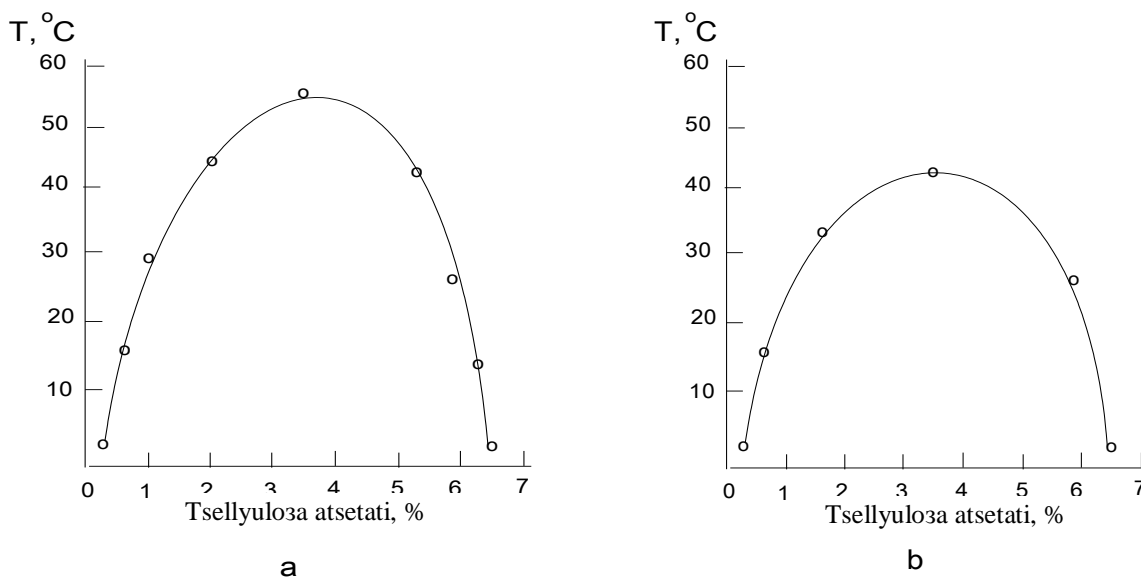
Polimerlarning bir jinsli termodinamik barqaror sistemalar hosil qilish qobiliyati erituvchi va polimerning tabiatiga, polimer zanjirining bukiluvchanligiga, polimerlarning molekulyar massasiga, polimerlarning kimyoviy tarkibiga, polimerlarning ustmolekulyar tuzilishiga, harorat va zanjirlararo kimyoviy bog'larga bog'liq.

4.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi

Odatda, polimer eritmalarining holat diagrammalari ikki komponentli suyuqlik-suyuqlik sistemalari holat diagrammalariga o'xshab ketadi. Polimer eritmalarida holat diagrammasini ifodalovchi aralashish egri chiziqlari polimerning past konsentratsiyalari tomon siljigan bo'ladi. Masalan, tsellyuloza atsetatining 6,5% dan yuqori eritmaları har qanday haroratda ham bir jinsli bo'ladi. 6,5% dan suyuqroq eritmalar 55°C dan pastda qatlamlarga ajrab ketadi (24-rasm). 55°C aralashishning yuqori kritik harorati deyiladi.

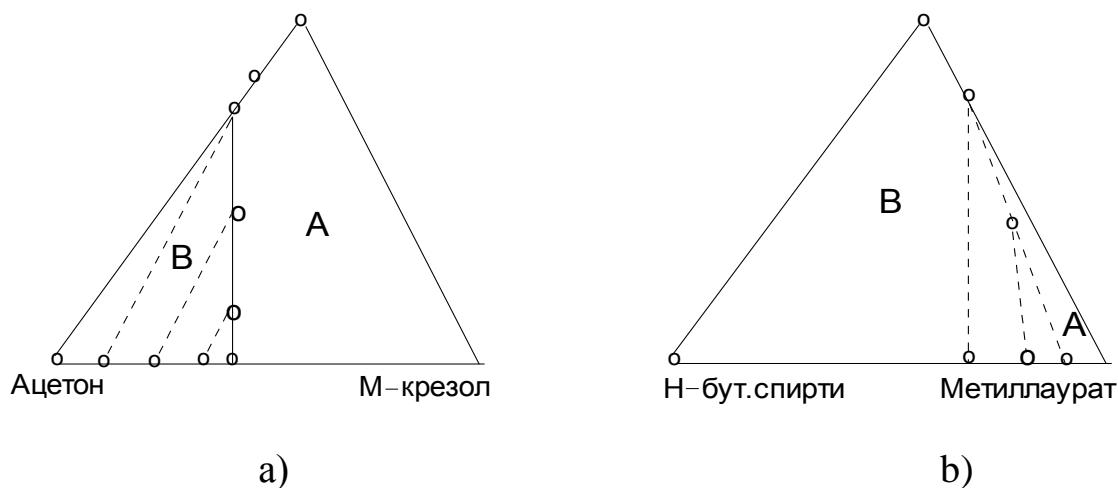
Etitsellyuloza-suv sistemasi esa aralashishning pastki kritik haroratiga ham ega.

Polimer tutgan uch komponentli sistemalarda holat diagrammasining ko'rinishi aralashayotgan komponentlarning tabiatiga bog'liq. Agar ikki suyuqlikning birida polimer cheksiz bo'lsa va ikkinchisida chekli bo'lsa, cheksiz aralashish holat diagrammasining katta qismini tashkil etadi (25 a-rasm). Agarda cheksiz bo'kadigan va umuman bo'kmaydigan polimerlar aralashmasi olinsa, aksincha holat kuzatiladi (25 b-rasm).



24-rasm. Holat diagrammalari: a-tsellyuloza atsetati-xloroform; b-tsellyuloza atsetati-dixloretan.

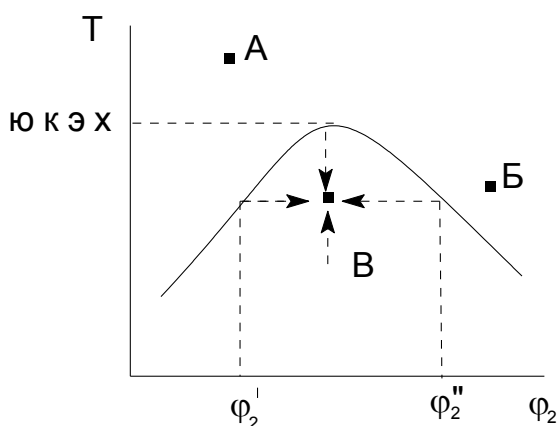
Demak, polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalaridir. Bular chin eritmalar bo'lib, ularda polimerlar molekula holda tarqalgan bo'ladi.



25-rasm. a) Polistirol-m-krézol atsetat sistemasining holat diagrammasi. A - cheksiz aralashadigan qism; B - chekli aralashadigan qism. b) Polistirol-metillaurat-n-butil spirti sistemasining holat diagrammasi; A - cheksiz aralashadigan qism; B - chekli aralashadigan qism.

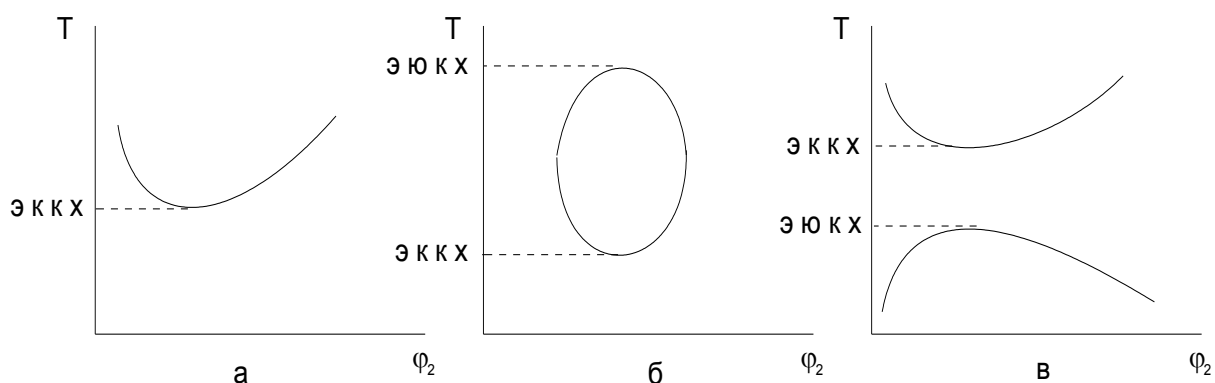
Polimer-erituvchi sistemalari uchun har xil turdagi fazaviy diagrammalar mavjud (26-rasm).

Erishning yuqori kritik harorati (EYUKH) ga ega bo'lgan sistemalar mavjud. Bu haroratdan yuqorida polimer konsentratsiyasi qanday qiymatga ega bo'lishidan qat'iy nazar sistemada qavatlanish (fazalarga ajralish) sodir bo'lmaydi (27-rasm, a). Bunda egri chiziqdan yuqorida sistema gomogen (bir fazali), pastda esa ikki fazali geterogen sistema bo'ladi. Erishning quyi kritik harorati (EQKH) bilan tavsiflanuvchi sistemalar ham bor. EQKH shunday haroratki, bundan past haroratda polimerning hech bir konsentratsiyasida sistema qavatlanishi sodir bo'lmaydi (27-rasm, b). Har bir haroratga har konsentratsiyasi, ya'ni bitta o'zgaruvchan fazaga mos keladigan moddaning ma'lum (harorat yoki fazalar konsentratsiyasi) sistema holatini to'liq belgilaydi. Bunda sistemaning xossalari: suyultirish, konsentrlash, sovutish yoki qizdirish (26-rasmda B nuqta atrofidagi strelkalar bilan ko'rsatilgan) muvozanatga kelish yo'liga bog'liq bo'lmaydi. Fazaviy diagrammalarning yana bir turi mavjud. Bular uchun $EQKH < EYUKH$ dan va erituvchining qaynash haroratidan yuqorida, ammo erituvchi uchun suyuqdan bug'ga o'tish kritik haroratidan pastda bo'ladi. Bunday EQKH erituvchi molekulalarining o'lchami ortishi bilan ko'tariladi.



26-rasm. YUKEH li sistema uchun harorat-tarkib egrisi

27-rasm, B xilidagi holat diagrammalari juda ko'p polimer-erituvchi sistemalari uchun hosil qilingan; masalan, polietilen-alkanlar, polistirol-tsiklogeksan, polivinilatsetat-etilatsetat, polivinil spirti-suv va boshqalarni misol tariqasida ko'rsatish mumkin (27-rasm).



27-rasm. Polimer-erituvchi sistemasining fazalarga qavatlanish haroratining polimer hajmiy ulushiga bog'liqligi.
a-EQKH li sistema; b-EYUKH>EQKH li sistema; v-EYUKH<EQKH li sistema.

4.5. Polimerlar erishining termodinamik omillari

Polimerlar eruvchanligini termodinamik qonuniyatlar asosida izohlash mumkin. O'z-o'zicha erish izobar-izotermik potentsialning kamayishi bilan boradi ($\Delta G > 0$), bu holat esa ΔH va ΔS larning ma'lum nisbatlarida kuzatilishi mumkin. Yuqori elastik polimerlar eiganida $\Delta H > 0$ va $\Delta S > 0$ bo'ladi. $T\Delta S > \Delta H$ bo'lganligi uchun $\Delta G < 0$ bo'ladi. Shu sababli yuqori elastik polimerlar qutbsiz erituvchilarda cheksiz eriydi. Ularning erishiga zanjirning bukiluvchanligi sabab bo'ladi. G'ovak molekulyar tuzilishga ega bo'lgan shishasimon polimerlarda erish ekzotermik bo'ladi, ya'ni $\Delta H < 0$ va $\Delta S > 0$. Agar $[\Delta H] > [T\Delta S]$ bo'lsa erish jarayoni sodir bo'ladi (polistirol mo'l erituvchida, polimetilmetakrilat dixloretanda) $[\Delta H] < [T\Delta S]$ bo'lganda esa, (tsellyuloza suvda, agar-agar suvda va h.k.) chekli bo'kish sodir bo'ladi.

Zanjirlari tartibli zich joylashgan shishasimon polimerlarda aksincha holat kuzatiladi. Bunday polimerlar quyi molekulyar suyuqliklarda issiqlik yutish bilan eriydi (ya'ni $\Delta H > 0$). Entropiya ham juda oz o'zgaradi.

4.6. Polimerlar uchun «yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar

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

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

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

4.7. Polimer eritmalarining osmotik bosimi

Kimyoviy potentsial va osmotik bosim o'rtasida moyillik mavjud bo'lib, osmotik bosim ko'tarilishi bilan kimyoviy potentsial ortadi, bu esa erituvchining sifatiga bog'liq. Erituvchining sifatini baholashda *ikkinchi virial koeffitsient* muhim parametr hisoblanadi.

Osmotik bosimning konsentratsion bog'liqligi ancha murakkab tenglamalar bilan ifodalanadi. Bu konsentratsiya (c) ni quyidagi darajali qator bilan almashtirib olinadi:

$$\pi = RT (A_1 c + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots)$$

yoki
$$\frac{\pi}{c} = RT (A_1 + A_2 c + A_3 c^2 + \dots)$$

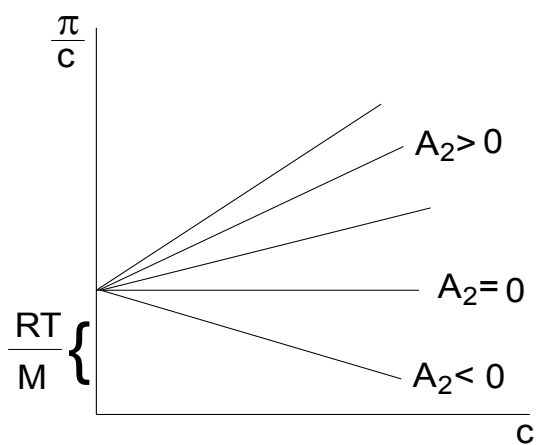
bu yerda c – polimerning eritmadagi konsentratsiyasi, g/ml;

A_1, A_2, A_3 va h.k. – *virial koeffitsientlar* deb atalib, ularning

qiymatini $\pi/c = f(c)$ bog'liqlikdan tajribada topiladi.

Umumiy holda bu bog'liqlik ordinata o'qiga nisbatan botiq egri chiziq bilan ifodalanadi, ammo konsentratsiyaning kichik qiymatlarida tenglamaning ikki a'zosi bilan chegaralanish mumkin. Birinchi virial koeffitsient A_1 polimer molekulyar massasi bilan quyidagi nisbatda bog'liq: $A_1 = 1/M_2$.

Polimerning bitta fraksiyasi turli erituvchilardagi eritmaları uchun $\frac{\pi}{c} = f(c)$ bog'liqlik yelpig'ichsimon to'g'ri chiziqlar bilan ifodalanadi (28-rasm). To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'ladigan kesma RT/M_2 ga teng va u erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lmaydi.



28-rasm. π/c ning polimerning turli erituvchilardagi eritmalarining konsentratsiyasiga bog'liqligi.

Ikkinchi virial koeffitsient (A_2) og'ma to'g'ri chiziqlarni tavsiflaydi. π va $\Delta\mu_i$ ning mutloq qiymati qancha katta bo'lsa, ekviconsentrlangan eritmalar uchun u shuncha katta. Demak, A_2 erituvchining polimerga nisbatan termodinamik moyilligi o'lchami bo'ladi. Ideal eritmalar uchun $\pi/c = f(c)$ bog'liqlik Vant-Goff qonuni bilan, grafikda esa abstsissa o'qiga parallel tarzda o'tuvchi,

ya'ni virial koeffitsient bilan ifodalanadi. Shunday qilib

$A_2 = 0$ da "ideal" erituvchi

$A_2 > 0$ da "yaxshi" erituvchi

$A_2 < 0$ da "yomon" erituvchi

A_2 ning musbat qiymati qancha katta bo'lsa, erituvchi shuncha yaxshi bo'ladi. Ikkinchi virial koeffitsientni osmotik bosimning konsentratsion bog'liqligidan yoki polimer eritmalarining yorug'lik nurini yoyish xossasidan aniqlash mumkin.

Nazorat savollari

1. Polimer zanjirining bukiluvchanligi nima va u qanday omillarga bog'liq?
2. Polimer zanjirining konformatsiyasi nimalarga bog'liq?
3. Polimer chin eritmaları belgilarini sanang.
4. Polimerlar erish termodinamikasining o'ziga xos qanday tomonlari bor?
5. Cheksiz va chekli bo'kish nima?
6. Polimer eritmalarining polimerlar sintezi va ularni qayta ishlash texnologik jarayonlarida qanday ahamiyati bor?
7. Polimerlarning molekulyar massasi quyi molekulyar birikmalarning molekulyar massasidan qanday farqlanadi?
8. Polimerlarning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi qanday hisoblanadi?
9. Polimerlarning o'rtacha vazniy molekulyar massasi qanday hisoblanadi?
10. Polimerlarning polidispersligi nima va u sifat hamda miqdoriy jihatdan qanday tavsiflanadi?

11. «Yaxshi», «yomon» va «teta» erituvchilar haqida tushuncha bering.
12. « θ » - harorat va uning fizik ma'nosi.
13. Nima uchun bukiluvchan polimerlar qattiq zanjirli polimerlarga qaraganda nisbatan yaxshi eriydi?
14. Flori-Xaggins nazariyasi va « χ » parametri tushunchasi haqida nima bilasiz?
15. Ikkinchi virial koeffitsient va « χ » parametri orasida qanday bog'lanish bor?
16. Ustmolekulyar struktura polimerlar eruvchanligiga qanday ta'sir qiladi?
17. Makromolekula uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofaga erituvchining tabiati qanday ta'sir qiladi?
18. Polimer molekulyar massasi uning bo'kishi va erishiga qanday ta'sir qiladi?
19. Kun segmenti va makromolekula bukiluvchanligi orasida qanday bog'lanish mavjud?

AMALIY MASHG'ULOTLAR

4.1-ISH. TO'RSIMON POLIMERNING BO'KISH TEZLIGIGA ERITUVCHI TABIATINING TA'SIRI

Ishning maqsadi: Vulqonlangan natriy butadien kauchugi (rezina)ning toluol va etilatsetatda bo'kish tezligi va bo'kish koeffitsientini aniqlash.

Reaktivlar: SKV-2 rezinasi, toluol, etilatsetat.

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 etilatsetat solingan, avvaldan darajalangan, nabuxometrlarga tushiriladi. Rezinaning bo'kishini har ikki erituvchida parallel holda xar 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.

t	h	V_1	$q=V_1 \cdot \rho/m_0$	$lg(q_\infty-q)$

Olingan natijalar asosida bo'kish darajasi q va $lg(q_\infty-q)$ larning vaqtga bog'liqlik grafiklarini ikkala erituvchi uchun ham chiziladi. Rezinaning toluol va etilatsetatdagi bo'kish doimiylarini

$$lg(q_\infty-q)=lgq_\infty-k.t$$

tenglama asosida topiladi. $lg(q_\infty-q)$ ning vaqtga bog'liqlik grafigidagi to'g'ri chiziq og'ishining tangens burchagi k (bo'kish doimiysi)ning qiymatini beradi.

Topshiriq. Rezinaning ikkala erituvchida bo'kish tezliklari har xil bo'lishini tushuntiring.

4.2-ISH. CHOKLANGAN POLIMER TO'RINING BA'ZI-BIR STRUKTURAVIY PARAMETRLARINI MUVOZANATLI BO'KISH DARAJASI BO'YICHA BAHOLASH

Ishning maqsadi: Choklanish darajasi bilan farqlanuvchi natriy butadien kauchugi asosida olingan ikkita rezina namunasini toluolda bo'kish tezligini o'lchash va fazoviy to'rning qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'laklarining o'rtacha molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Choklanish darajasi har xil bo'lgan SKB-2 va SKB-8

rezinalari, toluol.

Jihozlar: Nabuxometr (2 ta), sekundomer, analitik tarozi.

Ishning bajarilishi: Bo'kish tezligini hajmiy usul bilan nabuxometrda o'lchanadi (4.1-ishga qarang). Choklanish darajasi har xil bo'lgan rezinadan uncha katta bo'lmagan ikkita bo'lak (0,2 g) ni analitik tarozida tortib olib, toluol solingan nabuxometrda joylashtiriladi. Namunalarning bo'kish darajasini parallel ravishda har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan toluol miqdorini o'lchash orqali aniqlanadi.

Natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi:

t	h	V_1	$q=V_1 \cdot \rho/m_0$

Bu yerda t -tajriba boshlanishidan o'lchangan vaqt, (daqiq); h -nabuxometr nayidagi toluol sathining balandligi; V_1 -yutilgan toluolning hajmi, ml (nabuxometr nayining har bir darajasi necha ml ga to'g'ri kelishi o'qituvchi tomonidan beriladi); m_0 -rezina namunasining bo'kishgacha bo'lgan dastlabki massasi, ρ -suyuqlikning zichligi.

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida ikkala rezina namunasi uchun bo'kish darajasi q ning t vaqt bo'yicha o'zgarish grafigi chiziladi.

Polimer fazoviy to'ringning qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'lagining molekulyar massasi M_s ni hisoblash uchun muvozanatli bo'kish qiymatidan foydalaniladi. Bo'kkan geldagi dastlabki polimerning hajmiy ulushini quyidagi formula orqali hisoblab topiladi:

$$\varphi_2 = \frac{m_0/\rho_2}{m_0/\rho_2 + V_{1\infty}}$$

bunda $V_{1\infty}$ - muvozanat vaqtida yutilgan suyuqlik (toluol)ning hajmi; ρ_2 -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_s ning qiymati quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$\bar{M}_c = \frac{\rho_2 \cdot \bar{V}_1 (\varphi_2^{\frac{1}{3}} - \varphi_2/2)}{\lg(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + \chi \varphi_2^2}$$

\bar{M}_c ma'lum bo'lgach rezinaning choklanishgacha bo'lgan elastomerning bitta makromolekulasiga to'g'ri keladigan fazoviy to'p tugunlari o'rtacha soni γ hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{M_0}{M_c}$$

M_0 -choklanishgacha bo'lgan rezinaning molekulyar massasi, natriy

butadien kauchugi uchun $(0,85-2,0) \cdot 10^\circ$. Bunda vulqonlash dastlabki polimerda destruksiya jarayoni sodir bo'lmaydi deb olinadi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Sistema	φ_2	\overline{M}_c	γ
I Rezina- toluol			
II Rezina- toluol			

Topshiriq. Choklangan polimer to'ring strukturaviy parametrlarini aniqlash nimaga asoslanganligini tushuntiring.

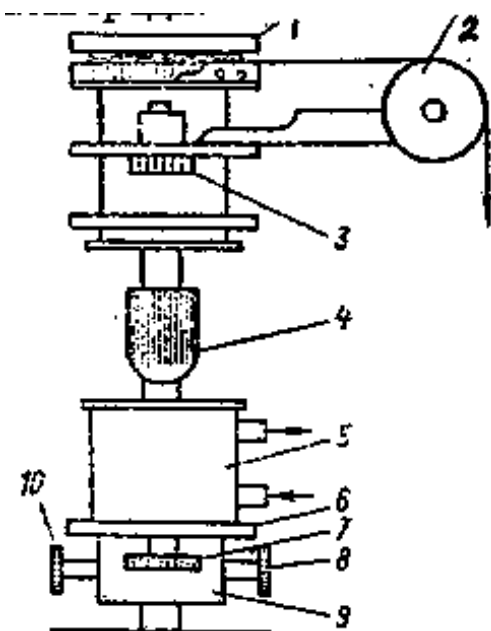
4.3-ISH. POLIMER ERITMALARINING REOLOGIK XOSSALARINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: Polimer eritmasining oqish grafigini chizish va eritmaning effektiv qovushqoqligini aniqlash.

Reaktivlar: Suvda eriydigan polimer (polivinil spirti yoki poliakrilamidning 2% li eritmasi), distillangan suv, glitserin.

Jihozlar: Koaksial tsilindrli rotatsion viskozimetr, 100 sm^3 hajmli o'lchov tsilindri, sekundomer, 200 sm^3 hajmli stakan, soat oynasi, shisha tayoqcha.

Ishning bajarilishi: Polimerning 1-5% eritmasini tayyorlash uchun analitik tarozida tortib olingan polimer namunasini stakanga solib, ustiga distillangan suv quyiladi va shisha tayoqcha bilan polimer to'liq erib ketguncha aralashtirib turiladi. Viskozimetrda (29-rasm) avval Nyutonning standart suyuqligi-glitserin qovushqoqligi o'lchanadi. Buning uchun glitserinni tsilindrlar orasidagi bo'shliqqa quyiladi va tashqi tsilindrni chiqarib olib ichki tsilindrning darajalangan belgilari bo'yicha tsilindrning suyuqlikka botish chuqurligi h o'lchanadi. So'ngra asbobni yig'ib asbob ko'rsatgichini nolga keltirilib minimal yuk qo'yiladi va shkiv fiksatorini bo'shatib ichki tsilindrni aylantiriladi. Sekundomerda tsilindrning uch marta aylanish vaqti o'lchanadi. Agar qo'yilgan yukda tsilindr bir tekisda aylanmasa, yuk ko'paytiriladi. Glitserin bilan ishlaganda sekundomer aylanish boshlanishi bilan, polimer eritmasi bilan ishlaganda esa tsilindr aylanish statsionar holatga kelganda (tsilindr 3-4 marta aylangandan keyin) yurgiziladi. O'lchashlar to'g'allangandan keyin fiksator yana mahkamlab qo'yiladi. Har bir yuk qo'yilganda o'lchashlar soni uchtadan kam bo'lishi kerak emas. Keyin yukni oshirib tajriba yana qaytariladi. Tsilindrning 3 marta aylanish vaqtini aniq o'lchab olmaguncha yukni orttirib borib o'lchashlar davom ettirilaveradi.



29-rasm. Rotatsion viskozimetr: 1-limb; 2-blok; 3-stopor; 4-ichki tsilindr; 5-termostatdagi tashqi tsilindr; 6-ko'tarma maydoncha; 7-vint; 8-maxovik; 9-ko'tarma mexanizm; 10-stopar vinti.

Tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

Suyuqlik	Tsilindrning uch marta aylanish vaqti t , sek				Yuk, q , g	Aylanish soni N , ayl./sek
	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4		

Natijalarni hisoblash. Qovushqoqlik qiymatini rotatsion viskozimetrda o'tkaziladigan tajribalarga tatbiq qilish mumkin bo'lgan Nyuton tenglamasi bo'yicha hisoblanadi:

$$N = k \frac{q}{\eta}$$

bu yerda: N -viskozimetr ichki tsilindrining aylanish soni; q -qo'yilgan yuk; k -viskozimetr doimiysi (suyuqlikka ichki tsilindrning botish chuqurligi va viskozimetr o'lchamiga bog'liq [$k=f(h)$] (standart suyuqlik uchun viskozimetrqa qo'shib beriladigan darajalash grafigidan topiladi); η -qovushqoqlik.

Olingan natijalar asosida standart (glitserin) suyuqlik va polimer eritmasining oqish grafigi $N-q$ koordinatalarida chiziladi. Grafikdagi standart suyuqlik uchun egrining abstsissa o'qi bilan kesishgandagi kesmasi viskozimetr koordinatlarida ishqalanish kuchi qiymatiga to'g'ri keladi. Viskozimetrqa ilova qilingan $k=f(h)$ darajalash grafigidan standart suyuqlik va polimer eritmasi uchun k ning qiymati topiladi va η hisoblanadi: $\eta = k(q/N)$

Shundan so'ng standart suyuqlik qovushqoqligi va har xil og'irlikdagi yuklar (q) uchun effektiv qovushqoqlik topiladi va $\eta=f(q)$ grafigi chiziladi.

Topshiriq. Polimer eritmasining effektiv qovushqoqligini baholang; polimer eritmasi uchun olingan oqish egri chizig'ini tahlil qiling va u qanday suyuqliklar xiliga mansub ekanligini aniqlang.

4.4-ISH. POLIMERNING ERISH KRITIK HARORATLARIDAN Θ HARORATINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polistirol fraktsiyalarining fazaviy diagrammasini hosil qilish va polimerning tsiklogeksandagi θ -haroratini aniqlash.

Reaktivlar: Har xil molekulyar massali polistirol fraktsiyalarining tsiklogeksandagi turli konsentratsiyali eritmaları.

Jihozlar: Havo termostati, T-16 xilidagi termostat, eritmalar solingan ampulalar.

Ishning bajarilishi: Fazaviy diagrammalarni har xil tarkibli aralashmani ketma-ket qizdirish va sovitish orqali loyqalanish haroratini nuqtalaridan hosil qilinadi.

Polistirol fraktsiyalari va tsiklogeksanning har xil tarkibli aralashmalari solib kavsharlangan ampulalarni 40-50⁰C gacha qizdirilgan havo termostatiga kiritib shu haroratda gomogen tiniq eritmalar hosil bo'lguncha vaqti-vaqti bilan ampulalardagi aralashmalarni aralashtirgan holda 30 daqiqa ushlab turiladi.

So'ngra ampulalarni 35⁰C li suvli termostatga ko'chiriladi. Ampulalarni shu haroratda 6 daqiqa davomida ushlab turib, keyin ularni sovuta boshlanadi. Buning uchun termostat haroratini 5⁰C ga kamaytiriladi va h.k. Suvli termostatning harorati har 10 daqiqada 1-2⁰C ga kamayishi kerak. Ampulalardagi eritmalarining loyqalanishini oddiy ko'z bilan kuzatiladi. Fazaviy bo'linish harorati $T_{f.b.}$ deb, termostatdagi ampulalar orqasiga joylashtirilgan gazetadagi bosma matnni eritma orqali o'qib bo'lmaydigan darajadagi loyqalanish harorati olinadi. Haroratni suvli termostatga joylashtirilgan nazorat termometri bo'yicha belgilanadi. 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 0,5⁰C dan ko'pga farq qilishi kerak emas. Har bir aralashma uchun o'rtacha $T_{f.b.}$ topiladi. Natijalar jadvalga tushiriladi.

Natijalarni yozish shakli:

<i>Fraksiyaning molekulyar massasi</i>	<i>Ampulalar tartib raqami</i>	<i>Kontsentratsiya, g/dl</i>	<i>T_{f.b.}</i>		
			<i>sovut-gandagi</i>	<i>qizdir-gandagi</i>	<i>o'rtacha</i>

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida ordinata o'qiga $T_{f.b}$ abstsissa o'qiga esa eritma kontsentratsiyasini qo'yib polimerning hamma fraksiyalari uchun fazaviy diagrammalar chiziladi. Tsiklogeksandagi har xil molekulyar massali polistirolning erish kritik haroratlari T_{kr} aniqlanadi. θ -haroratni topish uchun $1/T_{kr}=f(1/M^{0.5})$ bog'lanishda grafik chiziladi. Bunda M -polimerning molekulyar massasi. Hosil bo'lgan chiziqni $1/M^{0.5}=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib $1/\theta$ ning qiymati topiladi.

Natijalarni yozish shakli:

<i>M</i>	<i>1/M^{0.5}</i>	<i>T_{kr}, K</i>	<i>1/T_{kr}</i>	<i>θ, K</i>	<i>θ, °C</i>

Topshiriq: Polistirol-tsiklogeksan sistemasining fazaviy diagrammasini tahlil qiling va tushuntiring.

V BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHI

Polimerlarning molekulyar massasini aniqlash usullari

Polimer makromolekulalarining molekulyar massasi va o'lchami suyultirilgan eritmaları xossalarini o'rganish orqali aniqlanadi.

5.1. Termodinamik usullar

Krioskopik usul. Polimer molekulyar massasini aniqlashning bu usuli Raul qonuniga asoslangan. Mazkur qonunga binoan polimerning o'rtacha arifmetik molekulyar massasi bilan polimer eritmasining muzlash harorati pasayishi ΔT_k orasidagi bog'liqlik quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

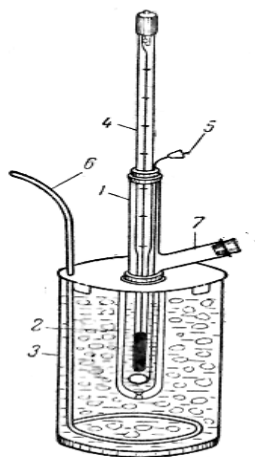
$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T_k}{c} \right) = \left(\frac{RT^2}{\rho \cdot L_k} \right) \cdot \left(\frac{1}{M_n} \right)$$

Bunda s -polimer konsentratsiyasi; R -universal gaz doimiysi; T -mutloq harorat; ρ -erituvchining zichligi; L_k -suyuqlanish harorati.

Eritmada 1 mol erigan polimer bo'lganda suyuqlanish haroratining pasayish o'lchami hisoblangan $RT^2 / 1000 L_k$ qiymat krioskopik doimiy K_k deyiladi. Ba'zi erituvchilarning krioskopik va ebullioskopik konstantalari ushbu darslikning ilova qismida berilgan. Polimer eritmasining turli konsentratsiyalarida ΔT_k ni aniqlash asosida $\Delta T_k / c$ nisbat topiladi va $\Delta T_k / c = f(c)$ grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirish nuqtasigacha ekstrapolyatsiya qilib $\left(\frac{\Delta T_k}{c} \right)_{c \rightarrow 0}$ ning qiymati topiladi va

$$\overline{M_n} = \frac{K_k}{(\Delta T_k / c)_{c \rightarrow 0}}$$

formuladan $\overline{M_n}$ hisoblanadi. Bu usul bilan $(2-2,5) \cdot 10^5$ dan (Bekman termometridan foydalanib) $5 \cdot 10^4$ (termometrdan foydalanib) gacha bo'lgan molekulyar massalar topiladi.



30-rasm. Polimerlar molekulyar massasini krioskopik usulda topish uchun asbob: 1-yon shohob-chali krioskopik yacheyka; 2-probirka; 3-stakan; 4-Bekman termometri; 5,6-aralashtirgichlar; 7-yon shohobcha.

Osmometrik usul. Polimer molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash uchun yarimo'tkazgich membrana bilan ajratilgan qismlardan (biri polimer eritmasi va ikkinchisi toza erituvchi uchun) iborat asbob yordamida π/c ning qiymati tajriba yo'li bilan eritmaning osmotik bosimini bir nechta konsentratsiyada o'lchab $\pi = f(c)$ grafigidagi to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirilgan konsentratsiya ($c = 0$) gacha ekstrapolyatsiya qilib topiladi.

Polimer molekulyar massasi quyidagi tenglamadan hisoblanadi

$$\overline{M}_n = \frac{RT}{\pi / c}$$

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

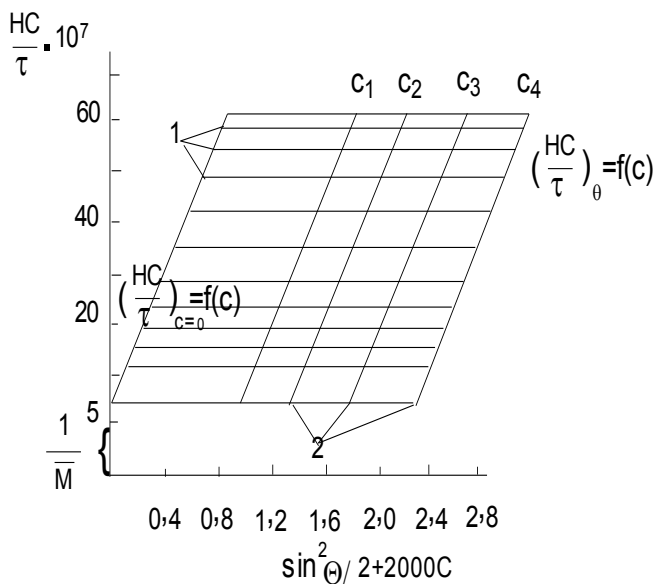
Osmometrik usul bilan 3000-20000 oraliqdagi molekulyar massalarni aniqlash mumkin.

5.2. Molekulyar massani aniqlashning boshqa usullari

Molekulyar massani nur yoyish usulida aniqlash. Suyuqlik yoki qattiq moddalarga o'xshash moddaning zarrachalari (molekulalari) bir-biriga yaqin joylashgan bo'lsa, bir zarrachadan yoyilgan nur boshqa zarrachalardan yoyilgan nurlar bilan interferentsiyalanishi mumkin, agar molekulalar tartibli qatorlarga joylashgan bo'lsa, ulardagi interferentsiya butunlay nur yoyilishini yo'q qiladi. Polimer eritmalarida tasodifiy molekulalarning bir joyda to'planishi (fluktuatsiya) berilgan juda kichik hajmda uzluksiz konsentratsiyaning o'zgarishi eritmada qanday bo'lsa, shunday qoladi. Bu fluktuatsiyalar interferentsiya natijasida nur tarqalishining to'liq o'chishiga xalal beradi va kuzatilayotgan nur yoyilishiga sabab bo'ladi.

Demak, eritmada zichlik va konsentratsiya fluktuatsiyalari yuqori bo'lsa, nur yoyilishi katta bo'ladi.

Agar makromolekula o'lchamlari $\lambda=0,05-0,1$ dan yuqori bo'lsa, u bir-biridan salgina uzoqlashgan va har xil fazalarda nur yoyadigan markazlar yig'indisidan iborat bo'ladi. Nur yoyish burchagi θ qancha katta bo'lsa, fazalar farqi ham shuncha katta bo'ladi. Buning uchun avval $\frac{Hc}{\tau} = f(c)$ chiziqlar turkumi chiziladi, ularning har biri θ ning bitta doimiy qiymatiga javob beradi, so'ngra $c=0$ ga teng turli burchakli nuqtalar umumiy $\frac{Hc}{\tau} = f(\theta)$ chizig'i bilan tutashtirilib $\theta=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilinadi (31- rasm). Shunday qilib ordinata o'qidan ajratilgan kesma bo'yicha



31-rasm. Nur yoyish yordamida olingan natijalarni ekstrapolyatsiya qilish uchun qo'llaniladigan B.Zimm diagrammasi. (Tsellyuloza nitratining atsetondagi eritmasi), c ni 2000 marta oshirish chizmani chizishni osonlashtirish uchun qilingan. 1-o'zgarmas θ larda $c=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilish natijalari; 2-o'zgarmas C larda $\theta=0$ gacha ekstrapolyatsiyalash natijalari.

$\left(\frac{Hc}{\tau}\right)_{c=0} = \frac{1}{M}$ qiymati va bundan molekulyar massa aniqlanadi.

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

Molekulyar massa (M) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

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

bu yerda, T -mutloq harorat; η -muhit qovushqoqligi; r -diffuzlanayotgan sharsimon zarracha radiusi; N_A -Avogadro doimiysi; f/f_0 -asimetriya omili; D -diffuziya koeffitsienti (D_0 -tekshirilayotgan polimer o'lchamiga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuzlanish koeffitsienti), u asimmetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqligi nazariyalari asosida hisoblanadi.

Ultratsentrifugalash usuli. Qattiq modda suspenziyasi baland tsilindrga solinganda, zarrachalari muhit qarshiligini yengib asta-sekin idish tubiga cho'ka

boshlaydi. Sedimentatsiya (cho'kish) tezligi zarrachalarning o'lchami va shakliga, muhit bilan osilib turgan zarrachalar zichliklarining (ρ_0 va ρ) farqiga va muhit qovushqoqligi (η) ga bog'liq. Stoks qonuni bo'yicha sferik zarrachalarning cho'kish tezligi

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

Bu erda tushayotgan zarrachalarning 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 oson o'zgarsa, maydaroq zarrachalarga o'tganda u shunchalik kamayib ketadiki, uni amalda aniqlash juda qiyin bo'ladi.

Polimer molekulari cho'kishini tezlashtirish uchun ultratsentrifugadan foydalaniladi.

Ultratsentrifugada molekulyar massani faqat sedimentatsiya tezligi orqali emas, balki zarrachalarning cho'kishi va qayta diffuzlanish jarayonlari muvozanat paytidagi (sedimentatsion muvozanat) kontsentratsiyalar taqsimlanishini o'rganish yo'li bilan ham aniqlash mumkin. Muvozanat paytida bu tezliklar bir-biriga teng bo'ladi va erigan polimer moddaning ko'chishi to'xtaydi. Bu usulda molekulyar massani hisoblash uchun quyidagi tenglama qo'llaniladi:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{\omega^2 (1 - V \rho_0) (x_2^2 - x_1^2)}$$

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

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 p \tau}{8V \cdot l}$$

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

$$\eta_{\text{нuc}} = \frac{t_1}{t_0}$$

bu yerda, t_0 va t_1 erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma kontsentratsiyasi orasidagi munosabatdan $c=0$ gacha ekstrapolyatsiya qilib xarakteristik qovushqoqlik topiladi.

Viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida ham ma'lumot beradi.

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

Polimerlarning molekulyar massasi ortishi bilan makromolekula uchlaridagi guruhlarining zanjirdagi ulushi kamayib boradi va kimyoviy usulning aniqligi pasayadi. Kimyoviy usul bilan $\overline{M} \leq 5 \cdot 10^4$ bo'lgan molekulyar massani aniqlash mumkin.

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

$$\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z}$$

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

Kimyoviy usul o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymatini beradi.

a) *Poliefirlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliefir makromolekulalari uchlarida karboksil va gidroksil guruhlar tutadi. Poliefirlarning molekulyar massasini kislotasi soni (KS) va gidroksil soni (GS) ni aniqlash orqali quyidagi formulalar vositasida topiladi:

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.}$$

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{\Gamma.C.}$$

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

$$\overline{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{K.C. + \Gamma.C.}$$

b) *Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash.* Poliamidlar makrozanjiri uchlarida amin va karboksil guruhlar tutadi. Poliamidlar molekulyar massasi ana shu guruhlarni aniqlash orqali topiladi:

$$\bar{M}_n = \frac{36,5 \cdot 1000}{A.C.}$$

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 1000}{K.C.}$$

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

$$\bar{M}_n = \frac{56,11 \cdot 2 \cdot 1000}{A.C. + K.C.}$$

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

$$\bar{M}_n = \frac{43 \cdot 2 \cdot 1000}{\vartheta}$$

Gel-filtratsiya yoki gel-xromatografiya usuli. Gel-xromatografiya usulida maxsus kolonkalar (zanglamas po'latdan tayyorlanadi) har xil suyuqliklarda yaxshi bo'kadigan choklangan polimer iviqlar bilan to'ldirilgan bo'ladi. Suvli eritmalarda ishlash uchun sefadeks-S (epixlorgidrin bilan choklangan dekstran), biogel-R (bis-metilendimetakrilamid bilan choklangan poliakrilamid), sferon-R (dimetakrilat-etilenglikol bilan choklangan polioksietilenmetakrilat), organik eritmalar uchun sefadeks-LH, stirogel (divinilbenzol bilan choklangan polistirol) va maxsus tayyorlangan g'ovak shishalar qo'llanadi.

a) *Chiziqsimon amorf polimerlarning molekulyar massasini ularning oquvchanlik harorati orqali aniqlash.* Poliizobutilen asosida olib borilgan tajribalar shuni ko'rsatadiki, polimerlarning oquvchanlik harorati (T_{oq}) molekulyar massa ortishi bilan tez ortadi, shishalanish harorati (T_{sh}) esa o'zgarmaydi. Polimerlanish darajasi va haroratlar farqi ($T_{oq} - T_{sh}$) orasida oddiy munosabat mavjud:

$$\lg \bar{P} = A + B \frac{T_{ok} - T_u}{C + (T_{ok} - T_u)}$$

bu yerda, \bar{P} – polimerlanish darajasi; A, V, C lar berilgan polimergomologik qator uchun mos keladigan o'zgarmas kattaliklar.

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

$$\lg \eta = 6,40 + \frac{1897}{T} + 0,1764 \sqrt{P_w}$$

bunda, η -suyuqlama qovushqoqligi; T -mutlaq harorat; \bar{P}_w - polimerlanish darajasi.

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

Nazorat savollari

1. Nima uchun polimerlarning aniqlangan molekulyar massasi o'rtacha qiymatni tashkil qiladi?
2. Polimerlarning polidispersligi nima?
3. O'rtacha arifmetik va o'rtacha massaviy molekulyar massalar o'rtasida qanday farq bor?
4. Polimer eritmalari nima uchun qovushqoqlikka ega?
5. Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α konstantalarning fizik-ma'nosini tushuntiring.
6. Polimer eritmasining qovushqoqligi bilan erituvchi tabiati orasida qanday bog'lanish bor?
7. O'rtacha arifmetik molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi?
8. O'rtacha massaviy molekulyar massa qanday usullar bilan aniqlanadi? O'rtacha qovushqoq molekulyar massa qanday aniqlanadi?
9. Osmometrik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
10. Krioskopik usul bilan molekulyar massa qanday aniqlanadi?
11. Molekulyar massani aniqlashning diffuziya usuli nimaga asoslangan?
12. Molekulyar massani aniqlashning ultratsentrifugalash usuli va uning imkoniyatlari nimalardan iborat?
13. Polimerlarni cho'ktirib va eritib fraktsiyalashning eksperimental mohiyatini tushuntiring.
14. Nima uchun polimer eritmalarining osmotik bosimi erituvchi tabiatiga bog'liq bo'ladi?
15. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning diffuziya va sedimentatsiya usullari nimaga asoslangan?
16. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning nur yoyish usuli nimaga asoslangan?
17. Gel-xromatografiya usuli va uning ahamiyati.
18. Polimerlar molekulyar massasini aniqlashning zanjir uchlaridagi funktsional guruhlar usuli nimaga asoslangan?
19. Molekulyar-massaviy taqsimotning integral va differentsial egrilari qanday tuziladi?

AMALIY MASHG'ULOTLAR

5.1-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI VISKOZIMETRIK USUL BILAN ANIQLASH

Ishning maqsadi: Turli xil konsentratsiyali polimer eritmalari qovushqoqligini aniqlab, molekulyar massani hisoblash.

Reaktivlar: Poliakrilamid, polivinilpirrolidon, polistirol, polimetilmetakrilat yoki boshqa polimerlar (o'qituvchi tomonidan beriladi) ni 0,2 g/100 ml konsentratsiyali eritmalari.

Jihozlar: Termostat, modifikatsiyalangan Ubbelode viskozimetri sekundomer, pipetka, (10 ml li), rezina naycha, rezina nok.

Ishning bajarilishi: Ishning bajarilishi uchun polimer, erituvchi va xarorat 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 xolda, 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'lishiga yetarli bo'lishi kerak. Polimer eritmasi pipetka orqali aniq o'lchanishi lozim. Birinchi quyilgan eritmani ham xuddi erituvchi bilan ishlangan tartibda viskozimetr sharchasidan oqib o'tish davri o'lchanadi. Polimer eritmalarini suyultirish shu viskozimetrning o'zida bajariladi. Buning uchun dastlab olingan eritmaning ustiga teng hajmda pipetka orqali erituvchi quyiladi, 15-20 daqiqa eritmani muvozanatga kelguncha va uning xarorati termostat xaroratiga tenglashguncha kutib turiladi. Eritmani suyultirish kamida 3 marta amalga oshiriladi. Eritmaning har bir konsentratsiyasida bajariladigan ishlar xuddi yuqorida bayon etilganidek bajariladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	Eritmaning konsentratsiyasi	Toza erituvchining oqish vaqti sek, τ	Eritmaning oqish vaqti, sek, τ	$\eta_{nis} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} \cdot 1$	$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{t_0}$

Toshpiriq: Olingan natijalardan η_{kel} qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi. Grafikdan xarakteristik qovushqoqlik topiladi va Mark-Kun-Xauvink tenglamasi $[\eta]=KM^\alpha$ dan foydalanib polimerning

molekulyar massasi xisoblanadi. K va α larning qiymatlari ilovada keltirilgan jadvaldan olinadi.

5.2.-ISH. MAKROMOLEKULANING BO'KISH KOEFFITSIENTINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer zanjirining qo'zg'almagan o'lchamlarini, polistirol makromolekulalarining yaxshi erituvchida bo'kish koefitsientini va makromolekulaning statistik segmenti o'lchamini aniqlash.

Reaktivlar: 0,5 g/dl konsentratsiyali polistirol fraksiyalarining tsiklogeksanli eritmalari.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pinetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Ushbu ishda tsiklogeksandagi polistirol eritmasining xarakteristik qovushqoqligini θ -haroratda (polistirol-tsiklogeksan sistemasi uchun 34°C) va 44°C da aniqlash. Har ikkala xaroratda toza erituvchi va undan keyin polimer eritmasining oqish vaqti o'lchanadi. Buning uchun xona xaroratida bir-biridan ajralib qavatlanib qoladigan polistirol va tsiklogeksan aralashmasini magnitli aralashtirgichda qizdirib turib eritma holiga ksltiriladi.

Ishni Ubbelode viskozimetrida amalga oshiriladi. Viskozimetрни termostatga (34°C) o'rnatib undagi toza erituvchining oqish vaqtini kamida 3 marta o'lchanadi. Bunda sekundomerda o'lchangan vaqt 0,4 soniyadan ko'pga farq qilmasligi kerak. Viskozimetrdagi erituvchini to'kib tashlab uni quritib polimer eritmasidan 7 ml quyiladi va uning ham kapillyardan oqib o'tish vaqti o'lchanadi. Eritmani suyultirishni bevosita viskozimetrning o'zida avval 7, keyin 14 va oxirgi suyultirishda 28 ml toza erituvchi qo'shib amalga oshiramiz, va har suyultirishdan so'ng eritmaning oqish vaqti aniqlanadi.

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi. Har bir harorat uchun alohida jadval tuziladi.

№	Eritma konsentra-tsiyasi	Toza erituvchining oqish vaqti soniya, τ	Eritmaning oqish vaqti, soniya, τ	$\eta_{mis} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{sol} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{C}$

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida keltirilgan qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigini ikkala harorat (34 va 44°C) uchun chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni ordinata o'qigacha davom ettirib xarakteristik qovushqoqlikni har bir harorat uchun topiladi. Polistirol qo'zg'almagan makromolekulasining o'lchamini quyidagi formula orqali hisoblaymiz:

$$[\eta]_0 = F \cdot \frac{(h^2)^{3/2}}{M}$$

bunda h^2 -zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa; F-doimiy qiymat, 2,84 1023; M-monomer zvenosining molekulyar massasi.

Polistirol makromolekulalari uramasining yaxshi erituvchidagi (44°C da tsiklogeksanda) bo'kish koeffitsientini $\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_\theta}\right)^{1/3}$ orqali aniqlanadi.

Polistirol statistik sigmentining o'lchami, karbozanjirli vinil polimerlar uchun C-C bogining uzunligi 0,154 nm va valent burchati $\nu = 109,5^\circ$ ($\sin \nu/2 = 0,816$) ekanligini hisobga olgan holda quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$b = \frac{\bar{h}_\theta^2}{n \cdot \ell \cdot \sin \nu/2}$$

Bular asosida segmentdagi monomer zvenolari sonini hisoblash mumkin:

$$n_s = \frac{b}{2\ell \cdot \sin \nu/2}$$

Olingan natijalarni jadvalga yoziladi:

$(\bar{h}^2)_\theta^{1/2}, \text{nm}$	α_{44}^0	b, nm	n_s

Topshiriq. Haroratning erituvchi sifatiga va makromolekula o'lchamlariga ta'sirini; polimerning statistik segmenti va uning o'lchami nimalarga bog'liq ekanligini tushuntiring.

5.3-ISH. MARK-KUN-XAUVINK TENGLAMASIDAGI K va α PARAMETRLARINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polistirol-tsiklogeksan sistemasi uchun 34°C da Mark-Kun-Xauvink tenglamasidagi K va α doimiylarni aniqlash.

Reaktivlar: Tsiklogeksan va konsentratsiyasi 0,5 g/dl bo'lgan polistirol 3 ta fraksiyasining tsiklogeksandagi eritmalari.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: 5.1-ishda ko'rsatilgan usul bilan polistirolning 3 ta fraksiyasi xarakteristik qovushqoqligini 34°C da aniqlanadi. Xona haroratida polistirol va tsiklogeksan aralashmasi qavatlariga ajralib qolishi sababli uni qizdirib, magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirib eritma holiga keltiriladi.

O'lchash ishlarini Ubbelodening kapillyar viskozimetrida amalga oshiriladi (5.1-ishga qarang). Natijalarni yozish shakli ham xuddi 5.1-dagidek. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va

undan polistirool 3 ta fraktsiyasi uchun xarakteristik qovushqoqlik topiladi. Molekulyar massa va xarakteristik qovushqoqlikni bilgan holda $\lg[\eta]$ ning $\lg M$ ga bogliqlik grafigi chiziladi. Undan foydalanib $\lg|\eta| = \lg K + \alpha \lg M$ tenglamasidagi K va α aniqlanadi.

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Fraktsiyalarning molekulyar massasi	$\lg M$	$\lg[\eta]$	K	α

Topshiriq: Eritmadagi polistirool makromolekulasining shakli haqida xulosa qiling; polistiroolning hamma fraktsiyalari uchun qo'zg'almagan o'lchamlar va segmentni hisoblang (5.1-ishga qarang); polimer molekulyar massasi bilan segmentning o'lchami orasida bog'liqlik bor yoki yo'qligini tushuntiring.

5.4-ISH. ULTRABINAFSHA NUR BILAN NURLANTIRILGAN POLIMERNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat eritmasini ultrabinafsha nur bilan nurlantirib, uning molekulyar massasini aniqlash.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilatning 0,5 g/dl konsentratsiyali xloroformdagi eritmasi, xloroform.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, simob-kvarts chirog'i, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka, 10 ml li o'lchov tsilindri, kvarts probirka.

Ishning bajarilishi: O'lchov ishlari 25⁰C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi (5.1-ishga qarang). Avval nurlantirilmagan polimer eritmasining xarakteristik qovushqoqligi 5.1-ishda ko'rsatilganidek aniqlanadi. O'sha eritmadan kvarts probirkaga 8 ml quyilib ultrabinafsha nur bilan nurlantiriladi. Nurlatish vaqti o'qituvchi tomonidan belgilanadi (10-30 min.). Nurlatilgan eritmadagi polimer xarakteristik qovushqoqligi aniqlanadi. Natijalar 5.1-ishdagi jadval shaklida yoziladi.

Natijalarni hisoblash. Nurlantirilmagan va nurlantirilgan polimer eritmalari keltirilgan qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi ($\eta_{\text{kel}} = f(C)$) chiziladi. Ekstrapolyatsiya yo'li bilan xarakteristik qovushqoqlik har ikki eritma uchun aniqlanadi. Nurlantirilmagan va nurlangirilgan eritmalardagi polimetilmetakrilatning molekulyar massalari $[\eta] = KM^\alpha$ formulasi yordamida hisoblanadi. Polimetilmetakrilat xloroform sistemasi uchun 25⁰C da $K = 0,48 \cdot 10^{-4}$ va $\alpha = 0.80$.

Topshiriq. Polimer molekulyar massasining o'zgarish sabablarini tushuntiring va nurlantirishda sodir bo'ladigan reaksiyalar tenglamalarini yozing.

5.5-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARINING POLIDIS-PERSLIGINI VISKOZIMETRII USULDA BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polistirol molekulyar massasini yaxshi na yomon erituvchilarda aniqlash hamda polimer polidisperslik darajasini baholash.

Reaktivlar: Polistirolning toluoldagi 1 g/dl kontsentratsiyali eritmasi, toluol, etanol.

Jihozlar: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka, 50 ml li yassi tubli kolba.

Ishning bajarilishi: Yaxshi erituvchi sifatida toluol, yomon erituvchi sifatida esa tarkibida 25 haj.% etanol tutgan toluol-etanol aralashmasi ishlatiladi. O'lchamlar 25⁰C da Ubbelode viskozimetrida bajariladi (5.1-ishga qarang). Dastlab polistirolning yaxshi erituvchidagi xarakteristik qovushqoqligi aniqlanadi.

Yomon erituvchida polistirol eritmasini tayyorlash uchun polistirolning toluoldagi 5 ml eritmasiga (C=1 g/dl) 2,5 ml toluol va 2,5 ml etanol qo'shiladi. Eritma tiniq qolishi uchun etanolni eritmaga aralashtirib turib asta-sekinlik bilan qo'shiladi. Natijada polistirolning toluol va etanol aralashmasidagi 10 ml eritmasi (C=0,5 g/dl) hosil bo'ladi. O'lchashlarni bajarish vaqtida suyultirish uchun 30 ml toluol va 10 ml etanoldan iborat aralashma tayyorlab olinadi. So'ngra yomon erituvchidagi polistirol eritmasining xarakteristik qovushqoqligi aniqlanadi. Natijalarni 5.1-ishdagidek jadvalga yoziladi.

Natijalarni hisoblash. Polistirolniig yaxshi va yomon eritmalari uchun $\eta_{\text{kel}}=f(C)$ bog'liqlik grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni nolinch kontsentratsiyagacha ekstrapolyatsiya qilib xarakteristik qovushqoqlik qiymati topiladi va yaxshi, yomon erituvchilarda polistirolning molekulyar massalari (M_{η_1} va M_{η_2}) hisoblanadi. Molekulyar massalarni $[\eta]=KM^\alpha$ formulasi yordamida hisoblanadi. Bunda K va α doimiylarining qiymatlari 5.2-jadvalidai olinadi.

Mark-Kun-Xauvink tenglamasi doimiylari

Polimer-erituvchi sistemasi	$K \cdot 10^{-4}$	α	T, ⁰ C
Polistirol-toluol	1,18	0.72	25
Polistirol-toluol (75%)+etanol (25%)	10,80	0,50	25

Yaxshi va yomon erituvchilarda topilgan molekulyar massalar qiymatlarining nisbati hisoblanadi.

Polimer-erituvchi	$[\eta]$	M_n	M_{n1}/M_{n2}

Topshiriq. Polimer eritmasi qovushqoqligiga erituvchi sifatining ta'sirini tushuntiring.

5.6-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDIS-PERSLIGINI TURBIDIMETRIK TITRLASH USULI BILAN BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polimer eritmalarining turbidimetrik titrlash integral va differentsial egri chiziqlarini olish.

Reaktivlar: Polimetilmetakrilatning atsetondagi 0,01% li eritmasi, atseton, suv.

Jihozlar: Fotoelektrik kolorimetr (FEK), 18x50 mm 3 dona kyuveta, magnitli aralashtirgich, 25 ml li byuretka, 50 ml li yassi tubli 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 tubli kolbaga 15 ml polimetilmetakrilatning atsetonli eritmasidan quyib magnitli aralashtirgichning tayoqchasi tushiriladi va kolbani magnitli aralashtirgich ustiga quyib eritmada sezilar-sezilmas loyqa hosil bo'lguncha suv bilan titrlanadi. Titrlashga sarf bo'lgan cho'ktiruvchining hajmi aniqlanadi. Shundan so'ng kyuvetada aniq titrlash o'tkaziladi. Kyuvetaga polimer eritmasidan 15 ml quyib, eritmaga magnitli aralashtirgich tayoqchasi tushiriladi va to'xtovsiz aralashtirib turib kyuvetaga tezlik bilan suv qo'shiladi (bunda qo'shilgan suv qo'pol titrlashdagiga qaraganda 2 ml kam bo'lishi kerak). Boshqa ikkita kyuvetaga toza erituvchi quyiladi. Bunda kyuvetalarning nur o'tayotgan devorlari toza bo'lishiga alohida ahamiyat berish kerak. Kyuvetalarni FEK ning maxsus qismiga joylashtirib polimer eritmasining optik zichligi o'lchanadi. So'ngra eritmali kyuvetani magnitli aralashtirgichga qo'yib 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 konsentratsiyasi va hajmi: Qo'pol titrlashga sarflangan cho'ktiruvchining hajmi:

Shartli belgilar: V-qo'shilgan cho'ktiruvchining hajmi; D-polimer eritmasining optik zichligi: D₀-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; D₁-polimer ajrab chiqqandagi

eritmaning optik zichligi: D_2 -eritmani cho'ktiruvchi bilan suyultirilganda kiritilgan tuzatmali optik zichligi.

V	$V = \frac{V}{V_0 - V}$	$1-\gamma$	D	$D_1=D-D_0$	$D_2 = \frac{D_1}{1 - \gamma}$

Natijalarni hisoblash. Abstsissa o'qiga γ ning, ordinata o'qiga esa D_2 ning qiymatlarini qo'yib turbidimetrik titrlashning integral egri chizig'i chiziladi. γ bo'yicha hosil qilingan egri chiziqni grafik differentsiallab titrlash differentsial egri olinadi. Buning uchun abstsissa 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 abstsissa o'qiga parallel bo'lgan to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi. Har bir tanlangan nuqta uchun $\Delta D_2/\Delta \gamma$ o'sish nisbati hisoblanadi. Abstsissa o'qiga γ ni, ordinata o'qiga $\Delta D_2/\Delta \gamma$ ning qiymatlarini qo'yib differentsial egri chiziq chiziladi. Integral va differentsial egri chiziqlar bitta grafikka chiziladi.

Topshiriq. Turbidimetrik titrlashning integral va differentsial egri chiziqlarini va turbidimetrik titrlash egri chiziqlaridan molekulyar-massaviy taqsimlanish egri chiziqlariga qanday o'tish mumkinligini tushuntiring.

5.7-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDISPERS- LIGINI GEL-XROMATOGRAFIYA USULI BILAN BAHOLASH

Ishning maqsadi: Polivinilpirrolidon fraktsiyalari uchun elyuirlanish egri chiziqlarini chizish va polimer makromolekulalarining molekulyar massasi hamda hajmiy taqsimlanish koeffitsientini baholash.

Reaktivlar: Polivinilpirrolidon fraktsiyalarining 0,5 g/dl konsentratsiyali suvli eritmaları.

Jihozlar: Xromatografik kolonka, SF-26 xilidagi spektrofotometr, 10x10 mm li kyuveta (2 dona), probirkalar to'plami bilan shtativ, 10 ml li o'lchov tsilindri 1 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi va natijalarni hisoblash. Ishni G-100 rusumli sefadeks-dekstranning suvda bo'kkan geli bilan to'ldirilgan xromatografik kolonka yordamida bajariladi. Kolonkada gel qavatining balandligi 30 sm bo'lishi kerak. Ishni boshlashdan avval gel qavati ustidagi ortiqcha distillangan suv tushirib yuboriladi. Pipetka yordamida kolonkaga 1 ml polivinilpirrolidon eritmasi quyiladi va eritma gelga shimilib ketguncha kutiladi. So'ngra gel ustida qalinligi 1 sm bo'lgan suv qatlami hosil bo'lguncha pipetka yordamida distillangan suv quyiladi. Ishchi eritma gelga shimilib ketishi bilan kolonkaga to'xtovsiz distillangan suv yuborib turib va o'lchov tsilindriga fraktsiyalarni yig'ib polimerni elyuirlashni boshlanadi. Har bir fraktsiya alohida probirkaga

quyiladi. Fraktsiya hajmi aniq o'lanishi lozim. Birinchi fraktsiya hajmi 10 ml, keyingi har biriniki esa 3 ml bo'lishi kerak. Jarayonni elyuatning umumiy hajmi 50 ml ga etguncha davom ettiriladi. Elyuat fraktsiyalaridagi polimer kontsentratsiyasini UF-spektroskopik usulda aniqlanadi. Buning uchun spektrofotometr yordamida har bir fraktsiyaning optik zichligi D ($\lambda=225$ nm va kyuvetadagi eritma qatlamining qalinligi 1 sm) o'lanadi. Ikkinchi kyuvetada albatta erituvchi-distillangan suv bo'lishi kerak. *Natijalarni yozish shakli:*

Probirka tartib raqami	Elyuatning umumiy hajmi, V_e , ml	D_{225nm}

Ordinata o'qiga fraktsiyalarning optik zichligi D , abstsissa o'qiga esa-elyuillangan fraktsiyalar hajmi V_e qo'yib polivinilpirrolidonning elyuillanish egri chizig'i chiziladi. Elyuillanish egrisi polimerning molekulyar-massaniy taqsimlanish egrisiga mos keladi. Polivinilpirrolidon molekularining ayni molekulyar massadagi hajmiy taqsimlanish koeffitsienti K_α ni quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$V_e = V_0 + K_\alpha \cdot V_i$$

bunda V_e -elyuillanayotgan hajm; V_0 -gelning erkin hajmi, ya'ni gel zarrachalari orasidagi hajm; V_i -gelni ichki hajmi.

Odatda, eng yirik molekularlar birinchi bo'lib elyuillanadi. Shuning uchun $V_e = V_0$

Kolonkaning V_0 va (V_0+V_i) parametrlari o'qituvchi tomonidan beriladi. Ular juda katta na juda kichik zarrachalarning elyuillanish hajmlari bo'yicha avval aniqlangan bo'ladi. V_e ning qiymati sifatida elyuillanish egri chizig'idagi maksimumga to'g'ri kelgan elyuillanuvchi hajm olinadi. Shu hajmga ko'ra darajalangan egri chiziq bo'yicha molekulyar massa baholanadi.

Topshiriq. Xromatografik kolonkaning ishlash printsipini va olingan elyuillanish egrisi orasidagi o'xshashlik (mos tushish)ni tushuntiring. Hajmiy taqsimlanish koeffitsienti qanday ma'noga ega?

5.8-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Har xil kontsentratsiyali polimer eritmasi muzlash haroratini aniqlash va uning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Polimer, erituvchi, sovutuvchi aralashma.

Jihozlar: Krioskop, suv hammomi, 25 ml li pipetka, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Krioskop yacheykasini tortib olib, unga 25 ml tozalangan erituvchi quyiladi va erituvchili krioskop analitik tarozida tortib erituvchining og'irligi (P_0) aniqlanadi. Krioskop yacheykasini kriostatga

joylashtirib, erituvchini aralashtirgan holda (kriostatdagi sovutuvchi aralashmaning harorati erituvchining muzlash haroratidan 1-2⁰C. 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 haroratlarini 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 konsentratsiyali eritmasi bilan ham qilinadi. Bunda polimerning qolgan namunalari ham yacheykadagi erituvchiga solinaveradi ($\Delta r^I = \Delta r^{II} = \Delta r^{III} = 0,05 \text{ g}$).

Natijalar jadvalga yoziladi.

№	Polimer miqdori, gr	Polimer eritmasi konsentratsiyasi. %	Eritmaning kristallanish harorati. ⁰ C	Muzlash haroratining pasayishi
1	P ₁	C ₁ =(P ₁ ·100)/P ⁰	T ₁	ΔT ₁ =T ₀ -T ₁
2	P ₁ +Δp ^I =P ₂	C ₂ =(P ₂ ·100)/P ⁰	T ₂	ΔT ₂ =T ₀ -T ₂
3	P ₂ +Δp ^{II} =P ₃	C ₃ =(P ₃ ·100)/P ⁰	T ₃	ΔT ₃ =T ₀ -T ₃
4	P ₃ +Δp ^{III} =P ₄	C ₄ =(P ₄ ·100)/P ⁰	T ₄	ΔT ₄ =T ₀ -T ₄

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida polimer eritmasining har bir konsentratsiyasi uchun ΔT/C hisoblanadi va ΔT/C ning C bo'yicha grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyatsiya qilib (ΔT/C)_{c→0} topiladi. Topilgan (ΔT/C)_{c→0} qiymati va erituvchi krioskopik doimiysi (ilovadagi jadvalga qarang) polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi.

$$\bar{M}_n = \frac{K_K}{(\Delta T_K / C)_{c \rightarrow 0}}$$

5.9-ISH. POLIMER MOLEKULYAR MASSASINI OSMOMETRIK USUL BILAN ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer eritmasining har xil konsentratsiyali eritmaları osmotik bosimini aniqlash va polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Polimer-polistrol, erituvchi-toluol, simob.

Jihozlar: Tsimm-Meyerson osmometri, osmometr uchun idish, yarim o'tkazgich membranalar, termostat, katetometr, 100 sm³ hajmli o'lchov kolbalari, shlifli qopqog'i bilan (4 ta), 50 sm³ hajmli stakan, uzun ignasi bilan 10 sm³ li shprits, shpatel, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Polimerning to'rt xil konsentratsiyali eritmasini tayyorlash uchun hajmi 100 sm³ bo'lgan 4 ta o'lchov kolbasiga 0,05; 0,075; 0,100 va 0,125 g miqdorida qayta cho'ktirilgan va doimiy og'irlikka ega bo'lguncha quritilgan polimer solib ustiga tozalangan erituvchidan 50 sm³ dan quyiladi. Polimer to'liq erib ketgach shprits yordamida yacheykaga kapillyar orqali eritma quyiladi. So'ngra kapillyarga nixrom sim kiritib, kapillyarning kengaygan joyiga simob quyiladi. To'ldirilgan ushbu osmometr idishga solinadi va erituvchi sathi solishtirish kapillyari pastki qismidan 1 sm yuqorida qilib erituvchi quyiladi. Idishni qopqog'i bilan yopib, 30±0,01⁰C li termostatga joylashtirib 30 daqiqa davomida eritma harorati muvozanatga keltiriladi. So'ngra sim vositasida kapillyardagi eritma sathini kapillyardagi erituvchi sathiga to'g'rılanadi. Bu o'lchashlarning boshlanishi deb olinadi. Katetometr yordamida Δh o'zgarish qiymatiga ega bo'lguncha osmometr kapillyarlaridagi suyuqliklar sathlarining farqi har soatda o'lchab turiladi. Muvozanatga kelgan Δh 3-4 soat mobaynida o'zgarish kerak.

Olingan natijalarning ishonchli ekanligini tekshirish uchun sim vositasida o'lchov kapillyaridagi sathni muvozanat qiymatidan 0,5 sm yuqori ko'tariladi va uning o'zgarishini teskari yo'nalishda o'lchanadi. Suyuqlik sathining so'nggi holati bilan dastlabki holati orasidagi farq 0,05 sm dan ortiq bo'lmasligi kerak.

Eng past konsentratsiyali polimer eritmasini o'lchab bo'lgandan so'ng yuqori konsentratsiyali eritmalar o'lchanadi. Har bir konsentratsiyali eritmani o'lchab bo'lgandan keyin osmometrni navbatdagi konsentratsiyali eritmaning 2-3 sm³ miqdori bilan 2-3 marta yuviladi. Osmometrni o'lchashlar oldidan erituvchi bilan yuvish mumkin emas.

Tajribani tugatib osmometr bo'shatiladi va erituvchi bilan kamida 3 marta yuviladi, so'ngra shu erituvchi bilan to'ldirib qo'yiladi.

Polimer eritmasining har bir konsentratsiyasi uchun o'lchov kapillyaridagi (h_1) va solishtirish kapillyaridagi (h_2) suyuqliklar sathining vaqt bo'yicha o'zgarishi o'lchanadi va kapillyardagi suyuqliklar sathining farqi (Δh) topiladi. Natijalar jadvalga yoziladi.

Vaqt τ , soat	h_1 , mm	h_2 , mm	Δh , mm

Natijalarni hisoblash. Osmotik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan polimer eritmasi konsentratsiyasi quyidagi formula orqali topiladi:

$$C = \frac{p \cdot 100}{P + p}$$

bunda: p - polimer miqdori, g; P - erituvchi miqdori, g.

Tajribada topilgan Δh asosida polimerning turli xil konsentratsiyali eritmasi uchun $\Delta h/C$ topiladi va $\Delta h/C' = f(C')$ grafigi chiziladi. Grafikdagi tug'ri chiziqni ekstrapolyatsiya qilib ordinata chizig'ida hosil bo'lgan kesmani $\Delta h/C$ deb olinadi

Agar $\Delta h/C' = f(C')$ grafigi to'g'ri chiziq hosil qilmasa, u xolda $\sqrt{\Delta h/C'}$ ning C' ga bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni ekstrapolyatsiya qilib $\sqrt{\Delta h/C'}$ qiymati topiladi. Olingan natijani kvadratga ko'tarib $\Delta h/C'$ qiymat topiladi.

\bar{M}_n ni hisoblash uchun $\bar{M}_n = RT/(\pi/C)$ tenglama yordamida topilgan $\Delta h/C'$ qiymatidan π/C qiymatiga o'tiladi. π ning qiymati (Pa da) $\pi = 0,0980665 \Delta h \cdot \rho$ (a) (ρ - erituvchi zichligi) formula bilan hisoblanadi.

Polimer eritmasi konsentratsiyasini (g/sm^3) quyidagi nisbat orqali aniqlanadi: $C = \frac{c \cdot \rho}{100}$ ning qiymatini (a) tenglamaga qo'yib quyidagi ifodani olamiz:

$$\frac{\pi}{C} = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 0.0980665 \rho (100/\rho) = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9.8066$$

π/C qiymatini (a) tenglamaga qo'yib:

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\frac{\Delta h}{C'} \cdot 9.8066} = \frac{8.3134 \cdot 10^3 T}{\frac{\Delta h}{C'} \cdot 9.8066} = \frac{8.479T}{\frac{\Delta h}{C'}}$$

ifodani olamiz:

30^0 da $T = (273 + 30), \text{K}$;

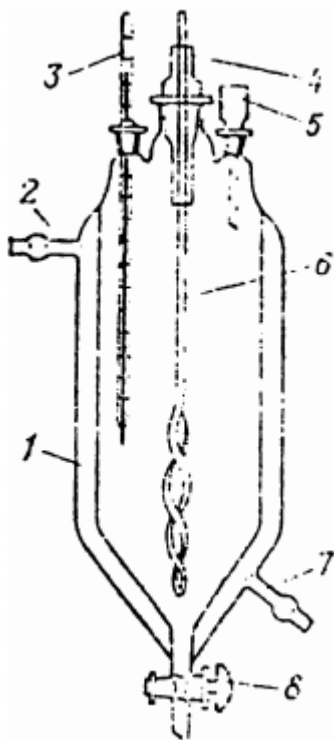
$$\bar{M}_n = \frac{257000}{\frac{\Delta h}{C'}}$$

5.10-ISH. BO'LAKLAB CHO'KTIRISH USULI BILAN POLIMERNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI ANIQLASH.

Ishning maqsadi: Polimerni fraktsiyalarga ajratish, har bir fraktsiyaning miqdori va molekulyar massasini aniqlash hamda molekulyar-massaviy taqsimlanishining integral egri chizig'ini chizish.

Reaktivlar: Namuna-polistirol, erituvchi-metiletiketona, cho'ktiruvchi-metil spirti, toluol-benzol.

Jihozlar: Fraktsiyalarga ajratish qurilmasi, elektromexanik aralashtirgich, U-10 xilidagi termostat (2 ta), $0,1^{\circ}\text{C}$ aniqlikdagi 50°C li termometr, 50 sm^3 hajmli byuretkaga, 1000 sm^3 hajmli konussimon kolba, 300 sm^3 (5 ta) va 500 sm^3 hajmli stakanlar, Shotta shisha filtri (№3), shisha voronka, shisha paxta, suv nasosi, vakuum-eksikator, shpatel, soat shishasi. Fraktsiyalab cho'ktirish qurilmasi (33-rasm), termometr (3), elektromexanik aralashtirgich (6), voronka (5) fraktsiyalarni ajratib olish krani (8) va termostatlovchi qavat bilan jihozlangan hajmi 500 sm^3 uch og'izli kolbadan iborat.



33-Rasm. Fraktsiyalarga ajratish qurilmasi.

1-termostatlovchi qobiq; 2,7-naychalar;
3-termometr; 4-aralashtirgich uchun shlifli naycha; 5-voronka; 6-aralashtirgich; 8-kran

Ishning bajarilishi: Fraktsiyalashni polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shib borish yo'li bilan amalga oshiriladi. Har gal cho'ktiruvchi miqdorini oshira borib, molekulyar massasi kamayib boruvchi polimer fraktsiyalari olinadi. Fraktsiyalash kolbasini 2 ta uchtarmoqli kran vositasida 2 ta suvli termostatga ulanadi. Kolbadagi eritma haroratini qurilmani termostatlarga navbati bilan ulab boshqarib turiladi.

1000 sm^3 hajmli konusli kolbaga 5 g qayta cho'ktirilgan va massasi o'zgarmas: holga keltirilgan polistirol kukuni va 500 sm^3 metiletiketona quyiladi. Polimer batamom erigandan so'ng. qattiq zarrachalardan tozalash uchun eritma shisha paxtadan o'tkazib filtrlanadi va fraktsiyalovchi qurilmaga quyib aralashtirgan holda $20\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ da termostat haroratigacha isitiladi. Eritmaga voronka orqali byuretkada barqaror loyqa hosil bo'lguncha tomchilatib metil spirti qo'shiladi. Metil spirti zaharli va oson alanganadi. Shuning uchun tajriba mo'rili shkaf ostida alanganadan holi holda bajarilishi kerak. So'ngra polimer eritmasini loyqa yo'qolguncha aralashtirib turib qizdiriladi va aralashtirmasdan boshlang'ich haroratga kelguncha asta-

sekin sovutiladi, bunda polimer fraktsiyasi cho'kmaga tushadi. Fazalar to'liq qavatlariga ajraganidan keyin gelsimon fazani jo'mrak orqali yig'gich-stakanga quyib olinadi.

Ajratib olingan gel ozroq toluolda eritiladi va aralashtirib turib eritma hajmiga nisbatan o'n marta ko'p metil spirti quyiladi. Tushgan cho'kmani bir necha marta metil spirti bilan yuvib dekantatsiya qilinadi va №3 filtr orqali filtrlab, filtrdagi cho'kmani yana metil spirti bilan yuviladi. Cho'kmani filtrdan tortilgan byuksga solinadi. Byuksni vakuum-eksikatorga joylashtirib 60⁰C da massasi o'zgarasdan qolguncha quritiladi.

Navbatdagi fraktsiyani olish uchun polimer eritmasiga 20⁰C tomchilatib metil spirti quyamiz. Spirt aralashmani aralashtirib turgan holda oq loyqa hosil bo'lguncha qo'shiladi. Fraktsiyalash shu tarzda davom etaveradi. 10 ta fraktsiya ajratib olingandan so'ng qolgan eritma juda suyulib ketadi, bu esa keyingi fraktsiyalarni olishni murakkablashtirib qo'yadi va ko'p vaqt talab qiladi. Fraktsiyalash samarasini oshirish uchun polimer eritmasi kontsentrlanadi. Buning uchun 1% li eritma hosil bulguncha vakuumli suv nasosi vositasida eritmadagi erituvchining ma'lum qismi bug'latiladi va fraktsiyalash davom etgiriladi. So'nggi fraktsiyani erituvchini to'liq bug'latish natijasida olinadi.

Dastlabki 3-5 fraktsiyalarni yuqoridagi usul bilan qayta fraktsiyalanadi va yana 3-5 ta fraktsiya olinadi.

Dastlabki va qayta fraktsiyalash natijasida 15-20 ta fraktsiya olinadi. Har bir fraktsiyaning massasi P_i da vickozimetrik usul bilan molekulyar massalari M_i aniqlanadi. Tajriba natijalari jadvalga yoziladi.

1-jadval

Dastlabki fraktsiyalash			Qayta fraktsiyalash		
Fraktsiyalar tartib raqami №	Fraktsiyalar massasi P _i	Fraktsiyalar molekulyar massasi, M _i	Fraktsiyalar tartib raqami №	Fraktsiyalar massasi. P _i	Fraktsiyalar molekulyar massasi. M _i

2-jadval

Fraktsiyalar tartib raqami №	Fraktsiyalar massasi, P _i , g	Fraktsiyaning massa ulushi, W _i	Fraktsiyaning integral massa ulushi $W_x = \sum_{i=1}^x P_i$	$[\eta]_i, \text{Sm}^3/\text{g}$	M _i

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida har bir fraktsiyaning massa ulushini hamma fraktsiyalar massa ulushiga nisbati hisoblanadi:

$$W_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^x P_i}$$

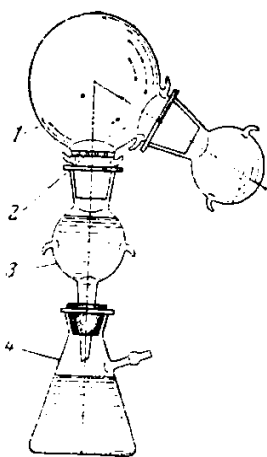
Hamma fraktsiyalarni M_i qiymatining ortib borishi tartibida bir qatorda joylashtiriladi va eng kichik molekulyar massali fraktsiyadan boshlab hamma fraktsiyalar ulushi yig'indisidagi har bir fraktsiyaning integral massa ulushi aniqlanadi. Natijalar 2-jadvalga yoziladi.

Fraktsiyalashning to'g'ri amalga oshirilganligini tekshirish quyidagi formula orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^x W_i [\eta]_i$$

Hamma fraktsiyalar uchun $\sum_{i=1}^x W_i [\eta]_i$ qiymati fraktsiyalanmagan polimerning $[\eta]$ ga teng bo'lishi kerak. Yuqoridagi tenglama bilan hisoblangan $[\eta]$ qiymati va tajriba yo'li bilan topilgan $[\eta]$ farqlari orqali polimer fraktsiyalarining yo'qolgan qismi aniqlanadi. Agar $[\eta]$ ning hisoblab topilgan qiymati tajribadagidan katta bo'lsa, u holda yo'qotish quyimolekulyar fraktsiyalar hisobiga bo'ladi. Hisoblab topilgan $[\eta]$ qiymati tajriba asosida topilgan $[\eta]$ qiymatidan kichik bo'lsa yo'qotish yuqorimolekulyar fraktsiyalar hisobiga bo'ladi. 2-jadvaldagi natijalar asosida W_x - M_i koordinatalarida polimerning molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

5.11 -ISH. POLIMERNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI BO'LAKLAB ERITISH ORQALI ANIQLASH.



34-rasm. Bo'laklab eritish orqali fraktsionirlash qurilmasi.

Ishning maqsadi: Polimerni fraktsiyalash, har bir (fraktsiya uchun polimerning massasi va molekulyar massasini aniqlash va molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'ini chizish.

Reaktivlar: Polimer-polistiro'l, erituvchi-benzol, ("krioskopiya uchun"), cho'qtiruvchi-metil spirti (x.ch).

Jihozlar: Fraktsiyalovchi qurilma (34-rasm), termostat, kristallizator ($d=15-20\text{sm}$), vakuum-eksikator, suv vakuum-nasosi, rektifikatsion kolonka uchun shisha nasadka ($d=0,5\text{ mm}$, aylanish soni 1-2), suv xammomi, Erlenmeyer kolbasi, keng og'izli 200 sm^3 hajmli kolba, 100 sm^3 hajmli tsilindr, Petri tovoqchasi, shpatel, soat oynasi.

Eritish yo'li bilan fraktsiyalash hajmi 500 sm^3 bo'lgan shlifli ikki og'izli kolbadan iborat qurilmada (34-rasm) olib boriladi. Kolbaning

bitta og'ziga shisha filtr (№2) ulangan. Ekstraktni ajratib olish uchun ikki og'izli kolba (1) kengaytiruvchi quvur (3) orqali Bunzen sklyankasi (4)ga va suvli vakuum-nasosga ulangan.

Ishning bajarilishi: Fraktsiyalash polimer pardasidan navbatma-navbat alohida fraktsiyalar ajratib olish bilan amalga oshiriladi. Buning uchun avval har xil tarkibli erituvchi-cho'ktiruvchi aralashmalari tayyorlab olinadi. Polimer pardasini navbatma-navbat erituvchi bilan boyib boruvchi aralashma bilan ishlash usuli vositasida molekulyar massasi oshib boruvchi polimer fraktsiyalari olinadi.

Fraktsiyalash tajribasini shisha donachalarni polimer pardasi bilan qoplashdan boshlanadi. Buning uchun 60 sm^3 miqdordagi shisha donachalar benzol bilan yuvilib quritiladi, tortiladi va bir xil qalinlikda kristallizatorga solinadi, so'ngra polistirolning benzoldagi 1% li eritmasi quyiladi. Mo'rili shkaf ostida erituvchi bug'latib yuborilgandan so'ng donachalar tortiltan Petri tovoqchasiga solinadi va vakuum-eksikatorida 50°C da massasi o'zgarmay qolguicha quritiladi.

Polimer parda bilan qoplangan donachalarni fraktsiyalash uchun kolba (1) ga solinadi va tarkibida 20% (hajmiy) benzol tutgan benzol va metil spirti aralashmasidan 100 sm^3 quyiladi. Benzol va metil spirti bug'lari zaharli va tez alanganuvchi bo'lganligi sababli tajribani mo'rili shkafda olib boriladi.

Fraktsiyalash kolbasini qopqoq bilan yopib harorati $20^{\circ}\pm 0,1^{\circ}\text{C}$ bo'lgan termostatga joylashtirib 15 daqiqa davomida chayqatiladi. Termostatdan kolbani chiqarib olib filtrli og'izdagi qopqog'i olib tashlanadi va kengaytiruvchi quvur orqali Bunzen sklyankasiga ulanadi, so'ngra suvli vakuum-nasos vositasida ekstrakt Bunzen sklyankasiga so'rib olinadi. Ekstraktda birinchi fraktsiya bo'ladi.

Polimerli donachalar bor kolbaga yana 100 sm^3 tarkibida 25-30 % (hajmiy) benzol bo'lgan benzol-metil spirti aralashmasi quyib ekstraksiyalash qaytariladi. Keyingi fraktsiyalashlarda asta-sekin benzol-metil spirti aralashmasidagi benzol miqdori 100% gacha oshirib boriladi. Oxirgi, ya'ni eng katta molekulyar massali fraktsiyani ajratib olish uchun polimerli donachalarga benzol quyib bir sutka davomida qoldiriladi.

Polimer fraktsiyalarini ajratib olish uchun eritmani Bunzen sklyankasidan 200 sm^3 hajmli keng og'izli kolbaga solinadi va 70°C li suv hammomida 10-15 sm^3 eritma qolguncha mo'rili shkaf ostida bug'latiladi. Qolgan eritmani shlif qopqoqli Erlenmeyer kolbasiga quyib olinadi. Bug'latish amalga oshirilgan kolbaga ozgina benzol bilan chayqab Erlenmeyer kolbasini vakuumli quritish shkafida massasi o'zgarmay qolguncha 50°C da quritiladi. So'ngra har bir fraktsiya massasi P_i va o'rtacha qovushqoq molekulyar massa M_i aniqlanadi. Natijalar jadvalga yoziladi.

Fraksiyalar tartib raqami	Fraksiyalar massasi, P_i, g	Molekulyar massa, M_i

Natijalarni hisoblash. Amalga oshirilgan fraksiyalashning to'g'riligini aniqlash va hisoblashlarning aniqligi 5.9-ishda ko'rsatilganidek tekshiriladi. Fraksiyalab eritish natijalari quyidagi jadvalga yoziladi:

Aralashma tarkibi (hajm, %)		Fraksiya massasi, P_i, g	Fraksiyaning integral massa ulushi, W_i	$[\eta]_i$	M_i	$[\eta]_i W_i$
benzol	metil spirti		$W_x = \sum_{i=1}^x P_i$			

Natijalar asosida W_x - M_i koordinatlarida molekulyar-massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

5.12-ISH. POLIEFIRLAR MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Poliefir polimerning molekulyar massasini kislotaga va gidroksil sonlarini aniqlash orqali topish.

Reaktivlar: Poliefir polimeri, KOH ning 0,1 n li spirdagi eritmasi, 0,1 n li HCl eritmasi, fenolftalein, sirka anhidridi bilan piridin aralashmasi, KOH ning 0,1 n li eritmasi.

Jihozlar: Qaytarma sovutgich, kaltsiy xloridli shisha naylar, 25 ml hajmli pipetka, 250 ml li konussimon kolbalar, byuretkalar, suv hammomi.

Ishning bajarilishi: Agar chiziqli poliefirlarni yuqorimolekulyar oksikislotalar sifatida qabul qilinsa, ularning molekulyar massasini makromolekulalar uchidagi karboksil guruhlar sonini aniqlash orqali topish mumkin:



Bunday polimerning eritmasini kaltsiy ishqori bilan titrlab kislotaga soni (KS) topiladi va undan molekulyar massa quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$M=56 \cdot 1000/KS$$

bunda 56-KOH ning molekulyar massasi; KS-1 g polimerga to'g'ri kelgan KOH ning milligrammlarda olingan miqdori, ya'ni kislotaga soni.

Poliefir sintezida uchlarida ikkita gidroksil yoki ikkita karboksil guruhlar tutgan makromolekulalar ham hosil bo'lishi mumkin. Buni hisobga olgan holda

ham gidroksil (gidroksil soni GS), ham karboksil (kislota soni KS) guruhlarini aniqlash maqsadga muvofiq bo'ladi. U holda yuqoridagi hisoblash formulasi quyidagicha yoziladi:

$$M=56 \cdot 2 \cdot 1000 / KS + GS$$

Makromolekula uchlaridagi guruhlarini aniqlashdan avval polimer qayta cho'ktirilishi kerak.

Kislota sonini aniqlash. 250 ml li konussimon kolbalarga ikkita (1-2g) aniq tortilgan qayta cho'ktirilgan polimer namunasi solib ustiga KOH ning 0,1 n li spirtli eritmasidan 25 ml dan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimer namunasi solinmagan nazorat tajribasi ham o'tkaziladi.

Ikki soatdan keyin eritmalar filtrlanadi va filtratdan 10 ml olib 0,1 n HCl eritmasi bilan fenolftaleinning pushti rangi yo'qolguncha titrlanadi. Kislota soni quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$KS=(a-b)T \cdot 2,5 \cdot 1000/g$$

bunda a-nazorat tajribasida sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori (ml); b-namunali eritma uchun sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori (ml); g-polimer miqdori (g); T-HCl ning KOH bo'yicha titri (g/ml).

Ikki tajriba natijalari asosida KS ning o'rtacha qiymati olinadi.

Spirtida eriydigan polimerlar KS ni polimerning spirtli eritmasini KOH ning 0,1 n spirtli eritmasi bilan bevosida titrlab aniqlash mumkin.

Gidroksil sonini aniqlash. Shliflar orqali ulangan qaytarma sovutgichli ikkita konussimon kolbalariing har biriga 1 g dan polimer va atsetillovchi aralashmadan (12 hissa suvni sirka angidridi bilan 88 hissa piridin) 25 ml solinadi. Uchinchi kolbaga esa nazorat tajriba uchun faqat atsetillovchi aralashmadan 25 ml solinadi. Har bir sovutgich tepasiga kaltsiy xlorli shisha naylar o'rnatilib, kolbalarni 60⁰C li suv xammomida 2 soat kizdirilali.

Uchchala kolbani sovutgach har biriga 25 ml dan distillangan suv quyiladi va hosil bo'lgan sirka kislotasini fenolftalein ishtirokida 0,5 n KOH eritmasi bilan titrlanadi.

1 g gidroksil tutgan birikmaga to'g'ri kelgan KOH (mg) miqdori-gidroksil soni quyidagi (formula yordamida hisoblanadi:

$$GS=(a-b)T \cdot 2,5 \cdot 1000/g$$

bunda a-KOH ning nazorat tajribada titrlashga sarflangan 0,1 n li eritmasi miqdori (ml); b-KOH ning namunali tajribada titrlashga sarflangan 0,1 n li eritmasi miqdori (ml); (g-namunaning massasi (g); T-KOH eritmasining titri (g/ml).

5.13-ISH. POLIAMIDLARNING MOLEKULAR MASSASINI

ANIQLASH

Ishning maqsadi: Poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: Poliamid namunasi, HCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, KOH 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 sopolimerlar va N-o'rindosh poliamidlar) ham borki, ular spirtlarda yaxshi eriydi. Poliamidlar tahlili uchun ularning eruvchanligiga qarab tayyorlash usulini tanlash lozim. Spirtida erimaydigan poliamidni avval maydalab, so'ng krezol yoki dimetilformamidda eritiladi. Shu eritmani juda tez aralashtirgan xolda 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 namunasi shlifli yopqichi bo'lgan konussimon kolbaga solinadi va ushga 25 ml 0,1 n li HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajribasi qo'yiladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kaltsiy gidroksidning spirtidagi 0,1 n eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1 g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (AS) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$AS=(aT-bT')\cdot 2,5\cdot 1000/g$$

bu yerda 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:

$$M = 36 \cdot 1000 / AS$$

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 buladi. Buning uchun 0,1 n li kislolaning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo'yicha olingan 0,1 n li kislota eritmasi titriga ko'paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan hisoblanadi:

$$M = 56 \cdot 2 \cdot 1000 / KS + AS$$

Poliamidlar kislota soni poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi.

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmalarini potentsiometrik titrlash usuli bilan (bu ayniqsa, kuchsiz asos xususiyatiga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega) yoki polimer erigmalarini xlorid kislota bilan bevosita tayyorlagandagi elektr qarshilikni o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

5.14-ISH. EPOKSID SMOLALARNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH.

Ishning maqsadi: Epoksid smolasidagi epoksid sonini aniqlash orqali uning molekulyar massasini hisoblash.

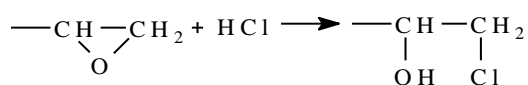
Reaktivlar: Epoksid smolasi, HCl ning 0,2 n li atsetondagi eritmasi, atseton, 0,1 n li NaOH eritmasi, fenolftalein.

Jihozlar: 250 ml li konussimon kolbalar, pipetka, byuretk.

Ishning bajarilishi: Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar tutadi. Epoksid guruhlar miqdorini (E) aniqlash orqali chiziqsimon epoksid smolalar molekulyar massasini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin:

$$M_n = 43 \cdot 2 \cdot 1000 / E$$

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 n li eritmasidan pipetkada 30 sm³ quyamiz. Kolbani yopqich bilan yopib 2,5 soatga o'z holicha qoldiriladi va 10 sm³ atseton qo'shiladi (titrlash vaqtida eritma loyqalanishini oldini olish uchun). Kolbadagini aralashtirib keyin ortiqcha HCl ni fenolftalein ishtirokida 0,1 n li NaOH eritmasi bilan titrlanadi. Ikkita namuna tahlil qilinadi. Natijalariing o'rtacha qiymati olinadi. Parallel ravishda polimer namunasisiz 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 V₁- polimersiz eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n li NaOH eritmasining hajmi, sm³; V₂-tahlil qilinayotgan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n li NaOH eritmasining hajmi, sm³; G'-0,1 n li NaOH eritmasining tuzatma koeffitsienti; 0,0043-0,1 n li NaOH eritmasining 1 sm³ ga to'g'ri kelgan epoksid guruhlar miqdori, g; g-namuna miqdori, g.

Eslatma: 1) HCl ning atsetondagi 0,2 n li eritmasini tayyorlash uchun haydalgan quruq atsetonning 1000 sm³ ga 17 sm³ kontsentrlangan HCl (d=1,18-1,9 g/sm³) qo'shiladi.

2) tahlil qilishdan avval polimerning kislotali yoki ishqoriyligi aniqlanadi (0,1 n li ishqor yoki kislota eritmasi bilan titrlanadi) va hisoblash vaqtida tegishli tuzatma kiritiladi.

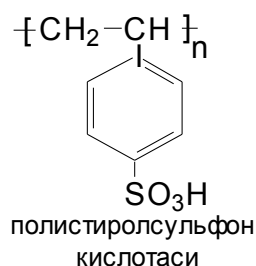
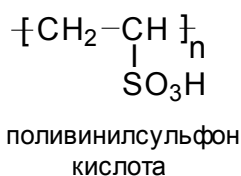
VI BOB. POLIELEKTROLITLAR VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

6.1. Polielektrolitlarni sinflash

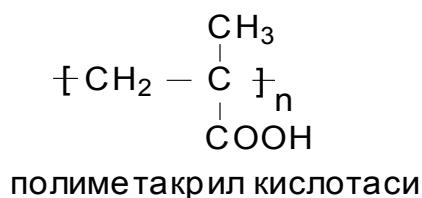
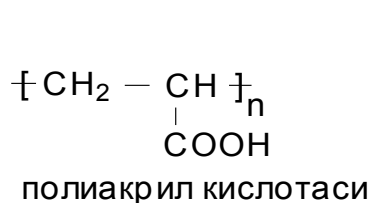
Eritmalarda ionlarga ajray oladigan funktsional guruhlar ega yuqori molekulyar birikmalarga *polielektrolitlar* deyiladi. Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarining tabiatiga qarab uch turga bo'linadi:

1. *Polikislotalar*-tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar. Ular kuchli va kuchsiz polikislotalarga bo'linadi:

a) Kuchli polikislotalar

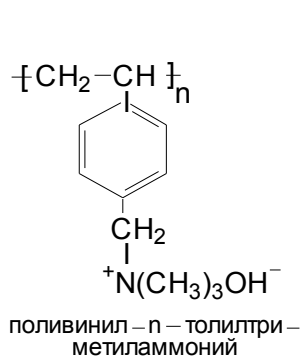


b) Kuchsiz polikislotalar

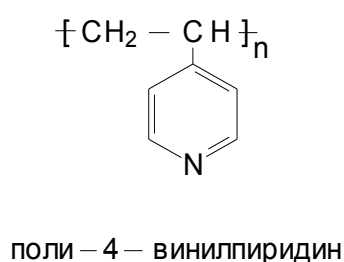
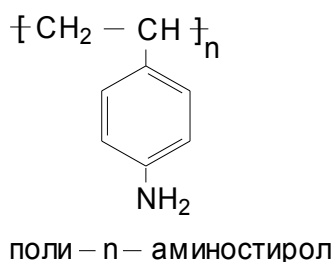


1. *Poliasoslar*-tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar:

a) Kuchli poliasoslar

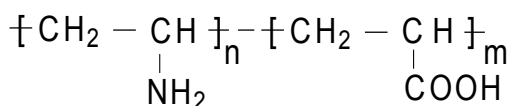


b) Kuchsiz poliasoslar

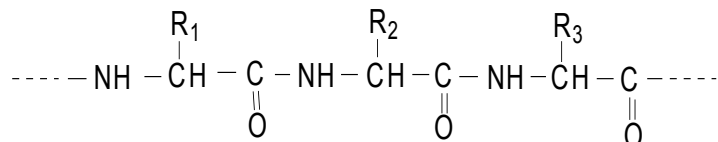


Polikislotalar va poliasoslarning tuzlari kuchli polielektrolitlar hisoblanadi.

3. *Poliamfolitlar*-tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan, vinilamin bilan akril kislotasining sopolimeri:



Oqsillar turli xil (20 turga yaqin) α - aminokislotalarning sopolimerlari bo'lib quyidagi umumiy formulaga ega:



Bu yerda R_1 , R_2 va R_3 -ba'zilar kislotali, ba'zilar asosli guruhlar tutgan yon o'rindoshlar.

Polielektrolitlarning o'ziga xos xususiyatlari ularning makromolekulalarida joylashgan zaryadlarning zichligiga bog'liq bo'ladi va bu xossalari poliionlarning tarkibidagi zaryadlangan guruhlarining o'zaro va qarama-qarshi ionlar bilan ta'sirlanishi orqali aniqlanadi. Shuning uchun polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini o'rganish katta ahamiyatga ega.

6.2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati

Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanatini potentsiometrik titrlash yordamida o'rganish mumkin. Misol tariqasida polikislotalarni potentsiometrik titrlashni ko'rib chiqamiz.

Polikislotalarni ko'p asosli kislotalar sifatida ko'rish mumkin bo'lganligi uchun ularni potentsiometrik titrlash egri chiziqlarida rN ning keskin o'zgarishi kuzatilmaydi (35-rasmdagi 2-chiziq). Odatda potentsiometrik titrlash egri chiziqlari Genderson-Xasselbax tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$pH = pK_{\alpha} \pm I g \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

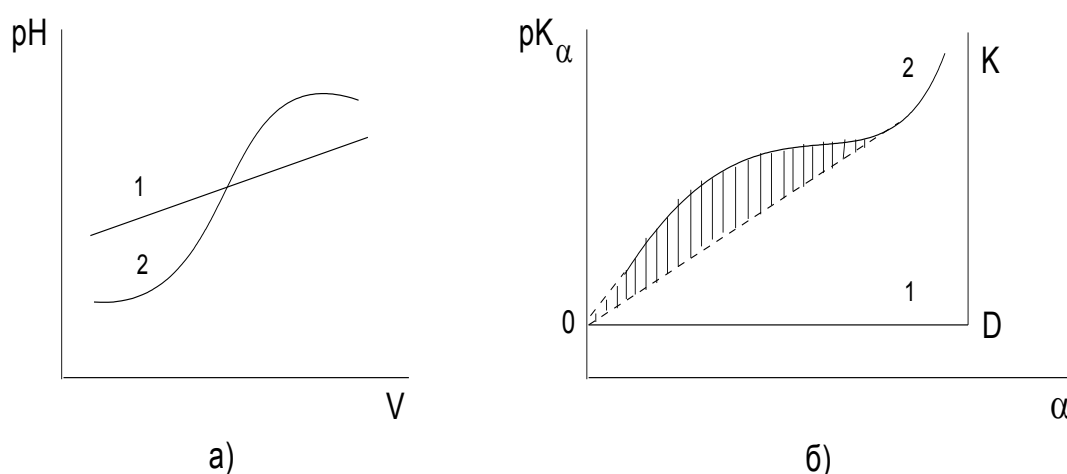
Polielektrolitlarga bu tenglamani qo'llash uchun poliion qarama-qarshi ion orasidagi elektrostatik tortishuv va makromolekulaning konformatsion o'zgarish energiyalarini hisobga oluvchi a'zo qo'shilishi kerak:

$$pH = pK_{\alpha} \pm I g \frac{\alpha}{1 - \alpha} + \Delta pK(\alpha) \quad \Delta pK_{\alpha} = \frac{0,43 (\Delta G_{\text{эл}} + \Delta G_{\text{конф}})}{RT}$$

Bu yerda $\Delta G_{\text{эл}}$ -protonni poliionning elektrostatik maydonidan chiqarib yuborish uchun kerak bo'lgan energiya miqdori; $\Delta G_{\text{конф}}$ -globula kalava, spiral

kalava kabi konformatsion o'zgarishlarni bajarish uchun kerak bo'ladigan energiya miqdori, ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlarini pK_{α} qiymat aniq bo'lgan holda, potentsiometrik titrlash yordamida aniqlash mumkin. pK_{α} ni aniqlash uchun esa, pK_{α} ni α ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi (35-rasm, b) va bu egri chiziq $\alpha \rightarrow 0$ qiymatgacha ekstrapolyatsiya qilinadi. pK_{α} -qiymati shu egri chiziq ordinata o'qidan kesilgan kesmaning o'lchamiga teng bo'ladi.

ΔG_{konf} qiymati $2,3RT$ ko'paytirilgan (35-rasm, b) dagi OKD uchburchakning maydoniga, ΔG_{konf} qiymati esa $2,3RT$ ko'paytirilgan shtrixlangan shaklning maydoniga teng bo'ladi. Hisoblashlar shuni ko'rsatadiki, ΔG_{el} va ΔG_{konf} qiymatlari polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'lmaydi, ammo ularning qiymati



35-rasm. Potentsiometrik titrlash egri chiziqlari.

(a)- $pH-V$ koordinatasida; (b)- $pK_{\alpha}-\alpha$ koordinatasida, 1-sirka kislotasi; 2-polimetakril kislotasi.

makromolekulaning konformatsiyasi, konfiguratsiyasi va eritmadagi quyi molekulyar ionlarning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Ko'p hollarda pK_{α} ning qiymati $\lg \alpha / 1 - \alpha$ ning qiymatiga mutanosib bo'ladi va potentsiometrik titrlash egri chiziqlarini quyidagi tenglama orqali ifodalash mumkinligini ko'rsatadi:

$$pH = pK_0 + n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

bu yerda $n > 1$ va u elektrostatik tortishuv qiymatini ifodalaydi.

Polielektrolit eritmalarining termodinamik xossalari oddiy polimerlar va quyi molekulyar elektrolit moddalar eritmalarining termodinamik xosalaridan farq qiladi. Donnan yoki membrana muvozanati faqat polielektrolit eritmalar uchun mavjud bo'lgan xususiyatdir. Donnan muvozanati chegara sirti bilan ajralgan va shu chegarani o'taoladigan va o'taolmaydigan sistemalarda qaror topadi. Chegara sirtini o'taolmaydigan ionlarga poliionlar yoki katta hajmdagi organik ionlar kiradi.

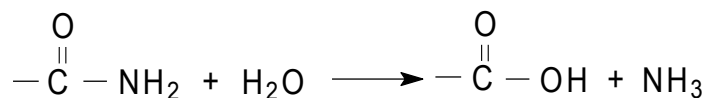
6.3. Zaryadlangan zanjirlarning qarshi ionlar bilan ta'sirlashuvi.

To'rlar kollapsi

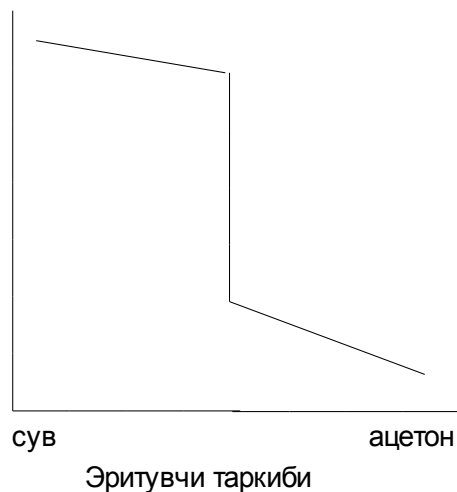
Polielektrolit eritmalarining qovushqoqligini konsentratsiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi.

Qo'sh elektr qavat nazariyasidan ma'lumki, ionlarning bir qismi Gelmgolts qavati deb ataluvchi qavat hosil qilib bo'linish chegarasida adsorbilanadi. Polielektrolitlarda qarshi ionlarning bir qismi bevosita zaryadlangan makromolekula yaqinida joylashadi. Bu hodisa qarshi ionlar (kontrionlar) kondensatsiyasi deb nomlangan. Kuchsiz polielektrolitlarda zaryadlangan makromolekulalar bilan bog'langan qarshi ionlarning ma'lum qismi erituvchining termodinamik sifatiga nihoyatda kuchli bog'liq bo'ladi. Yaxshi erituvchilarda ionlarning makromolekulalarga «yopishishi» umuman sodir bo'lmaydi. Erituvchining termodinamik sifati unga cho'ktiruvchi qo'shganda yoki haroratni o'zgartirganda yomonlashadi va qarshi ionlarning kooperativ yutilish jarayoni sodir bo'lib bloklar «marjoni» dan sharsimon globulaga o'tadi. Harorat pasayishi bilan θ -nuqta atrofida o'ralmaning globulaga fazaviy o'tishi sodir bo'ladi. Shunga o'xshash fazaviy o'tish θ -nuqta atrofida bo'kkan polimer hajmining sezilarli o'zgarishiga olib keladi, chunki choklanish tugunlari orasidagi zanjir bo'lagi xossalari bo'yicha gauss o'ralmasidan farqlanmaydi. Haqiqatan ham 1978 yilda Tanaka tomonidan polimer to'rlarining *kollapsi* deb atalgan hodisa kashf qilingan bo'lib, erituvchining termodinamik sifatini belgilovchi sharoitlarning biroz bo'lsa-da, o'zgarishi bo'kkan to'rsimon polimer hajmining qaytar tarzda juda katta o'zgarishiga olib keladi.

36-rasmda bo'kkan to'rsimon poliakrilamid uchun suv-atseton aralashmasidan iborat erituvchi tarkibining bo'kish jarayoniga ta'siri ko'rsatilgan. Bunda atseton erituvchi aralashmasining erituvchilik qobiliyatini pasaytiruvchi komponent sifatida olingan. Keyingi tadqiqotlar shuni ko'rsatdiki, ayni sistema akrilamid zvenolarining gidrolizi oqibatida hosil bo'lgan akrilamid va akril kislotasi sopolimeridan iborat bo'lgan:



Shunday qilib, har qanday kuchsiz polielektrolitning polimer to'ridagi kollapsini quyidagicha ko'rsatish mumkin. Zaryadlangan zvenolarning juda kichik miqdorda mavjudligi ham polimer to'rlari kollaps hodisasining hajmiy o'zgarishi nisbiy qiymati nuqtai nazaridan ham, diskret o'tish nuqtai nazaridan ham juda yorqin namoyon bo'lishiga olib keladi.

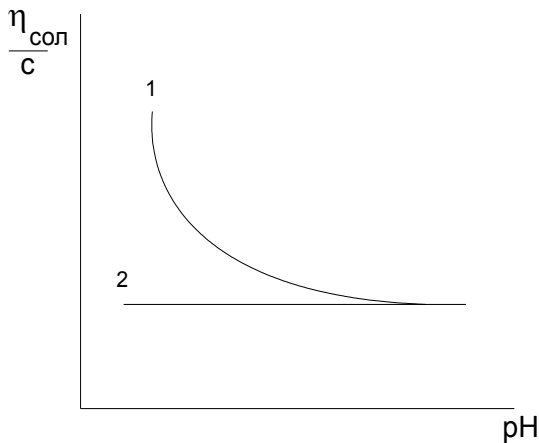


36-rasm. Choklangan poliakrilamid geli hajmining erituvchi tarkibiga bog'liqligi.

Qarshi ionlarning osmotik bosimi to'rga qo'shimcha qayishqoqlik beradi. Erituvchining sifati yomonlashganda to'r tugunlari orasida joylashgan zanjir bo'laklarining siqilishi sodir bo'ladi va natijada to'rning hajmi kichrayadi, ammo kollaps hodisasini bu effekt belgilamaydi. Erituvchi sifati yomonlashganda qarshi ionlarning zanjirlarga «yopishishi» sodir bo'ladi, oqibatda qarshi ionlar buluti kondensatlanadi va u bilan birga osmotik bosim ham yo'qoladi.

6.4. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari

Polielektrolit eritmaları qovushqoqligining konsentratsiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi. **37-rasmdan** ko'rinib turibdiki, polielektrolit eritmasining suyultirilishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rniga, aksincha ortib boradi. «Qovushqoqlik anomaliyasi» deb ataluvchi bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirilishi polielektrolit molekulalaridagi ionogen guruhlarning ko'proq dissotsilanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir nomli zaryadlar orasida elektrostatik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Bu hodisa «polielektrolit bo'kish» deyiladi. Bunday «bo'kish»dan elektrolit qo'shish bilan qutilish mumkin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini to'sib qo'yadi (ekranlaydi), natijada elektrostatik itarilish yo'qoladi (**37-rasm, 2-chiziq**). Amalda suyultirishni keltirilgan qovushqoqlik (η_{kel})ning konsentratsiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishiga kelguncha tuzning har xil konsentratsiyasi eritmaları bilan olib boriladi. Polielektrolit



37-rasm. Polielektrolit eritmasi keltirilgan qovushqoqligining kontsentratsiyaga bog'liqligi: 1-poliakril kislotasining suvdagi eritmasi; 2-poliakril kislotasining KCl li eritmasi.

eritmaları qovushqoqligining kontsentratsiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamani taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{\text{con}}}{c} = \frac{A}{1 + B\sqrt{c}}$$

Bu tenglamadan ko'rinib turibdiki, qovushqoqlik $1/\sqrt{c}$ ga mutanosib. Agar $C \rightarrow 0$ bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{c}{\eta_{\text{con}}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{c}$$

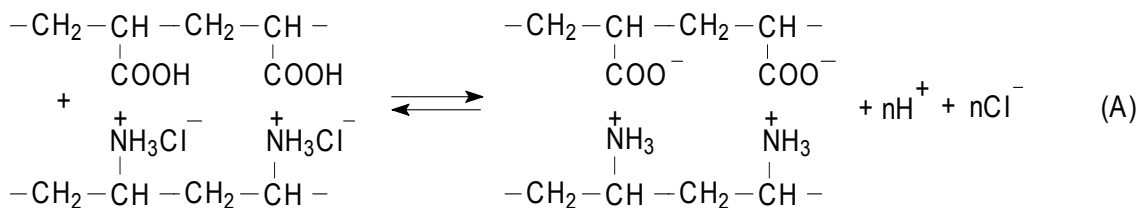
bu yerda, A - maksimal ionlangan polimer molekulasining hajmini, V - poliion va unga qarama-qarshi

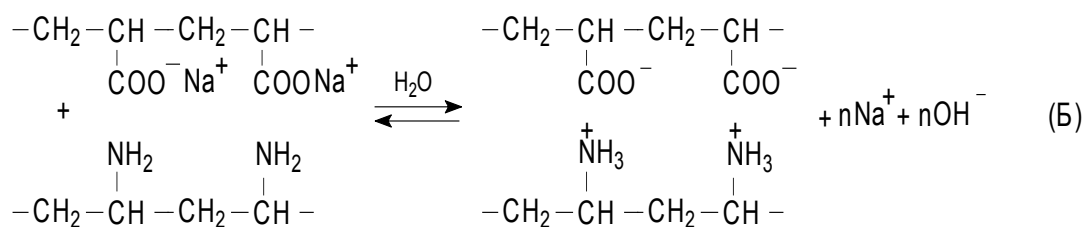
zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatlarini belgilovchi konstantalar.

Polielektrolit molekulasida har xil tabiatli guruhlar bo'lganligi makromolekula ichida turli xil ta'sirlar (elektrostatik, gidrofob va vodorod bog'lar) paydo bo'lishiga olib keladi va neytral polimerga qaraganda, polielektrolit zanjirlarning harorat, pH va erituvchilar ta'sirida konformatsion o'zgarishlarga moyilligi oshadi.

6.5. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

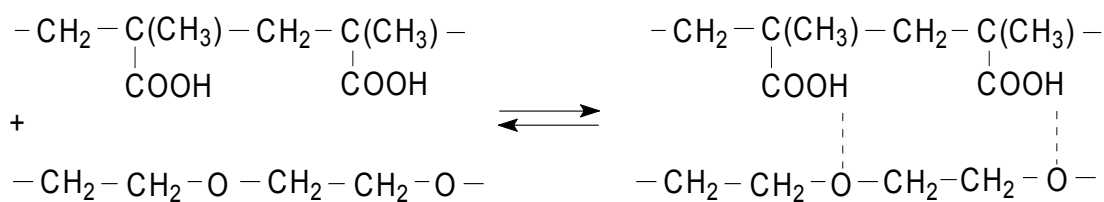
Quyi molekulyar elektrolitlar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar bilan polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar kooperativ xususiyatga ega bo'lganliklari bilan farq qiladi. Masalan, kislotali va ishqoriy muhitda boradigan poliakril kislotasi va polivinilamin orasidagi almashuv reaksiyasini ko'raylik:



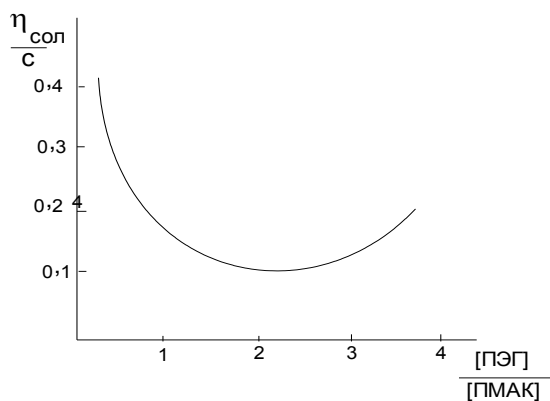


Ikkala reaksiyada ham muvozanat o'ng tomonga siljigan, ya'ni kuchsiz polimer kislota kuchli quyi molekulyar kislotani uning polimer asos bilan bergan tuzidan siqib chiqaradi, kuchsiz polimer asos esa polimer kislotaning tuzi bilan ta'sirlashib kuchli asos hosil qiladi. Agar yuqorida ko'rsatib o'tilgan reaksiyalar quyi molekulyar elektrolitlar orasida borganda, muvozanat asosan chap tomonga siljigan bo'lar edi.

Kooperativ reaksiyaning yana bir misoli sifatida polimetakril kislota bilan polietilenglikol orasidagi ta'sirlanishni ko'rsatish mumkin:



Bu reaksiya makromolekulalar orasida ketma-ket vodorod bog'lar hosil bo'lishi bilan boradi. Makromolekulalar qutbli guruhlarining o'zaro bog'lanishi polikompleks zarrachalarining gidrofobligi oshishi va ularning globula shakliga o'tishiga olib keladi. Shuning uchun reaksiyaning borishini sistema qovushqoqligining o'zgarishi orqali kuzatish mumkin. **38-rasmdan** ko'rinib turibdiki, polimetakril kislotasining suvli eritmasiga polietilenglikol eritmasi qo'shilsa, sistemaning qovushqoqligi keskin kamayadi va ekvimolyar nisbatda eng minimal qiymatga ega bo'ladi. Bunday reaksiyalarda muvozanat konstantasining oligomer zanjiri uzayishi bilan



38-rasm. Polimetakril kislotasi bilan polietilenglikol aralashmasi suvli eritmalarini keltirilgan qovushqoqligining tarkibi bilan o'zgarishi.

ortib boradi.

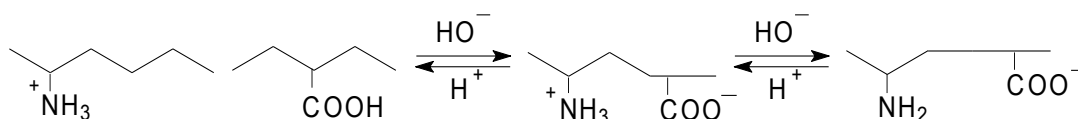
$$\Delta G = -RT \lg K = \Delta H - T \Delta S$$

Tenglamadan ko'rinib turibdiki, K-muvozanat konstantasining qiymati $\Delta H = n \cdot \Delta H_{zv}$, $\Delta S = n \cdot \Delta S_{zv}$ qiymatlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, «n» ta quyimolekulyar molekulalar polimer zanjiri bilan ta'sirlashsa ma'lum miqdordagi energiya yutug'iga ega bo'lgan holda $\Delta S = n \cdot \Delta S_{zv}$ energiya yo'qolishi kuzatiladi.

6.6. Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlari

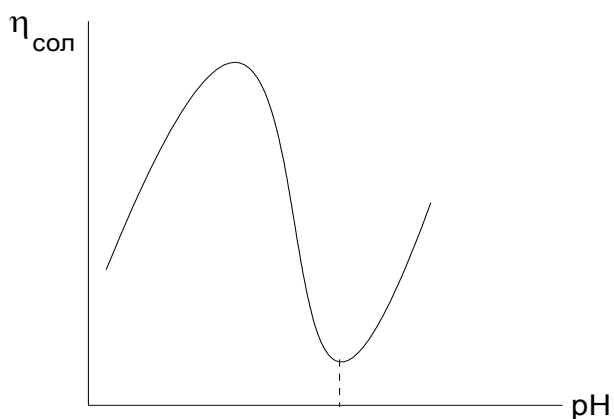
Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali, ham asosli guruhlariga ega bo'lib, muhit pH ga qarab ular polikislota yoki poliasos xossasini namoyon qilishi mumkin va bu holatlarda ularga yuqorida bayon etilgan polielektrolitlar xossalarining barchasi xos. Lekin poliamfolitlar har xil tabiatli guruhlar tutganliklari uchun o'ziga xos xususiyatlarga ham ega bo'ladi.

Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlarini eritmalari qovushqoqligining pH ga bog'liqligini o'rganishda aniq ko'rish mumkin. Masalan, biror oqsil (jelatin) eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligini ko'raylik (39-rasm). Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentratsiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruhlarining soni ionlangan kislotali guruhlar soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektr holat deb ataladi. Oqsil molekulasida izoelektr holatida ionlangan guruhlariga ega bo'lishiga qaramasdan elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ifodalash mumkin:



Oqsillarning kislotaliligi asoslilikidan kuchliroq bo'lgani uchun izoelektr nuqta $pH=7$ dan pastroq bo'ladi, ya'ni izoelektr nuqtada oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarining ionlanishini bosib turishi uchun ozgina kislota bo'lishi lozim.

Izoelektr nuqtada makromolekula butun uzunligi bo'yicha bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlar joylashganligi uchun, bukiluvchan makromolekula kalava shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarining tortishishi

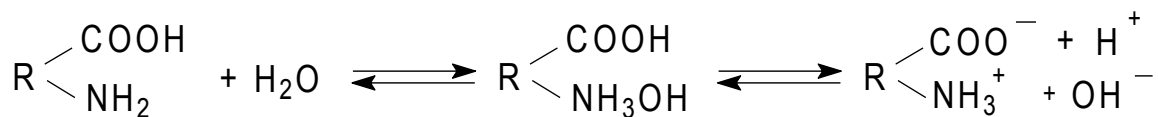


39-rasm. Poliamfolit eritmasi qovushqoqligining pH ga bog'liqligi.

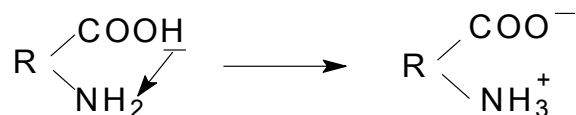
hisobiga bu kalavaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan kalavaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shu sababli izoelektr nuqtaga javob beradigan $pH=4,7$ da jelatin eritmasi eng kichik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'almagan kalava shaklini egallaydi.

Oqsillar makromolekulasida turli xil tabiatli guruhlar

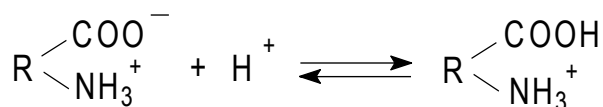
mavjudligi ularga qator o'ziga xos xususiyatlarni beradi.



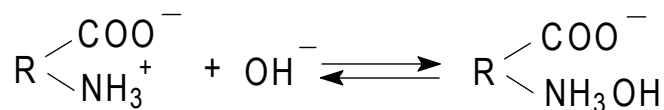
Dipolyar oqsil ionining hosil bo'lishi karboksil guruhdan amin guruhga protonning migratsiyalanishi hisobiga sodir bo'ladi:



Kislotali muhitda oqsil musbat zaryadlanadi:

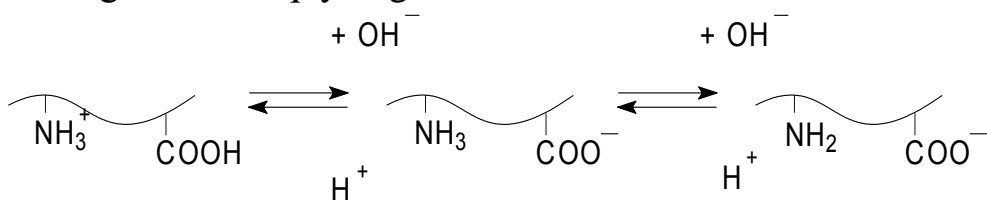


Ishqoriy muhitda esa manfiy zaryadlanadi:



Shunday qilib, oqsil zaryadi muhitga, karboksil va aminoguruhlar nisbatiga va ularning dissotsilanish darajasiga bog'liq.

Kislotali muhitda kislota guruhlar dissotsilanishi to'siladi, asosli guruhlar dissotsilanishi natijasida makromolekula polikationga aylanadi. Ishqoriy muhitda esa, aksincha, asosan kislota guruhlar dissotsilanadi va makromolekula manfiy zaryadga ega bo'ladi. Oraliq sohada makromolekula dipolyar ionga ega bo'ladi. Bu o'zgarishlarni quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Agar kislotalarni proton beruvchi, asoslarni esa protonni biriktirib oluvchi moddalar desak, $-\text{NH}_3^+$ va $-\text{COOH}$ guruhlarni kislotali, $-\text{NH}_2$ va $-\text{COO}^-$ larni asosli deb qarash kerak. U holda nordon poliamfolit eritmasini ishqor bilan titrlasak, poliamfolit o'zini ikki asosli kislota sifatida tutadi.

Musbat va manfiy zaryadlari yig'indisi nolga teng bo'lgan poliamfolit eritmasining pH qiymati *izoelektr nuqta* deyiladi.

Poliamfolit suvli eritmasining *pH* i (begona ionlar bo'lmagan sharoitda) faqat o'z tarkibidagi ionogen guruhlar dissotsilanishi bilan belgilanadi va u *izoion nuqta* deyiladi.

Nazorat savollari

1. Polielektrolitlar deb qanday polimerlarga aytiladi?
2. Polielektrolitlarning sinflanishi, ularga misollar keltiring.
3. Polielektrolitlarning ionlanishi quyi molekulyar elektrolitlardan qanday farqlanadi?
4. Polielektrolitlar ionlanish darajasining ortishi nima uchun ionlanish konstantasi qiymatining kamayishiga olib keladi?
5. Polielektrolitlarning ionlanish jarayoniga elektrostatik va konformatsion o'zgarishlarning ta'sirini tushuntiring.
6. Polielektrolit eritmalaridagi Donnan muvozanatiga tushuncha bering.
7. «Polielektrolit bo'kish» nima?
8. Nima sababdan polielektrolitlar suvli eritmalarining xarakteristik qovushqoqligini aniqlashda izoion suyultirish olib boriladi?
9. Polielektrolitlar eritmalarining gidrodinamik xossalari orasida qanday farq bor?
10. Nima uchun polimer konsentratsiyasi kamayishi bilan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi ortadi?
11. Nima sababdan polielektrolit eritmalarining qovushqoqligi pH ga bog'liq?
12. Izoion suyultirish va uning ahamiyati.
13. Poliamfolitlarning izoelektr nuqtasi nima va u qanday aniqlanadi?
14. Poliamfolitlar sinfiga kiruvchi tabiiy polimerlarga misollar keltiring.
15. Interpolimer reaksiyalarga misollar keltiring.
16. Nima sababdan interpolimer reaksiyalarning tugallanish darajasi pH ga bog'liq bo'lmaydi?
17. Interpolimer reaksiyalarning tirik organizm faoliyatidagi ahamiyati.
18. Poliamfolitlar sinfiga taalluqli tabiiy polimerlarga misollar keltiring.

AMALIY MASHG'ULOTLAR

6.1 -ISH. POLIMER BA QUYIMOLEKULYAR KISLOTANING IONLANISH KONSTANTASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer va quyimolekulyar kislotalar uchun pK-ning α -ga bog'liqlik egri chiziqlarini solishtirish; polikislotaning gidrodinamik xossalari va eritmaning ion kuchini polikislotani potentsiometrik titrlanishiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: 0,05 m poliakril yoki polimetakril kislotalarining suvli eritmaları. Sirka, propion yoki izomoy kislotalarining 0,05 m suvli eritmaları, NaOH-ning 0,1 n eritmasi, NaCl-ning quruq tuzi.

Jihozlar: pH-metr, analitik tarozi, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 50 ml stakan, 20 ml byuregka.

Ishning bajarilishi. Polikislotani titrlash uchun uning 20 ml 0,05 m eritmasi 0,1 n NaOH bilan titrlanadi va bir vaqt ichida viskozimetr yordamida eritmaning qovushqoqligi o'lchanadi (viskozimetr bilan ishlash shu kitobning polimer eritmalar qismidan qaralsin). Qovushqoqlik dastlabki polikislotaning eritmasi va titrlash jarayonida quyidagi pH qiymatlari atrofida o'lchanadi: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0. Titrlanish tugaganidan so'ng, vizkozimetr toza qilib yuviladi va erituvchi-suvning oqish vaqti aniqlanadi:

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

Toza erituvchi-suvning oqish vaqti (sek.); $\tau_0 =$

Ishqorning qo'shilgan miqdori, ml	Eritmaning pH	Eritmaning oqish vaqti, T (sek)	$\eta_{nis} = \frac{\tau}{\tau_0}$;	$\eta_{sol} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Quyidagi molekulyar kislotani titrlash uchun uning 0,05 M eritmasini 0,1 n NaOH eritmasi bilan titrlanadi.

Polikislotalarni neytral tuz ishtirokida titrlash uchun PAK yoki PMAK ni 0,05 M suvli eritmalariga konsentratsiyasi 0,1 M bo'lguncha quruq NaCl qo'shiladi va hosil bo'lgan eritma titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi

Ishqorning qo'shilgan miqdori, V ml	Eritmaning pH i

Natijalarni hisoblash. Bitta rasmga uchchala potentsiometrik titrlash egri chiziqlari chiziladi (pH-V). Polimer va quyi molekulyar kislotalar uchun pK-ning qiymati

$$\text{pH} = \text{pK}\alpha + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$$

tenglama yordamida xisoblanadi. α -ni topish uchun, ishqor qo'shilmagan vaqtda $\alpha=0$ va neytrallanish nuqtasida $\alpha=1$ deb olinadi na α bilan ishqorni qo'shilgan miqdori orasi to'g'ri proporsional bog'lanish bor deb hisoblanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	PAK (yoki PMAK)		Sirka (yoki propion kislota)	
		pH	pK	pH	pK

Polimer va quyimolekulyar kislotalar uchun pK-ni α ga bog'liqlik egri chiziqlari chiziladi. pK-ni α ga bog'liqlik egri chizig'ini $\alpha=0$ qiymatga ekstrapolyatsiya qilib pK₀-qiymat topiladi. Polimer kislota uchun solishtirma qovushqoqlikni (η_{sol}) pH ga bog'liq bo'lgan egri chizig'i chiziladi.

Vazifa. Polimer va quyimolekulyar kislotalarning xossalari orasidagi farqni tushuntiring; eritmaning ion kuchi polielektrolitni eritmadagi xossalariga ta'siri qanday bo'ladi; polimer kislota eritmasini qovushqoqligini pH ga bog'liqligini tushuntiring.

6.2-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINIHG KONFORMATSION O'ZGARISHLARI JARAYONIDAGI ERKIN ENERGIYA O'ZGARISHINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Poliakril va polimetakril kislotalarining suvli eritmalarini elektrokimyoviy va gidrodinamik xossalarini solishtirish; potentsiometrik titrlash yordamida polimetakril kislotasining konformatsion o'zgarishining ΔG qiymatini aniqlash.

Reaktivlar: Poliakril (PAK) va polimetakril (PMAK) kislotalarining 0,05 M suvli eritmaları; NaOH-ning 0,1 n suvli eritmasi.

Jihozlar: pH-metr, viskozimetr, rezinali nok, 50 ml li stakanchalar, 20 ml li byuretka.

Ishning bajarilishi: 20 ml 0,05 M PMAK (va so'ng 20 ml 0,05 m PAK) eritmalarini 0,1 n NaOH eritmasi bilan titrlanadi, bir vaqt ichida xuddi 6.1 ishda ko'rsatilgandek, eritmalarining qovushqoqligi ham har xil pH-larda o'lchab boriladi. Natijalarni ifodalash xuddi 6.1 ishda ko'rsatilgandek bo'ladi.

PMAK uchun pK-ning qiymati xuddi 6.1 ishda ko'rsatilganidek (6.1)-tenglamadan hisoblanadi. pK-ni α -ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi. Bu egri chiziqni konformatsion o'zgarish (ya'ni yuqori pH-lardagi) bo'lmagan qismini

kichik α -lar tomon ekstrapolyatsiya qilish uchun, pH-ni $\lg\alpha/(1-\alpha)$ ga bog'liqlik egri chizig'i chiziladi. PMAK uchun bu bog'lanish konformatsion o'zgarish bo'layotgan qismida sinishga ega bo'lgan 2 ta to'g'ri chiziqdan iborat bo'ladi. pH-ning yuqori qiymatlariga to'g'ri keladigan qiymati pH $\lg\alpha/(1-\alpha)$ bog'liqlikning to'g'ri chiziq qismi α -ni kichik qiymatlari tomon ekstrapolyatsiya qilinib α -ni 0,05-0,3 qiymatlariga mos kelgan pH_{ekstr} -ni qiymatlari topiladi, ular orqali pK_{ekstr} - ni qiymatlari topilib $pK-\alpha$ bog'liqlik rasmga tushiriladi va konformatsion o'zgarishlarga ega bo'lmagan gipotetik PMAK uchun pK -ni α - ga bog'liqlik egri chizig'i topiladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	pH	$pK = pH - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	pH_{ekstr}	$pK_{ekstr} = pH_{ekstr} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$

PMAK ni konformatsion o'zgarish erkin energiyasini topish uchun, konformatsion o'zgarishga ega bo'lgan va gipotetik konformatsion o'zgarishga ega bo'lmagan polikislotalarning pK ni α ga bog'liq bo'lgan egri chiziqlari orasidagi maydon topiladi va bu maydonni qiymati $2,3RT$ ga ko'paytiriladi.

6.3-ISH. POLIAMFOLITNI IZOELEKTRIK NUQTASINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Viskozimetriya usuli bilan jelatinaning izoelektrik nuqtasini aniqlash.

Reaktivlar: Jelatina, NaOH-ning 0,02 n suvdagi eritmasi, HCl ning 0.03 n suvdagi eritmasi.

Jihozlar: pH-metr, analitik tarozi, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 50 ml li stakan, 50 ml li tubi yassi kolba, 25 m tsilindr, 20 ml li byuretka 2 dona.

Ishning bajarilishi. Jelatinaning izoelektrik nuqtasini, ishqor va kislota bilan titrlash jarayonida, uning eritmasini qovushqoqligini o'zgarishiga qarab aniqlanadi. Jelatinani suvdagi 1% eritmasidan 50 ml tayyorlanadi; tayyorlashda doimiy aralashtirish va harorat $40^{\circ}C$ dan oshmasligi zarur.

20 ml tayyorlangan eritma olinib 0,03 n HCl eritmasi bilan titrlanadi, bir vaqt ichida eritmaning qovushqoqligi xuddi birinchi ishda ko'rsatilganidek o'lchanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma va titrlanish jarayonida pH ning 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5 va 2,1 qiymatlari atrofida o'lchanadi. Titrlash to'gaganidan so'ng pH-metr elektrodleri distillangan suv bilan, viskozimetr esa issiq suv bilan yuviladi va distillangan suvning oqish vaqti topiladi.

Xuddi shu tarzda jelatinaning yangi 20 ml eritmasi 0,02 n NaOH bilan titrlanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma pH ning 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 qiymatlari atrofida o'lanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi Erituvchi (toza suvning) oqish vaqti τ_0 =:

Ishqor yoki kislotaning qo'shilgan miqdori, ml	pH	T- eritmaning oqish vaqti, sekund	$\eta_{nis} \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{sol} \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Vazifa. Jelatina eritmasi uchun potentsiometrik titrlanish va solishtirma qovushqoqlikni pH ga bog'liqlik egri chiziqlari chiziladi. Jelatinani izoelektrik nuqtasi ko'rsatiladi.

6.4-ISH. POLIELEKTROLITNI SUVLI VA TUZLI ERITMALARINING GIDRODINAMIK XOSSALARI

Ishdan maqsad: Qisman neytrallangan poliakril kislotasining eritmasini izoion suyultirish sharoitini topish va makroionlar tomonidan qarama-qarshi ionlarni bog'lanish darajasini aniqlash.

Reaktivlar: Neytrallanish darajasi 0,5 ga teng konsentratsiyasi 0,1 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 ml li tsilindr, 10 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi. Ish Ubbelode viskozimetri da 25⁰C da bajariladi.

Toza termostatga qo'yilgan viskozimetrga 7 ml distillangan suv solinadi va suvning oqish vaqti o'lanadi. Suvni to'kib, polielektrolit eritmasidan 7 ml solinadi va oqish vaqti o'lanadi. So'ng eritmani ketma-ket 7 ml, 7 ml, 14 ml suv bilan bevosita viskozimetr ichida suyultirilib har bir hosil bo'lgan yangi konsentratsiyali eritmani oqish vaqti o'lanadi. Har bir o'lchash to bir-biridan 0,2 soniya farq qiladigan uchta natija olingunga qadar bajariladi. O'lchashlar to'gaganidan 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 C₁ va C₂ konsentratsiyalarga ega bo'lgan NaCl ning suvli eritmasi bilan olib boriladi.

7 ml PAK ning eritmasi toza viskozimetrga solinadi, oqish vaqti o'lanadi, keyin C₁ konsentratsiyali NaCl eritmasi bilan suyultiriladi. Suyultirish 3,5 ml; 7 ml; 7 ml eritma miqdori bilan olib boriladi va yuqorida aytib o'tilganidek, hosil bo'lgan yangi polielektrolit eritmalarining oqish vaqti o'lanadi. O'lchashlarni to'gatib viskozimetr yuviladi.

Yana 7 ml PAK ning dastlabki eritmasi olinadi, toza viskozimetrga solinadi va yuqorida ko'rsatilgan o'lchashlar olib boriladi. Faqat suyultirish uchun osh tuzining C_2 konsentratsiyali eritmasidan foydalaniladi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi: Polimerning dastlabki eritmasi: polimer 0,1 g/dl konsentratsiyali PAK ning suvdagi eritmasi, erituvchi-suv (yoki NaCl eritmasi). O'lchash harorati 25°C ,

τ_0 -toza erituvchining oqish vaqti-__soniya.

C PAK eritmasining konsentratsiyasi, g/dl	τ -eritmaning oqish vaqti, soniya	$\eta_{nis} \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{sol} \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{kel} \frac{\tau_{sol}}{S}$

Olingan natijalarni hisoblash. Polielektrolit eritmasini suv va tuzli eritmalar bilan suyultirish jarayonida keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liq bo'lgan uchta egri chiziq bitta rasmga chiziladi. To'g'ri chiziq ko'rinishidagi bog'lanishni polielektrolitning nolga teng bo'lgan konsentratsiyasiga ekstropolyatsiya qilib berilgan ion kuchidagi polielektrolitni xarakteristik qovushqoqligi topiladi.

$X_{\infty} = C_0 \varphi$ tenglama yordamida polielektrolitni dastlabki konsentratsiyasidagi bog'lanmagan qarama-qarshi ionlarning ulushi (φ) va qarama-qarshi ionlarning bog'lanish darajasi ($1 - \varphi$) topiladi. Shuni ham eslatmoq zarurki, ko'rilyotgan holatda polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi sifatida, to'la suvli eritmada ionlarga ajray oladigan tuz guruhlarining konsentratsiyasini hisobga olish zarurdir.

Hisoblangan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi.

PAK ning dastlabki konsentratsiyasi (mol/l)	$[\eta]$	I_{KME}	φ	$1 - \varphi$

Vazifa. Makroion tomonidan qarama-qarshi ionlarning bog'lanish sabablarini va bog'lanish nimaga bog'likligini tushuntiring; polielektrolit bo'kish va uning kelib chiqish sabablarini tushuntiring.

6.5- ISH. POLIELEKTROLIT MAKROMOLEKULALARI ORASIDAGI KOOPERATIV REAKTSIYALAR

Ishdan maqsad: Potentsiometrik titrlash yordamida, kuchsiz polielektrolitlar bo'lgan, poliakril kislota (PAK) va poli-

dimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA) orasidagi reaksiyaning muvozanatini o'rganish.

Reaktivlar: 0,01 n PAK ning suvli eritmasi; 0,01 poliakril kislotasining natriyli (PAK-Na) tuzining suvli eritmasi; 0,01 n polidimetilaminoetilmetakrilatni gidroxloridini (PDMAEMA HCl) suvli eritmasi; HCl ning 0,1 n eritmasi; NaOH-ning 0,1 n eritmasi.

Jihozlar: pH -metr; 10 ml li tsilindr; 50 ml li stakanlar; 2 ta 2 ml li mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi: *Poliasos va polikislota 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 0,1n HCl eritmasi bilan) titrlanadi.

Polielektrolit aralashmalarini titrlash. 20 ml (PAK+ PDMAEMA·NCl) 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 0,1n HCl eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

V-NaOH yoki HCl ning qo'shilgan miqdori, ml	Eritma pH

Olingan natijalarni hisoblash. Bitta chizmaga olingan to'rtala potentsiometrik titrlash egri chiziqlari chiziladi. Kislotali muhitda boradigan almashuv reaksiyasining to'gallanish darajasi (θ) ni

$$C_K = \theta C_0 = q_{NaOH} / V_0 + [H^+] - [H^+]_{p.k} \quad (1) \text{ yoki } C_K = \theta C_0 = q_{HCl} / V_0 + [OH^-] - [OH^-]_{PA} \quad (2)$$

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			θC_0	θ
		l	mol	mol/l		

Ishqoriy muhitda boradigan reaksiyaning tugallanish darajasini yuqoridagi (2) tenglamadan hisoblanadi va $pK_{xar.PA} = 6,7$ 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 lari 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 dissotsiatsiyalangan 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; $[H^+]$ -eritmadaagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; $[N^+]_{PK}$ -reaktsiyaga kirisha olmagan polikislota eritmaga chiqarayotgan protonlarining konsentratsiyasi, $[H^+]_{PK} = \sqrt{K_{xar.pk} \cdot S_0}$, PAK uchun $K_{xar.pk}=3.7$

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

q_{HCl} -qo'shilgan kislotaning miqdori, mol; $[OH^-]$ -aralashmadagi gidroksid ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; V_0 -aralashmaning hajmi, l; $[OH^-]_{PA}$ -reaktsiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlarining konsentratsiyasi,

$$[OH^-]_{pk} = \sqrt{K_w \cdot S_0 / K_{xar.PA}} \quad K_{xar.PA}=6,7; \quad K_w 10^{-16}.$$

6.6-ISH. MATRITSA-OLIGOMER TURIDAGI MOLEKULALARARO TA'SIRLASHUVNI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Matritsa-polimetakril kislotasi-oligomer har xil molekulyar massali polietilenglikolni ta'sirlashishini viskozimetrik usulda tekshirish.

Reaktivlar: Konsentratsiyasi 0,2 g/dl bo'lgan yuqori molekulyar polimetakril kislotasi (PMAK) ning suvdagi eritmasi; har xil molekulyar massali polietilenglikolni konsentratsiyasi 0,1 g/dl bo'lgan eritmaları.

Jihozlar: termostat, Ubbelode viskozimetri, rezinali nok, sekundomer, 2 dona 5 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi: Ish 15-60⁰C oralig'ida olingan ikki xil haroratda Ubbelode viskozimetri yordamida olib boriladi.

Toza tsrmostatga joylangan viskozimetr ichiga 7 ml distillangan suv erituvchi sifatida quyiladi va uning oqish vaqti o'lchanadi. So'ng suv to'kiladi va viskozimetrga 7 ml polimetakril kislotasining 0,1 g/dl kontsentratsiyadagi 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 kontsentratsiyasi 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, soniya	$\eta_{nis} \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{sol} \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{kel} = \frac{\eta_{sol}}{C_{pmak}}$

So'ng ikki xil harorat uchun aralashmalarning keltirilgan qovushqoqligini PEG molekulyar massasiga bog'liq bo'lgan egri chiziqlari chiziladi.

Vazifa: Aralashmalarning qovushqoqligini o'zgarishini tushuntiring; oligomerning molekulyar massasini matritsa bilan bog'lanishiga ta'sirini tushuntiring; PMAK-PEG polikomplekslarini barqarorligiga harorat ta'sirini tushuntiring.

6.7-ISH. KUCHSIZ KATIONIT SINTEZI

Ishdan maqsad: Karboksil guruhlar tutgan kuchsiz kationit olish.

Jihozlar: Uch og'izli, yumaloq tubli kolba, mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich, tomizgich voronkasi, suv hammomi, elektroplitka, shishali filtr.

Reaktivlar: Metakril kislotasi, benzoil peroksid, 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, yumaloq tubli kolbaga osh tuzining 20 % li eritmasidan 50 ml, polivinilspirtining 2 % li eritmasidan 0,5 ml quyiladi. Aralashmani suv hammomida aralashtirib turib 80⁰C darajagacha qizdiriladi (unda hammomning darajasi 90⁰C ni tashkil qiladi). So'ng tomizgich voronkadan asta sekin 0,1 g benzoil peroksid va 0,1ml divinilbenzol qo'shib eritilgan metakril kislotasidan 5 ml qo'shiladi. Eritmani 2 soat ko'rsatilgan

darajada qizdiriladi va reaksiya to'xtatiladi. Hosil bo'lgan mayda donador polimer eritmadan ajratiladi va shisha filtrda to'liq H⁻-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 bulguncha quritiladi.

Vazifa. Mahsulotning chiqishini aniqlang. Hosil bo'lgan ionitni tuzilishini yozib ko'rsating.

6.8 -ISH. KATIONITNING STATIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Kationitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: Kationit, 0,1 n NaOH eritmasi, 0,1 n HCl eritmasi, aralash indikator (8 mg metil qizili va 160 mg metilen ko'kini 100 ml 50% etil spirtida eritib tayyorlanadi).

Jihozlar: Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, byuretka, 25 ml va 100 ml li pipetkalar.

Ishning bajarilishi. Hajmi 250 ml bo'lgan yassi tubli 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'shib 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 konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti; K₁-HCl ni konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llanadigan tuzatish koeffitsienti; a-titrlanishga ketgan HCl ning hajmi; g-kationitning massasi.

6.9. ANIONITNING STATISTIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH

Ishdan maqsad: Anionitni statik almashinuv sig'imini aniqlash.

Reaktivlar: Anionit, 0,1 n va 2 n NaOH eritmasi, 0,1 n HCl eritmasi, fenolftalein eritmasi.

Jihozlar: Hajmi 250 ml bo'lgan yassi tubli kolbalar, byuretka, 25 va 100 ml pipetkalar, shisha filtr.

Ishning bajarilishi: Anionitni to'liq OH⁻-ko'rinishiga o'tkazish uchun 1,0 g ni hajmi 250 ml bo'lgan yassi tubli kolbaga solinadi va ustiga 50 ml 2 n NaOH eritmasi quyilib 3 soatga qoldiriladi, so'ng shisha filtrga olinib, to oqib tushayotgan suv neytral muxit 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 yassi tubli kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g OH⁻-ko'rinishdagi anionit, 200 ml 0,1 n HCl solinadi va 1 sutka qoldiriladi. Ertasiga anionit suyuq fazadan 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:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g};$$

bu yerda K-HCl ning konsentratsiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti, K₁-NaOH ni konsentratsiyasini 0,1 n keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffitsienti, a-titrlanishga ketgan 0,1n NaOH ni hajmi, g-anionitning massasi.

VII BOB. POLIMERLARNING FIZIK-MEXANIK XOSSALARI

Polimerlar quyi molekulyar birikmalardan tubdan farq qiluvchi o'ziga xos mexanik xossalarga ega. Bunga polimerlar makromolekulalarining tuzilishi va ularning molekulyar massasining kattaligi sabab bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi va ustmolekulyar tuzilishini o'zgartirib fizik-mexanik xossalariga ta'sir etish mumkin.

7.1. Polimerlarning fazaviy va fizik holatlari

Polimer molekulalarining uzun zanjirli tuzilishi quyi molekulyar jismlarning fazalar shakllanishi va ular orasidagi ma'lum o'tishlardan katta farq qiluvchi fazaviy hamda agregat holatlarni namoyon qilishiga sabab bo'ladi.

Polimer strukturasi ikki xil: molekulyar va ustmolekulyar (makromolekulalarining bir-biriga nisbatan joylashishi natijasida hosil bo'lgan struktura) darajasida o'rganiladi. Molekulyar darajadagi strukturaga polimer makromolekulasidagi zvenolarning tuzilishi va funktsional guruhlarining o'zaro joylashish tartibi (holati) kiradi. Ustmolekulyar strukturaga polimer makromolekulalari yoki ularning ayrim qismlarining bir-biriga nisbatan joylashishi va ularning shakli kiradi.

Moddaning u yoki bu fazaviy holatga (gazsimon, amorf yoki kristall) taalluqliligining asosiy mezon bo'lib, ayni moddada zarrachalarning ma'lum tartibda joylashganligi (*strukturaviy elementlar*) hisoblanadi. Kristall fazaviy holatda modda zarrachalari kristall panjara hosil qilib uzoq uch o'lchamlik tartibda joylashadi (uzoq tartib deb, modda zarrachalari orasidagi masofadan bir necha yuz yoki ming marta katta masofaga aytiladi). Quyi molekulyar kristall moddalar kristall panjarasi tugunlarida atomlar (olmos kristali), molekulalar (naftalin kristali) yoki ionlar (natriy xloridi kristali) joylashgan bo'lishi mumkin.

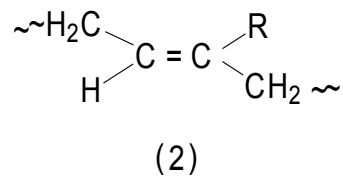
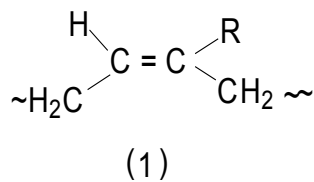
Amorf (suyuq) holat modda zarrachalarining yaqin tartibda joylashishi bilan xarakterlanadi (yaqin tartib deb, moddalar o'lchamiga teng masofada joylashishga aytiladi). Amorf jism zarrachalari (qattiq yoki suyuq) guruhining yaqin tartibni saqlagan holda joylashishi odatda *zarrachalar galasi* deb ataladi. Bu galadan tashqarida zarrachalardagi o'zaro bog'liqlik buziladi.

7.2. Molekulyar struktura

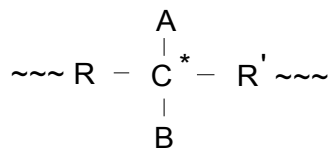
Polimerlarning molekulyar strukturasi ular makromolekulasining konfiguratsiyasi, konformatsiyasi va molekulyar taxlanishi tushunchalarini o'z ichiga oladi.

Konfiguratsiya molekulani tashkil etuvchi atomlarning fazoviy joylashish tartibini ifodalaydi.

Elementar zvenolarning konfiguratsiyasi organik kimyoda ishlatiladigan tushunchalar va ta'riflar bilan ifodalanadi. Masalan, qo'shbog' tutgan polimerlar tsis-(1) va trans-(2) izomerlar shaklida bo'lishi mumkin.



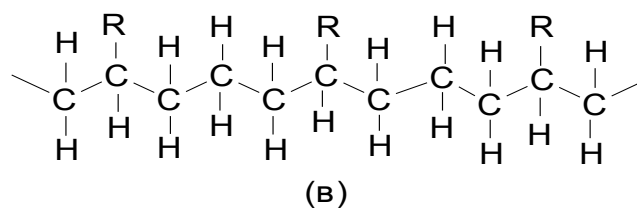
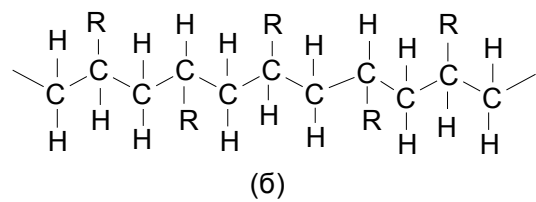
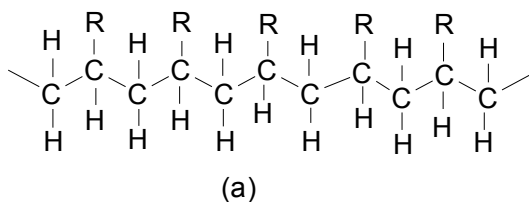
Zveno konfiguratsiyasiga zveno tuzilishidagi *d*, *l*-izomeriya ham kiradi.



Yaqin konfiguratsion tartib, ya'ni zvenolarning birikish konfiguratsiyasi ikkiga: zvenolarning polimer zanjiri bo'ylab birikish tartibi (struktura izomeriyasi) va zvenolardagi atomlarning fazoviy joylashish tartibi (fazoviy izomeriya)ga bo'linadi.

Struktura izomeriyasi. Polimer makromolekulasi hosil bo'layotganida elementar zvenolar uch xil usul bilan birikishi mumkin. Bular «boshi dumga» (α, β), «boshi boshiga» (α, α) yoki «dumi dumiga» (β, β) birikish deyiladi.

Fazoviy izomeriya. Vinil polimerlari makromolekulasining asosiy zanjiri joylashgan tekislik stereoizomeriya tekisligidir. Bunday polimerlardagi barcha *R* o'rinbosarlar stereoizomeriya tekisligining bir tomonida joylashsa *izotaktik konfiguratsiya*, navbat bilan bir u tomonda, bir bu tomonda joylashgan bo'lsa *sindiotaktik konfiguratsiya* deyiladi. O'rinbosarlari betartib joylashgan makromolekula *ataktik konfiguratsiyalidir*. Masalan, izotaktik (a), sindiotaktik (b) va ataktik (v) tuzilishli poliolefinlar:



Katta bloklarning birikish konfiguratsiyasi (uzoq tartib). Gomopolimerlarda uzoq konfiguratsion tartib zanjirning boshidan oxirigacha

bir xil chiziqli va fazoviy tuzilishi saqlanishini ifodalaydi. Faqat shu holdagina polimerning tartibli tuzilishi haqida fikr yuritish mumkin. Ma'lum bir konfiguratsion strukturaning miqdori polimerning stereoregulyarlik o'lchami hisoblanadi. Agar polimerdagi boshqa konfiguratsiyalarning ulushi bir necha foizdan oshmasa va uning asosiy xossalari ta'sir qilmasa, bunday polimerni stereoregulyar deyish mumkin. Masalan, polimerdagi *tsis*- va *trans*-izomeriyalarning miqdori bir-biriga yaqin bo'lsa polimer stereoregulyar bo'lmaydi.

Makromolekulalari o'zaro yagona to'r hosil qilib birikkan polimerlar *choklangan yoki to'rsimon polimerlar* deb ataladi.

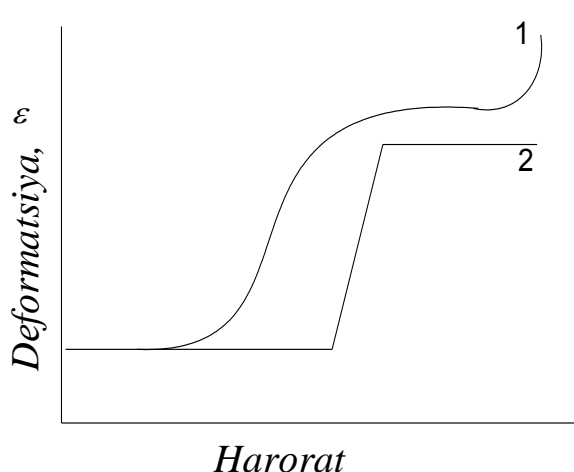
Makromolekulalar konformatsiyasi- yakka bog'lar atrofida atomlarning tebranishi, burilishi va aylanishi natijasida o'zgarib turadigan fazoviy shakl bo'lib, har bir soniyada makromolekula ma'lum bir konformatsiyaga ega bo'ladi. Bunday konformatsion o'tishlar natijasida kimyoviy valent bog'lar uzilmaydi. Shuning uchun makromolekula bir-biriga o'tib turuvchi ko'p sonli konformatsion holatlarga ega bo'lishi mumkin. Makromolekulaning minimal energetik holatiga mos keladigan konformatsiyalar barqaror bo'lib, *konformerlar* yoki *konformatsion izomerlar* deyiladi.

Makromolekula konformatsiyasi issiqlik harakati va tashqi kuchlar ta'sirida statistik g'ujum, spiral, globula, tayoqcha, taxlama, tirsakli val ko'rinishda bo'lishi mumkin. Masalan, polipropilen makromolekulasining amorf holatdagi konfiguratsiyasi-statistik g'ujum, kristall holatda esa taxlama shaklida bo'ladi.

7.3. Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari

Moddalarning bir fazaviy holatdan boshqasiga o'tishi *fazaviy o'zgarishlar* deyiladi. Fazaviy o'zgarishlarda molekulalarning o'zaro joylashish tartibi va moddaning termodinamik xossalari o'zgaradi.

Suyuqlanish va kristallanish, ya'ni polimerlarning kristall holatdan amorf holatga o'tishi va buning aksi, polimerlarning umumiy fazaviy o'zgarishlaridir. Amorf polimerlarning kristallanishi yuqori elastik holatning harorat oralig'i kamayishi (yoki butunlay tugashi) va polimer mustahkamligining ortishi bilan boradi (37-rasm).



37-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqlari; 1-amorf polimer; 2-kristall polimer.

O'zgarimas bosimda amorf polimerlarning kristallanishi har qanday o'z-o'zicha boradigan jarayonlar singari Gibbs energiyasining kamayishi bilan borishi mumkin, ya'ni

$$\Delta G_{kr} = \Delta H_{kr} - T \Delta S_{kr} < 0$$

bu yerda, ΔG_{kr} , ΔH_{kr} , va ΔS_{kr} kristall va amorf fazalarning Gibbs energiyasi, entalpiyasi va entropiyalari oralig'idagi farq.

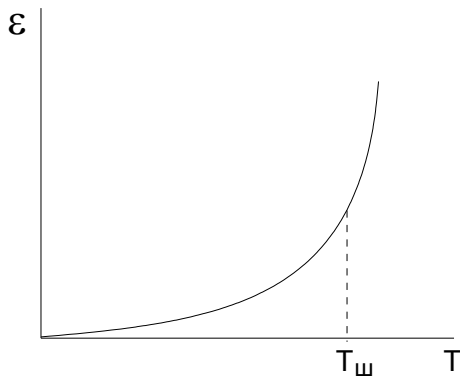
Kristallari kichkina va ko'p defektli bo'lgan polimerlarda esa suyuqlanish harorati muvozanat haroratidan past bo'ladi.

7.4. Polimerlarning shishalanishi. Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati

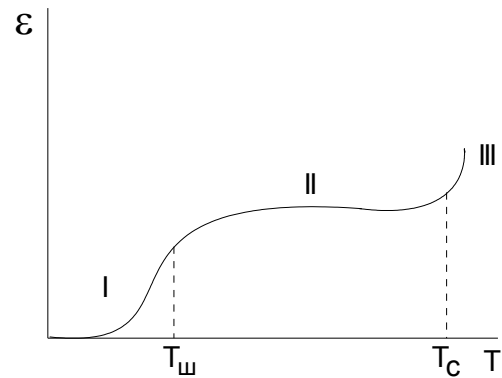
Polimerlar amorf va kristall fazaviy holatlarda mavjud bo'ladi. O'z navbatida polimerlar uch fizik: shishasimon, yuqori elastik va qovushoq-oquvchan holatlarda bo'lishi mumkin. Bu fizik holatlarning har biri ma'lum fizik xossalar bilan xarakterlanadi. Polimerlarning bu fizik holatlari ularning deformatsiyasini o'rganish "termomexanik egri chizig'i" usuli bilan aniqlanadi. Quyi molekulyar kristall jismlarning termomexanik egri chizig'i 26-rasmda keltirilgan chiziqqa o'xshash bo'ladi.

Shishalanuvchi quyi molekulyar qovushoq suyuqliklarning (glitserin, kanifol, amorf silikatlar) termomexanik egri chizig'i boshqacha ko'rinishga ega bo'ladi (38- rasm).

Yuqori molekulyar amorf polimerlarning termomexanik egri chizig'i (39-rasm) ancha murakkab ko'rinishga ega. Past haroratlarda deformatsiya kam va u harorat bilan kam o'zgaradi. Amorf polimerning bu holati shishaga o'xshaydi va shu sababli uni shishasimon holat (T_{sh}) deb ataladi.



38-rasm. Quyi molekulyar shishalanuvchi suyuqlikning termomexanik egri chizig'i.



39-rasm. Amorf polimerning termomexanik egri chizig'i. 1-shishasimon holat; 2-yuqori elastik holat va 3-qovushoq-oquvchan holat oraliqlari.

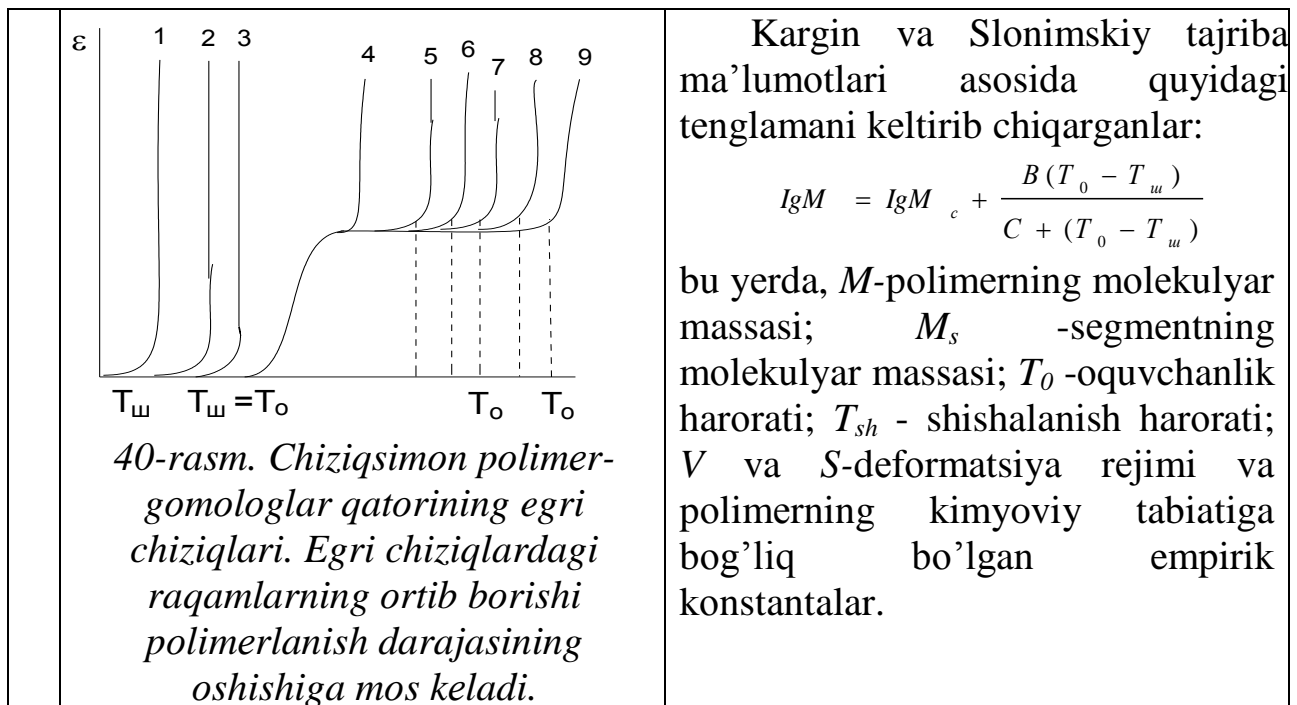
Agar termomexanik egri chizig'ini olishda polimer termik destruktsiyaga uchramasa, u asta-sekin sovutilganda egri chiziq teskari tartibda qayta tiklanishi mumkin; polimer avval yuqori elastik, so'ngra shishasimon holatga o'tadi.

Yuqori elastik holat oralig'ida, shartli ravishda oquvchanlik harorati T_0 bilan belgilangan haroratgacha, deformatsiya kam o'zgaradi. T_0 yaqinida haroratning ko'tarilishi natijasida qaytmas deformatsiya paydo bo'lishi (qovushoq-oquvchanlik) sababli deformatsiya qiymati keskin ortadi. Bundan yuqoriroq haroratlarda, qovushoq-oquvchan holatda, polimer qovushoq suyuqlik (qiyom) singari oqadi.

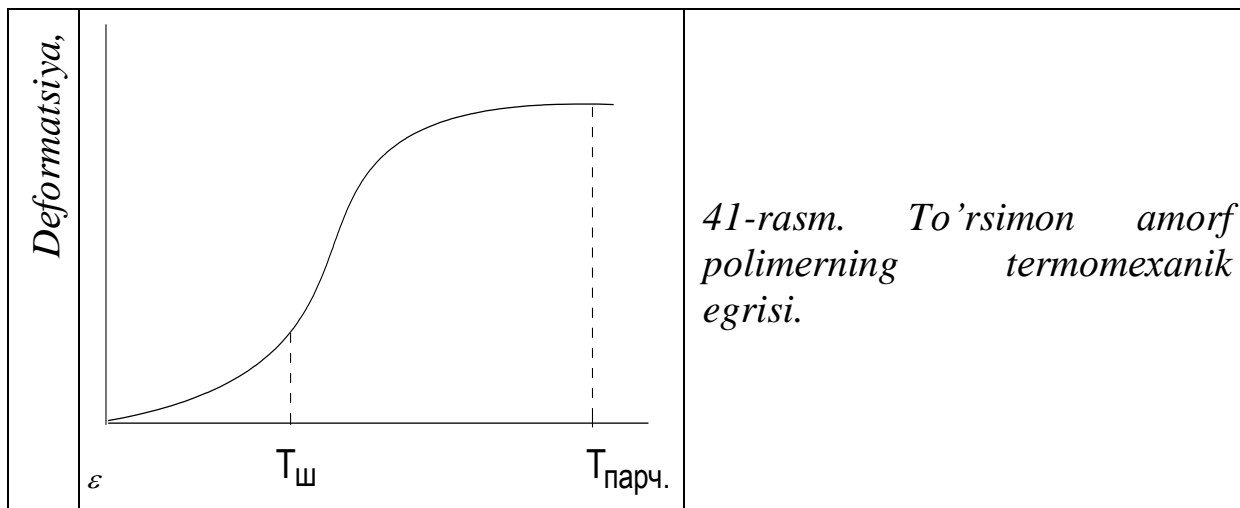
Polimerlarda shishalanish harorati oqish haroratidan farq qilib, ular oralig'ida yuqori elastik holat namoyon bo'ladi. Xuddi shu holat zanjirli polimer molekulalari uchun xos bo'lgan xususiyat - bukiluvchanlikni ko'rsatuvchi belgi hisoblanadi.

Polimergomologik qatorning turli a'zolarida deformatsiyaning haroratga bog'liqlik grafigi o'ziga xos ko'rinishga ega bo'ladi (40-rasm).

Quyi molekulyar gomologlar faqat ikki holatda (shishasimon va qovushoq-oquvchan) bo'lishi mumkin. Boshqacha aytganda ularda T_{sh} bilan T_0 bir xil qiymatga ega. Molekulyar massaning ortishi bilan polimerning T_{sh} o'zgarmay qoladi, T_0 esa ortib boradi (5-9 egri chiziqlar). Demak, polimerning yuqori elastik holati harorat oralig'ini ifodalovchi T_0-T_{sh} qiymati molekulyar massa qancha katta bo'lsa, shuncha uzun bo'ladi.



Makromolekulalari ko'ndalang kimyoviy bog'lar bilan siyrak choklangan amorf polimerlarning termomexanik egri chiziqlari 41-rasmdagi ko'rinishda bo'ladi. To'ning tugunlari polimer zanjirlarining og'irlik markazlari siljishiga qarshilik qiladi. Natijada, hatto yuqori haroratlarda ham qovushqoq-oquvchanlik kuzatilmaydi.



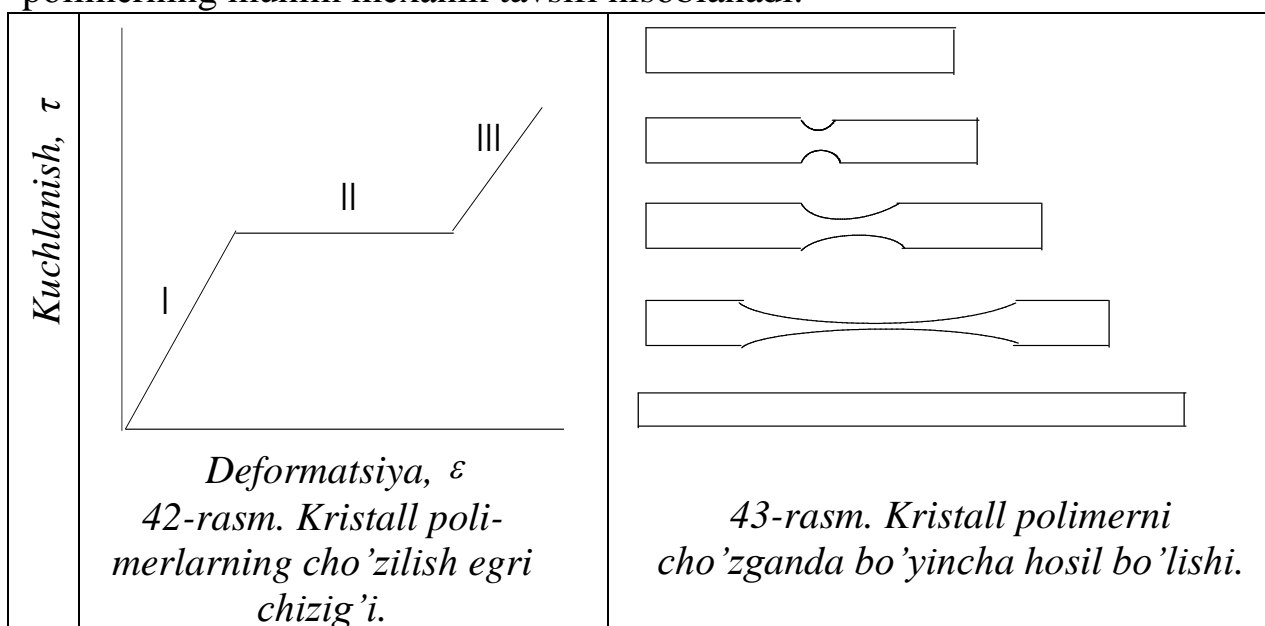
Yuqori elastiklikning harorat oralig'i kengayib, u polimerning kimyoviy parchalanish harorati ($T_{parch.}$) bilan tugaydi.

7.5. Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari

Quyi molekulyar birikmalarni amalda 100% kristallangan holatga o'tkazish mumkin. Polimerlar esa to'la kristallanishi mumkin emas. Ularda yuqori tartibli kristall qismlar, albatta, betartib amorf qismlar bilan birgalikda

mavjud bo'ladi. Amorf qismlarning mavjudligi kristall polimerlarning fizik-mexanik xossalariga muhim ta'sir ko'rsatadi.

Shishasimon polimerlardagi kabi kristall polimerlarning ham kuchlanish-deformatsiya egri chizig'i uch qismdan iborat (42-rasm). Birinchi bosqichda kristallitlarning tuzilishi buzilmagan holda namunaning cho'zilishi sodir bo'ladi. Kristall polimerning keyingi cho'zilishida bo'yincha hosil bo'ladi va asta-sekin namuna bo'yinchaga aylanadi (ikkinchi bosqich), bu bosqichda kuchlanish doimiy bo'ladi (30, 31-rasmlar). So'nggi uchinchi bosqich shakllangan bo'yinchaning deformatsiyasiga to'g'ri keladi va bunda segmentlari kuch yo'nalishi bo'ylab joylashmagan kristallitlarning uzil-kesilinishi kuzatiladi. Kristall polimerning cho'zilish egri chizig'idagi maksimumga to'g'ri keladigan kuchlanishga qayta kristallanish kuchlanishi deyiladi va u polimerning muhim mexanik tavsifi hisoblanadi.

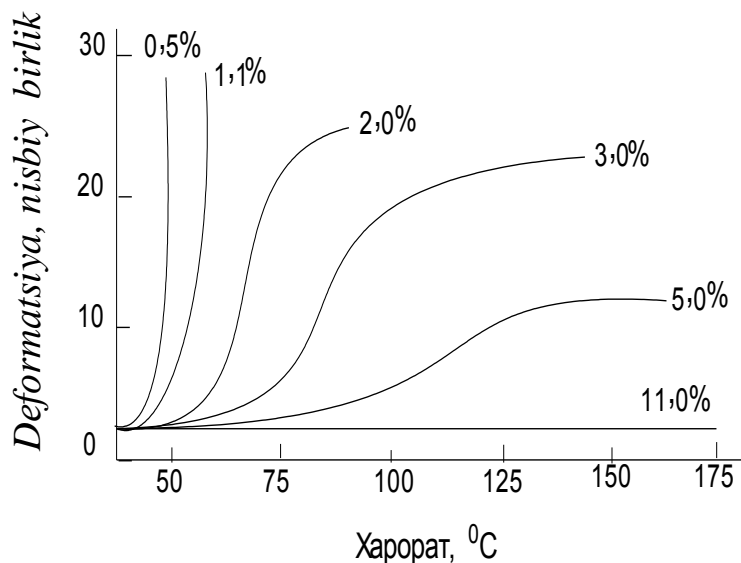


Turli molekulyar massaga ega bo'lgan kristall tuzilishli polimer gomologlarning cho'zilish egri chiziqlari ustma-ust tushadi, faqat chiziqsimon makromolekulalarning uzunligi bilan uzilish chog'idagi deformatsiya qiymati kamayib boradi. Molekulyar massasi kichik bo'lgan polimer namunalari bo'yincha paydo bo'lishidan avval kichik deformatsiyalarda uziladi.

Termomexanik usulning afzalligi shundaki, polimer materiallarning shishalanish va oquvchanlik haroratlari kabi muhim xarakteristikalarini oddiy va juda tez aniqlash imkonini beradi. Termomexanik usul yordamida polimer strukturalana olish, ko'ndalang bog'lar hosil bo'lishining boshlanish va to'liq qotish haroratini aniqlash mumkin. Bu xarakteristikalarni bilish polimerlarning texnologik xossalarini baholash uchun juda muhim.

Termomexanik usul yordamida turli xil moddalarning polimerlar qotishiga ta'sirini o'rganish mumkin. Masalan, urotropinning fenolformaldegid

oligomerlari qotishiga ta'siri ko'rsatilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, urotropin 1,1% bo'lganda ham polimer qovushoq-oquvchan holatga o'tish qobiliyatini saqlab qoladi. Urotropinning katta miqdorlarida fazoviy to'r hosil bo'lishi hisobiga polimer oquvchanligini yo'qotadi.



44- rasm. Fenolformaldegid oligomerlarning qotishiga urotropin miqdorining (egri chiziqlardagi raqamlar) ta'siri.

Kiritilayotgan qotiruvchi miqdorining ortishi bilan shishalanish harorati ancha yuqori haroratlar tomoniga suriladi; bunda bir vaqtning o'zida elastiklik moduli ortadi. Urotropinning katta miqdorlarida yuqori elastik deformatsiya sodir bo'lmaydi.

7.6. Polimerlarni plastifikatsiyalash

Polimerlarni strukturaviy modifikatsiyalashning muhim usullaridan biri materialning elastiklik va sovuqqa chidamliligini yaxshilovchi hamda ularni qayta ishlashni engillashtiruvchi *plastifikatsiyalash*dir, ya'ni polimerlarga turli xil suyuqlik va qattiq jismlarni (*plastifikatorlar*) kiritishning amaliy variantidir. Plastifikatsiyaning fizik-kimyoviy mohiyati sistema qovushqoqligining o'zgarishi, molekulalar bukiluvchanligining ortishi va ustmolekulyar strukturalarning harakatchanligidan iborat, bu esa shishalanish va oquvchanlik haroratlarining ortishiga hamda materiallarning mutahkamlik, dielektrik yo'qotish, mo'rtlik va shunga o'xshash barcha xossalarning o'zgarishiga olib keladi.

Jurkov fikricha, plastifikatsiya polimerning shishalanish mexanizmi bilan bog'liq va qutbli polimerning shishalanish harorati qo'shni zanjirning qutbli guruhlari ta'siri bilan belgilanadi. Bunday polimer uchun qutbli suyuqlik plastifikator bo'la oladi.

Shishalanish harorati ΔT_{sh} ning pasayishi kiritilgan plastifikator mollar soni (mol.%)ga mutanosib bo'lishi lozim. Shu nazariyaga ko'ra:

$$\Delta T_{u} = K \cdot n$$

bu yerda, ΔT_{u} -shishalanish haroratining pasayishi; n -plastifikatorning mollar soni; K -plastifikator tabiatiga bog'liq bo'lmagan koeffitsient (teng mol ulushlar qoidasi).

Plastifikatorlar orasida aromatik dikarbon kislotalar (ko'proq ftal kislotasi) va alifatik spirtlarning, alifatik kislotalar va alifatik spirtlarning murakkab efirlari, glikollar efirlari, fosfat kislota efirlari, poliefirlar (molekulyar massasi 800 dan 30000 gacha bo'lgan), o'simlik moylari, shu jumladan epoksidirlanganlari, neftni qayta ishlash mahsulotlari-naften va aromatik neft yog'lari, parafinlar va xlklangan parafinlar juda keng tarqalgan.

Nazorat savollari

1. Polimerlar qanday fazaviy va fizikaviy holatlarda bo'lishi mumkin?
2. Amorf polimerning termodinamik egri chizig'ida qanday holatlarga mos sohalar kuzatiladi?
3. Nima uchun polimerlarning shishalanish harorati bilan oquvchanlik harorati orasida farq bo'ladi? Bu farqning kattaligi nimalarga bog'liq?
4. Oquvchanlik harorati polimer segmentining kattaligiga bog'liqmi? Molekulyar massaning kattaligiga-chi?
5. Makromolekulalari choklangan polimerlar qovushqoq-oquvchan holatda bo'ladimi?
6. Yuqori elastik deformatsiyada polimerning termodinamik funktsiyalari qanday o'zgaradi?
7. Polimerlar deformatsiyasida nima sababdan relaksatsion hodisalar kuzatiladi?
8. «Elastik gisterezis» ning ma'nosini tushuntiring.
9. Polimerlarning qovushqoq-oquvchan holati qanday omillarga bog'liq?
10. Polimerning oqish jarayoni quyi molekulyar suyuqliklarning oqishidan nimalar bilan farq qiladi?
11. Polimerlar shishasimon holatining o'ziga xos xususiyatlari.
12. «Bo'yincha» hosil bo'lishi polimerdagi qanday o'zgarish natijasida sodir bo'ladi?
13. Kristall polimerlarning deformatsiyasiga harorat va molekulyar massaning o'zgarishi qanday ta'sir qiladi?
14. Polimerlardagi ustmolekulyar struktura nima?
15. Chiziqsimon amorf polimerlarning fizikaviy holatlarini tushuntiring.

16. Polimerning shishalanish harorati uning qutbliligi va makromolekulasi bukiluvchanligiga qanday bog'liq?

17. Polimerlarning yuqori elastiklik mexanizmini tushuntiring.

18. Polimerning oquvchanlik haroratini tushuntiring va uning qutblanganlik, molekulyar massa va makromolekulalarning polidispersligiga bog'liqligini tushuntiring.

19. Polimerlarni termomexanik tadqiq qilish usulining qanday ahamiyati bor?

20. Polimerni cho'zganda qanday jarayonlar sodir bo'ladi?

21. Polimerlarning mexanik xossalarini qanday parametrlar belgilaydi?

22. Polimerlarning deformatsion xossalariga harorat va deformatsiyalanish tezligi qanday ta'sir qiladi?

AMALIY MASHG'ULOTLAR

7.1-ISH. POLIMERLARNING TERMOMEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Polimerning termomexanik xossalarini o'rganish, bir fizik holatdan boshqasiga o'tish haroratini aniqlash.

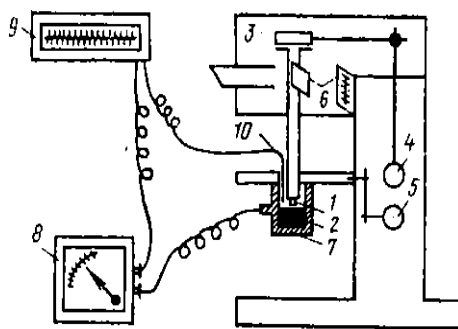
Reaktivlar va namunalar: Polietilentereftalat, polikarbonat, tabiiy va butadien kauchuklaridan olingan rezinaning 2 mm qalinlikdagi namunalari, polietilen, polipropilen, polikaproamid, polivinilxlorid (kukuni), suyuq azot.

Jihozlar: Kargin tarozisi, isitgich elementlari bo'lgan Dyuar idishi, kriostat, metronom, chopqich pichoq, isitgichli zichlama qolip (press forma), gidravlik o'quv pressi, termoparali elektron potentsiometri.

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 xaroratidan 20-30°C yuqori haroratlarda gidravlik press bilan 0,3-0,4 MPa bosim berish orqali olib boriladi. Suyuqlangan massa qolipdan oqib ketmasligi uchun politetraftoretillen pardasi bilan yopilishi kerak.

Termomexanik egri chizig'i olish uchun MDU kimyo fakulteti yuqori molekulyar birikmalar kafedrasida taklif qilgan Kartin tarozisidan foydalanish qulay.

Asbobning asosiy qismi bo'lgan puanson 1 polimer namunasi 2 ga murvat 4 ni burash bilan tushiriladigan yuk (tosh) 3 bilan ta'sir qiladi, ya'ni bosadi. O'lchashni boshlashdan avval murvat 5 ni burab namuna puansonga tegiziladi. Puanson bilan yuk ta'siridagi namuna deformatsiyasi puansonga birlashtirilgan optik moslama 6 yordamida aniqlanadi. Tajriba turli haroratlarda 10 s davomida doimiy kuch ta'sirida bo'lgan namuna deformatsiyasini o'lchashdan iborat. Namuna isitish pechi 7 bilan qizdiriladi. Haroratni termopara (8) yordamida minutiga 1,5°C tezlik bilan ko'tarish kerak. Manfiy haroratlar oralig'idagi rezinalarni tekshirish uchun suyuq azot oqimi yuboriladigan kriostatdan foydalaniladi. Suyuq azot oqimining tezligi Dyuar idishiga tushirilgan isitgich elementlariga beriladigan tok kuchini o'zgartirib boshqariladi. Deformatsiya har 10°C harorat oralig'ida namunaga kuch ta'sir etish daqiqasida metronomning 10 zarbi (10 soniya) o'tish bilan o'lchanadi. O'lchashlar tugagach puanson dastlabki holatiga keltiriladi. Shundan so'ng, doimiy kuch ta'sirida turli haroratlardagi deformatsiyani o'lchash natijalari jadvalga yoziladi.



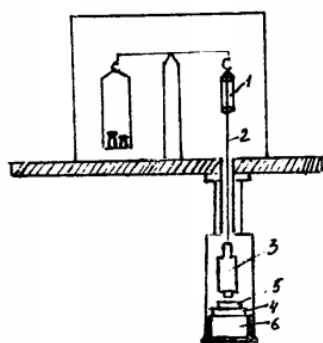
45-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqlarini olishda ishlatiladigan Kargin tarozisiing ko'rinishi.

Yuqorida keltirilgan Kargin tarozisi bo'lmagan taqdirda ushbu tarozi yelkalari bir-biriga teng oddiy analitik tarozidan yasalishi mumkin (45-rasm).

Natijalarni yozish shakli:

Polimer namunasi	Yuk massasi
Harorat, °C	Deformatsiya

Analitik tarozining bir pallasini olinib tsilindrsimon yuk (1) o'rnatiladi va uning ikkinchi pallasiga yuk qo'yish orqali muvozanatga keltiriladi. Yuk ta'sirida puansonga (3) polimer namunasi joylashtiriladi. Puansonning diametri 3 mm bo'lsa kifoya. Har xil haroratda o'lchashlarni olib borish maqsadida suyuq azot (6) yoki termopechdan (4) foydalanish mumkin. Sistemadagi haroratni termopara (5) yordamida o'lchanadi. Namunaning deformatsiyasi gorizontallik mikroskop yoki oynadan yasalgan qurilma orqali kuzatilib boriladi. Qolgan hisoblashlarni yuqoridagidek davom ettiriladi.



46-rasm. Polimerlarning termomexanik egri chiziqlarini olishda ishlatiladigan dinamometrik tarozining ko'rinishi

Topshiriq: I. Jadvaldagi natijalar asosida deformatsiyaning haroratga bog'liqlik grafigini chizing;

2. Polimerning termomexanik egri chizig'ini o'rganib uning shishalanish va oquvchanlik haroratlarini aniqlash.

7.2-ISH. DINAMOMETRIYA USULI BILAN KRISTALL BA AMORF POLIMERLARNING MEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Turli haroratlar va kuch qo'yilishining turli tezliklarida kristall va amorf polimerlarning kuch deformatsiya egri chiziqlarini chizish, qayta kristallanish kuchlanishi yoki majburiy-elastiklik chegarasi hamda ularning haroratga va cho'zilish tezligiga bog'liqligini aniqlash.

Namuna va asboblari: Polietilen (PE), polietilentereftalat (PETF), polivinilxlorid (PVX)larning qalinligi 0,1-0,15 mm bo'lgan pardalari, cho'zilish egri chiziqlarini yozadigan Polyani turidagi dinamometr, mikrometr, chopqichli pichoq, gidravlik o'quv pressi.

Ishning bajarilishi: Tekshirish uchun namunalar gidravlik pressda chopqich pichoq bilan kerakli shaklda kesib olinadi. Mikrometr bilan kurakchanning ishlatiladigan kesimining uzunligi, kengligi va qalinligi o'lchanib uning ko'ndalang kesim yuzi hisoblanadi.

Namunalar dinamometr qisqichlariga mustahkam o'rnatiladi va turli haroratlarda hamda kuch qo'yilishining turli tezliklarida cho'ziladi. Namunalarning dinamometr isitgichida doimiy haroratga kelishi 15 daqiqa, PETF uchun eca 140°C da 60 daqiqa davom etishi kerak. Quyida tajriba o'tkazish sharoitlari keltirilgan.

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 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 ga 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, °C	Namunaning cho'zilish tezligi V, mm/min	σ_k , σ_m

Jadvaldagi natijalar asosida xar bir cho'zilish tezligi uchun σ_k yoki σ_m ning xapopatga bog'liqlik grafigi chiziladi.

Topshiriq:

1. Har xil polimerlarning σ - ε egri chiziqlarini o'rganing, σ_k va σ_m larning haroratga bog'liqlik egri chiziqlarini izohlab bering.

Olingan egri chiziqlardan foydalanib berilgan cho'zilish tezligida amorf polimerlar uchun T_{sh} va kristall polimerlar uchun T_c ni aniqlang.

PETF namunalarini (T_{sh} dan yuqori haroratlarda) qizdirish haroratining dinamometrik egri chiziqlar shakliga ta'sirini tushuntiring.

7.3-ISH. POLIMERLAR DEFORMATSIYALANISHIDA GISTEREZIS HODISASINI O'RGANISH

Ishdan maqsad: Yuqori elastik polimerlarda cho'ziluvchanlik deformatsiyasini kuchlanishga bog'liqligini o'rganish va mexanik yo'qotishlar koefitsientini hisoblash.

Namuna va asboblari: Polibutilmetakrilat, turli darajada choklangan butadien nitril kauchuklari asosidagi rezina bo'laklari (qalinligi 5 mm), kuch deformatsiya egri chiziqlarini yozadigan KCJ-33 turidagi uzuvchi mashina, chopqichli pichoq, 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 tasmaida kuch qo'yish deformatsiya va kuch olish deformatsiya egri chiziqlari yoziladi.

Gisterezis halqasi bilan chegaralangan maydon yuzasi namunani cho'zishda sarflangan ish A_1 bilan namuna qisqarishida bajarilgan ish A_2 orasidagi farqni ifodalaydi. Gisterezis halqasining yuzasi planimetr bilan o'lchanadi. Mexanik yo'qotishlar koefitsienti k quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

$$k = \Delta A / A_1$$

Topshiriq: Turli darajada choklangan rezinalarning mexanik yo'qotishlar koefitsientlarini solishtiring.

ILOVA

Shartli belgilar

M - monomer;

I - initsiator;

S - zanjir uzatilish reaksiyasida qatnashuvchi agent;

[] - ma'lum komponentning konsentratsiyasi;

V - polimerlanish reaksiyasining tezligi;

V_{in} - initsirlanish reaksiyasining tezligi;

k_r - zanjirning o'sish reaksiyasi tezlik konstantasi;

k_0 - zanjirning uzilish reaksiyasi tezlik konstantasi;

τ_s - o'sayotgan radikallarni o'rtacha yashash davri;

V_0 - uzilish reaksiyasi tezligi.

Jadval 1.

Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetik kattaliklari
(parametrlari)

Kattalik	O'lchov birligi	Kattalikning umumiy	Metakrilamidning fotopolimerlanishida kattalik qiymatlari
V_{in}	Mol/(l·s)	$10^{-8}-10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-9}$
[I]	Mol/l	$10^{-2}-10^{-4}$	$3,97 \cdot 10^{-2}$
[M]	Mol/l	$10^{-1}-10^{-1}$	0,20
k_p	l/Mol·s	10^2-10^4	$7,96 \cdot 10^2$
k_0	l/Mol·s	10^6-10^8	$8,25 \cdot 10^6$
τ_s	s	$10^{-1}-10$	2,62
k_p/k_0	-	$10^{-4}-10^{-6}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$
$k_p/k_0^{1/2}$	$l^{1/2}/mol \cdot s$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2,77 \cdot 10^{-1}$
V_0	Mol/(l·s)	$10^{-8}-10^{-11}$	$8,73 \cdot 10^{-9}$

Monomerda zanjir uzatilish konstantasi

№	Monomer	$S_m \cdot 10^4$ (60⁰S da)
1.	Akrilamid	0,6
2.	Akilonitril	0,26-0,3
3.	Metilakrilat	0,036-0,325
4.	Metilmetakrilat	0,07-0,18
5.	Stirol	0,6-1,1
6.	Vinilatsetat	1,75-2,80
7.	Vinilxlorid	^a 6,25 ^o C da

Monomerlar va ularning asosiy xossalari

Monomer	Formulasi	Molekulyar massasi	Zichligi <i>d.</i> g/sm ³	Ts. ⁰ C	Tq. ⁰ C	Sindirish ko'rsatkichi <i>n</i> _d ²⁰	Suvda eruvchanligi	Organik erituvchilari
Akrilamid	CH ₂ =CHCONH ₂	71,08	1,122 ³⁰	84-85	215	-	ya.e.	sp., met. ats.
Akril kislota	CH ₂ =CHCOOH	72,06	1,0511	12,3	141	1,4224	ya.e.	sp., e.
Akrilonitril	CH ₂ =CHCN	53,06	0,8060	-83	77,3	1,3911	e.	sp., e.
Allilakrilat	CH ₂ =CHCOOCH ₂ =CH ₂	112,13	1,0452	-	122	1,4390 ⁹	q.e.	sp., e., ats.
Allil spirti	CH ₂ =CHCH ₂ OH	58,08	0,855	-129	96	1,4135	ya.e.	sp., e.
Vinilatsetat	CH ₂ =CHOOCCCH ₃	86,09	0,932	-84	75	1,3953	e.	sp., e.
Vinilxloril	CH ₂ =CHCL	62,49	0,9195 ¹⁵	-153,8	-13,4	-	q.e.	sp., e., xlf., dx.
2-vinilpiridin	CH ₂ =CHC ₅ H ₄ N	105,13	0,9985 ⁰	-	80 ²⁰	1,5494	q.e.	sp., e., xlf.
Metakrilamid	CH ₂ =C(CH ₃)COONH ₂	85,10	-	110	-	-	ya.e.	sp., e.
Metakril kislota	CH ₂ =C(CH ₃)COOH	86,09	1,0153	16	163	1,4314	e.	sp., e.
Metilmetakrilat	CH ₂ =C(CH ₃)COOCH ₃	100,12	0,936	-48,2	100	1,413	q.e.	sp., e.
Metilakrilat	CH ₂ =CHCOOCH ₃	86,09	0,956	-75	80	1,3984	q.e.	sp., e.
Butilakrilat	CH ₂ =CHCOOC ₄ H ₉	128,17	0,8896	-	70 ⁶⁰	1,4150	-	sp., e.
Stirol	CH ₂ =CHC ₆ H ₅	104,15	0,9060	-36	145,2	1,5468	-	sp., e., CS ₂
Formaldegid	HCHO	30,03	0,8153	-118(MUZ)	-19	-	e.	e., xlf., tol., ats.
Etilakrilat	CH ₂ =CHCOOC ₂ H ₅	100,12	0,924	-75	99,5	1,4054	q.e.	sp., e.
Etilen	CH ₂ =CH ₂	28,05	0,566 ⁻¹⁰²	-169,15	-103,7	1,363 ⁻¹⁰⁰	-	sp., e.

Initsiatorga zanjir uzatilish konstantasi

Initsiator	60 ⁰ C da polimerlanish uchun C ₁	
	stirol	metilmetakilat
2,2'-Azo-bis-izobutironitril	0	0
3-Butilperoksidi	0,0003-0,0013	-
Kumol peroksidi	0,01 ^a	-
Lauril peroksidi	0,024 ^b	-
Benzoil perokimdi	0,048-0,055	0,02
3-Butilgidroperoksidi	0,035	1,27
Kumol gidroperokisi	0,063	0,33
^a 50 ⁰ C da		
^b 70 ⁰ C da		

Jadval 5.

Erituvchilar orqali zanjir uzatilish konstantalari

Zanjir uzatuvchi	C _s 10 ⁴ (60 ⁰ C da polimerlanish uchun)		
	Vinilatsetat	Stirol	Metilmetakrilat
Atseton	11,7	0,40 ^b	0,195
Benzol	1,2	0,023	0,040
n-Butil spirti	20	0,40 ^b	0,85 ^b
Geptan	17,0 ^a	0,42	1,8 ^a
Izopropil benzol	89,9	0,82	-
Izopropil spirti	44,6 ^b	-	0,583
Toluol	21,6	0,125	0,400
Trietilamin	370	7,1	-
Uglerod (IV) xlorid	9600	90	5,0
Uglerod (IV) bromid	28700 ⁱ	22000	2700
Sirka kislota	10,0	0,20 ^b	0,24 ^b
Xloroform	150,0	0,5	1,77
Etilbenzol	55,20	0,67	-
^a 50 ⁰ , ^b 80 ⁰ , ⁱ 70 ⁰ C da			

Radikal sopolimerlanishda monomerlarning sopolimerlanish konstantalari

Monomer		r_1	r_2	T^0C
M_1	M_2			
1	2	3	4	5
Akril kislota	n-Butilakrilat	0,58±0,01	1,07±0,095	50
	n-Butilmetakrilat	0,29±0,01	3,67±0,02	50
	Vinilatsetat	2,0±0,03	0,1±0,01	70
	Stirol	0,025±0,02	0,15±0,01	60
Akrilonitril	Akril kislota	0,35±0,01	1,15±0,02	50
	Allilxlorid	3,0±0,2	0,05±0,01	60
	Vinilatsetat	4,05±0,3	0,061±0,013	60
	Vinilxlorid	3,28±0,06	0,02±0,02	60
	n-Butilakrilat	1,2±0,1	0,89±0,08	60
	Metilakrilat	1,4±0,1	0,95±0,05	60
	Metilmetakrilat	0,13±0,05	1,16±0,22	60
	Stirol	0,2±0,02	0,3±0,08	40
Vinilxlorid	Metilakrilat	0,08±0,01	9,0±0,2	70
	Vinilatsetat	1,68±0,08	0,23±0,02	60
	n-Butilmetakrilat	0,05±0,2	13,5±0,05	45
	Stirol	0,045±0,01	12,4±0,04	60
Vinilatsetat	Metakril kislota	0,01±0,01	20,0±2,2	70
	Metilmetakrilat	0,035±0,03	28,6±1,1	30
	Stirol	0,01±0,01	55±10	60
	Tetraxloretilen	6,8±0,5	0	60
	Kroton kislota	0,33±0,02	0	68
4- Vinilpiridin	Akrilonitril	0,41±0,09	0,113±0,005	60
	Metilakrilat	1,7±0,2	0,22±0,01	60
	Metilmetakrilat	0,79±0,05	0,574±0,004	60
	Stirol	0,7±0,1	0,54±0,03	60
Stirol	Allilatsetat	90±2,0	0,01±0,01	60
	Allilxlorid	31,5±4	0,016±0,016	70
	Itakon kislota	0,3±0,1	0,2±0,2	70

1	2	3	4	5
	Malein anhidridi	0,01 ±0,01	0	60
	Metakril kisnotasi	0,15±0,11	0,7±0,05	60
	Metilakrilat	0,75±0,07	0,18±0,02	60
Stirol	Metilmetakrilat	0,52±0,026	0,46±0,026	60
	Tetraloretilen	185±20	0	60
	Trihaloretilen	16±2	0	60
	N-Vinilkarbazon	5,5±0,8	0,012±0,002	70
	N-Vinilpirrolidon	15,7±0,5	0,045±0,05	50
β-Xloretilakrilat	Allilatsetat	5,5±1,0	0	60
	Metilakrilat	0,9±0,1	0,9±0,1	60
	Stirol	0,10±0,01	0,54±0,01	60
Metakrilamid	Metakril kislotasi	0,30±0,02	2,50±0,1	70
	Metilakrilat	0,22±0,01	2,0±0,1	65
	Metilmetakrilat	0,47±0,04	1,5±0,02	65
Metakril kislota	Dietilaminoetil- metakrilat (pH=1,5)	0,98±0,16	0,90±0,23	70
	2-Vinilpiridin	0,58±0,5	1,55±0,10	70
Akrilamid	Akril kislotasi	1,38±0,03	0,36±0,01	60
	Akilonitril	1,35±0,02	0,87±0,03	30
	Metilakrilat	1,30±0,05	0,05±0,05	60
	2-Metil-5-vinil-piridin	0,56±0,09	0,01±0,09	60

Ba'zi monomerlarning Q ka s qiymatlari

Monomer	e	Q
Akrilamid	1,30	1,18
Akril kislotasi	0,77	1,15
Akilonitril	1,20	0,60
Allil spirti	0,29	0,052
1,3-Butadien	-1,05	2,39
n-Butilakrilat	1,06	0,50
n-Butilmet'akrilat	-0,23	0,72
Vinilatsetat	-0,22	0,026
Vinilkarbozol	-1,40	0,41
2-vinilpiridin	-0,50	1,30
4- vinilpiridin	-0,20	0,82
N-vinilpirrolidon	-1,14	0,14
Glitsidilmetakrilat	0,10	0,85
m-Divinilbenzol	-1,77	3,35
Itakon kislotasi	0,64	0,76
Metakrilamid	1,24	1,46
Metakril kislotasi	0,65	2,34
Metakrilat	0,60	0,42
2-Metil-5-vinilpiridin	-0,58	0,99
Metilmetakrilat	0,40	0,74
Stirol	-0,80	1,00
Teraftoretillen	1,22	0,049
β -Xloretilakrilat	0,54	0,41
Etilakrilat	0,22	0,52
Etilen	-0,20	0,015
Etilenglikoldimetakrilat	0,24	0,88
Etilmetakrilat	0,17	0,56

Ba'zi polimerlarning asosiy erituvchilari

Polimerlar	Erituvchilar
1	2
Poliakrilamid	suv, suvli bufer eritmalar
Poliakril kislotasi	suv, ishqorlarning suvli eritmaları
Poliakrilonitril	dimetilformamid, dimetilsulfooksid, etilen karbonat, nitrobenzol
Polivinilatsetat	murakkab efirlar, metanol, atseton, xlorli uglekodorodlar
Polivinilspirt	suv, suvli atseton
Polivinilxlorid	tsiklogeksanol, nitrobenzol, tetragidro-furan, xlorli uglekodorodlar
Polimetilmetakrilat	murakkab efirlar, aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar
Polipropilen	ksilollar, o-dixlorbenzol, kerosin
Polistirol	aromatik uglevodorodlar, xlorli uglevodorodlar, butilketon, dekalin
Polietilen	tetralin, xlornaftalin, ksilollar, toluol (100-135°C da)
Polietilentereftalat	fenollar, benzil spirti, nitrobenzol (qizdirish yordamida)
Triatsetattsellyuloza	murakkab efirlar, ketonlar
Tsellyuloza (tsellyuloza gidrati)	mis-ammiak komplekslari, diaminlarning rux xlorid va kaltsiy xlorid bilan komplekslari
Etiltsellyuloza	metilatsetat, benzol va metanol aralashmasi, etilatsetat, dioksan, dixloretan, sirka kislotasi
Polivinilbutiral	Xloroform, izopropil spirti, tsiklogeksanol

Ba'zi polimerlarga fraktsiyalash usullarini qo'llash misollari

Polimer	Fraktsiyalash usullari	Erituvchi va cho'ktiruvchi yoki ularning aralashmasi
1	2	3
Guttapercha	bo'laklab cho'ktirish	benzol va metanol
Tabiiy kauchuk	-//-	benzol va atseton
Poliakrilamid	-//-	xloroform va atseton
Poliakril kislotasi	termodiffuziya	suv va metanol
Poliakrilonitril	bo'laklab cho'ktirish	dimegilformamid va geptan
	termodiffuziya	dimegilformamid
Polibutadien	bo'laklab cho'ktirish	benzol va atseton
	cho'ktirukchi	toluol va n-propanol
	xromatografiya sedimentatsiya	geksan+geptan (1:1)
Polibutilmetakrilat Polivinilatsetat	bo'laklab	atseton va metanol
	cho'ktirish	
	-//-	atseton va suv
	-//-	atseton va n-geksan
	turbidimetriya termodiffuziya	atseton va suv toluol
Poli-2-vinilpiridin	bo'laklab	benzol va geksan
	cho'ktirish	
Poli-4-vinilpiridin	-//-	uch-Butanol va benzol
	-//-	nitrometan va benzol
Polivinilpirrolidon	-//-	suv va atseton
	-//-	xloroform va efir; etanol va benzol

1	2	3
Polikinilxlorid	bo'laklab cho'ktirish	tsiklogeksanol va n-butapol
	bo'laklab eritish	tsiklogeksanol va etilenglikol
	bo'laklab eritish	tsiklogeksanol va metanol atseton
Polimetakril kislotsi	bo'laklab cho'ktirish	metanol va efir
Polimetilmetakrilat	-//-	atseton va suv+metanol (7:3)
Po.shmstilmstakrnlrat	-//-	atseton va geksan
	-//-	benzol va geksan
	turbidimetriya	xloroform va geptan
	termodiffuziya	benzol
Polipropilen	bo'laklab cho'ktirish	sovitish jarayonida benzol
Polistirol	-//-	xloroform va metanol
	-//-	metiletilkiton+butanol (erituvchini parlatish)
	-//-	Etilatsetat va etanol
	-//-	butilketon va metanol
	turbidimetriya	benzol va metanol
	termodiffuziya	toluol
Polietilen	bo'laklab cho'ktirish	ksilol va n-propanol (90°C)
Akronitril va metilme- takrilat sopolimeri	-//-	dimetilformamid va n-geksan+efir (2:1)
Akronitril va stirol sopolimeri	-//-	xloroform va metanol
Metilmetakrilat va stirol sopolimeri	-//-	butanol va diizopropil efiri
	-//-	xloroform va metanol

Polimerlar uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasining

K va α qiymatlari

Polimer	Erituvchi	$K_{\eta} 10^4$	α	T^0S	$M 10^{-3}$
1	2	3	4	5	6
Karboksimetil-tsellyuloza	NaCl (2,0% suvli eritmasi)	2,33	1,28	25	-
Nitrotsellyuloza	Atseton	2,53	0,795	25	68-224
	tsiklogeksanon	2,24	0,810	25	68-224
Poliakrilamid	suv	0,631	0,80	25	10-5000
Poliakrilonitril	Dimetilsulfo- oksid	3,21	0,75	20	90-400
	Dimetilforma- mid	3,0	0,767	35	20-400
Polibutilakrilat	atseton	0,715	0,75	25	50-300
Polibutilmetakrilat	atseton	1,84	0,62	25	1000
	xloroform	0,29	0,78	20	40-8000
Polivinilatsetat	atseton	1,90	0,66	25	42,8-1300
	benzol	5,63	0,62	30	26-860
	suv	8,0	0,58	25	83,7-339
Polivinil spirti	suv	5,95	0,63	25	11,6-195
Poli-4- vinilpiridin	suv	2,2	0,657	25	100-1850
Polivinilpirrolidon	suv	6,45	0,58	20	10,6-86
	suv	1,4	0,70	25	10-20
Polivinilxlorid	tsiklogeksan	20,4	0,56	25	19-150
Polietilenglikol adipinat	atseton	16,2	0,50	20	0,4-2
Poliizobutilen	toluol	8,7	0,56	25	110-340
Poliizopren	benzol	5,02	0,675	25	0,4-1500
Polikarbonatlar	Metilensxlorid	1,11	0,82	20	8-270

1	2	3	4	5	6
Polimetilakrilat	atseton	2,82	0,52	30	40-450
Polimetilmetakrilat	toluol	3,105	0,5798	30	51,5-473
	metiletilketon	5,907	0,5716	30	51,5-473
	xloroform	3,221	0,678	30	51,5-473
	benzol	0,835	0,73		100-1000
Polimetakril kislota	metanol	24,2	0,51	26	40-200
	0,002 n HC1	6,6	0,50	30	18-21
Polistirol	benzol	2,7	0,66	25	1-200
	dixloretan	2,1	0,66	25	-
	toluol	1,18	0,72	25	100-600
	xloroform	0,716	0,76	25	120-2800
Polietilentereftalat	m-krezol	0,077	0,95	25	0,4-12
	fenol:dixloretan (40:60)	0,92	0,85	20	9-35
Etitsellyuloza	benzol	2,29	0,81	25	40-140
	Metiletilketon	1,82	0,84	25	40-140
	etilatsetat	1,07	0,89	25	40-140

Ba'zi polimerlar uchun teta-harorat va teta – erituvchilar

Polimer	Teta-erituvchi	Teta-harorat
1	2	3
Poliakril kislotasi	1,4-dnoksan	30,0
Poliakril kislotasi (Na-tuzi)	NaBr (1,5 mol suvli eritmasi)	15,0
Polibutilmetakrilat	benzol:geptan (og'irlik bo'yicha 13:1)	44,0
Polibutilmetakrilat	izopropanol	21,5
Polivinilatsetat	3-geptanon	29,0
	metilizopropil keton: n-geptan (hajm bo'yicha 73,2:26,8)	25,0
Polivinilpirrolidon	suv:atseton (hajm bo'yicha 33,2:66,8)	25,0
Butil kauchuk	benzol	25,0
Naylon-66	90% suvli HCOOH va 2,3 mol. KC1	25,0
Polikarbonat	xloroform	20,0
Polivinilxlorid	benzil spirti	155,4
Poliizopren	propil keton	14,5
Polimetakril kislotasi	0,002-mol. suvli HC1	30,0
Poli-2-metil-5-vinilpiridin	butilatsetat	21,8
Polimetilmetakrilat	atsetonitril	27,6
	n-propanol	84,8
	toluol:metanol (hajm bo'yicha 5:9)	26,2

1	2	3
Polipropilen:		
ataktik	tsiklogeksanon	92,0
izotaktik	fenil efiri	145,0
Polistrol	tsiklogeksanol	86,0
ataktik	xloroform:metanol (74,7:24,3), tsiklogeksan	25,0 34,5
Polietilen	nitrobenzol	230,0
Etiltsellyuloza	metanol	25,0
Polistirol	tsiklogeksan	34

Turli erituvchilar uchun krioskopik doimiylar

Jadval 12.

Erituvchi	Suyuqlanish harorati, °C	K °C/mol
Benzol	5,5	5,1
Suv	0	1,85
Dimetilsulfoksid	18,4	4,8
Dioksan	11,7	4,7
Nitrobenzol	5,82	6,9
Xloroform	-63,2	4,9
Tsiklogeksan	6,5	20,2
CCl ₄	-23	29,8
Kamfara	178.4	39,7

ADABIYOTLAR RUYXATI

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

МУНДАРИЖА

I BOB. POLIMERLAR SINTEZI.....	5
1.1. POLIMERLANISH REAKTSIYALARI	5
1.1.1. Radikal polimerlanish	5
1.1.2. Radikal sopolimerlanish reaksiyalari.....	12
1.1.3. Ionli polimerlanish	14
1.2. POLIKONDENSATLANISH REAKTSIYALARI	19
1.2.1. Polikondensatlanish kinetikasi.....	21
1.2.2. Polikondensatlanish jarayonidagi destruktiv reaksiyalar.....	22
1.2.3. Polikondensatlanishning amaliy usullari	23
AMALIY MASHG'ULOTLAR	26
A) POLIMERLANISH REAKTSIYASI	26
1.1-ISH. METILMETAKRILATNING INITSIATORNI TURLI KONTSENTRATSIYALARIDA POLIMERLANISHI	29
1.2-ISH. MONOMER KONTSENTRATSIYASINING POLIMERLANISH TEZLIGIGA TA'SIRI.....	30
1.3-ISH. BUTILMETAKRILATNING RADIKAL POLIMERLANISHIDA INITSIRLASH TEZLIGINI ANIQLASH.....	30
1.4-ISH. STIROLNING ERITMADA POLIMERLANISHI.....	31
1.5-ISH. AKRILONITRILNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH INITSIATORI BILAN POLIMERLANISHI.....	32
1.6-ISH. STIROLNING MUNCHOQSIMON (SUSPENZION) POLIMERLANISHI	32
1.7.-ISH. STIROLNI MASSADA POLIMERLANISH KINETIKASI.....	33
1.8-ISH. ZAJIRNI UZATISH AGENTI ISHTIROKIDA STIROLNING MASSADA POLIMERLANISHI.....	34
1.9- ISH. METILMETAKRILATNI TURLI ERITUVCHILARDA POLIMERLANISHI	35
1.10- ISH. 2-METILSTIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI	36
1.11-ISH. METILMETAKRILATNI MASSADA TURLI HARORATLARDA POLIMERLANISHI.....	36
1.12-ISH. STIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI.....	37
1.13-ISH. MONOMER MOLEKULASIDAN ZANJIRNI UZATILISH KONSTANTASINI TOPISH	38
B) SOPOLIMERLANISH REAKTSIYASI	41
1.15-ISH. STIROLNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI.....	41
1.16-ISH. METILMETAKRILATNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI.....	42

1.17-ISH. TARKIBI BO'YICHA BIR JINSLI SOPOLIMERLARNING OLINISHI	43
1.18-ISH. STIROL BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI ERITUBCHILAR ISHTIROKIDA SOPOLIMERLANISHI	44
1.19-ISH. METILMETAKRILAT BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI DARAJADA SOPOLIMERLANISHI	45
1.20-ISH. METILMETAKRILAT BILAN AKRIL KISLOTASINING MONOMERLARINING TURLI NISBATLARIDA SOPOLIMERLANISHINI O'RGANISH	46
V) POLIKONDENSATLANISH REAKTSIYASI.....	49
1.21-ISH. GEKSAMETILENDIAMINNING ADIPIN KISLOTASI BILAN POLIKONDENSATLANISHI	49
1.22-ISH. FAZALARARO CHEGARADA ADIPIN KISLOTASI DIXLORANGIDRIDI BILAN GEKSAMETILENDIAMINNING POLIKONDENSATLANISHI.....	50
1.23-ISH. ADIPIN KISLOTASINI DIETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	51
1.24-ISH. FTAL ANGIIDRIDINI GLITSERIN BILAN POLIKONDENSATLANISHI	53
1.25-ISH. CHIZIQSIMON POLIURETANNING OLINISHI.....	54
1.26-ISH. EPOKSID SMOLASINI OLINISHI	55
1.27-ISH. FTAL ANGIIDRIDNING ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	57
1.28-ISH. MOCHEVINANING FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	58
1.29-ISH. FENOLNI FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	58
1.30-ISH. LIMON KISLOTASINI ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	59
1.31-ISH. ADIPIN KISLOTASINI ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	60
1.32-ISH. FENOLNI BENZALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI.....	61
II BOB. POLIMERLARNING KIMYOVIY O'ZGARISHLARI.....	62
2.1. Polimerlarning kimyoviy xossalari o'ziga xosligi.....	62
2.2. Polimerlanish darajasi o'zgarishdan sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiyalar	63
2.3. Polimerlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar.....	64
AMALIY MASHG'ULOTLAR	69
2.1 -ISH. POLIVINILATSETATNING ALKOGOLIZI.....	69
2.2-ISH. POLIVINIL SPIRTINI SIRKA ANGIIDRIDI BILAN ETERIFIKATSIYALASH	71
2.3-ISH. POLIVINIL SPIRTINI FORMALDEGID BILAN ATSETALLASH.....	72
2.4-ISH. POLIVINIL SPIRTINI MOY ALDEGIDI BILAN ATSETALLASH*	74
2.5-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINI ϵ -KAPROLAKTAM BILAN AMINLASH	75

2.6—ISH. POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI VA OLINGAN POLIMERNI TAVSIFLASH*	76
2.7-ISH. POLIAKRILAMID VA AKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI	78
2.8-ISH. POLIAKRILAMID GIDROLIZINI ISHQOR VA POLIMERNING HAR XIL KONTSENTRATSIYALARIDA O'RGANISH*	79
2.9-ISH. TURLI HARORATLARDA POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI*	81
2.10-ISH. POLIMETILMETAKRILATGA VINILATSETATNI PAYVANDLASH	82
2.11-ISH. SINTETIK (YOKI TABIIY) KAUCHUKKA METILMETAKRILATNI PAYVANDLASH	83
2.12-ISH. TSELYULOZANING MURAKKAB EFIRLARINI OLISH	84
2.13-ISH. KARBOKSIMETILTSELYULOZA OLISH	85
2.14-ISH. TSELYULOZANING TSIAN ETIL EFIRINI OLISH	87
2.15-ISH. YOG'OCH QIPIG'IDAN TSELYULOZA OLISH	87
2.16-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASI ASOSIDA TOLASIMON ANIONIT OLISH	88
2.17-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASINING GIDROLIZLANISH KINETIKASINI O'RGANISH	89
2.18-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASINI GIDROKSILAMIN BILAN KIMYOVIY O'ZGARISHI	90
2.19-ISH. POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASINING QISMAN GIDROLIZI	91
2.20-ISH. STIROL VA MALEIN ANGIDRIDNI SOPOLIMERINING ISHQORIY GIDROLIZI	93
III BOB. POLIMERLAR DESTRUKTSIYASI VA ULARNI STABILLASH	95
3.1. Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi	95
3.2. Polimerlarning oksidlanish destruksiyasi	96
3.3. Polimerlarning termik destruksiyasi	97
3.4. Polimerlarning fotokimyoviy destruksiyasi	98
3.5. Polimerlarning radioaktiv nurlar ta'sirida destruksiyasi	99
3.6. Polimerlarning mexano-kimyoviy destruksiyasi	99
3.7. Polimerlarning eskirishi va unga qarshi kurash usullari	100
AMALIY MASHG'ULOTLAR	102
3.1-ISH. POLIVINILKLORIDNING TERMIK DESTRUKTSIYASI	102
3.2—ISH. O'ZGARMAS HARORATDA POLIMETILMETAKRILATNING TERMIK DESTRUKTSIYASI	103
3.3-ISH. STABILLANGAN POLIVINILKLORIDNING TERMIK DESTRUKTSIYASI	105
3.4-ISH. POLIMERLARNING TERMOOKSIDLANISH DESTRUKTSIYASI	106

3.5-ISH. POLIVINIL SPIRTINING OKSIDLANISH DESTРУKTSIYASI.....	106
3.6-ISH. POLIAMIDLARNING GIDROLITIK DESTРУKTSIYASI.....	108
3.7-ISH. CHIZIQSIMON ALIFATIK POLIEFIR ERITMASINING DESTРУKTSIYASI ...	108
3.8-ISH. POLIAKRILAMIDNI ERITMADA DESTРУKTSIYASI.....	109
3.9-ISH. TURLI XIL XARORATDA POLIAKRILAMIDNING ERITMADA DESTРУKTSIYASINI O'RGANISH	110
IV BOB. POLIMER ERITMALARI	112
4.1. Makromolekulardagi ichki aylanishlar	112
4.2. Polimer zanjirining konformatsiyasi. Zanjir bukiluvchanligi.....	113
4.3. Polimer eritmalari	114
4.4. Fazalar qoidasining polimer eritmalariga tatbiq etilishi	115
4.5. Polimerlar erishining termodinamik omillari	118
4.6. Polimerlar uchun «yaxshi», «yomon» va « teta» erituvchilar	118
4.7. Polimer eritmalarining osmotik bosimi	119
AMALIY MASHG'ULOTLAR	122
4.1-ISH. TO'RSIMON POLIMERNING BO'KISH TEZLIGIGA ERITUVCHI TABIATINING TA'SIRI.....	122
4.2-ISH. CHOKLANGAN POLIMER TO'RINING BA'ZI-BIR STRUKTURAVIY PARAMETRLARINI MUVOZANATLI BO'KISH DARAJASI BO'YICHA BAHOLASH.	122
4.3-ISH. POLIMER ERITMALARINING REOLOGIK XOSSALARINI O'RGANISH	124
4.4-ISH. POLIMERNING ERISH KRITIK HARORATLARIDAN Θ HARORATINI ANIQLASH.....	126
V BOB. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR- MASSAVIY TAQSIMLANISHI.....	128
5.1. Termodinamik usullar.....	128
5.2. Molekulyar massani aniqlashning boshqa usullari	129
AMALIY MASHG'ULOTLAR	135
5.1-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI VISKOZIMETRIK USUL BILAN ANIQLASH.....	135
5.2.-ISH. MAKROMOLEKULANING BO'KISH KOEFFITSIENTINI ANIQLASH	136
5.3-ISH. MARK-KUN-XAUVINK TENGLAMASIDAGI K va α PARAMETRLARINI ANIQLASH.....	137
5.4-ISH. ULTRABINAFSHA NUR BILAN NURLANTIRILGAN POLIMERNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH	138
5.5-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULARINING POLIDIS-PERSLIGINI VISKOZIMETRII USULDA BAHOLASH.....	139

5.6-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDIS-PERSLIGINI TURBIDIMETRIK TITRLASH USULI BILAN BAHOLASH.....	140
5.7-ISH. POLIMER MAKROMOLEKULALARI POLIDISPERS- LIGINI GEL-XROMATOGRAFIYA USULI BILAN BAHOLASH	141
5.8-ISH. POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH.....	142
5.9-ISH. POLIMER MOLEKULAR MASSASINI OSMOMETRIK USUL BILAN ANIQLASH.....	144
5.10-ISH. BO'LAKLAB CHO'KTIRISH USULI BILAN POLIMERNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI ANIQLASH.	146
5.11 -ISH. POLIMERNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI BO'LAKLAB ERITISH ORQALI ANIQLASH.	148
5.12-ISH. POLIEFIRLAR MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH.....	150
5.13-ISH. POLIAMIDLARNING MOLEKULAR MASSASINI	152
ANIQLASH.....	152
5.14-ISH. EPOKSID SMOLALARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH.....	153
VI BOB. POLIELEKTROLITLAR VA ULARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI.....	155
6.1. Polielektrolitlarni sinflash.....	155
6.2. Polielektrolitlarning suvli eritmalarida bo'ladigan ionlanish muvozanati.....	156
6.3. Zaryadlangan zanjirlarning qarshi ionlar bilan ta'sirlashuvi. To'rlar kollapsi.....	158
6.4. Polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari	159
6.5. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar.....	160
6.6. Poliamfolitlarning o'ziga xos xususiyatlari	162
AMALIY MASHG'ULOTLAR	165
6.1 -ISH. POLIMER BA QUYIMOLEKULAR KISLOTANING IONLANISH KONSTANTASINI ANIQLASH.....	165
6.2-ISH. POLIMETAKRIL KISLOTASINING KONFORMATSION O'ZGARISHLARI JARAYONIDAGI ERKIN ENERGIYA O'ZGARISHINI ANIQLASH	166
6.3-ISH. POLIAMFOLITNI IZOELEKTRIK NUQTASINI.....	167
ANIQLASH.....	167
6.4-ISH. POLIELEKTROLITNI SUVLI VA TUZLI ERITMALARINING GIDRODINAMIK XOSSALARI	168
6.5- ISH. POLIELEKTROLIT MAKROMOLEKULALARI ORASIDAGI KOOPERATIV REAKTSIYALAR.....	169
6.6-ISH. MATRITSA-OLIGOMER TURIDAGI MOLEKULARARARO TA'SIRLASHUVNI O'RGANISH.....	171
6.7-ISH. KUCHSIZ KATIONIT SINTEZI.....	172

6.8 -ISH. KATIONITNING STATIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH.....	173
6.9. ANIONITNING STATISTIK ALMASHINUV SIG'IMINI ANIQLASH.....	173
VII BOB. POLIMERLARNING FIZIK-MEXANIK XOSSALARI.....	175
7.1. Polimerlarning fazaviy va fizik holatlari	175
7.2. Molekulyar struktura	175
7.3. Polimerlarning fazaviy o'zgarishlari	177
7.4. Polimerlarning shishalanishi. Chiziqsimon amorf polimerlarning uch fizik holati.....	178
7.5. Polimerlarning kristall holati va ularning mexanik xossalari	180
7.6. Polimerlarni plastifikatsiyalash	182
AMALIY MASHG'ULOTLAR	185
7.1-ISH. POLIMERLARNING TERMOMEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH	185
7.2-ISH. DINAMOMETRIYA USULI BILAN KRISTALL BA AMORF POLIMERLARNING MEXANIK XOSSALARINI O'RGANISH	187
7.3-ISH. POLIMERLAR DEFORMATSIYALANISHIDA GISTEREZIS HODISASINI O'RGANISH	188