

Buxoro davlat universiteti

Tabiiy fanlar fakulteti

Kimyo kafedrası

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR
KIMYOSI FANIDAN MA'RUZA
MATNLARI

Ma'ruzachi dotsent G.A.Xudoynazarova

1-mavzu. Yuqori molekulyar birikmalar haqida asosiy tushinchalar

Reja

- 1.YuMBlar, oligomer, polimerlar. Makromolekula va uning kimyoviy zvenosi. Polimerlanish darajasi va zanjir uzunligi.
- 2.Polimerlarning tirik tabiatdagi roli.
- 3.Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi. Polimerlar kimyosi fanini rivojlantirishda O'zbekiston olimlarining xizmatlari

1.YuMBlar, oligomer, polimerlar. Makromolekula va uning kimyoviy zvenosi. Polimerlanish darajasi va zanjir uzunligi

Atrofimizni qurshagan xilma-xil va son-sanoqsiz moddalarning hammasi molekulalardan, molekulalar esa atomlardan tashkil topgandir. Moddaning kimyoviy xossalarini o'zida saqlab qoladigan eng mayda zarrachalar molekula deb ataladi. Molekula parchalansa, mazkur moddaga xos bo'lgan xususiyat yo'qoladi va molekula atomlarga ajraladi. Atomlarning har bir ayrim turi kimyoviy element deb ataladi. Hozirgi vaqtda 109 element, ya'ni 109 xil atom bor.

Atomlar o'z og'irligiga ko'ra bir-biridan farq qiladi, ularning og'irligi «kislorod birligi» (kislorod birligi – kislorod atomi og'irligining o'n oltidan bir qismiga teng; kislorod atomining og'irligi esa 0,000 000 000 000 000 000 026 608 grammga teng) deb ataluvchi birlik bilan o'lchanadi va shu birlik bilan o'lchangan og'irlikni «atom og'irlik» deb yuritiladi. Molekula atomlardan tashkil topganligi sababli molekulaning ham og'irligi bor, bu og'irlik ham yuqoridagi birlik bilan o'lchanadi. Molekulaning uglerod birligi bilan o'lchangan massaga «molekulyar massa» deyiladi. Molekula og'irligi molekulani tashkil etgan hamma atomlar massasining yig'indisiga teng. Masalan, suv molekulasida ikki atom vodorod va bir atom kisloroddan tashkil topgan bo'lib, uning molekula og'irligi 18 ga teng, Chunki kislorodning atom massasi 16 va vodorodniki esa 1 ga tengdir. Agar kundalik turmushimizda iste'mol qilinadigan qandni olsak, uning molekulasida murakkabroq bo'lib, 12 atom uglerod, 22 atom vodorod va 11 atom kisloroddan tashkil topgan bo'lib, molekula massasi 342 u.b. ga tengdir.

Qand molekulasidan murakkabroq va kattaroq bo'lgan yog' molekulasida esa 57 atom uglerod, 110 atom vodorod va 6 atom kisloroddan tuzilgan va uning molekula massasi 860 u.b.ga teng. Tuxum oqini, ipak, paxta tolasini olsak, ularning molekulalari shu qadar kattaki, og'irligi bir necha yuz mingdan to milliongacha bo'ladi. Shuning uchun ularni yuqori molekulyar birikmalar yoki polimerlar (*poli* – ko'p, *mer* – o'lchov) deb ataladi.

Shunday qilib, moddalarni quyi molekulyar (suv, qand, tuz va hokazo) va yuqori molekulyar – polimer (kauchuk, tola, oqsil) xillarga bo'lish mumkin ekan.

Yuqori molekulyar birikmalar to'g'risida tushincha

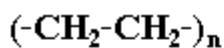
Monomer – Polimerlarni olish uchun ishlatiladigan dastlabki moddalarga aytiladi.

Polimer – Molekulada bir yoki bir necha faol funksional guruhlar bo'lsa quyi molekulyar moddalar monomer molekulalarining o'zaro birikishidan hosil bo'lgan modda.

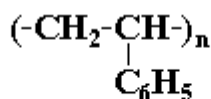
Makromolekula – Yuqori molekulyar birikmalarning molekulasi 100 ta, 1000 ta va undan ortiq atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishdan hosil bo'lgan molekula.

Polimerlanish darajasi – Makromolekuladagi elementar soniga aytilad yoki polimerlanish darajasi – bu son, makromolekulada nechta monomer birikkanligini ko'rsatadi

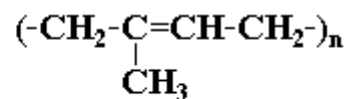
Makromolekula formulasining polimerlanish darajasi odatda struktura (monomerli) bo'g'in o'z ichiga olgan holda qavsdan tashqarida "n" indeks bilan belgilanadi:



полиэтилен



полистирол



полиизопрен

$$\underline{n \gg 1}$$

Polimergomologik qator - Tarkibi va tuzilishi jihatdan bir xil, ammo molekulyar massasi turlicha bo'lgan makromolekulali birikmalarga aytiladi.

Polimerlanish reaksiyasi- Bir necha quyi molekulyar moddalarning o'zaro kovalent bog'lanib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish reaksiyasi.

Olegomerlar - ham monomerlarni, ham polimerlarni xossalarini o'zida mujamlashtirgan moddalar.

Elementar bo'g'in yoki monomer bo'g'in- polimern xossalarin o'zida mujamlashtirgan makromolekulaning kichik qismi.

Polimerning molekulyar massasi- yuqori molekulyar birikmaning uglerod birligida ifodalangan massasi.

Kompozision materiallar (kompozitlar)- bir necha oddiy va murrakkab moddalarning mexanik tashkil topgan sistema.

Telomerlanish- Maxsus eritmalar tanlash, polimerlanish jarayonida harorat, bosim, inisiator miqdor va turini o'zgartirish kabi yo'llar bilan quyi molekulyar polimerlar sintez qilish jarayonida aytiladi.

Modifikasiyalash - bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir.

Ionitlar - kationlar yoli anionlarni o'zida ushlab qoluvchi moddalar



Kimyogarlar laboratoriya va zavodlarda tabiatdagi mavjud moddalarni qayta ishlash yo'li bilan yangi-yangi moddalar hosil qilmoqdalarki, ularni sun'iy polimerlar deyiladi.

Sintetik moddalar ham quyi va yuqori molekulali birikmalar holida bo'lishi mumkin. Uglerod oksidi bilan vodorodni ma'lum sharoitda reaksiyaga kiritib olinadigan metil spirti (molekula massasi 32 u.b.ga teng) yoki neftning parchalanishidan hosil bo'luvchi etilen gazidan olingan kauchuk (molekula massasi bir necha mingga teng) sintetik moddalarga misol bo'la oladi.

Tabiatdagi bor moddani kimyoviy qayta ishlab, talabga muvofiq holda keltiriladi va bundan hosil bo'lgan modda sun'iy modda bo'ladi. Hidroliz zavodlari go'zapoya yoki sheluxadan (achitish yo'li bilan) olinadigan etil spirti, sellyuloza – qog'oz kombinatlaridan yog'och yoki qamishdan olingan sellyuloza asosida boshqa bir zavodda tayyorlangan viskoza ipagi sun'iy moddalarga misol bo'la oladi.

Shunday qilib, moddalarni, shu jumladan polimerlarni tabiiy va sintetik xillariga bo'lish mumkin ekan. Polimer quyi molekulali birikmalardan molekulalarining juda yirikligi va molekula massasining kattaligi bilan farq qiladi. Shu sababli ularni *polimerlar* degan umumiy nom bilan ataladi.

Polimerlarni asosan uch xil kimyoviy reaksiyalar: *polimerlanish*, *polikondensatlanish* va *modifikasalanish* reaksiyalari yordamida sintez qilinadi.

Polimerlanish quyi molekulali moddalarning o'zaro birikib, gigant molekula hosil qilish reaksiyasidir. Masalan, etilen molekulasi polimerlanish reaksiyasi asosida polietilenga aylanadiki, natijada gaz holidagi modda qattiq modda holiga keladi.

Polikondensatlanish esa odatda ikkita quyi molekulali moddaning o'zaro birikishidan iborat bo'lib, bu birikma natijasida quyi molekulali modda (ko'pincha

suv, uglerod IV-oksidi bilan birga polimer moddasi hosil bo'ladi. Masalan, fenolformaldegid smolasi formaldegid bilan fenolning kondensatsiyalanish reaksiyasi natijasida hosil bo'lgan. Go'za chanogidagi paxta tolasi ham shakarsimon (glyukoza) moddalarning o'zaro kondensatsiyalanish reaksiyasi asosida hosil bo'ladi. Polimerlarni olishda qator usullar borki, ular to'g'risida to'xtalmaymiz.

Modifikatsiyalash bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir. Masalan, polivinilasetatni gidrolislab vinilspirt olish.

Polimerlarning kimyoviy tarkibi, kimyoviy ko'rinishi uning tarkibiga kirgan oz sonidagi har xil atomlarning bir necha yuz minglari, millionlarining o'zaro joylashishidan iboratdir. Ammo bu murakkab tuzilish mazkur polimerni hosil qilgan quyi molekulali birikma – *mono* (bir) merning juda ko'p marta takrorlanishidan iborat ekanligini e'tiborga olsak, polimerning kimyoviy ko'rinishi osonlashadi. Boshqacha aytganda, polimer modda molekulasi kimyoviy formulasini yozishda polimer tarkibiga kirgan atomlarni uzundan uzoq yozib o'tirmasdan, takrorlanayotgan monomer kimyoviy formulani qavs ichiga olib (uni endi monomer emas, elementar bo'g'in deyiladi), qavs ostiga takrorlanish – polimerlanish darajasi (n) yoziladi. Masalan, vinilxlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ polimerlanish reaksiyasi natijasida polivinilxlorid hosil bo'ladi va $[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ shaklida yoziladi. Bu yerda n -vinilxloridning polimerlanish darajasi bo'lib, Cl -polivinilxlorid molekulasidagi funksional guruhdir.

Keltirilgan ikki kimyoviy formuladan ko'rinadiki, monomer bilan polimerning kimyoviy ko'rinishidagi farqi polimer elementar bo'g'inida monomerga xos bo'lgan qo'sh bog' yo'qolgan.

Hozirgi kunda yangi material hisoblangan polimerlardan materiallar yasash qulay, ularning fizikaviy, kimyoviy va mexanik xossalari qayta ishlashni osonlashtiradi. Polimer materiallardan yasalgan mashina detallari va o'yinchoqlar, plyonkalar va poroxod korpuslari, trikotaj va uy-ro'zg'or, poyabzal, pardoz va bezak buyumlar kabi nozik va nafis materiallar olinib, mustahkam va chidamli, yengilligi, issiq-sovuqqa chidamliligi, nurga va har qanday ob-havoga bardoshligi, elektr tokini o'tkazmasligi, ishqor va kislotalar ta'siriga turg'unligi va boshqa qator xossalari bilan yog'och, shisha, metall va hokazolardan ajralib turadi.

Suvda eruvchan polimerlar tuproq unumdorligini oshirish, tuproq namligini tejash, tuproq eroziyasiga qarshi kurashda, yerning sho'rini yuvishda, ko'chma qum harakatini to'xtatishda donador o'g'itlar olishda, rangli metallar

ishlab chiqarishda, tabiiy mineral sorbentlar quvvatini oshirishda, kitob tayyorlashda, yerni parmalashda ishlatiladi.

Elektroenergetikani rivojlanishi elektroenergetik materiallar, asboblarni ishlab chiqarish miqdorini ortishiga olib keldi. Elektroenergetikada yangi polimer materiallar qo'llanilishi kimyo sanoati ahamiyatini oshirdi, bu sintetik tolalar va plastmassalar ishlab chiqarishni bir necha barobar ortishiga sabab bo'ldi.

Sintetik polimerlar elektr sanoatida uskuna va asboblarni elektroizolyasiyasi, kabellar, radiotexnik asboblari va boshqalar sifatida qo'llaniladi.

Shu bilan bir qatorda polimerlardan, ayniqsa plastmassa shaklidagi turlaridan, yasalgan bir marotaba ishlatiladigan tibbiyot shprislari, jarrohlikda qo'llaniladigan asbob-uskunalar, qo'shimcha vositalar sifatida ishlatiladigan tibbiyot vositalari, sanitariya va gigiena buyumlari ko'plab ishlatiladi. Polimer materiallardan tayyorlangan davolanish xususiyatiga ega bo'lgan har xil vositalar, jarrohlikda qo'llaniladigan choklovchi materiallar, sun'iy a'zolar, proteslar, plastmassadan tayyorlangan jag'lar, tishlar, bo'g'inlar, qon tomirlari, yurakning qopqoqchalari va turli tuman protez vositalari hozirgi vaqtda hech kimni hayrata qoldirmaydi.

Polimerlar kimyosining yutuqlari oziq-ovot sanoatida ham katta o'rin egallaydi. Ayniqsa oziq-ovotning yaxshi saqlanishida, ularni sanitariya-gigiena qoidasi bo'yicha toza saqlashda, ta'mini va shirinligini, qo'rinishini chiroyli bo'lishida, oziq-ovot lazzatini buzmasdan uzoq masofalarga olib borishda yuqori samara berdi. Hozirgi vaqtda oziq-ovot sanoatida ikki xil polimerlardan ishlatiladigan sintetik va o'simlik moddalaridan ekstraksiya yoki boshqa yo'llar bilan olinadigan tabiiy bo'yoqlar qo'llanilmoqda. Xulosa qilib shuni aytish mumkinki, polimerlarning ishatish sohalari nihoyatda kengdir.

2. Polimerlarning tirik tabiatdagi roli

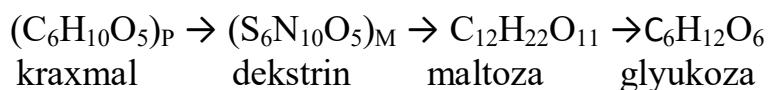
Polisaxaridlar (poliozlar) tabiiy yuqori molekulyar moddalar bo'lib, tabiatda juda ko'p tarqalgan, hamda inson va xayvon hayotida muhim rol o'ynaydi. Masalan, ulardan biri – kraxmal asosiy ozuqa modda hisoblansa, oqsil esa organizm uchun nihoyatda muhim modda hisoblanadi. Polisaxaridlar yuzlab va minglab monosaxaridlar qoldiqlaridan tashkil topgan bo'lib, ular kislotalar yoki ekzimlar ta'sirida gidrolizlanganda monosaxaridlar hosil bo'lsa, bunday polisaxaridlar gomopolisaxaridlar deyiladi. Ularga kraxmal, sellyulozalar misol bo'la oladi. Gidrolizlanganda har xil monosaxaridlar hosil bo'lsa, bunday polisaxaridlar geteropolisaxarid deb ataladi. Gemitellyuloza geteropolisaxaridlar jumlasiga kiradi. Polisaxaridlar uziga xos xossalarga ega bo'lib, mono va oligosaxaridlar xossalari bilan farq qiladi. Ularning ko'pchiligi suvda erimaydi, ba'zilar issiq suvda bo'kib, kolloid eritmalar hosil qiladi. Ular shirin ta'mga ega

bo'lmagan amorf moddalardir. Ularning molekulyar og'irligi 20 000 – 100 000 oralig'ida.

Kraxmal $(C_6H_{10}O_5)_n$ – tabiiy polimer modda bolib, asosiy zapas oziq modda sifatida o'simliklar tarkibida uchraydi. U kartoshka tugunlarida 20 % ga yaqin, makkajo'xori donida 70 % gacha, bug'doyda 75 % gacha, guruchda 80 % ga yaqin kraxmal bor.

Kraxmal suvda erimaydigan oq kukun modda, u suvga solib ivitilsa kolloid eritma – kleyster hosil bo'ladi. Kraxmal yod ta'sirida ko'k rangga kiradi. U qaytaruvchanlik xossasiga ega emas, ya'ni feling suyuqligini qaytarmaydi.

Kraxmal mineral kislotalar ishtirokida qizdirilganda, uning katta molekulalari kichikroq molekulali suvda eriydigan $(C_6H_{10}O_5)_m$ dekstrinlarga parchalanadi. Kraxmal ekzimlar, ya'ni solod tarkibidagi diastaza va sulakdagi ptialin fermentlari ta'sirida ham parchalanib dekstrinlar hosil qiladi. Ammo shu bilan kraxmalning gidrolizi tamom bo'lmaydi. Dekstrindlar – maltozaga – D – glyukozaga parchalanadi.



Kraxmalning bunday kislotali va fermentativ gidrolizini 1814 yilda K.S.Kirxgof kashf etgan. Kraxmal murakkab tuzilishga ega bo'lib, u o'z navbatida ikki moddadan – amiloza va amilopektindan iboratdir. Kraxmalda amiloza 20 – 30% ni, amilopektin esa 70 – 80 % ni tashkil etadi.

Inulin $(C_6H_{10}O_5)_n$ – kraxmal kabi o'simliklarning zapas oziq moddasi hisoblanadi. Lekin u o'simliklar dunyosida kraxmal kabi ko'p tarqalgan emas. U ba'zi o'simliklarning ildiz qismida ko'p bo'ladi. Inulin suvda yaxshi eriydi va kolloid eritma hosil qiladi. Yod ta'sirida rangi o'zgarmaydi. Inulinni kislotalar yoki ekzimlar ta'sirida tulik gidrolizga uchratilsa, D – fruktoza hosil bo'ladi.

Glikogen *eki hayvon kraxmali* $(C_6H_{10}O_5)_p$ - glikogen zapas oziq modda sifatida hayvon organizmida muhim rol o'ynaydi. Glikogen jigarda 20 % gacha bo'ladi. U oq amorf modda bo'lib, issiq suvda yaxshi eriydi. Hosil bo'lgan modda kolloid eritma ozroq tuz ta'sirida koagulyasiyalanadi. Glikogen eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga buradi, uning solishtirma buruvchanligi $[\lambda]_a + 196^\circ$ ga teng; ba'zi fermentlar va kislotalar ta'sirida gidrolizga uchrab maltoza hosil qiladi.

Sellyuloza

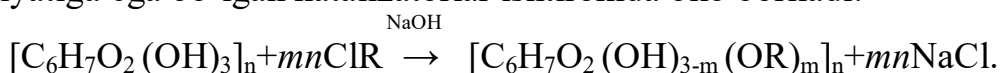
Sellyuloza tabiatda eng ko'p tarqalgan tabiiy polimer bo'lib, u barcha o'simliklar hujayralarining asosiy qismini tashkil etadi. Daraxt va o'simliklar og'irligining 60 %i sellulozadan iborat. Jumladan paxta chigiti tolasining 95-98 % i, kanop tolasining (jut, rami) 60-65%i, yog'och tolasi to'qimasining 40-55%i, o'simlik yaproqlari tanasining 10-15%i sellulozadan iborat. Sanoatda selluloza asosan daraxtdan olinadi va u yog'och sellulozasi deb ataladi. Uni olish uchun dastlab daraxt maydalanadi va kalsiy bisulfit eritmasiga solinib, 0,4-0,5 MPa bosim, 125-150⁰S haroratda 10-15 soat qaynatiladi. Ma'lumki kalsiy biosulfit tarkibida 3-8% gacha oltingugurt bor. Qaynatish natijasida yog'och tarkibidagi lignin va oson gidrolizlanuvchi poliozalar eritmaga o'tib, selluloza ikqilamchi

o'zga mahsulotlardan tozalanadi. U suv bilan yaxshilab yuviladi va natriy gipoxlorid yoki vodorod peroksid eritmasida oqartiriladi. Olingan sellyuloza sulfit sellyuloza deb ataladi. Uning tozaligi 90-98% atrofida bo'ladi.

Eng toza sellyuloza sanoatda paxta lintidan olinadi. Lint tarkibida 96% gacha sellyuloza bo'ladi. Toza sellyuloza olish uchun lint 1,5 %li ishqor eritmasida 0,3-1MPa bosim ostida 3-6 soat qaynatiladi va so'nragipoxlopit eritmasi yoki vodorod peroksid bilan oqartiriladi. Bunday usul bilan tozalangan paxta linti tarkibida 98-99% sellyuloza bo'ladi. U tozalash jarayonidan keyin ham o'zining dastlabki toza shaklini saqlaydi. Qayta ishlash maqsadlari uchun sanoatda zarur bo'lgan sellyulozaning tozaligi 94% dan yuqori bo'lishi shart. Sellyulozaning fizikaviy, kimyoviy, mexanikaviy va shunga o'xshash xossalari uning polimerlanish darajasi, makromolekularining o'zaro va makromolekula ichra elementar bo'g'ilarining bir-biriga nisbatan joylanishiga bog'liq.

Sellyulozaning oddiy va murakkab efirlari

Sellyulozaga ishqoriy muhitda galogen alqillar, galogenarillar, alkyl va arilsulfatlar hamda alqilenoksidlar ta'sir ettirib sellyulozaning oddiy efirlari olinadi. Ko'pchilik sellyulozani o-alqillash reaksiyalari turli xil asoslar xususiyatiga ega bo'lgan katalizatorlar ishtirokida olib boriladi:



Jarayonni olib borish shart-sharoitlariga ko'ra sellyulozaning bir nechta gidroksil atomlar guruhini efirlash mumkin. Sanoatda metil- va etilsellyuloza olish uchun ko'pincha metil- va etilxloridlar ishlatiladi. Reaksiyaga kirishish xususiyatiga ko'ra alqilyodidlar alqilxloridlarga qaraganda faol bo'ladi. Molekulasining tuzilishida to'yinmagan qo'shbog', uchlamchi bog' bor alqillovchi birikmalarining sellyuloza bilan reaksiyaga kirishishi natijasida sellyulozaning tarkibida qo'shbog', uchlamchi bog' bor oddiy efirlari olinadi. Gidratsellyulozaning monoxlor sirka kislota bilan o'zaro ta'sir natijasida suvda eriydigan efiri karboksimetil sellyulozaning natriyli tuzi olinadi. Shunigdek, sellyulozaning diaminoetilxlorid $[ClCH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2]$ bilan reaksiyasi natijasida kuchsiz asosli xossaga ega bo'lgan ion almashgich birikma olinadi. Shunigdek gidratsellyuloza bilan akrilonitrilning o'zaro ta'sir reaksiyasi natijasida sianetilsellyuloza, etilenamil bilan aminoetilsellyuloza, turli xil asosli tuzlar ta'sirida esa, sellyulozaning suvda eriydigan tegishli amoniyli tuzlari hosil bo'ladi.

3. Polimerlar haqidagi fanning rivojlanish tarixi. Polimerlar kimyosi fanini rivojlantirishda O'zbekiston olimlarining xizmatlari

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A.Karimov o'zining XIX Oliy Majlis sessiyasida qilgan dasturiy ma'ruzasida XXI asr bo'sagasida va birinchi yillarda O'zbekiston Respublikasi rivojlanish strategiyasining mohiyatini belgilaganda, eng muhim muammolardan biri kadrlar tayyorlash masalasiga alohida e'tibor ko'rsatgan edi. “- Yana va yana oddiy haqiqatni aytmoqchiman. O'z oldimizga qanday masalalarni qo'ymasak, qanday muammolarni yechimini ochmasak,

oxirida barchasi kadrlar va faqat kadrlarga taqaladi. Shubhasiz shuni aytish kerakki, bizning kelajagimiz, vatanimizning kelajagi to'raligicha bizning yurtimizga kim kelishiga bog'liq, qanday kadrlarni bizlar tayyorlaymiz". I.A.Karimov kadrlar tayyorlashning Milliy dasturini o'z vaqtida qabul qilinishini va uning nihoyatda zarurligini alohida qayd etdi. Ko'rsatilgan dasturga muvofiq ta'limning barcha jarayonlarni strukturasi o'zgarishi ko'zda tutilgan

O'zbekiston Respublikasining kimyoviy kompleksini rivojlantirishga alohida ahamiyat bergan holda, uning bugungi bosqichda qayta tashkil qilish zarurligini qayd etib, tabiiy boyliklar va ilmiy texnik potensial borligini hisobga olib, O'zR FA huzuridagi yuqori molekulali birikmalar bo'yicha kordinasion Ilmiy Kengashi polimerlar haqidagi fanning kelajakda rivojlanishi uchun kadrlar tayyorlash borasida maxsus dasturni ishlab chiqdi, bunda sintetik hamda tabiiy polimerlar kimyosi, fizikasi, texnologiyasi sohasida; mahalliy xom ashyo asosida yordamchi kimyoviy birikmalar, monomerlarning texnologiyasida; shuningdek polimer maxsulotlarni ishlab chiqarish va ularni rivoj topgan yangi ishlab chiqarishni yuqori malakali kadrlar bilan ta'minlash kabi fundamental masalalar yechimiga qaratilgan.

Hozirgi vaqtda Respublikamizda 10 dan ortiq polimer markazlar mavjud, ularda 500 dan ortiq xodimlar ishlamoqda, shu qatorda 6 nafar O'zR FA akademiklari, 50 nafar fan doktorlari, 120 nafar fan nomzodlari, ularning soni yil sayin oliygohlar va ilmiy-tadqiqot institutlarda kadrlar tayyorlash hisobiga, magistratura, aspirantura hamda doktorantura orqali ko'payib bormoqda. Ammo fan va ishlab chiqarish uchun kadrlar tayyorlashning sifati zamon talablaridan orqada qolyapti.

Kadrlar tayyorlash bo'yicha ko'rsatilgan dasturda kadrlar tayyorlashning modeli ishlab chiqilgan, kadrlar tayyorlashning asosiy yo'nalish tizimi belgilangan, fan, ta'lim va ishlab chiqarish jarayonlarni hamda xalqaro hamkorligining bog'lanish shakllari tavsiya etilgan, kadrlar tayyorlash dasturini amalga oshirish borasida tashkiliy usullar ishlab chiqilgan, hamda polimer fani sohasida mutaxassislar zaruriyati ham aniqlangan.

Polimerlar kimyosi - by ma'lum darajada organik kimyo va maxsus soha o'ziga monomer va polimerlarning sintezini, tahlilini va kimyoviy modifikatsiyasini olsa ham, faqat yuqori molekulyar birikmalarga xos bo'lgan polimerlanish, polikondensatlanish va sopolimerlanish jarayonlar, polimeranologik o'zgarishlar, payvandlash va tikish reaksiyalar va boshqalar o'ziga xos xususiyatlarga ega. Polimerlar o'zining kimyoviy tuzilish xususiyatlari (yirik uzun zanjirlar, uning zanjirsimon tuzilishi) tufayli makromolekulaning egiluvchanligiga va misli ko'rinmagan konformasion o'zgarishlarning katta imkoniyatiga ega, bu esa organik

va anorganik tabiatni oddiy quyi molekulali moddalarga xos bo'lmagan, makromolekulalar hatti-harakatlarining qator o'ziga xos xususiyatlariga olib keladi.

Polimerlar –bu zanjirli tuzilishiga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar, ularning molekulalari kimyoviy bog'lar orqali birikkan va atom guruhlarning ko'p marta takrorlanishdan iborat. Bular –makromolekulalar zanjirlariaro ta'sirining katta energiyasidir, y esa zanjirdagi kovalent bog'lar energiyasi yig'indisidan tashkil topgan bo'lib, oddiy modda va fizik jism darajasida yo'nalgan bir va ikki o'lchamli sistemalar shakllanishiga olib keladi. Shuning uchun faqat polimerlardan tola va plyonkalarni olish mumkin. Bular makromolekulalarning ko'rsatgichi bir necha marta kam bo'lgan diffuziya koeffisientlari, bu esa quyi molekulali moddalar dunyosidagi moddalar uchun yangi, ularga xos bo'lmagan erish mexanizmiga olib keladi-ular avval bo'kadi (asta-sekin va uzoq vaqt davomida) so'ngra eriydi. Shu sababli polimer materiallar muxitning o'zgarishi, ishlatilishi vaqtida, birlamchi strukturasining saqlanishi bilan va uni birlamchi holatga qaytishi yuqori moslashuviga ega bo'ladi.

Polimer eritmalarining nihoyatda yuqori qovushqoqlikka ega ekanligi makromolekulalarning katta uzunlikda bo'lishi va zanjirlararo ta'siri natijasi deb aytish mumkin. Bu molekulalarning zanjiri bo'yicha turli atom guruhlarning ketma-ketlik joylanishi to'g'risida axborotning olinishi va saqlanish imkonini, makromolekulada «xotira» borligini belgilaydi, umumiy holda polimer jismlarda ma'lum bo'lgan o'z-o'zini boshqarilish funksiyasini aniqlaydi. Tengi bo'lmagan ko'rkamlilik va mukammallikning cho'qqisi DNK makromolekulasi hisoblanadi, bunda ona-tabiat nihoyatda katta axborotni tirik jonivorlarning dasturi-genetik kodni yozib ko'ygan.

Shuningdek, polimerlar - moddaning maxsus holati deb hisoblanishi bilan o'ziga xos xossalarga odamzod, texnika va tabiat uchun materialshunoslik va xizmatning keng imkoniyatiga ega bo'lgan moddalar sinfidir.

Polimerlar kimyosida polimerlar sintezi va modifikasiyasi yo'nalishida tadqiqotlarni rivojlantirish, chuqurlashtirish birinchi darajali ahamiyatga ega, ular strukturasidagi munosabatni aniqlash strukturaviy tahlilning chuqur va ko'p qirrali tadqiqotlar asosida polimer xossalarni ko'rib chiqish va ularni aniqlanadigan polimerlarning fizik xossalari kompleksi, ayniqsa fizik-mexanik, issiqlik-fizik, fizik-kimyoviy, elektr xossalari bilan taqqoslash mumkin.

Polimerlar fanini rivojlantirishda o'zbek olimlarning hissasi

Yuqori molekulali birikmalar kimyosidan ilmiy tadqiqot ishlari 40- yillar

o'rtalarida O'rta Osiyo Davlat universiteti fizik-kimyó kafedrasida laboratoriyalarida boshlandi. Paxta sellyulozasi va shoyi fizikasi hamda kimyosi o'rganildi. 50-yillarda bu ishlar O'zbekiston FA kimyo instituti tabiiy polimerlar laboratoriyasida amalga oshirildi. (H.Usmonov) 60- yillarda sintetik polimerlar sintezi boshlanib, bu ishlarning nazariy va amaliy tomonlari haqida fikr yuritildi. Bunday polimerlarni qishloq xo'jaligida, sanoat korxonalarida keng qo'llashga doir amaliy ishlar bajarildi (M.Asqarov, A.Hakimov). Paxta sellyulozasi kimyosi va texnologiyasi instituti tashkil etilib (1963), unda gidrosellyuloza, asetat shoyi va boshqa tolalarning tuzilishini tekshirish usullari ishlab chiqildi, sellyuloza xossalarini kimyoviy va radiasion –kimyoviy usullar orqali o'zgartirishga oid izlanishlar olib borildi. Kimyoviy qayta ishlash uchun lintdan yuqori sifatli paxta sellyulozasi olish maqsadida texnologik jarayonlar yaratishga oid tadqiqotlar amalga oshirildi (H.Usmonov, B.Oyx'o'jaev, K.Roziqov va boshq). Paxta sellyulozasining fizik-kimyoviy xossalari, bularning tuproq tuzilishiga, ob-havo sharoitlariga, namgarchilik va boshqa omillarga bog'liqligi Amerika olimlari bilan hamkorlikda o'rganildi va qiziqarli ma'lumotlar olindi. (T.Mirkomilov). Sellyulozatitani hosilalarining sintezi o'rganilib, olingan mahsulotlar sinovdan o'tkazildi. (T.Abdurashidov), karboksimetilsellyulozaning turli xususiyatlari ham o'rganildi. (SH.Najmiddinov), furan smolalarini sanoatda qo'llash mumkin bo'lgan yo'llarni topish bo'yicha izlanishlar qilindi (F.Magrupov). 80- yillar boshlarida O'zR FA tizimida polimerlar fizikasi va kimyosi ilmiy tadqiqot instituti tashkil etilib, polimerlarning koordinasion kimyosi hamda kompozision materiallar yaratish borasida ilmiy ishlar boshlab yuborildi. Erkin radikallarni yutuvchi va barqarorlovchi xususiyatli funksional guruhlarini o'z ichiga olgan monomerlar asosida materiallar yaratish ustida izlanishlar qilindi, chigitning unib chiqishini boshqarishda qo'l keladigan polimer qoplamalari yaratilib, amalda tadbiiq etildi (S.R.Rashidova). Furfurilidin va difurfurilidenaseton asosida gidrotexnika inshootlarida qo'llaniladigan, yuqori harorat ta'siriga chidamli smolalar yaratildi (Y.Mamatov, N.Ostervolkov). ToshDUda superfosfat zavodlari chiqindilari bilan tabiiy gazlardan ftorpolimerlar sintezi (A.Yo'lchibaev, T.Sirlibaev) tibbiyot extiyojlari uchun zarur bo'lgan fiziologik faol sintetik polimerlar (O'.Musaev) ToshPIda polimerlar muammosi laboratoriyasida yangi monomerlar va xossalarini oldindan boshqarish mumkin bo'lgan yuqori molekulali birikmalar (A.Jalilov, O.Yoriev, R.Ro'ziev, I.Ismoilov), plastmassalarni qayta ishlash kafedrasida esa asetilen asosida elastomerlar olish va ularni xalq xo'jaligida ishlatish (A.Yusupbekov), yengil sanoat va to'qimachilik institutida tola hosil qiluvchi yangi polimerlar xususiyatlari (K.Ergashev) o'rganilmoqda. «Taraqqiyot» ilmiy-tadqiqot laboratoriyasida ko'pgina xususiyatlarni o'zida mujassamlashtirgan yangi kompozision materiallar yaratilmoqda. (S.Ne'matov) O'zbekistonda kimyo

sanoatini rivojlantirish istiqbollari yangi qurilayotgan korxonalarda ishlaydigan kadrlarni hozirning o'zidayoq yetarli miqdorda tayyorlay boshladilar. SHu maqsadda Toshkent to'qimachilik institutida yuqori molekulali birikmalar kafedrasini, Toshkent kimyo -texnologiya institutida kimyo sanoatini avtomatlashtirish va kimyo mashinasozligi guruhi tashkil etildi. O'zbekiston FA da polimerlar sohasida tekshirishlar olib boradigan laboratoriyalar va polimerlar kimyosi instituti barpo etildi. Toshkent kimyo- texnologiya institutida polimerlar muammosi bilan shug'ullanadigan maxsus laboratoriya ochildi. Yuqori molekulali birikmalar kimyosi sohasida bir necha o'zbek olimlari ish olib borganlar, shulardan H.Usmonov, M.Asqarov, K.Axmedov, T.Mirkomilov, S.Rashidova, R.Tillaev, Yu.

Toshpo'latovlardir. Quyida ayrim akademik olimlarning faoliyati bilan tanishamiz.



Karim Sodiqovich Axmedov(1914 y. Toshkent) kimyogar olim, O'zbekiston fanlar akademigi (1966y), O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan va texnika arbobi (1968y), kimyo fanlari doktori (1958y), professor (1960y). 1937 yili O'rta Osiyo universitetini tugatgan. 1937-1941 yillarda L.YA.Karpov nomidagi fizik-kimyo institutida ishladi.

K.S.Axmedov 1953 yildan Toshkent Davlat universitetida tashkil etilgan kolloid kimyo kafedrasida mudir bo'lgan. Karim Sodiqovich 1955-1956 yillarda universitet doktoranti bo'ldi. Y 1958 yili polimerlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan doktorlik dissertatsiyasini yoqlaydi. Shu yili O'zbekiston Fanlar akademiyasining kimyo institutida kolloid kimyo laboratoriyasi tashkil qilinadi. K.S.Axmedov 1960 yili professor unvonini oladi. 1963-1966 yillarda esa O'zbekiston Fanlar akademiyasi prezidiumining a'zosi, kimyo texnologiya va biologiya fanlari bo'limi boshlig'ini o'rinbosari bo'lib ishlaydi. 1965 yili kimyo institutida direktor qilib tayinlanadi. K.S.Axmedovning ilmiy ishlari tabiiy yuqori dispersli sistemalarni, ularning kolloid- kimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Tabiiy yuqori dispersli sistemalarning elektrokinetik xossalarini o'rganish asosida olim O'zbekistondagi tuproq va grafitlarni boyitishning elektroforetik metodini taklif etdi. K.S.Axmedov paxta shulxasi va gidrolizatorlarning fizik-kimyoviy xossalarini o'rgandi, lignin va g'o'zapoyani kislota bilan ishlash natijasida faol bo'lgan yirik teshikli adsorbent olindi, uning fizik-kimyoviy xossalari va adsorbsion qobiliyati atroflicha tekshirildi. Olim o'z xodimlari bilan birgalikda xalq xo'jaligi uchun katta ahamiyatga ega bo'lgan suvda eruvchi polimer preparatlarini olish ustida ishladi.

K.S.Axmedov rahbarlik qilayotgan laboratoriyada sintetik yuqori molekulari birikmalar asosida «K» seriyasidagi preparatlar sintez qilindi, bu preparatlarning tuproq strukturasini yaxshilashi aniqlandi. Bular ma'lum bo'lgan amerika preparatlari «Kriliym»dan barcha xossalari bilan ustun turish tajribadan isbotlandi va «K-4» xili faol hisoblanadi. «K-4» tuproq eroziyasini kamaytiradi, suv rejimini yaxshilaydi, hosildorligini oshiradi, hosil yetilishini tezlashtiradi va po'stloq hosil bo'lishini yo'qotadi. Bu preparat tuproq eritmalari reagenti sifatida yanada prespektivaliligi ma'lum bo'ldi. Qazish texnikasida va boshqa yerlarda unga extiyojning ortib ketganligi sababli Chirchiqda «K-4»ni oluvchi yarim sanoat ustanovkasini ishga tushdi, hozir yiliga 2000 tonnadan ortiq «K-4» ishlab chiqarilmoqda. K.S.Axmedov ilmiy ishlarini keng qo'llash va yirik rejada olib bordi. Uning rahbarligida qilinayotgan ishlarning ikkinchi yo'nalish sintetik polimerlarini va konsentrlangan eritmalarning struktura-mexanika, fizik-kimyoviy hamda termokimyoviy xossalarini o'rganishga bag'ishlangan. Sintetik va ba'zi bir tabiiy polimerlarning erish va bo'rtish jarayonlarini ham kuzatgan. Bu ishlarni bajarish jarayonida K.S.Axmedov yangi analiz metodlari, bo'rtish va erishni yuqori haroratda tez uchuvchan eritmalardagi polimerlarning yopishqoqligini o'lchovchi priborlarini yaratdi. Bu priborlar esa turli laboratoriyalarda keng o'rin egalladi. Karim Sodiqovich rahbarlik qilayotgan laboratoriyalarda xalq xo'jaligining ko'pgina tarmoqlari uchun zarur bo'lgan anion, kation va polimer sirt faol moddalar sintezi, xossalari o'rganildi. K.S.Axmedov rahbarligida 21 fan nomzodi yetishib chiqdi. K.S.Axmedov 1972 yili yirik oliy o'quv yurtlaridan bo'lgan Toshkent politexnika institutiga rektor qilib tayinlandi. U fanni rivojlantirishdagi va malakali kadrlar tayyorlashdagi katta xizmatlari uchun «El-yurt hurmati» ordeni bilan mukofotlandi.



Mamlakatimizda paxta sellyulozasi kimyosini

o'rganish va rivojlantirishda O'zbekiston Fanlar akademiyasining akademigi ***Hamdam Usmonovich***

Usmonov 1916 yilda tug'ilgan. 1937 yilda O'rta

Osiyo Davlat universitetini, hozirgi O'zMU ni muvaffaqiyatli tugallab fizik- kimyo kafedrasida

aspiranturaga qabul qilindi. 1941 yilda kimyo fanlari nomzodini yoqladi. Universitetda avval katta

o'qituvchi keyinroq esa dosent bo'lib ishladi. 1950 yili H.U.Usmonov respublikada birinchi bo'lgan tabiiy polimerlar kimyosi laboratoriyasini tashkil qildi, 1952 yili O'zbekiston fanlar akademiyasining Kimyo institutiga direktor qilib tayinlandi. 1954 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan. 1956 yildan boshlab o'simlik moddalar kimyosi institutiga rahbarlik qildi. H.U.Usmonov 1954 yili doktorlik

dissertasiyasini yoqlaydi, oradan ko'p o'tmay professor unvonini oldi. 1959 yili O'zR FA da polimerlar kimyosi institutini tashqil qildi va uni boshqardi. Asosiy ilmiy yo'nalishini fiziologik kimyo va polimerlar texnologiyasiga oiddir. Olim rahbarligida paxta sellyulozasini modifikasiyalashning yangi metodlari ishlab chiqildi, hamda xossalari yaxshilangan bir qancha polimerlar olindi. Hamdam Usmonovich polimerlar kimyosi va fizik-kimyoy ustida ham diqqatga sazovor ishlar qildi. Sellyuloza tolalarining fizik-kimyoviy, mexanik va ekspliyatsion xossalardagi farqlar sababini olim yaratgan, gipoteza yordamida to'la tushuntirildi. H.U.Usmonov g'o'zapoya va paxta chiqindilaridan sanoat miqyosida foydalanish sohasida ham ancha ishlar qildi. Uning rahbarligida chigitdan momiqni kimyoviy yo'l bilan ajratib olish va undan foydalanish bo'yicha hamda g'o'zapoya gidrolizi ustida fundamental ishlar olib borildi. Olimning tabiiy polimerlar sohasidagina emas, balki sintetik polimerlar ustidagi ilmiy kuzatuvlar ham ko'pchilikka ma'lum. H.U.Usmonov o'zining ilmiy faoliyatini pedagogik ishi bilan ko'shib olib bordi. Uning rahbarligida 11 kishi doktorlik, 50 nafardan ortiq xodim nomzodlik dissertasiyasini yo'qladi. Olimning monografiya va 250 dan ortiq ilmiy maqolalari e'lon qilingan. Uning ilmiy ishlari Ruminiya, Chexoslovakiya, AQSH, Fransiya va boshqa mamlakatlarda ma'lumdur. H.U.Usmonov o'lkamizda Kimyo Fani va sanoatini rivojlantirish, ilmiy pedagogika kadrlar tayyorlash borasida katta xizmatlari hamda jamoat ishlaridagi faol ishtiroki uchun ordenlar, medallar va faxriy yorliqlar bilan mukofotlangan. Unga «O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan Fan va texnika arbobi» Faxriy unvoni hamda A.R.Beruniy nomidagi Respublika Davlat mukofoti berilgan.

H.U.Usmonov O'zbekistonda polimerlar kimyosi taraqqiyotini boshlab bergan makromolekulyar birikmalar kimyosi sohasiga eng katta hissa qo'shgan olimlardandir. U olib borgan tadqiqotlar O'zbekistonda polimerlar kimyosining jadal sur'atlar bilan rivojlanishiga olib keldi.



O'zbekistonda sintetik polimerlar kimyosining vujudga kelish va rivojlanishga o'zining munosib xissasini qo'shgan iste'dodli olimlarimizdan biri, kimyo fanlari doktori, O'zbekiston fanlar akademiyasining "Polimerlar kimyosi va fizikasi" instituti direktorii va sintetik polimerlar laboratoriyasining mudiri sifatida faoliyat ko'rsatgan, O'zbekiston Fanlar akademiyasining akademigi, professor M.A. Asqarov 1931 yil Toshkentda tug'ilgan. 1953 yilda Moskva yengil sanoat texnologiyasi institutini tamomlagan. D.I.Mendeleev nomli kimyo texnologiya instituti aspiranturasiga o'qishga yuborilgan. 1957 yili yangi poliamidlar sintez qilish sohasida nomzodlik dissertasiyasini yo'qladi va Toshkent

politehnika institutiga ishga kiradi. M.A. Asqarov 1959 yili O'zbekiston fanlar akademiyasi polimerlar kimyosi institutiga ishga o'tib, polimerlar sintezi laboratoriyasini tashqil qiladi. Shu laboratoriyaning mudiri hamda instituti direktorii sifatida sintetik polimerlar kimyosini rivojlantirish borasida jonbozlik ko'rsatadi. Uning rahbarligida ko'pgina yangi polimerlar sintez qilinib, ularning fizik- kimyoviy xossalari o'rganiladi. Izlanishlari natijasida yuqori molekulali birikmalar kimyosini muhim ilmiy ma'lumotlari bilan boyitadi. U respublikamizda arzon xom ashyo manbalardan foydalanib, monomer va polimerlar olishning arzon va effektiv yo'llarini ishlab chiqishi amaliy ahamiyatga ega bo'ldi. Olim rahbarligida olib borilgan ishlardan plastmassalar va kimyoviy tolalar ishlab chiqishga yaraydigan sopolimerlar olish yo'li bilan diqqatga sazovordir. Akrilonitrilning akrilamid bilan qo'shilishidan hosil bo'lgan sopolimerlari o'zidan o'zi vulkanizasiya qilinadigan tolalar xiliga kiradi. 1963-64 yillarda Angliyadagi Manchestir universitetida vinilpolimerlarning polimerlanishi sohasida tadqiqotlar o'tkazdi. 1965 yili AQSH da, 1968 yilda Chexoslovakiyada ilmiy ma'ruzalar qildi. 1967 yildan O'zR FA Kimyo instituti polimerlar sintezi laboratoriyasining mudiri. 1967 yildan shu institut ilmiy ishlar bo'yicha direktor o'rinbosari lavozimlarida ishladi. M.A.Asqarovning polimerni eruvchan va erimovchi polielektrolitlarga joylashtirib ulardan qimmatbaho metallarni ajratish hamda sho'r suvlarni tuzsizlantirish jarayonlarda qo'llash borasidagi ilmiy ishlari amaliy ahamiyatga egadir. M.A.Asqarov boshchiligida olib borilayotgan ilmiy ishlarning yana biri sellyulozaning ylangan vinil polimerlar bilan sopolimerlarni sintez qilish va ularning xossalarini to'la o'rganish bo'ldi. Natijada bakterisid xossaga ega bo'lgan tola hamda ion almashinish xossasini namoyon etadigan sellyuloza materiallarda esa nur va issiqlikka chidamlilik xossalari vujudga keltirildi, olib borilgan ilmiy kuzatuvlar M.A Asqarov 1967 yilda "Akril, metakril va itakon kislotalari efirlari sopolimerlarning sintezi va ular xossalarini tekshirish" degan mavzyda yoqlagani doktorlik dissertasiyasiga asos bo'ldi. Olim rahbarligida polivinil xlorid smolasi asosida tayyorlangan sintetik charm O'zbekistonning engil sanoat korxonalarida ko'plab qo'llanila boshladi. O'zbekiston Fanlar akademiyasi Kimyo institutida polimerlarni sintezlash laboriotoriya mudiri, ilmiy ishlar bo'yicha direktor o'rinbosari (1967- 72) shu institut direktorii(1972-82). O'zbekiston Fanlar akademiyasi Iqtisodiyot institutida bo'lim mudiri (1982). Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat institutida kafedra mudiri (1983-88), O'zbekiston Fanlar akademiyasi Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida direktor (1988-93), bo'lim mudiri (1993yildan). Asqarov sintetik polimerlar olish va ularni plastmassalar sohasida qo'llash borasida tadqiqotlar o'tkazgan. Uning rahbarligida aromatik diaminlarni alifatik ikki asosli kislotalar bilan polikondensatlab yuqori haroratga chidamli plastmassalar olingan. M.Asqarov 50dan ortiq yangi

monomerlarning polimerlanish kinetikasi va mexanizmini o'rganish natijasida xossalari barqarorlashtirilgan karbozanjirli plastmassalarni barpo etgan. U o'z shogirdlari bilan 500 dan ortiq ilmiy maqolalar e'lon qilgan, 12 ta ilmiy monografiya va darsliklar yozgan, ilmiy ixtirolar uchun 115 ta mualliflik guvohnomalarini olgan. Uning «Sintetik polimerlar kimyosi», «Polimerlar fizikasi va kimyosi» kitoblari oliy o'quv yurtlarida darslik sifatida qo'llanilmoqda

Olim rahbarligida 90 dan ortiq kishi fan nomzodi hamda 20 dan ziyod fan doktorlari yetishdi. M.A.Asqarov Respublikamiz kimyogarlari ichida polimerlar kimyosi va texnologiyasi sohasida ko'zga ko'ringan yirik olimlardandir.

M.A.Asqarov Kimyo fanini rivojlantirishdagi xizmatlari uchun O'zbekiston respublikasining Faxriy Yorliqlari bilan mukofotlangan.



To'lg'in Mirkomilovich Mirkomilov (1939-2004) O'zbekiston Fanlar akademiyasi akademigi. Halqaro Oliy maktab Fanlar akademiyasi akademigi. 1962 yilda Toshkent politexnika institutining kimyo-texnologiya fakultetini bitirgan. 1966 yilda texnika fanlari nomzodi, 1983 yilda chiqindilarini kompleks qayta ishlash, sof ekologik texnologiyalarni yaratish, polimerlar va plastmassalarni qayta ishlash sohasida yirik olimdir. Uning rahbarligida paxta sanoati chiqindilaridan yuqori sifatli sellyuloza olish, tarkibida sellyuloza bo'lgan xom-ashyolarni tozalash, uning tarkibi, tuzilishi va xossalari o'rtasidagi bog'liqlikni aniqlash bo'yicha katta yutuqlarga erishilgan. Olingan sellyulozadan asetil, nitro va boshqa hosilalar, ulardan esa plastmassalar, yonmaydigan va plastik xususiyati yuqori bo'lgan kino-foto plyonkalar olish mumkinligi ko'rsatilgan. Dorilarni kapsyllashda ishlatiladigan suvda eruvchi polimer plyonkalar olish ishlab chiqilgan.

T.M.Mirkomilov va uning shogirdlari tomonidan «Navoiy - Azot», «Elektrokimyosanoati», «Fargona-Azot» va boshqa korxonalarda hosil bo'ladigan gaz chiqindilari va kroton aldegidi asosida oligomer va polimer moddalar olingan hamda ularni qo'llash sohalari aniqlangan.

T.M.Mirokmilov mineral resurslar va sanoat chiqindilarni kompleks qayta ishlash, ekologik sof texnologiyalarni yaratish bo'yicha ilmiy maktab yaratgan. Uning rahbarligida 20 nafar fan nomzodi, 8 ta fan doktori tayyorlangan, y 450 dan

ortiq ilmiy maqolalar, 40 dan ortiq ilmiy ixtirolar uchun 30 dan ortiq mualliflik guvohnomalari olgan, 4 ta monografiya va 5 ta darslik muallifidir.

Soyibjon Sodiqovich Negmatov - 1941 yilda tug'ilgan. 1965 yilda Toshkent politexnika institutini tugatgan. 1965-1968 yillarda esa shu institutning Kimyo texnologiya fakulteti aspiranturasida o'qigan. 1969 yilda texnika fanlari nomzodi, 1980 yilda texnika fanlari doktori bo'lgan.

S.S.Negmatov qattiq jismlar mexanokimyosi va kompozision materiallar sintezi hamda texnologiyasi sohasida ko'zga ko'ringan olimdir. Uning ilmiy ishlari qattiq jismlar mexanokimyosining ilmiy asoslarini ishlab chiqishga, anorganik va organik moddalar asosida kompozision materiallar yaratishga, moddalarning radiofaol, magnit, elektr, ishqalanish, tebranish quvvatini yutish, pishiqligini oshirish va zanglash xususiyatlarini o'rganishga, yangi energiya va resurslarni tejovchi texnologiyalar yaratishga bag'ishlangan. U qattiq jismlarning adgeziv o'zaro ta'sirining molekulyar mexanoelektrik hamda elektromagnit nazariyalarini taklif qilgan va uning asosida kompozision materiallar sintezini amalga oshirgan. Polimer materiallari, vollastonit, kaolin, bo'r, bentonit kabi mahalliy xom ashyolardan va ishlab chiqarish chiqindilaridan mashinasozlikda, qu'rulishda va boshqa sohalarda ishlatiladigan hamda katta iqtisodiy samara beradigan kompozision materiallar yaratilgan va ishlab chiqarishga joriy qilingan.

S.S.Negmatov O'zbekistonda kompozision materiallar va texnologiyalar yaratish ilmiy maktabining asoschisidir. Uning rahbarligida 6 nafar fan doktori, 42 nafar fan nomzodlari tayyorlangan. U 350 dan ortiq ilmiy maqola, 52 ta ilmiy ixtiro, 16 ta kitob va monografiyalarning muallifidir. Uning 216 ta ilmiy maqolasi chet ellarda va «Kompozitlar yaratish asoslari» monografiyasi esa AKSH,



moniyada nashr qilingan. U o'zining ilmiy ishlari bilan ko'pgina xalqaro miqyosidagi ilmiy kongresslarda va konferensiyalarda

Sayyora Sharapovna Rashidova –O'zbekiston Fanlar

Akademiyasi akademigi. 1943 yilda tug'ilgan. 1965 yilda Lomonosov nomidagi Moskva Davlat Universitetining kimyo fakultetini tamomlagan. 1971 yilda kimyo fanlari nomzodi, 1983 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan.

S.SH.Rashidova yuqori molekulyar birikmalar kimyosi sohasidagi yirik olimadir. Uning ilmiy izlanishlari ma'lum kimyoviy tuzilishga ega bo'lgan biologik faol polimerlarning sintezi, ko'p qirrali xossaga ega bo'lgan polimerlar asosidagi dorilar, o'simliklarni himoya qilish vositalarini tanlashning nazariy asoslarini ishlab chiqishga va ularning amaliyotga qo'llashga bag'ishlangan. Bu tadqiqotlar asosida «Kovilon» deb nomlangan plazma o'rnini

bosuvchi dori, o'simliklar o'sishi boshqaruvchi modda – benzoilchymoli kislota olish, chigit, sholi va qand lavlagi urug'ini ekishdan oldin polimer moddalar bilan kapsulalash yo'lga qo'yilgan.

S.SH.Rashidova 300 dan ortiq maqolalarning muallifidir. Ilmiy ixtirolari uchun 20 dan ortiq mualliflik guvohnomalarini olgan, 2 ta ilmiy monografiya yozgan. S.SH.Rashidova O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasining yuqori molekulyar birikmalar bo'yicha Ilmiy kengash a'zosi, Polimerlar kimyosi va fizikasi institutida ixtisoslashgan ilmiy kengash raisi, O'zbekiston Kimyo jurnali tahririyati a'zosi, Respublika Xotin-qizlar ko'mitasi «Olima» assosiasiyasining Prezidenti, Respublika Oliy Majlisi deputati va inson huquqlari bo'yicha qo'mita raisi hamda ambusman vazifasida faoliyat ko'rsatmoqda.

S.SH.Rashidovaga kimyo fanini rivojlantirishdagi xizmatlarini e'tiborga olib, 1983 yilda «O'zbekiston Respublikasida xizmat ko'rsatgan fan arbobi» unvoni berilgan.



(1932-2008 y)

Yunus Toshpo'latovich Toshpo'latov- O'zbekiston Fanlar akademiyasi akademigi. O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan fan arbobi. 1955 yilda hozirgi O'ZMU ning kimyo fakultetini bitirgan. 1957 yilda kimyo fanlari nomzodi, 1971 yilda kimyo fanlari doktori bo'lgan. 2008 yilgacha Nizomiy nomidagi Toshkent Davlat Universitetida kafedra mudiri lavozimida ishlab keldi.

YU.T.Toshpo'latov kimyoviy birikmalar, sellyuloza va uning turli o'zgarishga uchratilgan ko'rinishlari strukturalarini rentgenografik va IQ – spektroskopik usullar yordamida chuqur va har tomonlama o'rgangan olimdir. U O'zbekistonda birinchi bo'lib tabiiy polimer bo'lgan sellyulozaning IQ-spektroskopik va rentgenografik usullar yordamida strukturasidagi o'ziga xos tuzilishlarni aniqlagan. Paxta tolasi sellyulozasining molekulyar va molekula usti strukturalari to'g'risida muhim ilmiy ma'lumotlar olgan. O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida lintdan paxta sellyulozasi olishning ilg'or texnologiyasi ishlab

chiqilgan. To'qimachilik sanoati uchun yangi preparpatlar yaratilgan va ular ishlab chiqarishga tadbiiq etilgan.

YU.T.Toshpo'latov rahbarligida yaratilgan asetilsellyuloza tasmalari va ip yigirishga ishlatiladigan eritmalar uchun yangi texnologik qurilmalar tayyorlangan va kimyoviiy tolalar korxonalarida ishlab chiqarishga joriiy qilingan. YU.T.Toshpo'latov rahbarligida 8 ta doktorlik, 30 ta nomzodlik dissertasiyalari himoya qilingan. U 410 ta ilmiy maqola, 3 ta monografiya, 2 ta darslik, 15 ta o'quv qo'llanma va 35 ta patent va ixtirolar muallifidir.

YU.T.Toshpo'latov ilmiy pedagogik faoliyatida katta muvaffaqiyatlari uchun «Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi a'lochisi», «SHavkatli mexnati» uchun u ko'krak nishonlari va medallar bilan mukofotlangan. Unga 1981 yilda «O'zbekistonda xizmat ko'rsatgan Fan arbobi» unvoni berilgan.

Ayni kunda O'zbekistonda o'ndan ortiq polimerlar kimyosi markazlari ishlab turibdi. Bu markazlarda jami 6 nafar akademik olim, 50 nafar fan doktorlari, 120 nafar fan nomzodlari va ko'pgina ilmiy xodimlar ish olib bormoqdalar. Ular erishgan muvaffaqiyatlar O'zbekistonda polimerlar sanoati rivojining yangi bosqichlarini ta'minladi.

Buxoro polimerlar maktabi

Buxoro davlat universiteti «Umumiiy kimyo» kafedrasi qoshidagi polimerlar maktabi ilmiy tadqiqot ishlari asosan uch yo'nalishda olib borilmoqda. Birinchi yo'nalish «Geterohalqali (met)akril monomerlarini sintezi, polimerlanishi va sopolimerlanishi qonuniyatlari hamda fizik-kimyoviiy xossalarini o'rganish» deb nomlanadi. Bu yo'nalishda polimerlar kimyosi ilmiy-nazariy asoslari bilan bog'liq masalalar geterohalqali (met)akril monomerlar misolida o'rganilmoqda. Mazkur yo'nalish bo'yicha 1 ta doktorlik va 3 ta nomzodlik dissertasiyalari tayyorlangan. Ikkinchi yo'nalish «Tabiiy va sintetik polimerlar asosida kompozision materiallar yaratish va ularni qo'llash» deb nomlanadi. Ushbu mavzy bo'yicha Respublikamizda mavjyd bo'lgan xom ashyolar: guruch kraxmali, poliakrilamid, akril emylsiyasi va Na-KMS asosida turli kompozitlar tayyorlanib, ularning fizik-kimyoviiy va texnologik xossalari o'rganilmoqda. Olingan ilmiy ish natijalariga asoslangan holda yuqori samaradorlikka ega bo'lgan ohorlovchi va quyuqlashtiruvchi kompozision materiallar yaratilib, ularni texnologik asoslari ishlab chiqilgan. Ilmiy yo'nalish natijalari asosida 2 nafar doktorlik va 6 nafar nomzodlik dissertasiyalari tayyorlangan. Oxorlovchi va quyuqlashtiruvchi polimer kompozisiyalarni ishlab chiqarishda qo'llash maqsadida Vazirlar mahkamasi huzuridagi Fan va texnologiyalar markazini 19 mln so'mlik 2 ta granti bo'yicha ish

olib borilib Respublikamiz to'qimachilik kombinatlarida katta iqtisodiy samaradorlikka erishilmoqda. Uchinchi yo'nalish «Yuqori molekulali birikmalar kimyosi fanini (Oliy ta'lim jarayonida akademik lisey, kollejlarda) o'qitish uslubiyoti muammolari va ularning yechimi» nomlanadi. Bu yo'nalishda yuqori molekulali birikmalar kimyosini o'qitish uslubiyotining yangi pedagogik texnologiyalarini yaratish, ularning oliy ta'lim akademik lisey va kasb hunar kollejlarida qo'llanish samaradorligi aniqlanadi. Shu asosda elektron dastur yaratish maqsad qilib qo'yilgan.

Savollar

1. Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan qanday farq qiladi?
2. Polimer necha xil usulda sintez qilinadi?
3. Polimerlanish deb nimaga aytiladi?
4. Polikondensatlanish deb nimaga aytiladi?
5. Modifikasiyalash deganda nimani tushunasiz?
6. Polimerlarning ahamiyati nimadan iborat?
7. Polimerlar nima maqsadda ishlatiladi?
8. Hozirgi vaqta respublikamizda nechta polimer markazlar mavjud?
9. Polimerlar kimyosi fani sohasi bo'yicha kadrlar tayyorlash dasturining asosiy yo'nalishlari nimadan iborat?
10. Polimerlar faniga birinchi bo'lib kim asos solgan?
11. Polimerlar fanining rivojlanishida hissa qo'shgan o'zbek olimlardan kimlarni bilasiz?
12. Buxoro polimerlar maktabi haqida nimalar bilasiz?

Tayanch so'zlar:

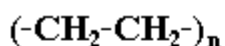
Monomer – Polimerlarni olish uchun ishlatiladigan dastlabki moddalarga aytiladi.

Polimer – Molekulada bir yoki bir necha faol funksional guruhlar bo'lsa quyi molekulyar moddalar monomer molekulalarining o'zaro birikishidan hosil bo'lgan modda.

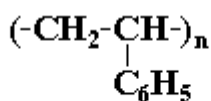
Makromolekula – Yuqori molekulyar birikmalarning molekulasi 100 ta, 1000 ta va undan ortiq atomlarning o'zaro kovalent bog'lanishdan hosil bo'lgan molekula.

Polimerlanish darajasi – Makromolekuladagi elementar soniga aytilad yoki polimerlanish darajasi – bu son, makromolekulada nechta monomer birikkanligini ko'rsatadi

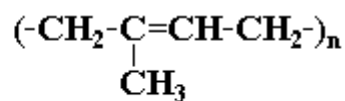
Makromolekula formulasining polimerlanish darajasi odatda struktura (monomerli) bo'g'in o'z ichiga olgan holda qavsdan tashqarida "n" indeks bilan belgilanadi:



полиэтилен



полистирол



полиизопрен

$$\underline{n \gg 1}$$

Polimergomologik qator - Tarkibi va tuzilishi jihatdan bir xil, ammo molekulyar massasi turlicha bo'lgan makromolekulali birikmalarga aytiladi.

Polimerlanish reaksiyasi- Bir necha quyi molekulyar moddalarning o'zaro kovalent bog'lanib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish reaksiyasi.

Olegomerlar - ham monomerlarni, ham polimerlarni xossalarini o'zida mujamlashtirgan moddalar.

Elementar bo'g'in yoki monomer bo'g'in- polimern xossalarin o'zida mujamlashtirgan makromolekulaning kichik qismi.

Polimerning molekulyar massasi- yuqori molekulyar birikmaning uglerod birligida ifodalangan massasi.

Kompozision materiallar (kompozitlar)- bir necha oddiy va murrakkab moddalarning mexanik tashkil topgan sistema.

Telomerlanish- Maxsus eritmalar tanlash, polimerlanish jarayonida harorat, bosim, inisiator miqdor va turini o'zgartirish kabi yo'llar bilan quyi molekulyar polimerlar sintez qilish jarayonida aytiladi.

Modifikasiyalash - bir turdagi polimerlardan ikkinchi turdagi polimerlarni olish reaksiyasidir.

Ionitlar - kationlar yoli anionlarni o'zida ushlab qoluvchi moddalar

Test

1. Lavsan qaysi birikmalar sinfiga taaluqli?

A).poliamidlar B). Polikislotalar C) poliefirlar D) polioksi birikmalar

2. Zig'ir va mis ammiak tolalari qaysi turdagi tolalarga mansub?

1. o'simlik 2.xayvon 3.sun'iy 4.sintetik

A) 1,3 B) 2,3 C) 1,2 D) 2,4

3.Bosqichli polimerlanishda qanday oraliq moddalar hosil bo'ladi?

A) barqaror oraliq moddalar

B) yuqori molekulali moddalar

C) bekaror oraliq moddalar

D) kichik molekulyar massali moddalar

4. Sindiotaktik polimerlarga xos javobni ko'rsating

- A) hammasi to'g'ri B) tez kristallanish xususiyatiga ega
C) suyuqlanish harorati yuqori D) molekulalari zich joylashgan

5. (Karbo-) Yopiq halqali polimerning hosil bo'lishi monomerningga bog'liq.

- A) Hammasi to'g'ri B) tabiatiga C) tuzilishiga
D) polimerlanishning shart-sharoitiga

6. Lavan qaysi tolalar guruhiga mansub?

- A) sun'iy B) polikarbonat C) poliamid D) sintetik E) tabiiy

7. Insiator nima

- A) polimerlanish jarayonini tezlashtiradigan moddalar
B) polimerlanish jarayonini sekinlashtiradigan moddalar
C) polimernish jarayoniga ta'sir etmaydigan moddalar
D) A,B

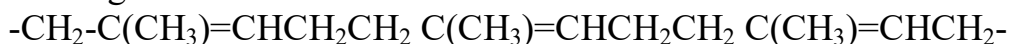
8. Polimer molekulasida qanday fazoviy izomerlarga ega bo'ladi?

- A) hammasi to'g'ri B) sindiotaktik C) ataktik D) Izotaktik

9. Tabiiy tolalarni ko'rsating.

- A) jun, ipak, paxta, zig'ir
B) kapron, lavsan, paxta, ipak
C) viskoza, nitron, zig'ir, kanop
D) xlorin, kapron, jun, zig'ir

10. Qo'yidagi formulada nechta izopren molekulasining tarkibiy qismlaridan keltirilgan?



- A) 3
B) 2
C) 4
D) 5

11. Polimerlarning hozirgi zamon nazariyasi qaysi olim tomonidan to'g'ri talqin etilgan?

- A) V.A.Kargin
B) S.H. Taubinger
C) Eynshteyn
D) Gerts

12. Molekulyar massasi 500 dan besh mingga bo'lgan va xossalari jihatidan quyi molekulyar birikmalarga ham YUqori molekulyar birikmalarga ham

o'xshaydigan moddalarni deb ataladi?

- A) Oligomerlar
- B) Makromolekulalar
- C) Radikallar
- D) Elementar zvenolar

13. Polimergomologik qator deb nimaga aytiladi?

- A) Tarkibi va tuzilishi jixatidan bir xil, ammo molekulyar massasi xar xil bo'lgan makromolekulali birikmalar
- B) Tarkibi, tuzilishi va molekulyar massasi bir xil bo'lgan makromolekulali birikmalar
- C) Tarkibi, xar xil bo'lgan va tuzilishi bir xil bo'lgan makromolekulali birikmalar.
- D) Tarkibi, tuzilishi va molekulyar massasi xar xil bo'lgan makromolekulali birikmalar

14. Polioksietilen ($\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n-\text{H}$) quyidagi qaysi monomer asosida olingan

- A) $\text{CH}_2 = \text{CHO}$
- B) $\text{CH}_2 = \text{CHOCH}_3$
- C) $\text{CH}_2 = \text{CH COOH}$
- D) $\text{CH}_2 = \text{CH COOCH}_3$

15. Yuqori molekulyar birikmali moddalar olinishiga ko'ra necha xil va qanday sinflarga bo'linadi?

- A) 3 xil, ya'ni tabiiy, sun'iy va sintetik.
- B) 3xil, ya'ni tabiiy, biologik va sun'iy.
- C) 3 xil, ya'ni tabiiy, sun'iy va geterozanjirli.
- D) 4 xil, ya'ni tabiiy, sun'iy, sintetik va geterozanjirli.

16. Yuqori molekulyar moddalar zvenolarining struktura tuzilishiga ko'ra necha xil sinflarga bo'linadi?

- A) 3 xil, ya'ni chiziqli, tarmoqlangan va to'rsimon
- B) 2 xil, ya'ni chiziqli va tarmoqlangan
- C) 4 xil, ya'ni chiziqli, tarmoqlangan, to'rsimon va payvand.
- D) 2 xil, ya'ni chiziqli va to'rsimon

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.

3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>

2-mavzu. Polimerlarning sinflanishi

Reja

1. Polimerlarning kelib chiqishi, kimyoviy tarkibi va asosiy zanjir tuzilishiga qarab sinflash.
2. Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlar. Organik va anorganik polimerlar
3. Chiziqli, tarmoqlangan va choklangan polimerlar. Gomopolimerlar, sopolimerlar, blok-sopolimerlar va payvandli sopolimerlar. Gomozanjirli va geterozanjirli polimerlar.
4. Polimerlarni kimyoviy sinflanishi. Monoolefinlar va ular hosilalarining polimerlari va sopolimerlari. Poliefirlar. Poliasetallar. Poliamidlar, poliuretanlar. Polisiloksanlar.

1. Polimerlarning kelib chiqishi, kimyoviy tarkibi va asosiy zanjir tuzilishiga qarab sinflash

Hozirgi kunda «polimer», «plastmassa», «sintetika» kabi so'zlarni ishlatmaydigan bironta sohani, biron tarmoqni uchratolmasangiz kerak. Darhaqiqat, so'nggi yillarda polimer moddalarini ko'plab olish, ulardan plastmassalar hosil qilib, har xil buyumlar yasab, kundalik turmushda, sanoatda, xo'jalikda keng foydalanilmoqda. Bu bejiz emas, albatta.

Sun'iy va sintetik tolalardan yasalgan mahsulotlar o'zining nafisligi, go'zalligi, oson tozalanishi bilan paxta, ipak materiallardan keskin farq qiladi. Polimer quvurlari yengil bo'lishi bilan birga, zanglamaydi, oson egiladi. Shuningdek polimer mahsulotlari suvga nisbatan turg'un va suv ta'sirida hech qanday o'zgarmaydi. Ammo polimer moddalari orasida shundaylari ham borki, ularga suv tegdimi bas, xuddi suvga solingan osh tuziday erib ketadi.

Zamonaviy makromolekulyar tuzilish nazariyasining asosi quyidagilardan iborat:

1. Polimer birikmalar makromolekulyar majmuasidan iborat bo'lib, ular tuzilishi va zvenolar tarkibi bilan bir-biridan farq qiladi.
2. Makromolekulalarning asosiy zanjirini tashkil etgan atomlar makromolekulalarning konformasion o'zgarishlariga olib keluvchi kovalent bog'lar atrofida to'xtovsiz tebranma harakat qiladi.
3. Polimerning xossalari uning molekulyar massasi, makromolekulalarning tuzilishi, ularning bukiluvchanligi, kimyoviy tarkibi hamda makromolekulyar ta'sir tabiatiga bog'liq

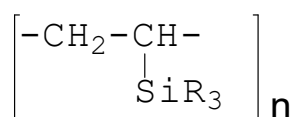
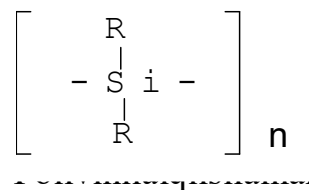
4. Polimer eritmaları termodinamik barqaror sistemalar bo'lib, quyi molekulyar birikmalarning chin eritmalaridan farq qilmaydi, ammo asoslanish va solvatlanish kuchlari shunchalik yuqoriki, ular juda suyultirilgan eritmalariga ham ta'luqlidir.

Organik gomozanjirli polimerlar, odatda karbozanjirli polimerlar deyiladi. Ularda asosiy zanjir uglerod atomlaridan iborat. Karbozanjirli polimerlarning nomi dastlabki monomer nomining oldiga poli – qo'shimchasini qo'shish bilan tuziladi, masalan, etilendan olingan polimer polietilen, propilendan olingani polipropilen, akril kislotadan olingani esa poliakril kislota deb ataladi. Barcha karbozanjirli polimerlar organik kimyodagi sinflanishga binoan organik birikmalarning yuqori molekulyar vakillari hamda shu birikmalarning hosilalari deb hisoblanadi va quyidagi sinflarga bo'linadi.

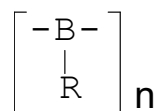
Gomozanjirli anorganik polimerlar faqat III-VI guruh elementlaridangina olingan. Amaliy ahamiyatga ega bo'lgan anorganik polimerlar davriy sistemaning IV va VI guruh elementlari polimerlaridir. Quyida ba'zi bir gomozanjirli anorganik polimerlarning nomlanini va tuzilishi formulasi keltirilgan:

Gomozanjirli anorganik polimerlar sanoqlidir, ammo gomozanjirli elementorganik polimerlar juda keng tarqalgan. Bunday polimerlar zanjiri anorganik elementlardan iborat bo'lsa bu elementlarni organik radikallar qurshab oladi; agar makromolekula organik zanjirdan (karbozanjirdan) iborat bo'lsa yon zanjirda elementorganik guruhlar joylashadi. Masalan:

Poliorganosilanlar



Bor – organik polimerlar

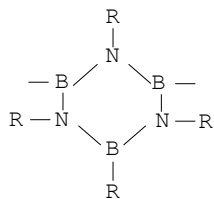


Organik geterozanjirli polimerlar tarkibiga qanday geteroatom kirishiga qarab kislorodli, azotli, oltingugurtli polimerlarga bo'linadi. Ular ham karbozanjirli polimerlarga o'xshash alifatik yoki aromatik geterozanjirli polimerlarga bo'linadi. Geterozanjirli organik polimerlarning eng muhim vakillari 2.3-jadvalda keltirilgan.

Anorganik geterozanjirli polimerlar asosan quyidagi guruh element atomlaridan tuzilgan bo'ladi: III (V; Al); IV(Si; Ge; Te; Po; Sn); V(P; As; Sb) va IV(S; Se; Te), shuningdek, asosiy zanjirda kislorod va azot ham ishtirok etishi mumkin. Quyida geterozanjirli anorganik polimerlarning ayrim vakillari

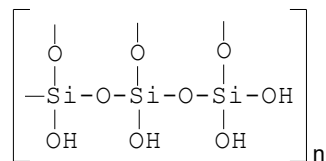
keltirilgan:

Poliborazol

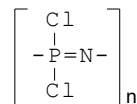


Q—alqil yoki arilradikal

Polisilikat kislota

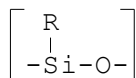


Polifosfonitril xlorid



Amaliy ahamiyatga ega bo'lgan geterozanjirli organik polimerlarga quyidagi polimerlar misol bo'la oladi.

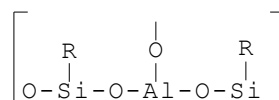
Poliorganosiloksanlar



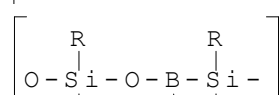
Poliorganosilazanlar



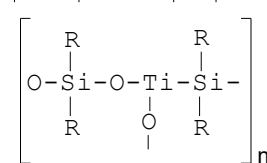
Polialyuminoorganosiloksanlar



Polibororganosiloksanlar



Polititanorganosiloksanlar



2.1 - jadval

Yuqori molekulali birikmalarning klassifikasiyalanishi

	Klassifikasiyalanish turlari	Sinf	Misollar
1	Kelib chiqishiga qarab	Tabiiy Sun'iy	Paxta, ipak, selluloza
		2. Sintetik	Nitro-, asetilmetilselluloza
2	Tabiatiga qarab	1. Organik	Polietilen, kapron, lavsan
		2. Noorganik	Kraxmal, oqsil, PVX
		3. Elementorganik	Karbin, polisilan
3	Olinish usuliga qarab	Poliorganosilanlar, bor-organik polimerlar	Poliolifenlar, sintetik kauchuk
		Polikondensatlash	Poliefirlar, fenolformaldegid, karbomid smolalar
4	Haroratga	1. Termoplastik	Polietilen, polistirol

	munosabatiga ko'ra	2.Termoreaktiv	Fenol va mochevinaformaldegidli smola
5	Tuzilishiga qarab	1.Karbozanjirli	Polietilen, PVX, kauchuk
		2.Geterozanjirli	Polietilenoksid, polietilentereftalat
6	Suv ta'siriga qarab	1.Gidrofil	PVX, polietilen
		2.Gidrofob	PMS, PS
7	Zarracha shakliga qarab	Globulyar	Oqsil
		Fibrilyar	Oqsil
8	Molekulali kogeziyasiga qarab	Kauchuksimon	Kauchuk, poli 1,3 butadien
		Tolasomon	Nitron, kapron, lavsan
		Plastik	Polietilen, polipropilen
9	Makromiolkula stukturasiga qarab	Amorf	PS
		3.Kristallanuvchi	PS
10	Makromiolkula shakliga qarab	Chiziqli	Polietilen, PVX
		Tarmoqlangan	Kraxmal, glikogen
		To'rsimon	Lavsan, rezina

2. Tabiiy, sun'iy va sintetik polimerlar. Organik va anorganik polimerlar

Tabiiy polimerlar tabiatda tarqalishiga qarab, ikki guruhga b'linadi:

1. O'simliklar tarkibiga kiruvchi
2. Tirik organizmda uchraydigan polimerlar

Birinci guruh polimerlarga asosan selluloza, kraxmal, kletchatka, alginatlar va boshqalar kiradi.

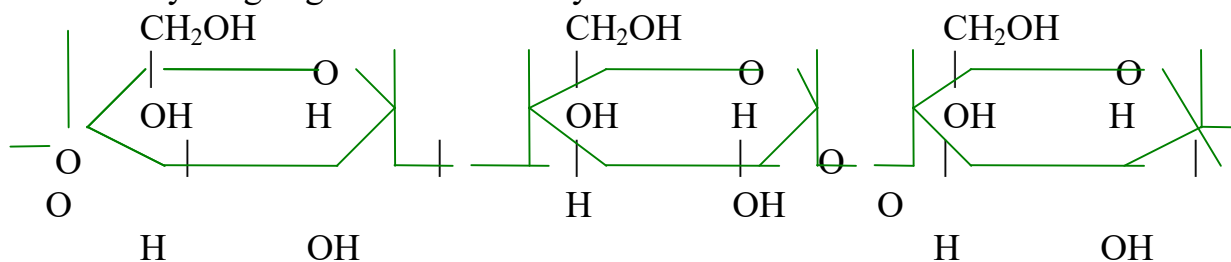
Ikkinchi guruh polimerlarga esa oqsillar, fibroin, keratin, kollogen, glikogen va shunga uxshash tirik organizmdagi yuqori molekulali birikmalar kiradi. Kollogen va keratin qo'y, echki, tuya, ot, mol va boshqa hayvonlardan olinsa, fibroin ipak qurtidan olinadi. Bulardan olingan tabiiy polimerlar xalq xo'jaligining turli sohalarida qo'llanilib kelinmoqda. Yuqorida aytib o'tilgan polimerlarning asosini asosan polisaxaridlar va aminokislotalar tashkil etadi.

Polisaxaridlarning bir gruppasi o'simlik va xayvon organizmlarida struktura elementi vazifasini bajarib, ularning skeletini mexanik mustaxkamlaydi. Bu gruppaga o'simliklar kletkasi, xashoratlardagi xitin moddasi kiradi. Ikkinchi gruppasi ozik materialli bo'lib, o'simlik va xayvonlar monosaxaridlarning metabolik rezervi rolini uynaydi. Bo'larga o'simliklardagi kraxmal va inulin, xayvonlardagi glikogen kabi polisaxaridlar kiradi.

Kraxmal ($C_6H_{10}O_5$) - o'simliklarning tipik rezerv polisaxaridi. U donachalar shaklida o'simliklarning turli qismlarida, ayniqsa kartoshka tugunagida, bugdoy, sholi va makajuxori donida tuplanadi. Turli o'simliklardan olingan kraxmal donalarining shakli va xajmi xar xil bo'lib, shu o'simlik uchun xosdir. Kraxmal donachalari sovq suvda erimaydi, issik suvda, itshib yoriladi va kraxmal kleysteri

deb ataladigan kolloid eritma xosil qiladi. Deyarli barcha kraxmal turlari ikki xil palisaxarid aralashmasidan iborat. Ularning biri amiloza, ikkinchisi amilopektin deb atalib, xar ikkala fraktsiya tula gidrolizlanadi. Amiloza suvda eriydi va yod ta'sirida tuk kuk rang beradi. Amilopektin esa suvda erimaydi, yod ta'sirida u binafsha rang xosil qiladi. Kraxmal kleysterining yopishkokligi amilopektin xususiyatidan kelib chikadi. Turli xil kraxmalda amiloza bilan amilopektinning nisbati xam bir xil emas, lekin asosiy donlar va kartoshka kraxmalida amiloza taxminan 10-20% ni, amilopektin esa 80-90% ni tashkil qiladi. Kraxmal fermentlar yoki kislota ta'sirida chala gidrolizlanganda murakkabligi turli darajada bo'lgan qator polisaxaridlar - dekstrinlar paydo bo'ladi. Ular yod ta'sirida turli ranga bo'linadi. Sellyuloza, kletchatka. Usimlailarning eng muxim struktura polisaxaridi, kletchatka yukori darajada erimaydigan modda bo'lib, ancha kiyinchilik bilan gidrolizlanadi. Kletchatka odam oshkozon-ichak yulida xech qanday ferment xazm bo'lmay utadi. Kraxmal- $(C_6H_{12}O_6)_n$ -donachalar xolatida o'simlik doni, tuganaki va ildizida jamgarma polisaxarid sifatida yigiladi. Bugdoy donida 75% gacha, sholida 80, kartoshkada 25% gacha kraxmal bor. Sanoatda kraxmal olish uchun kartoshka ishlatiladi, chunki u eng arzon xom-ashyo xisoblanadi. Odam ovqatining asosiy uglevodini kraxmal tashkil qiladi. Kraxmalni gidrolizlash yuli bilan patoka, kuyuk shirin sirop, dekstrillar olinadi.

Kraxmal bugdoy unini eslatadigan ok amorf birikma (kartoshka uni). Yodning kaliy yodidagi eritmasi (Lyugol eritmasi) bilan kraxmal kuk rang beradi va bu reaksiya kraxmalni aniklashda kullaniladi. Kraxmal donachalari ikkita asosiy komponentdan tashkil topgan: amiloza va amilopektin. Kushimcha komponent sifatida sifatida oz miqdorda sikloamiloza xam uchraydi. Ularni kislotali gidrolizlaganda glyukoza xosil bo'ladi va bundan xulosa kilamizki, xar uchala komponent xam poliglyukozid ekan. Amiloza molekulasida glyukoza qoldiglari α -1,4-glyukozid boglari birikkan chiziksimon zanjirni xosil qiladi va uning molekulyar ogirligi 100 000 Da va yukori bo'lishi mumkin.



Amilopektin molekulasida 1,4-1,6- glyukozid boglari bo'lishi aniklangan va natijada uning tarmoklangan strukturaga ega bo'lishini ta'minlaydi. Xar bir 20-25 ta 1,4- glyukozid bogiga bitta 1,6-bog tugri keladi. Sikloamiloza xalkali tuzilishiga ega.

Amilopektin molekular ogirligi 400.000 va yukori bo'lishi mumkin. Xarxil o'simlik kraxmalida amiloza va amilopektin nisbati xarxil, chunonchi amilopektin miqdori (75-80%) amilozaga (20-25%) nisbatan xamma vakt ko'p ekanligi aniklangan.

Kraxmalni suvda 60-800S gacha kizdirganimizda kleysterlanadi (kraxmal sovuk suvda erimaydi) va bu jarayon amilopektining bukishi va klesterlanishi tufayli kuzatiladi. Yod bilan amiloza va amilopektin xar xil rang beradi:

amilopektin -kungir, amiloza bo'lsa -kuk. Kraxmal kaytaruvchanlik xossasiga ega emas. Tarkibida 10-20% suv bo'lgan kraxmalni tez kizdirilganda u parchalanib, dekstrinlarni hosil qiladi (kraxmalning dekstrinlanishi). Chukur dekstirlangan kraxmal suvda eriydi va kaytaruvchanlik xossasini namoyon qiladi.

Selyuloza $-(C_6H_{12}O_6)_n$ -struktura xosil kiluvchi polisaxariddir va paxta tolasining, o'simlik xujayrasi devorini xosil qiladi. Suvda u erimaydi. Gidrolizlaganda glyukozaga parchalanadi. Glikogen $-(C_6H_{12}O_6)_n$ - xayvon kraxmali odam va xayvonot organizmining jamgarma uglevodidir. Jigar tarkibida muskul, yurak, achitki va zamburuklarda uchraydi. Glikogen issik suvda eriydi, yod bilan kizil -kungir tuzga kiradi, kaytaruvchanlik xossasiga ega emas. Gidrolizlanishi natijasida α -D-glyukoza xosil bo'ladi. Glyukoza qoldig'lari glikogen molekulasida 1,4 va 1,6-glyukozid bog'lari bilan birikkan. Demak, amilopektin singari glikogen molekulasida tarmoklangan strukturaga ega, ammo glikogen molekulasida 1,4 va 1,6 -glyukozid bog'lari bilan birikkan.

Demak, amilopektin singari glikogen molekulasida tarmoklangan strukturaga ega, ammo glikogen molekulasida tarmoklangan strukturaga ega, ammo glikogen molekulasida xar bir 10-12 ta 1,4- glyukozid bog'iga bitta 1,6-bog tugri keladi. Natijada glikogen molekulasining amilopektinga nisbatan tarmoklanish darajasi yuqorida turadi. Glikogenning molekulyar ogirligi 400 000 dan 4 000 000 gacha bo'ladi.

Kraxmal $(C_6H_{10}O_5)_n$ - o'simliklarning tipik rezerv polisaxaridi. U donachalar shaklida o'simliklarning turli qismlarida, ayniqsa kartoshka tugunagida, bugdoy, sholi va makajuxori donida tuplanadi. Turli o'simliklardan olingan kraxmal donalarining shakli va xajmi xar xil bo'lib, shu o'simlik uchun xosdir.

Kraxmal donachalari sovq suvda erimaydi, issik suvda, ishib yoriladi va kraxmal kleysteri deb ataladigan kolloid eritma xosil qiladi. Deyarli barcha kraxmal turlari ikki xil polisaxarid aralashmasidan iborat. Ularning biri amiloza, ikkinchisi amilopektin deb atalib, xar ikkala fraksiya tula gidrolizlanadi. Amiloza suvda eriydi va yod ta'sirida tuk kuk rang beradi. Amilopektin esa suvda erimaydi, yod ta'sirida u binafsha rang xosil qiladi. Kraxmal kleysterining yopishkokligi amilopektin xususiyatidan kelib chikadi. Turli xil kraxmalda amiloza bilan amilopektinning nisbati xam bir xil emas, lekin asosiy donlar va kartoshka kraxmalida amiloza taxminan 10-20% ni, amilopektin esa 80-90% ni tashkil qiladi. Kraxmal fermentlar yoki kislota ta'sirida chala gidrolizlanganda murakkabligi turli darajada bo'lgan qator polisaxaridlar - dekstrinlar paydo bo'ladi. Ular yod ta'sirida turli ranga bo'linadi.

Oqsillar. Barcha tirik organizmlarning tarkibiy qismini tashkil etadigan eng muhim va ahamiyatlisi oqsillardir. Ular xayot faoliyatining barcha proseslarida hal qiluvchi rol o'ynaydi. Hujayrada yuz beradigan har qanday kimyoviy o'zgarishlar oqsillar ishtirokisiz ro'y bermaydi. Bunda oqsil sustrat yo enzim yoki bir vaqtning o'zida ham substrat ham enzim sifatida ishtirok etadi. Oqsillar brikmalarning alohida bir sinfi degan fikr XVIII-XIX asrlarda paydo bo'lgan. XIX asrning boshlarida moddalar element analizining bir muncha takomillashuvi metodlari

paydo bo'ldi va oqsillarning elementar tartibi o'rganildi. Oqsillarda S, R, N,O,S,F borligi aniqlandi.

Oqsillarning elementar tartibi.

№	Elementlar nomi	Miqdori
1	Uglerod	55-56 %
2	Vodorod	65-73 %
3	Azot	15-17 %
4	Kislrorod	21-24 %
5	Oltingugurt	0-2,4 %

Golland ximigi va vrachi G.YA.Mulder oqsillar tuzilishi to'risida birinchi nazaiyani taklif qilgan. Mashhur kimyogar Bersellyuzning taklifi bilan bu moddalar 1838 yili protein deb nomlandi.

Oqsillar hujayrada juda turli tuman va qiziq funksiyalarni ado etadi. Ularning eng muhim vazifalari quyidagilardan iboratdir va shu hususiyatdan kelib chiqib ularni guruhlariga jamlash mumkin.

1.Transport oqsillari: Gemogloblin, zardob albumini, transferin: Trans memembrana, transport oqsillari.

2.Fermentlar yoki katalitik funksiyasi:

3.Regulator oqsillar: Oqsil garmonlar (insulin, glikogon, somatostatein) ayrim fermentlar.

4.Strkutura oqsillari: Nukleosomalar, briktiruvchi to'qima oqsillari (krotein, kallogen,elastein) tromlarning fibrini.

5. Ximoyalovchi oqsillar (imminoglobulinlar)

6.Qisqaruvchi oqsillar (aktin va leozin)

7.Zahira ozuqa sifatidagi oqsillar: Ular o'sayotgan homila, donda, sutda tuxumlarda mavjud.

Yuqoridagilardan tashqari oqsillarning ba'zi organizmlardagi boshqa muhim vazifalari ham mavjud. Masalan: ayrim zaharli hayvonlarning zahari oqsil tabiatli, ko'rish pigmenti radopsin, fibrinogen ham oqsillardir. Trik hujayrada ma'lum bir funksiyani ado etib boradigan oqsil bir necha shaklda bo'lishi mumkin.

Izofunksional oqsillar yoki izooqsillar deb shularga aytiladi. **Masalan:** Odam eritrositlarida gemoglobinning bir necha shakli topilgan: Katta yoshli odamda ustun turadigan NA (butun gemoglobinning 96 % ni tashkil qiladi.) NF va NF₂ dir. (Har qaysisi 2% dan.)

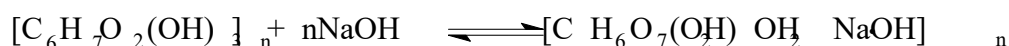
2. oqsillarni kislotalar va hazm shiralari yordamida parchalash metodlari yordamida ular aminokislotalardan iborat ekanligi ma'lum bo'ldi. 1820 yili Fransuz olimi A.Brakonno 1-aminokislota glikokol (elim qanti)ni ajratib oldi. XIX asr oxirlariga kelib oqsillardan 10 dan ortiq aminokislotalar ajratib olindi. Oqsillar gidrolizi mahsulotlarini o'rganish natijalariga asoslanib nemis ximigi E.Fisher oqsillar aminokislotalardan tuzilgan taxminga keldi. Hozirgi kunda aminokislotalarning 300 dan ortiq turi aniqlangan bo'lib ularni yarmidan ko'pro'i oqsillar tarkibiga kirmaydi.

Viskoza tolasi

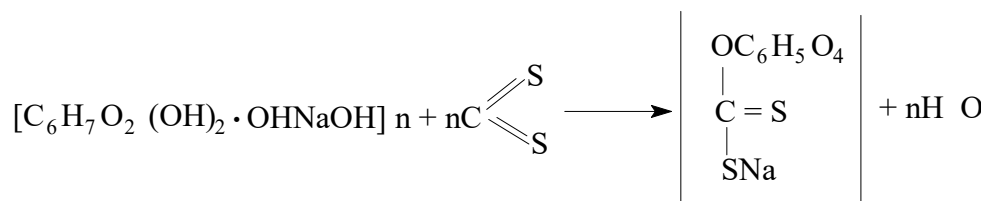
Sellyuloza asosida ko'pgina sun'iy tolalar olinadi. Jumladan, viskoza tolasi, mis ammiyak tolasi va karboksimetil- sellyuloza tolalari olinadi.

Hozir dunyo miqyosida ishlab chiqarilayotgan kimyoviy tolalarning yarmidan ortiqrogini viskoza tolasi tashkil qiladi. Viskoza tolasi olish usuli to'xtovsiz takomillashib bormoqda. Viskoza har xil navlari yaratilgan bo'lib, ular xalq xo'jaligida turli maqsadlarda ishlatiladi. Yog'och, poxol, paxta momig'i va qamish tarkibiga kiruvchi tabiiy sellyuloza viskoza tolasi uchun xom ashyo manbai bo'lib xizmat qiladi. Viskoza tolasi olishda ko'proq qoraqagay egochidan olinuvchi sellyuloza qo'llaniladi [1m³yog'och·200 kg sellyuloza – 160 kg viskoza tolasi 1500m shoyi va shpatel' matodir].

Viskoza tolasini olish bir necha bosqichdan iborat. Uning birinchi bosqichida sellyuloza meriserizasiya qilinadi, ya'ni unga 18 foizi ishqor eritmasi bilan ishlov beriladi va keyingi bosqichlar uchun faollangan holga keltiriladi.

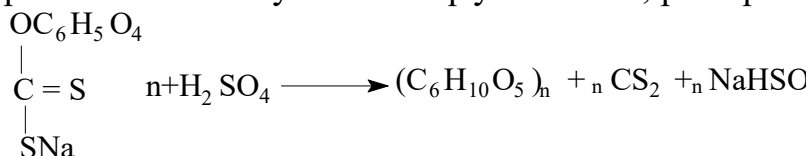


Unga uglerod sulfid ta'sir ettirilgan yuqori molekulyar efirsellyuloza ksantogenat hosil bo'ladi;



Uchinchi bosqichda esa sellyuloza ksantogenati suyultirilgan ishqor eritmasi bilan eritiladi va qovushqoq yigiruv eritmasi viskoza olinadi.

Eritma “etilgan”dan so'ng ksantogenat guruhlarining qisman sovunlanishi va makromolekulalarning parchalanish ro'y beradi. Etilgan eritma filera tirqishlaridan kislotali muxitga ega bo'lgan suvli vannaga siqib chiqariladi. Vannada ksantogenat to'liq parchalanadi. Sellyuloza esa qayta tiklanib, pishiq tola kurinishini oladi:



Sanoatda ishlatilishiga ko'ra viskoza tolasining xilma-xil navlari ishlab chiqariladi. Ular iste'mol mahsulotlari kard tolasi ko'rinishida avtomobil' va samolyot shinalarning karkaslarini tayyorlashda paxta o'rnida ishlatiluvchi paxtasimon tola sifatida keng qo'llaniladi.

Viskoza tolalariga qaraganda yuvilganda ancha qisqaradi. Bu uning kamchiliklaridan biri xisoblanadi. Yana bir kamchiligi uning g'ijimlanishdir.

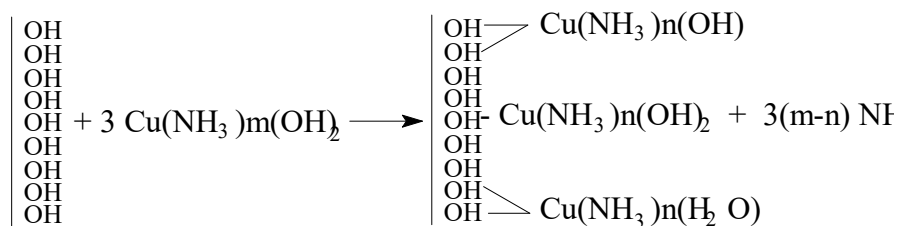
Mis ammiak tolasi

Gidrat sellyuloza tolasini ishlab chiqarishda viskoza usulidan tashqari mis ammiakli usul ham mavjud bo'lib, u sellyuloza va mis ammiak gidratning kompleks birikmasi eritmasini qayta ishlanishga asoslangandir. Bu usul birinchi marta 1892 yilda Fremeri va Urtanlar tomonidan taklif etilgan. 1897 yil G. Pauli mis ammiakli tola ishlab chiqarishlar uchun ruxsat oladi. 1899 yilda Laxendagi zavodda mazkur tola ishlab chiqarish yulga qo'yilgan. Bu tolani ishlab chiqarish hajmi sun'iy tolalarning umumiy hajmiga nisbatan kichiq qismi tashkil qilsada, viskoza usuliga nisbatan ziyoni kamroq, shuning uchun bu usulni rivojlantirish maqsadga muvofiqdir.

Mis ammiakli tolani ishlab chiqarish jarayoni quyidagi asosiy bosqichlardan iborat:

- A) yigiruvchi massani hosil qilish.
- B) tolani shakllantirish.
- V) tolaga ishlov berish.

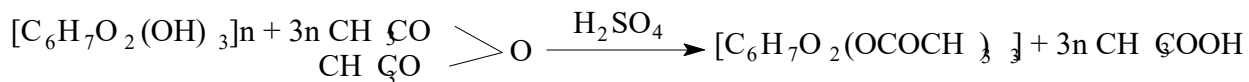
Sellyulozadan yigiruvchi massa tayyorlash uchun sellyuloza hamisha g'ovak massa ko'rinishida va namligi 50-100 foiz bo'lishi kerak. Boshlangich xom ashyo sifatida paxta momig'ini pishirish va oqartirish bevosita mis ammiakli tola zavodida bajarilishi kerak. Bunda quritilmagan, lekin siqilgan nam sellyuloza to'g'ridan-to'g'ri tola hosil qilish uchun jo'natiladi. Agar yog'och sellyulozasidan foydalanilsa, sellyuloza 50 foizgacha namlanadi. Sellyulozani eritish uchun mis gidroksidi yoki uning ammiak bilan hosil qilgan kompleks birikma ko'rinishidagi asosli tuzi $[Cu(NH_3)_m \cdot (OH)_2]$ qo'llaniladi. Bu jarayon reaksiyasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



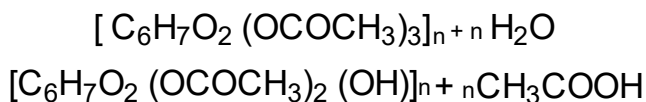
Mis ammiakli tolaning xossalari viskoza tolasi xossalariga o'xshash, qo'llanish sohalari ham bir xil, mis ammiakli ingichka tola trikotaj sanoatida, xususan ayollar papoklarini tayyorlashda keng qo'llanadi.

Asetat tolasi

Sellyuloza efirlaridan olinadigan tolalar ichida asetat tolasi eng ko'p miqdorda ishlab chiqariladi. Asetat tolasining xom ashyosi sifatida selluloza (paxta yoki yog'och sellulozasi), sirka ангидрид va аseton ishlatiladi. Sellyuloza sulfat kislotasi ishtirokida sirka ангидрид va sirka kislotasi bilan ishlov berilsa triasetilsellyuloza hosil bo'ladi.



Hosil bo'lgan asetillangan selluloza to'qimachilik sanoatida qisman sovunlanib, ya'ni 100 ta glyukoza qoldig'iga 250 ta asetat guruhi muvofiq keladigan holatga keltiriladi:

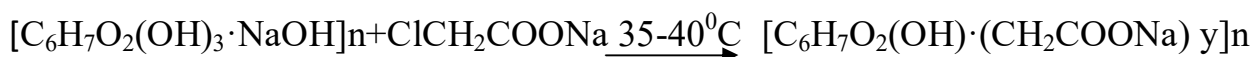


Bunday holga kelgan sellulozadan to'qimachilik sanoatida kiyim-kechak uchun yaroqli tola olinadi. Hosil bo'lgan mahsulot tozalanib olingandan so'ng, unga oz-ozdan suv ko'shib 40 darajali haroratda asetonda eritiladi.

Asetat tola qovushqoqligi, mayinligi, chiroyliligi, kimyoviy pishiqligi va kuyosh nuri ta'sirida o'zgarmasligi sababli tobora ko'p ishlatilmoqda. Tarkibidagi gidroksil va asetil guruhlarining nisbiy miqdori bilan farqlanuvchi asetat tolalardan to'qimachilik sanoatida keng foydalanilmoqda. Masalan: triasetat tola asosan texnikada qo'llaniladi, uning elektr tokini o'tkazmaslik xususiyati barcha sun'iy, tabiiy tolalardan ustun turadi. O'zbekistonda paxta tolasining chiqindisi, ya'ni momiq asosida asetat tolalar ishlab chiqarish qo'yilmoqda.

Karboksimetilsellyuloza tolasi

KMS $[C_6H_7O_2(OH)_x(OCH_2COOH)_y]_n$ $x+y=3$ sanoatda KMS olish uchun oldin selluloza 20-25 foizli ishqor eritmasida odatdagi haroratda merserizasiyalanadi va maydalanadi. Keyin unga 35-40 daraja haroratda xlorosirka kislotasining natriyli tuzi ta'sir ettiriladi. Odatda KMS ning natriyli tuzi olinadi. U oq yoki sarg'ish rangli qattiq moddadir. Uning hosil bulish reaksiyasini quyidagicha ifodalash mumkin:

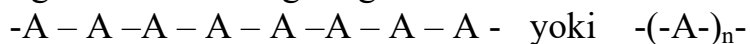


KMS neft quduqlarini qazishda ishlatiladigan eritmalar tarkibida asosiy modda sifatida ishlatiladi. Bu efirning tuzi suvda eruvchan bo'lganligi uchun to'qimachilik sanoatida kraxmal o'rnida xam ishlatiladi. KMS sun'iy sovun va qog'ozlarning sifatini yaxshilashda xam katta ahamiyatga ega. So'nggi yillarda olimlarimiz tibbiyotga kerakli bo'lgan materiallar sifatida KMS iplari olishni yo'lga qo'ydilar. Bu iplar inson tanasidaga ichki operatsiyalar natijasida qo'yilgan choklarni tikish uchun kerakli, chunki ular eruvchandir. Uning eruvchanligi sellulozani efirlashda almashinish darajasi v ga muxitni R_n iga va boshqa bir qator omillarga bogliq. Qizigi shundaki, KMS iplari tayyor maxsulot – paxta, viskoza iplar bilan xlorisirk kislotasi, o'yuvchi Na ning aralashmasidan olinadi. Shuning uchun xam bu iplar inson tanasida ma'lum muddat o'tgach o'z-o'zidan erib tashqariga chiqib ketadi.

Shuni xulosa sifatida aytish mumkinki sellulozadan olinadigan sun'iy tolalar xalq xo'jaligida, sanoatda ko'p soxalarda qo'llaniladi. Medisinada xam sun'iy tolalardan keng foydalaniladi.

3.Chiziqli, tarmoqlangan va choklangan polimerlar. Gomopolimerlar, sopolimerlar, blok-sopolimerlar va payvandli sopolimerlar. Gomozanjirli va geterozanjirli polimerlar.

Yuqori molekulyar birikmalar molekulasini oddiy bo'g'inlardan tashkil topgan bo'lib, ular quyidagicha o'zaro bog'langan bo'ladi:



bu erda, A – takrorlanuvchi bo'g'in; n - bo'g'inlar soni bo'lib, polimerlanish darajasini ifodalaydi. Polimerlanish darajasi polimerning molekulyar massasi (M) va monomer molekula massasi (m) bilan o'zaro: $P = M/m$ nisbatda bog'langan bo'ladi. Bundan $M = P \cdot m$, ya'ni polimerning molekulyar massasi (M), uning oddiy bo'g'in molekulyar massasi (m) ning polimerlanish darajasi (P) ga ko'paytmasiga teng.



Polimerlarni hosil qiladigan quyi molekulyar moddalarni monomerlar deyiladi (mono – bir demakdir). Agar polimer hosil bo'lishida monomer

molekulasi to'liq o'zgarmagan holda makromolekula tarkibiga o'ta, takrorlanuvchan bo'g'inni monomer bo'g'in deb ataladi.

Bir xil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekulani *gomopolimer* deyiladi. Polimer hosil bo'lishida turli xil monomerlar ishtirok etsa, turli tarkibli bo'g'inlar ko'p marta takrorlansa, bunday polimerlarni *sopolimerlar* deyiladi. Masalan, tarkibi turlicha bo'lgan monomer bo'g'inlarni A,B,C deb ifodalasak, ulardan hosil bo'lgan sopolimerlarning tuzilishi quyidagicha bo'ladi:

Masalan:... $-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-B-$

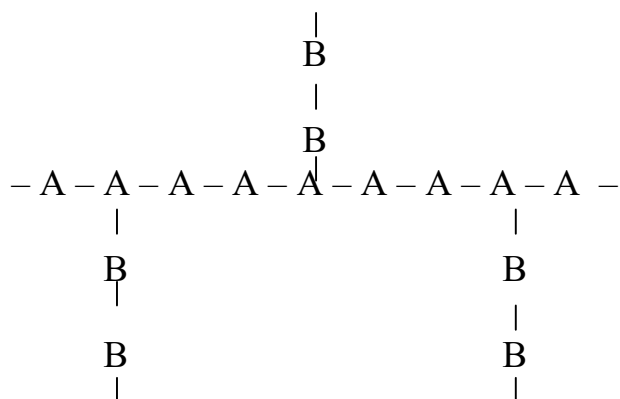
yoki $-A-B-B-C-A-C-C-B-A-B-B-$

Sopolimer makromolekulasida ko'p marta qaytariladigan bo'g'inlar joylanishining ketma-ketligi tartibsiz bo'lsa, bunday sopolimer *statik sopolimer* deb ataladi. Ba'zi sopolimerlar makromolekulasida monomer bo'g'inlari batartib joylashgan bo'ladi. Masalan:

$-A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-$,

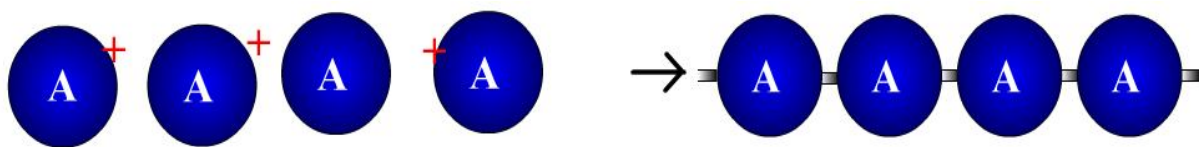
bunday sopolimerlar *blok sopolimerlar* deyiladi.

Makromolekulani asosiy zanjiriga ikkinchi biror bir monomer bo'g'inlari quyidagicha bog'langan bo'lsa, bunday sopolimerlarga *payvand sopolimerlar* deyiladi. Endi makromolekulada yonma- yon joylashgan monomer bo'g'inlarini bir- biriga nisbatan turli fazoviy holatlarini (konfiguratsiyalarini) qarab chiqamiz.



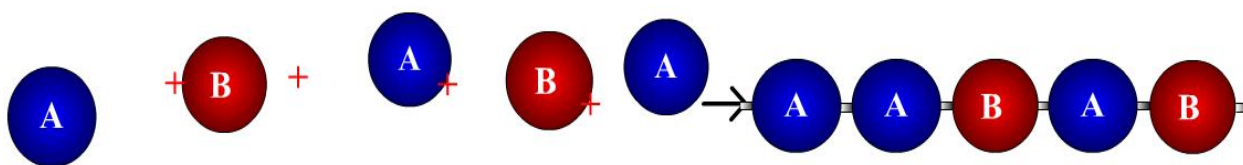
Shuni eslatib o'tish kerakki, bu holatlar «yaqin tartibli» tuzilish deb yuritiladi va o'z navbatida bu «yaqin tartibli» konfiguratsiyalar struktur va fazoviy izomerlarga bo'linadi.

Гомополимер



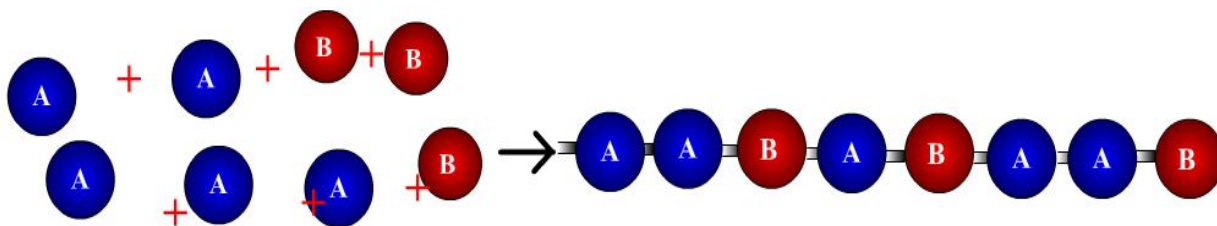
(Анимация 1)

Сополимер



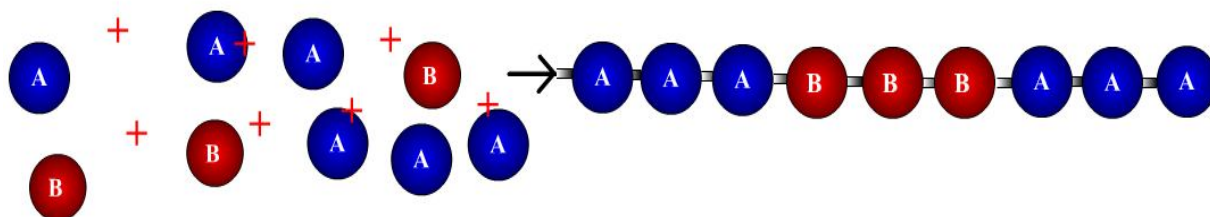
(Анимация 2)

Статик сополимер



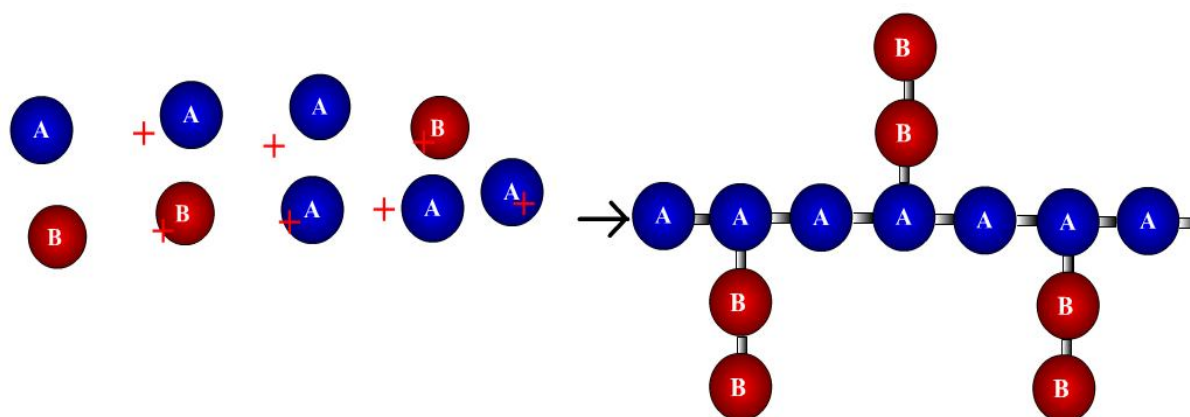
(Анимация 3)

Блок сополимер



(Анимация 4)

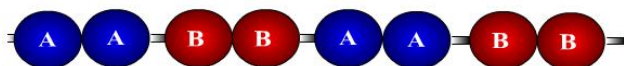
Пайванд сополимер



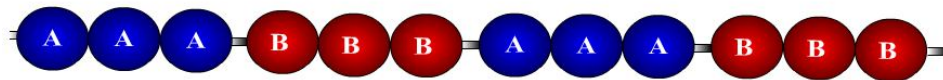
(Анимация 5)

Статик сономерлар

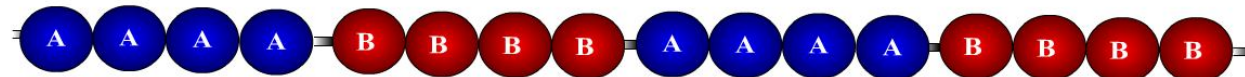
а) Диада (қуринишда (иккита бугин))



б) Триада (учта бугин)

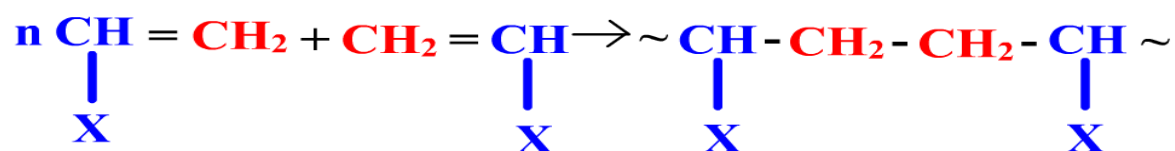


в) Тетрада (туртта бугин)



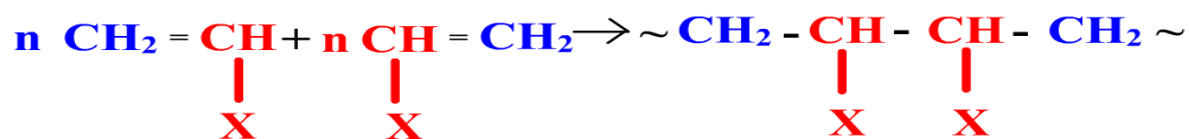
(Анимация 6)

"Бошга-бош" бирикиш



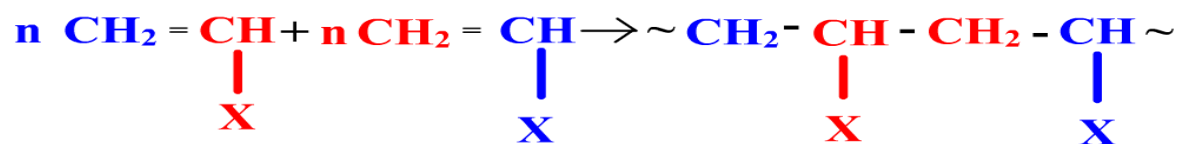
(Анимация 7)

"Думга-дум" бирикиш



(Анимация 8)

"Думга-бош" бирикиш

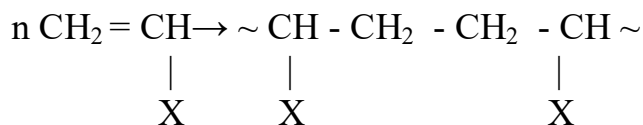


(Анимация 9)

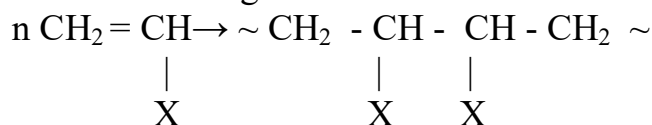
Struktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer bo'g'inarining bir- biriga nisbatan qanday holatda birikkanligini xarakterlaydi. Odatda bunday birikishlar uch xil bo'ladi.

- 1) «boshga - bosh»; 2) «boshga -dum»; 3) «dumga -dum».

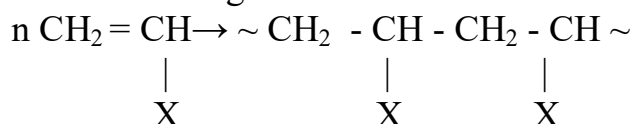
Agar $\text{CH}_2=\text{CH}$ tipidagi monomerlarning CH_2X guruhini «bosh» va CH guruhini «dum»deb hisoblasak, yuqorida aytilgan uch xil birikish quyidagi shaklni oladi:



«boshga -bosh» birikish

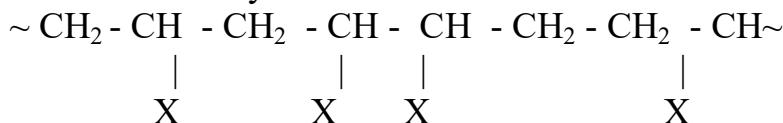


«dumga - dum» birikish

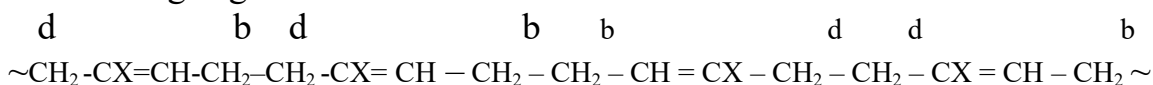


«dumga - bosh» birikish

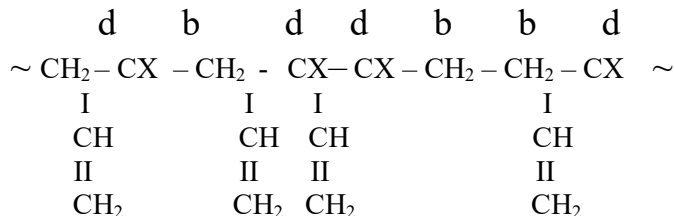
Amalda polimer makrmolekulasi zanjirida uch xil birikish kuzatiladi. Bunday birikish aralash holda ro'y beradi.:



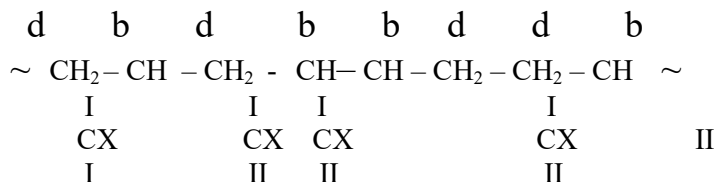
Dien uglevodorodlardan hosil bo'lgan polimerlarda struktur izomerlar turlicha bo'ladi. Molekulasi $\text{CH}_2 = \text{CX} - \text{CH} = \text{CH}_2$ ko'rinishga ega bo'lgan (bu erda $\text{X}=\text{H}$, CH_3 , Cl) monomer bitta yoki ikkala qo'shbog'i bilan reaksiyaga kirishishi mumkin. Agar reaksiyaga ikkala qo'shbog' bilan kirishsa, bunday polimerning strukturasi «boshga - dum» «boshga – bosh» « dumga - dum» tuzilishlariga ega bo'lishi mumkin.



Agar birikish reaksiyasida bitta qo'shbog' ishtirok etsa, 1,2 (I) yoki 3,4 (II) tipidagi strukturalarni kuzatish mumkin.



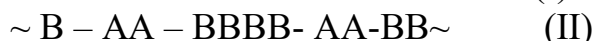
yoki



$\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2$
 Sopolimerlarda ham struktur izomerlarning bir necha turi bo'lishi mumkin. Biroq bunda struktur izomerlar soni gomopolimerlardagiga qaraganda ancha ko'proq bo'ladi. Statik sopolimer molekulari zanjirida monomer bo'g'inlari ketma –ket;

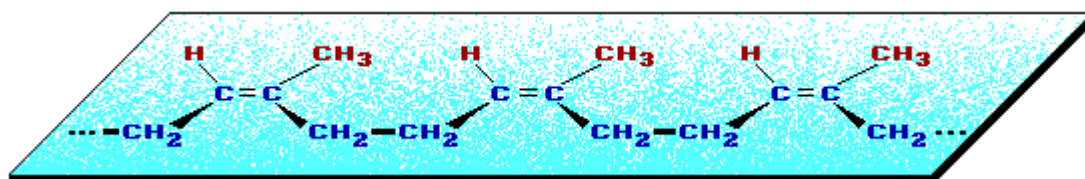
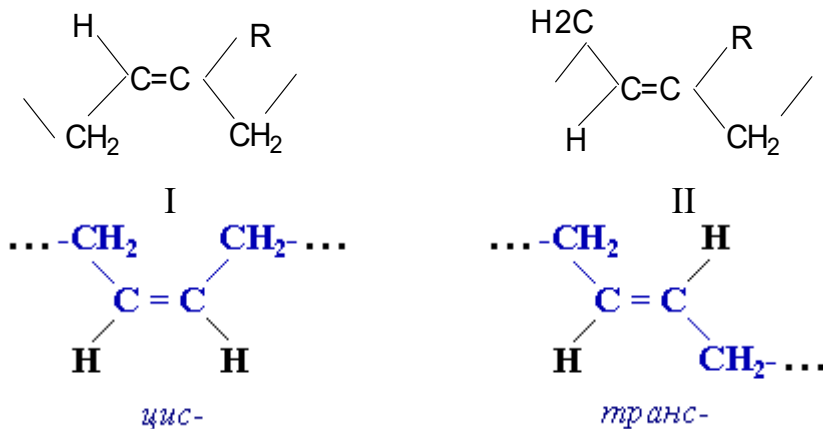


ko'rinishida birikishi yoki diada (ikkita bo'g'in); triada (uchta bo'g'in); tetrada (to'rtta bo'g'in) ko'rinishida birikkanda ham, shu diada, triada va tetradalarning ichlarida ham gomopolimerlardagiga o'xshash struktura izomerlar mavjud bo'ladi. Makromolekula zanjiri diada (I), triada ko'rinishidagi halqalarning o'zi ham tartib bilan takrorlanuvchan (I) yoki statik (II) ko'rinishida bo'lishi mumkin:

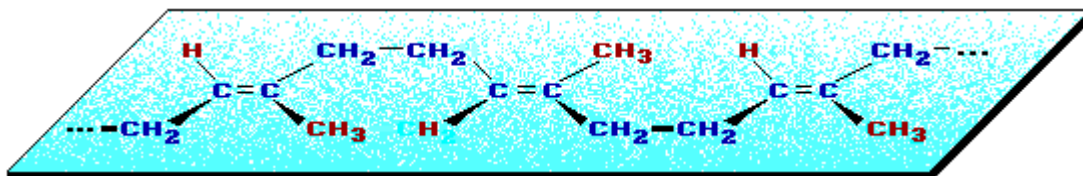


Polimerlarda izomeriya hodisasi

Makromolekulalarning konfiguratsiyasini xarakterlashda organik kimyo kursidagi tushunchalardan foydalaniladi. Masalan, tarkibida qo'shbog' bor polimerlar makromolekularida ikki xil izomer ko'rinishidagi bo'g'inlar joylanishi mumkin: *sis* – (I) va *trans* – (II).



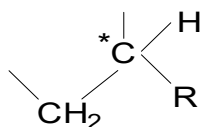
1,4-*цис*-полиизопрен



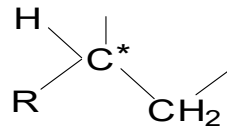
1,4-*транс*-полиизопрен

Bu bo'g'inlarda qo'shbog' stereoizomerlar markazi hisoblanadi. Sis shakldagi o'rinbosarlar qo'shbog' tekisligining bir tomoniga joylashsa, trans shaklda tekislikning ikkala tomoniga joylashadi. Polimerlarda bundan tashqari yana *l*; *d* optik izomerlar ham mavjud bo'ladi.

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida $\text{CH}_2 = \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{R}$ tipdagi monomerlarning uchlamchi $\text{C} - \text{R}$ uglerod atomlari, makromolekula zanjirida assimetrik bo'lib, qoladi, natijada monomer bo'g'inida optik faollik namoyon bo'ladi va har xil optik izomerlarga ega bo'ladi: bulardan biri *l* - izomer, u qutblangan nur tekisligini chapga buradi; (I), ikkinchisi - d izomer, u nurning qutblanish tekisligini o'ngga buradi: (II)



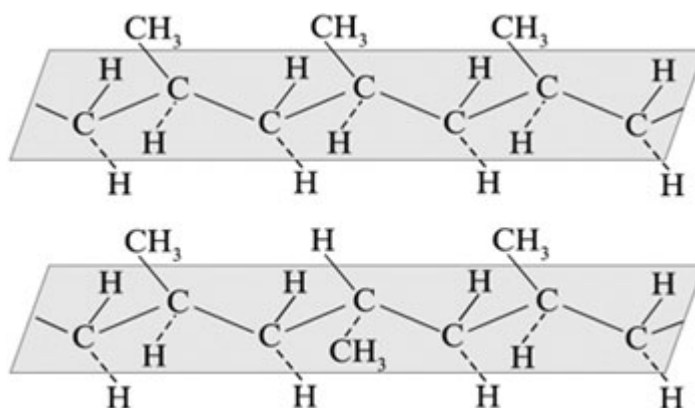
I



II

Bir turdagi monomerlar, ya'ni stereoizomerlar (*l* va *d*) birikkanda izotaktik struktura, stereoizomerlar makromolekula zanjirida muntazam navbatma- navbat almashib joylashgan bo'lsa, sindiotaktik struktura hosil bo'ladi.

Polimerlarni ataktik strukturasida esa *l* va *d* stereoizomerlar tartibsiz joylashgan bo'ladi (2.1- rasm)

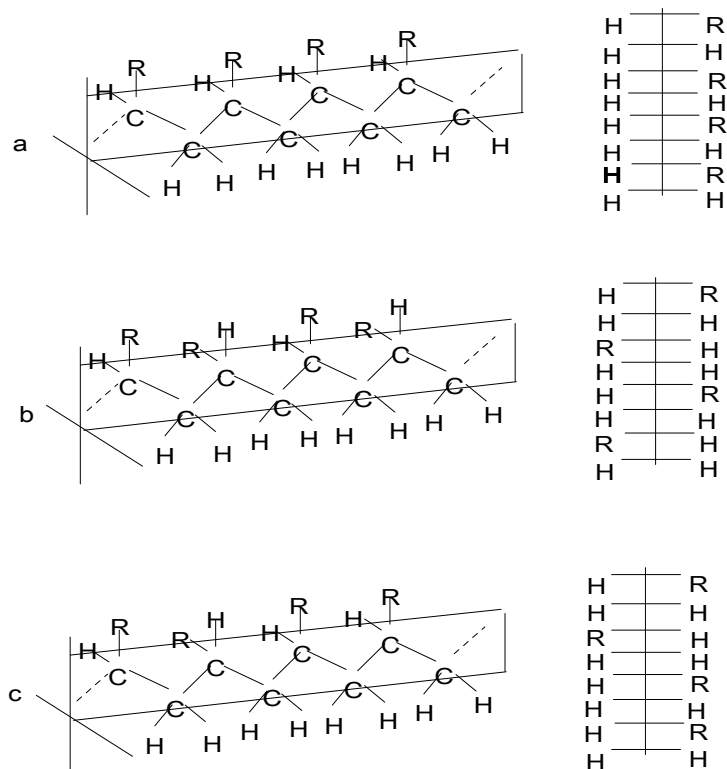


Стереорегуляр полипропилен

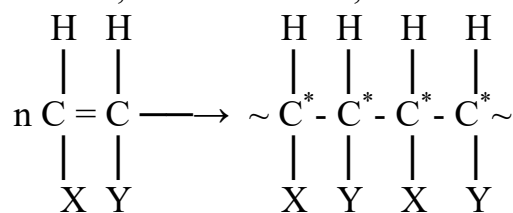
Izotaktik va sindiotaktik tuzilishdagi polimerlar umumiy holda stereotartibli polimerlar deb yuritiladi. Stereotartibli polimerlarda monomer bo'g'inlari «boshga –dum» ko'rinisha birikadi.

Kimyoviy tarkibi bir xil bo'g'in ataklik va stereotartibli polimerlar o'zlarining fizikaviy xossalari bilan o'zaro tubdan farq qiladi. Polimerlarni fazodagi tartibli tuzilishi ortib borishi bilan uning zichligi ortadi, kristallanishi ortib, mustahkamligi oshadi, lekin eruvchanligi pasayadi.

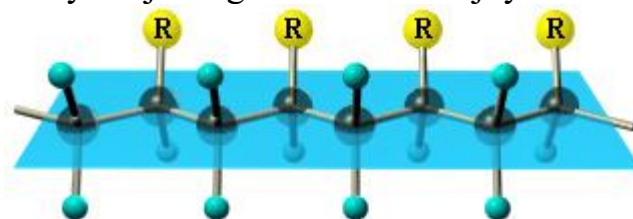
Stereotartibli polimerlar $\text{CHX} - \text{CHY}$ ko'rinishidagi monomer bo'g'inlaridan ham hosil bo'ladi. Bu holatda ham molekulalar «boshga - dum» ko'rinishida birikadi; ularni disindiotaktik konfiguratsiyali polimerlar deyiladi. Monomer tarkibidagi ikkala uchlamchi uglerod atomlari polimer tarkibida assimetrik atomlar bo'lib qoladi.



2.1-rasm. $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$ turdagi polimerlarning har xil konfiguratsiyalari:
a-izotaktik; b- sindiotaktik; c- ataktik.

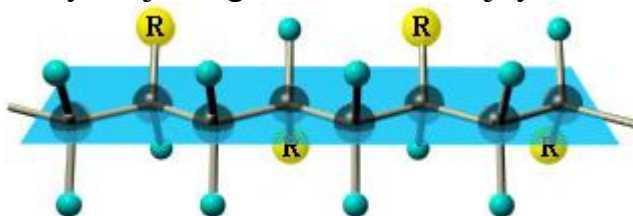


1. O'rinbosarlar R asosiy zanjirning bir tomonidan joylashadi:



([аним.3.2.1](#), Т)

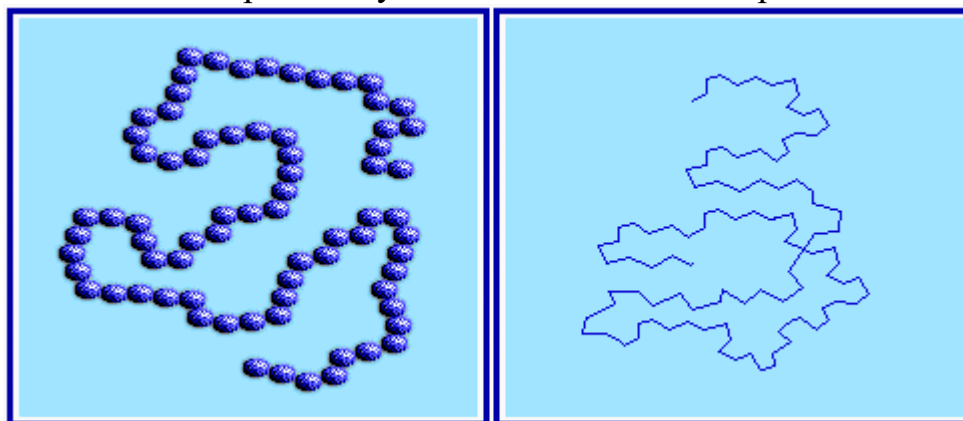
2. O'rinbosarlar R asosiy zanjirning tirli tomonidan joylashadi:



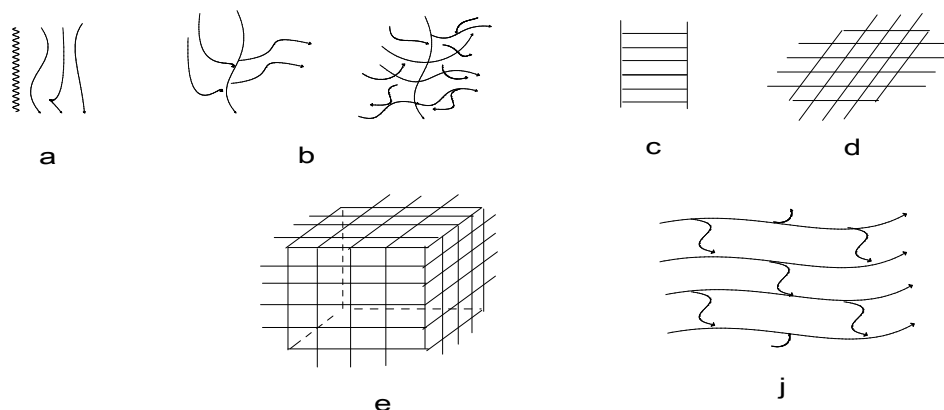
([аним.3.2.2](#),)

Polimer makromolekularining kimyoviy tuzilishini o'rganish bilan bir qatorda ularning fazoviy geometrik tuzilishini o'rganishga ham alohida e'tibor berish lozim.

Макромолекуланинг схематик тасвири:



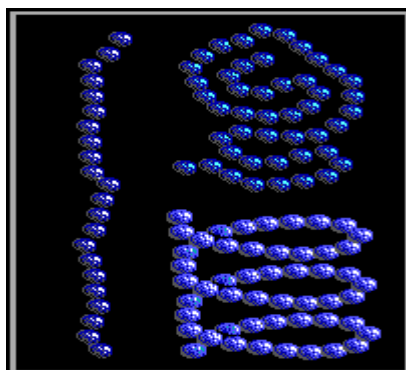
Makromolekulalar geometrik shakliga qarab *chiziqsimon*, *tarmoqlangan*, va *to'rsimon* tuzilishlarda bo'ladi. O'z navbatida to'rsimon polimerlar narvonsimon, parketsimon va uch o'lchovli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlarga bo'linadi. (2.2- rasm)



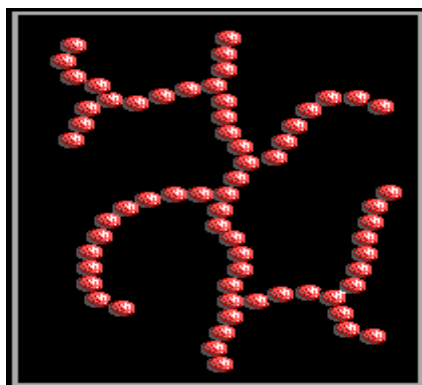
2.2-rasm. Polimerlarning fazoviy tuzilishini sxematik tasviri.

a) chiziqsimon; b) tarmoqlangan; c) narvonsimon; d) parketsimon;
e,j) to'rsimon

- **Chiziqli** forma (masalan, past bosimdagi polietilen, vulkanlanmagan tabiiy kauchuk va hokazo):

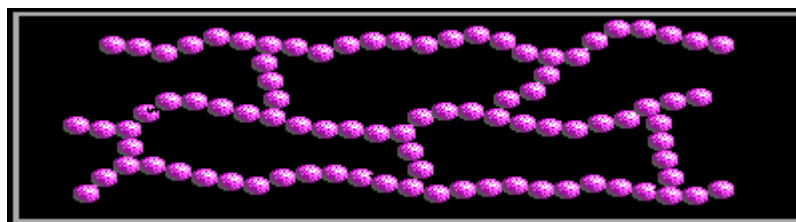


- **Tarmoqlangan** forma (yuqori bosimdagi polietilen va boshqalar):



VRML-modelni ko'rish uchun kursorni rasmga keltirib bosing.

- **Fazoviy** (uch o'lchamli yoki to'rsimon) forma (masalan, vulkanlangan kauchuk):



VRML- modelni ko'rish uchun kursorni rasmga keltirib bosish bilan.

Chiziqsimon polimerlarda makromolekulaning uzunligi, uning ko'ndalang o'lchamidan yuz va ming marta katta bo'ladi. Bunday polimerlarga sellyuloza, tabiiy kauchuk, fibroin, kazein, shuningdek, ko'pgina sintetik polimerlar kiradi.

Tarmoqlangan polimerlarning makromolekulalari yon tomondan shoxchalagan ko'rinishga ega bo'ladi. Bunday polimerlarga kraxmal, glikogen, shuningdek, sintetik yo'l bilan olinadigan ko'pgina payvand sopolimerlar misol bo'la oladi. To'rsimon polimerlarda makromolekulalar choklangan bo'ladi, bunday polimerlar erituvchilarda erimasligi, issiqlik ta'sirida suyuq holatga o'tmasligi bilan ajralib turadi. Vulkanlangan kauchuk, rezina, divinilsopolimerlari fazoviy tuzilishdagi fenolformaldegidva karbamidformaldegid smolalari bunday polimerlarga misol bo'la oladi.

Tarkibi va tuzilishi jihatidan bir xil, ammo molekula massasi (polimerlanish darajasi) turlicha bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar polimergomologik qatorni tashkil qiladi. Amalda har qanday polimer modda o'zining turli o'lchamdagi makromolekulalardan iborat murakkab polimergomologik qatorni hosil qiladi. Hozirgacha ularni bir xil molekulyar massaga ega bo'lgan aniq fraksiyalarga ajratish imkoniyati topilmagan. Shuning uchun ham odatda, polimerning molekula massasi haqida gap borganda, unga qo'shimcha ravishda molekulyar massaviy taqsimlanish funksiyasi degan tushuncha beriladi. Taqsimlanish funksiyasi 1 g polimerdagi ma'lum molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar miqdorini ko'rsatadi va polidisperslikning matematik ifodasidagi ko'rsatkich hisoblanadi. Polimer makromolekulasida molekulyar massa ko'rsatkichi muayyan birikmani xarakterlovchi doimiy qiymat bo'lmay, o'rtacha statistik kattalikdir. Shuning uchun ham polimerlar kimyosida o'rtacha molekulyar massa degan tushuncha kiritiladi.

4. Polimerlarni kimyoviy sinflanishi. Monoolefinlar va ular hosilalarining polimerlari va sopolimerlari. Poliefirlar. Poliasetallar. Poliamidlar, poliuretanlar. Polisiloksanlar.

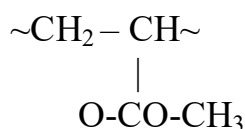
Polimerlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra *anorganik*, *organik*, va *elementorganik* polimerlarga ajratiladi.

Organik polimerlarda makromolekulaning asosiy zanjirida uglerod atomlari (shuningdek, kislorod, azot va oltingugurt atomlari ham) bo'lishi mumkin. Yon zanjirda esa vodorod, galogen yoki boshqa element atomlari asosiy zanjirdagi uglerod atomlari bilan bevosita yoki bilvosita birikkan bo'ladi.

Anorganik polimerlar uglerodlar boshqa elementlarning atomlaridan tuzilgan bo'lib, yon zanjirida ham uglevodorod radikallari bo'lmagan yuqori molekulyar birikmalardir.

Elementorganik polimerlarda – makromolekulaning tuzilishini uglerod atomlari bilan birgalikda anorganik element atomlarining guruhlarini tashkil qiladi. O'z navbatida elementorganik polimerlar uch guruhga ajratiladi: 1) Asosiy zanjir anorganik elementlardan tashkil topgan bo'lib, ularning yonida organik element guruhlarini joylashadi; 2) Asosiy zanjir uglerod atomlaridan tashkil topgan bo'lib, yon zanjirda azot, kislorod, oltingugurt va galogenlardan boshqa elementlar bevosita uglerod atomlari bilan bog'lanadi; 3) asosiy zanjir organik va anorganik atomlar guruhlaridan hosil bo'lgan polimerlar.

Har qaysi sinflar o'z navbatida gomozanjirli va geterozanjirli polimerlarga ajratiladi. Gomozanjirli polimerlarda asosiy zanjir bir xil element atomlaridan tashkil topgan bo'ladi. Geterozanjirli polimerlarda esa asosiy zanjir turli xil element atomlaridan tashkil topadi. Polimerlarni gomozanjirli va tuzilishi hisobga olinmaydi. Masalan, polivinilasetatda asetil $\text{CH}_3\text{-CO-O-}$ guruh yon zanjirda joylashgan.



Asosiy zanjir esa faqat uglerod atomlaridan tashkil topgan; shuning uchun bu polimer to'yingan uglevodorodlarning gomozanjirli hosilasiga kiradi. Polietilenadipinatda esa murakkab efir – CO-O guruhi asosiy zanjirda joylashgan bo'ladi:



Shuning uchun bunday polimerlar kislorod saqlagan geterozanjirli polimerlar deyiladi.

2.2 - jadval

Karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalarning sinflanishi

Nomlanishi	Formulasi
1	2

Polito'yingan uglevodlar

Polietilen	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$
Polipropilen	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polibutadien	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$
Poliizobutilen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polistirol	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

Polito'ynmagan uglevodorodlar va ularning hosilalari

Polibutadien	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$
Poliizopren	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
Polixloropren	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$

Polito'yingan uglevodorodlarning galoidli hosilalari

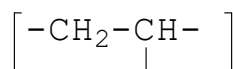
Polivinilxlorid	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$
Polivinilftorid	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{F} \end{array} \right]_n$
Polivinilidenxlorid	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$
Politetraftoretlen	$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$
Politriftorxloretilen	$[-\text{CF}_2-\text{CFCl}-]_n$

Polispirtlar va ularning hosilalari

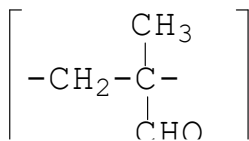
Polivinilsirt	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array} \right]_n$
Poliialil spirt	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]_n$
Polivinilatsetat	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array} \right]_n$

Polialdegidlar va poliketonlar

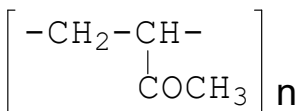
Poliakrolein



Polimetilakrolein

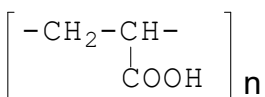


Polivinilmetilketon

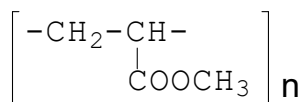


Polikarbon kislotalar va ularning hosilata

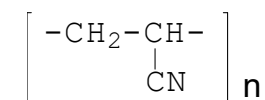
Poliakril kislota



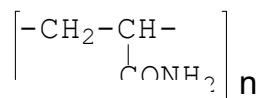
Polimetilakrilat



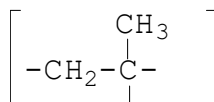
Poliakrilonitril



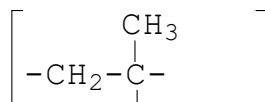
Poliakrilamid



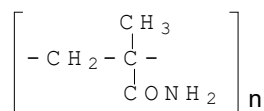
Polimetakril kislota



Polimetilmetakrilat

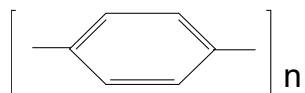


Polimetakrilamid

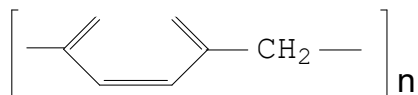


Poliaromatik uglevodorodlar

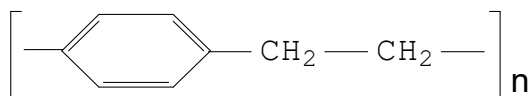
Polifenilen



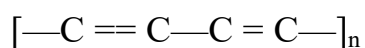
Polifenilmetilen



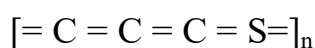
Polifeniletilen



Karbin (polien α -karbin)



Qumulen

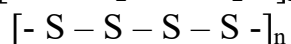
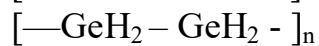
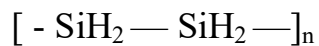


(polien β- karbin)

Polisilan

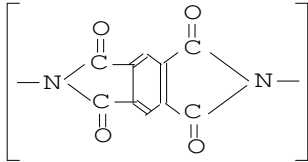
Poligerman

Polisulfid

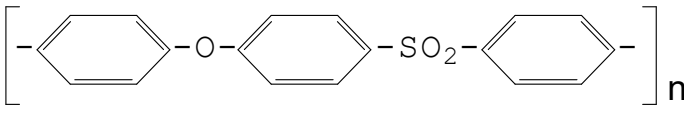


2.3-jadval

Geterozanjirli organik polimerlarning turli sinflari

Sinfning nomlanishi	Ayrim vakillari va formulasi
1	2
Kislorodli polimerlar	
Oddiy poliefirlar	Polimetilenoksid $[- \text{CH}_2 - \text{O} -]_n$
Murakkab poliefirlar	Polietilenoksid $[- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} -]_n$
	Polietilentereftalat $[- \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} -]_n$
Atsetallar	Sellyuliza
Azotli polimerlar	
Poliamid	Poligeksametilenadipinamid $[- \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO} -]_n$
Poliimidlar	Polipirometilenkarbamid 
Polikarbamidlar	Polinonametilenkarbamid
Poliuretanlar	$[- (\text{CH}_2)_9 - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH} - (\text{CH}_2)_6 -]_n$

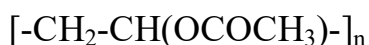
Oltinugurtli polimerlar

Poliaqilsulfidlar	Polietilensulfid $[-CH_2-CH_2-S-]_n$
Polisulfonlar	Polialqilendisulfid $[-(CH_2)_x-S-S-]_n$ Poli- n, n^1 - oksidifenilsulfon 

Geterozanjirli polimerlar

Poliefirlar

Polivinilasetat



Polivinilasetat vinilasetatni turli sharoitda polimerlash natijasida hosil qilinadi.

Polivinilasetat rangsiz, qattiq modda, amorf polimerlar jumlasiga kiradi. U asetonda yaxshi, benzol va xloroformda oz eriydi. Uning shishalanish harorati $T_{sh}=28^0S$ parchalanish harorati $T_{dest}=170^0S$, molekulyar massasi 10000 dan 1600 000 gacha bo'ladi.

Polivinilasetatning ishlatilish sohalari, asosan, uning molekulyar massasining katta – kichikligiga bog'liq. Undan ko'pincha polivinil spirt va polivinilasetatlar sintez qilinadi.

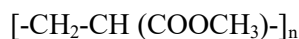
Polivinilasetatning yumshash harorati ancha past bo'lgani tufayli u plastmassa sifatida kam ishlatiladi. Molekulyar massasi yuqori bo'lmagan polivinilasetatdan turli elim, lak va bo'yoqlar tayyorlanadi. Undan olingan elimlar gazlama, chinni shisha, charm, yog'och, metall va plastmassalarni bir- biriga yaxshi yopishtiradi.

Polivinilasetat laklari tiniq, rangsiz, issiqlik va suv ta'siriga chidamli, turli materiallar sirtiga yaxshi yopishadi. Ularning sanoatda ahamiyati katta. Shuning uchun hozirgi vaqtda ular keng masshtabda ishlab chiqariladi va agofleks, bekson, revolgen, lemak, novil kabi nomlar bilan yuritiladi.

Polivinilasetat kraxmal o'rnida paxta, jun, sun'iy va sintetik tolalarni ohorlashga hamda gazlamalarga g'ijimlanmaslik xususiyati berishda keng qo'llaniladi.

Bulardan tashqari, polivinilasetat linoleum olish uchun ham ko'p miqdorda ishlatiladi. Chunki u ishqalanish paytida kam ediriladi va turli suyuqliklar, quyosh nuri va ultrabinafsha nurlar ta'siriga chidamdidir. Shuning uchun polivinilasetatdan tayyorlangan linoleumlar polixlorvinildan qilingan linoleumlarga qaraganda sifatli bo'ladi. polivinilasetatning suvli dispersiyasi bo'yoq ishlab chiqarishda, polimerbetonlar tayyorlashda hamda poligrafiya sanoatida keng ishlatiladi.

Polimetakrilakrilat



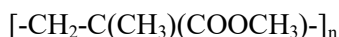
Polimetakrilakrilat metakrilat (akril kislotaning metil efiri) ni turli usullarda polimerlab olinadi.

Toza polimetakrilakrilat – rangsiz, tiniq va qattiq polimer. Tashqi ko'rinishidan oddiy shishaga o'xshaydi, amorf, 110⁰S da yumshaydi va 200-280⁰Sda parchalanadi. Zichligi 25⁰S da 1070 kg/m³. Polimetakrilatning molekulyar massasi 100000-200000 ga teng, u dixloretna, tetraxloretna, aromatic uglevodlar, sirka kislota kabi organik erituvchilarda eriydi.

Polimetakrilat oson qayta ishlanadi. U issiqqa chidamliligi, tiniqligi va pishiqligi tufayli sanoatning ko'p tarmog'ida sinmas shisha sifatida keng ishlatiladi. Undan mashinalarga har xil qismlar, turli ro'zg'or buyumlari ishlanadi.

Metakrilat turli vinil monomerlar (stiro'l va uning hosilalari, vinil xlorid, vinilasetat va h.k.) bilan oson sopolimerlanadi. Uning sopolimerlari ham juda qimmatli texnik-mexanik xossalarga ega. Shuningdek, polimer va sopolimerlari turli xil yelim, qattiq plastiklar, sun'iy teri, laklar hamda parchalanmaydigan organik shisha (tripleks) ishlab chiqarishda ishlatiladi.

Polimetilmetakrilat

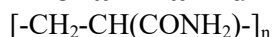


Polimetilmetakrilat metilmetakrilat (metakril kislotaning metil efiri)ni har xil sharoitda polimerlanish natijasida hosil bo'ladi.

Polimetilmetakrilat-rangsiz, qattiq amorf material; tashqi ko'rinishidan oddiy shishaga o'xshaydi. Uning zichligi 1190 kg/m³, aromatic galogenli uglevodlar, sirka kislota kabi organik suyuqliklarda eriydi, 80-120⁰S da elastik holatga o'tadi. Polimetilmetakrilat issiqqa chidamli bo'lib, 250-300⁰S atrofida parchalanadi. Polimetilmetakrilat tiniq, mustahkam va issiqqa chidamli bo'lgani uchun sanoatning ko'p tarmoqlarida keng ishlatiladi. Undan asosan, organik shishalar, laklar, uy-ro'zg'or buyumlari va mashinalarning ayrim qismlari tayyorlanadi. Metilmetakrilat turli vinil monomerlar (stiro'l va uning hosilalari, akril kislota, vinilketon butadiyen, akrilonitril va h.k.) bilan oson sopolimerlanadi. Sopolimerlar yaxshi mexanik xossalarga ega va issiqqa chidamli bo'lganligi tufayli sanoatda keng ko'lamda ishlatiladi.

Polimetilmetakrilat polivinilxlorid va polistiro'l kabi materiallar jahon miqyosida eng ko'p qo'llaniladigan material. Polimetilmetakrilat chet mamlakatlarda pleksiglas, perspeks, klareks, leofleks, impleks yoki organik shisha nomlari bilan yuritiladi. U lazer texnikasida konstruksion material sifatida ishlatiladi.

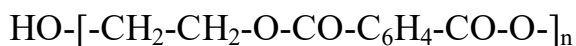
Poliakrilamid



Poliakrilamid akrilamidni turli sharoitlarda polimerlash natijasida hosil qilinadi. Poliakrilamid qattiq, oq polimer, suvda yaxshi eriydi. U oddiy sharoitda shishasimon holatda bo'ladi va 100-120⁰S atrofida yumshaydi. Poliakrilamid, gliserinda, sut va sirka kislotada eriydi. Shishalanish harorati $T_{sh}=200^0\text{S}$, molekulyar massasi $=14 \cdot 10^6 [\eta]=3,73 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,66}$.

Poliakrilamid suvda yaxshi eruvchan bo'lgani uchun uni polivinil spirt, karboksimetilsellyuloza va poliakril kislota o'rnida ishlatish mumkin. U ko'pincha, qishloq xo'jaligida yerning strukturasini yaxshilash maqsadida, sanoatda esa emulgatorlar sifatida ishlatiladi. Shuningdek, poliakrilamidning suvdagi eritmasi sanoat chiqindisidan oqava suvlarni tozalashda, rangli metallurgiya korxonalarida flokulyant, flotoreagent sifatida ishlatiladi.

Polietilentereftalat



Polietilentereftalat birinchi marta 1941 yilda sintez qilingan. Polietilentereftalatdan asosan tola olinadi. Undan olingan tolalar lavsan (MDH), terilen (Angliya), Dakron (AQSH), teteron (Yaponiya), Trevira, diolen (Germaniya), Elana (NNR), tergal (Fransiya), Terital (Italiya), Terlenka (Gollandiya) va terel (Ruminiya) deb yuritiladi.

Polietilentereftalat tolalarini olish uchun maydalangan quruq poliefir yigirish mashinasi bunkerida qizdiriladi. So'ngra suyuq polimer azot atmosferasi bosimi ostida fliyera teshiklaridan chiqariladi. Hosil bo'lgan tolalar sirti ohorlanadi va qizdirib cho'zaladi. Cho'zilish jarayonida tolalarning uzunligi olti hissa ortadi, makromolekulalar oriyentasiyalanadi, demak polimerning mexanikaviy xossalari yaxshilanadi. Polietilentereftalat tolalariga oddiy usullar bilan rang berish bo'limi biroz qiyin, bu kamchilikdan holis bo'lish uchun poliefir tolalari turli organik kislotalar, omillar bilan kimyoviy modifikasiyaga uchratiladi. Poliefir tola o'zining ba'zi xossalari va ko'rinishi jihatidan poliamid tolalariga o'xshaydi. Lekin uning elastiklik moduli juda katta. Shuning uchun bunday toladan to'qilgan kiyim g'ijimlanmaydi. Poliefir tolalar quyosh nuri ta'siriga chidamli bo'lib, yuqori haroratda ham o'zining mexanikaviy xossalarini o'zgartirmaydi. Polietilentereftalatning bu xususiyatidan foydalanib, undan maxsus kiyimlar, baliq ovlanadigan tur, kord tola va boshqa buyumlar tayyorlanadi.

Polietilentereftalat pardalar (dialon, vulkalon) tiniq va boshqa pardalarga nisbatan ancha mustahkam, elektr tokini yomon o'tkazadigan bo'lganligi uchun turli lentalar, kondensatorlar, fotoplyonkalar va boshqa buyumlar tayyorlashda ham ishlatiladi.

Poliamidlar

Makromolekulaning asosiy zanjirida amid – CO-NH – atomlar guruhi tutgan geterozanjirli polimerlarga aytiladi. Bunday geterozanjirli polimerlar molekulyar zanjiri tizilishiga qarab alifatik va aromatic poliamidlarga bo'linadi. Bundan tashqari, polipeptidlar, oqsillar, polimochevinalar va poliuretanlar ham poliamidlarga kiradi. Poliamidlarning asosiy guruhini gomopoliamidlar tashkil qiladi. Ular diamidlar bilan dikarbon kislotalarning polikondensatlanishi, ω-aminorislotalarning laktamlarini polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi. Bulardan tashqari, diaminlarni bir necha dikarbon kislotalari aralashmasi bilan, laktomlarning diamin va dikarbon kislotalari aralashmasi bilan sopolikondensatlanishi natijasida poliamidlar hosil qilinadi. Shuningdek, poliamidlar, izisianatlarning diollar va poliamidlar bilan bosqichli polimerlanishi natijasida ham hosil bo'ladi.

Poliamidlaning eng muhim vaqillari:

Poligeksametilenadipinamid
H-[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)CO]_n-OH

Poligeksametilenadipinamid geksametilendiamin bilan adipin kialotaning o'zaro ta'sirlashuvidan hosil qilinadi. Uni birinchi marta 1936 yilda Karozers olgan.

Poligeksametilenadipinamid rangsiz tiniq modda. Organik erituvchilar va ishqor eritmasi ta'siriga chidamli. Ammo kuchli kislotalarda oddiy sharoitda erib, harorat ortishi bilan gidrolizga uchraydi. Poligeksametilenadipinamiddan olingan tolalar juda pishiq, dielektrik xossaga ega. U oson kristallanishi, issiqqa chidamliligi va suyuqlanish harorati yuqoriligi bilan boshqa poliamidlardan ustun turadi. Poligeksametilenadipinamiddan sanoatda asosan tola olinadi. Undan olingan tola turli mamlakatlarda har xil nom bilan yuritiladi. Masalan, naylon-66, naylon-10, anid, perlon, igamid-A, arabelta, braylon, aqilon va hokazo.

Poliamiddan tola olish oldin uchun u yuqori haroratda suyuqlantiriladi va bosim ostida turli diametrli teshikchalardan o'tkaziladi. Hosil bo'lgan tola hali izotrop holda bo'ladi, uni cho'zib, anizotrop holatga o'tkaziladi. Bunda makromolekulalar tartiblanib, tolaning pishiqligi ortadi. Poliamid tolalarsanoatning barcha tarmoqlarida, texnikada va turmushda ko'p ishlatiladi. Poligeksametilenadipinamiddan har xil qalinlikdagi plyonkalar ham olinadi. Ular ultrabinafsha nurni yaxshi o'tkazganligi sababli bu polimerdan parniklarga oyna, sun'iy charm, kinolenta va shunga o'xshash boshqa buyumlar tayyorlanadi.

Poligeksametilenadipinamiddan tayyorlangan lok, yelim va plyonka metallarga yaxshi yopishadi, mikroblar ta'siriga chidamli. Shuning uchun ulardan elektr simlar, kabellar, sun'iy teri va quvurlarni chirishdan saqlashda qoplama sifatida foydalaniladi. Poligeksametilenadipinamiddan mashinalarning turli detallari, tibbiyot asboblari, samolyot va avtomashinalarning ba'zi qismlari kabi texnikada zarurbuyumlar ham ishlab chiqariladi.

Poligeksametilensebasinamid
H-[NH(CH₂)₆NHCO(CH₂)₈CO]_n-OH

Poligeksametilensebasinamidni ham birinchi marta 1936 yilda Karozers geksametilendiamin bilan sebasin kislotani polikondensatlab hosil qilgan.

Poligeksametilensebasinamid sanoatda va turmushda asosan tola sifatida ishlatiladi. Undan olingan tola turli mamlakatlarda turlicha nomlar bilan ataladi, masalan naylon-610, perlon-N, poliamid – 68 va hokazo. Bunday tolalar pishiq, bakteriyalar ta'siriga chidamli hamda tezda kir bo'lmaydi. Shuning uchun ular xo'jalikning ko'p tarmoqlarida keng ko'lamda ishlatiladi. Poliamiddan har xil qalinlikdagi plyonkalar, lok va mashinalarning turli detallari ham tayyorlanadi. Bunday detallarni moylamay ham ishlatish mumkin.

Poli – ε- kaprolaktam
H-[NH-(CH₂)₅-CO]_n-OH

Poli – ε- kaprolaktamni birinchi marta 1889 yilda Gabriel va Meos ε-aminokapron kislotadan sintez qilganlar.

Poli – ε- kaprolaktamning xossalari yuqorida ko'rib o'tilgan boshqa poliamidlarning xossalariга o'xshaydi. U ham ko'pchilik organik moddalarda, ishqor eritmalarida eriydi.

Poli – ε- kaprolaktamni ham asosan tola sifatida ishlatiladi. Tola naylon-6, perlon, kapron, kaprolan, amilon, dederon, bodanil nomlar bilan ataladi. Poliamiddan shunigdek, plyonkalar, lok, yelim va mashinalarning turli detallari, tibbiyot va xirurgiyada, radiotexnikada samolyotsozlikda ham, kundalik turmushda keng foydaniladi. .

Poli – ω- enantoamid $$\text{H-[-NH-(CH}_2\text{)}_6\text{-CO]}_n\text{-OH}$$

Poli – ω- enantoamidni birinchi marta 1902 yilda aminoenant kislotadan Munasse sintez qilgan. Lekin aminoenant kislotaning miqdori kam bo'ganligi uchun u keng ishlatilmaydi.

Poli – ω- enantoamid tiniq va rangsiz. U ko'pincha enant deb ataladi. Mexanikaviy xossalari jihatdan naylon va kaprondan yuqori turadi. Quyida poli – ω- enantoamidning ba'zi xossalari keltirilgan:

Ortacha molekulyar massasi	15000-25000
Zichligi 20 ⁰ S, g/sm ³	1,13
Suyuqlanish harorati, ⁰ S	223
Issiqa bardoshliligi (Biki bo'yicha) ⁰ S	200
Mustahkamligi, Mn/m ² (kgs/mm ²)	
Cho'zilishda	60(600)
Stastik egilishda	75(750)
Nisbiy cho'ziluvchanlik, %	100-200
Zarbiy qovushqoqlik, Mn/m ² (kgs/mm ²)	1,4 - 1,5
Sovyuqqa bardoshliligi (mo'rtlik harorati), ⁰ S	- 60
Suv yutuvchanlik (1 soat qaynatganda), %	1,65

Polienantoamid ham boshqa poliamidlar kabi tola sifatida ishlatiladi. U yorug'lik va issiqlik ta'siriga cnidamliligi hamda ishqalanish natijasida kam yedirilishi bilan kaprondan ustun turadi. Bundan lok, yelim, plyonka va mashinalarning turli detallari tayyorlanadi. Undan tayyorlangan buyumlar quyosh nuri, issiqlik, turli bakteriyalar va suv ta'siriga chidamli bo'lganligi tufayli xalq xo'jaligining barcha tarmoqlarida keng ishlatiladi.

Polienantoamid quyidagi nomlarda ishlab chiqariladi: poliamid – 7 (MDH), naylon – 7 va enant (tola) (AQSh)

Poliuretanlar $$[\text{CO-NH-R-NH-CO-R'-O}]_n$$

Poliuretanlar birinchi marta 1947 yilda diizosianatlar bilan glikollarni polikondensatslash natijasida sintez qilgan.

Poliuretanlar kimyoviy tarkibi jihatdan poliamidlarga o'xshaydi. Makromolekulalari chiziqsimon bo'lgani uchun undan tola olinadi. Bu tolalar ko'p xossalari jihatdan poligeksametilenadipinamid tolalariga o'xshaydi. Poliuretanlar kauchuklar sifatida ham ishlatiladi. Undan tayyorlangan rezina buyumlar ishqalanishga chidamliligi bilan hamma polimerlardan afzal turadi. Poliuretan eritmalaridan olingan lak va yelim ham yaxshi xususiyatga ega. Bu yelimlar metallarni yog'och, kauchuk, palastmassalarga; kauchuklarni shisha, chinni, paxta tolasiga mahkam yopishtiradi.

Bulardan tashqari poliuretanlar bulutsimon g'ovak polimerlar olishda katta ahamiyatga ega. Bunday polimerlar juda yengil hamda yuqori haroratda ham o'z shaklini saqlaydi. Ular sanoatning barcha tarmoqlarida (qurilishda, avtomobilsozlik, samolyotsozlik, kemasozlik va boshqa sohalarda) keng ishlatiladi.

Polikarbomidlar (polimochevinalar)



Polikarbomidlar diizosianat bilan diaminlarni yuki diuretanlar bilan diaminlarni polikohdensatlash natijasida olinadi. Polikarbomid oq, qattiq polimer, kristall holga o'tish xususiyatiga ega. Kimyoviy tarkibi va tuzilishi bilan ular karbonat kislita poliamidi ekanligi ko'rinib turadi. Polikarbomidning tuzulishi, shuningdek, poliamid va uretanga ham o'xshaydi. Lekin polikarbomidning yumshash harorati yuqori bo'ladi. Polikarbomid poliamid va poliuretanga nisbatan harorat ta'siriga chidamsiz.

Polikarbomidlar asosan tola holiday ishlatiladi. Polikarbomidlarning turli sopolimerlari ham ma'lum. Bunday sopolimerlar polikarbomidga nisbatan elastic va harorat ta'siriga chidamlaroq uchun ular keng ko'lamda ishlatiladi.

Karbamid-formaldegid (mochevinaformaldegid) smola

Karbamid-formaldegid smola formaldegid bilan karbamidning suvdagi aralashmasini kislotali yoki ishqoriy muhitda kondensatlash natijasida hosil bo'ladi. Karbamid-formaldegid smola tiniq va sifatli bo'lishi uchun reaksiyaning Karbamid-formaldegid smola birinchi bosqichida hosil bo'lgan termorefaol smola kondensatlanishning oxirgi bosqichida katalizatorlar (ammoniy xlorid, oksalat kislota, ammiak va hokazolar) ishtirokida suyuqlanmaydigan va erimatdigan qattiq holatga haroratiz ishlov bilan o'tkaziladi. U tiniq, ultrabinafsha nurlarni yaxshi o'tkazadi. Lekin quyosh nuri, kislorod va suv bug'I ta'sirida chidamli. Yuqori harorat ($130^0 - 150^0\text{C}$) va katta bosimda (300-400 MPa) olingan smolada bunday kamchiliklar bo'lmaydi. Karbamid-formaldegid smoladan asosan turli yelimlar tayyorlanadi. Uni qipiq va payrahalarga aralashtirib, yog'och plastiklar olishda ham ishlatilmoqda.

Melaminformaldegid smola

Bu smola melamin yoki sianamid trimeri bilan formaldegidning kondensatlanishi natijasida hosil bo'ladi. Melaminformaldegid smola suv, quyosh nuri va issiqqa chidamliligi jihatdan karbamidformaldegid smoladan afzal turadi. Smola tiniq va yaxshi mexanikaviy xossalarga ega. Bu smola ham karbamidformaldegid smola kabi asosan yelim, yog'och plastiklar tayyorlashda ishlatiladi. U elektr tokini o'tkazmaganligi uchun elektr asboblarga zarur plastmassalar va laklar sifatida keng ishlatiladi. Bu smolaning ba'zi xossalari quyida keltirilgan:

Ortacha molekulyar massasi	2000-5000
Zichligi 20^0C , g/sm ³	1,45 - 1,55
Elastik moduli, Mn/m ²	50-55
Issiqqa bardoshliligi (Martens bo'yicha) ⁰ S	160-240
Mustahkamligi, Mn/m ² (kgs/mm ²)	
Cho'zilishda	35-50
Egiluvchanligi	60-90

	Siqilishda	120-150
Zarbiy qovushqoqlik, Mn/m^2 (kgs/mm ²)		6 - 8
Sovyuqqa bardoshliligi (mo'rtlik harorati), °S		- 30
Suv yutuvchanlik (1 soat qaynatganda), %		1,5-2,0

Savollar

1. Zamonaviy makromolekulyar tuzilish nazariyasining asosi nimalardan iborat?
2. Tabiiy polimerlarga misol keltiring
3. Sun'iy polimerlarga misol keltiring
4. Viskoza tolasi qanday olinadi
5. Sintetik polimerlarga misol keltiring
6. Mis-ammiak tolasini olishini tushuntiring
7. Asetat, karboksiletilsellyuloza tolalarni olish yullarini yozing.
8. Sellyuloza asosidagi sun'iy tolalarning ishlatilish sohalarini ayting.
9. Organik va anorganik polimerlarning farqi nimada?
10. Polimerlar kelib chiqishi bo'yicha nechiga bo'linadi?
11. Monomer deb nimaga aytiladi?
12. Polimer deb nimaga aytiladi?
13. Polimerlanish arajasi deb nimaga aytiladi?
14. Polimergomologik qatorga misol keltiring
15. Gomopolimerlarga misol keltiring
16. Struktur izomerlar polimer makromolekulasida monomer bo'g'inlarning bir-biriga nisbatan qanday holatda bo'ladi?
17. Polimerlarda qanday izomeriya hodisasi mavjud?
18. Polimer makromolekulalarda qanday geometric shaklga ega?
19. Polimerlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra necha xil bo'ladi?
20. Karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalarga misollar keltiring
21. Geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalarga misollar keltiring
22. Yuqori molekulyar birikmalar makromolekula zanjirining tuzilishiga qarab necha sinfga ajratilgan ?
23. Karbozanjirli polimerlarga misollar keltiring
24. Geterozanjirli polimerlarga misollar keltiring
25. DNK molekulasi organizmdagi o'rni
26. RNK organizmda qanday funksiyani bajaradi?

Tayanch so'zlar

Tabiiy polimerlar, sun'iy polimerlar, sintetik polimerlar, organik polimerlar, anorganik polimerlar, chiziqli polimerlar, tarmoqlangan polimerlar, choklangan polimerlar, gomopolimerlar, sopolimerlar, blok-sopolimerlar, payvandli sopolimerlar, gomozanjirli polimerlar, geterozanjirli polimerlar, monoolefinlar, poliefirlar, poliasetallar, poliamidlar, poliuretanlar, polisiloksanlar.

Test

1.YMBlar makromolekula zanjirining tuzilishiga qarab necha sinfga bo'linadi va u qaysilar?

- A) 2 ga karbozanjirli va geterozanjirli B) 1 ta karbozanjirli C) 1 ta geterozanjirli
D) 2 ta tuyingan va tuyinmagan

2.Karbozanjirli polimerlar necha guruhga bo'linadi?

- A) 8 ta B) 7 ta C) 6 ta D) 5 ta

3. Geterozanjirli polimerlarni aniqlang.

- A) barcha javoblar to'g'ri
B) oqsillar
C) polisaxaridlar
D) poliamidlar

4. Geterozanjirli polimerlarni ko'rsating?

- A) Selluloza, kraxmal
B) Polietilen, polivinilxlorid
C) Polietilen, selluloza
D) Polivinilxlorid, kraxmal

5. Sun'iy polimerni ko'rsating

- A) Triatsetat selluloza
B) Polietilen
C) Teflon
D) Polikaprolaktam

6. Karbozanjirli polimerni ko'rsating

- A) Polietilen
B) Kapron
C) Selluloza
D) Viskoza

7. Chiziqli karbozanjirli polimerlardagi uglerod-ugderod bog'i orasidagi burchak gradusini ko'rsating

- A) 109,21
B) 180
C) 360
D) 120

8. Makromolekulalarning geometrik shakli qanday bo'lishi mumkin?

- 1) Chiziqsimon 2) Tarmoqlangan 3) To'rsimon
A) 1,2,3
B) 1,3
C) 2,3
D) 3

9. Karbozanjirlilarini quyidagi polimerlardan ajrating.

1. Polimetilmetakrilat 2. Polifenilen 3. Poliformaldehid 4. Polietilenoksid 5. Polietilentereftalat 6. Kapron 7. Tsellyuloza 8. Polivinilxlorid 9. Fenolformaldehid smolasi

- A) 1,2,8,9
- B) 4,5,6,7
- C) 1,2,7,8,9
- D) 3,4,5,6,7

10.Qo'yidagi monomer zvenolari orasidan polistirolning monomer zvenosini ko'rsating.

- A) $\text{—CH}_2\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—}$
- B) $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—}$
- C) $\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)}_2\text{—}$
- D) $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

11.Polietilen olishda xom – ashyo sifatida qo'llaniladigan etilenning funksionalligi nechaga teng?

- A) 1 B) 2 C) 3 D)4

12.Tabiiy kauchuk qaysi uglevodorodning polimeri hisoblanadi?

- A) 2-buten B)2-metil-1,3-butadien C)etilen D) 1,3-butadien

13.Poliefirlar olishda ishlatiladigan monomerlarni ko'rsating?

- A) diollar va dikarbon kislotalar
- B)glikollar va diaminlar
- C)diaminlar va diollar
- D) diaminlar va dikarbon kislotalar

14.Buten-2ni polimerlash natijasida hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmaning struktur zvenosini ko'rsating.

- A) $\text{—CH(CH}_3\text{)CH(CH}_3\text{)—}$
- B) $\text{—CH}_2\text{CH=CHCH}_2\text{—}$
- C) $\text{—CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{—}$
- D) $\text{—CH}_2\text{C(CH}_3\text{)}_2\text{—}$

15.Xossalari bo'yicha tabiiy kauchukga yaqin bo'lgan divinil kauchukda metilen guruhlar qo'shbog'ga nisbatan qanday holatda joylashgan bo'ladi?

- A)bir zvenoda sis-holatda, keyingi zvenoda trans-holatda.
- B)faqat trans holatda
- C)faqat sis-holatda D)sis-va trans-holatda

16.Organik shisha tayyorlashda qo'llanadigan monomerni olish uchun ishlatiladigan kislotani ko'rsating

A) 2-metil propan kislota B) etan kislota C) metan kislota D) butan kislota

17. Polimerlanish jarayoniga qanday moddalari kirisha oladi?

A)molekulasi tarkibida qo'shbog', uchlamchi- bog' bo'lgan shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar.

B)molekulasi tarkibida oddiy bog' bo'lgan, ochiq zanjirli tuzilishga ega bo'lgan moddalar

C)faqat molekulasi tarkibida qo'sh-bog' va uchlamchi bog' bo'lgan quyi va molekulyar moddalar

D)faqat yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan quyi molekulyar moddalar
aromatik uglevodorodlar

18.Polimerlanish reaksiya tezligiga qarab qanday turlarga bo'linadi?

A) ionli B) zanjirli va bosqichli C) radikalli D) zanjirli

19. Asosiy zanjirida uglerod atomi tutmagan yuqori molekulali birikmalarni polimerlar deyiladi.

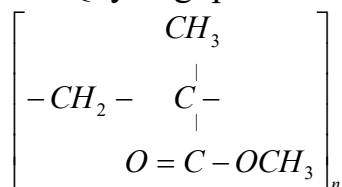
A) Anorganik

B) Element organik

C) Organik

D) Gomozanjirli

20. Quyidagi polimerning nomini va qaysi sinfga mansubligini ko'rsating?



A) Polimetilmetakrilat, gomozanjirli

B) Polivinil butil efiri, geterozanjirli

C) Polimetilmetakrilat, geterozanjirli.

D) Polimetilmetakrilat, karbozanjirli

21. Nitrotsellyuloza olinishiga ko'ra polimerlarning qanday sinfga taalluqli bo'ladi?

A) Sun'iy

B) Biologik

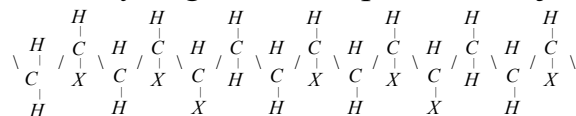
C) Tabiiy

D) Sintetik

22. Izotaktik polistirol makromolekulasi zanjiridagi monomer xalqalarining bog'lanishi qanday tarzda bo'ladi?

- A) α, β – bog'lanish tarzida
 B) β, β – bog'lanishlar tarzida
 C) α, α – bog'lanish tarzida
 D) α, β *va* β, β – bog'lanish tarzida

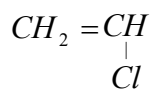
23. Quyidagi tuzilishli polimer zanjiri qanday nomlanadi?



- A) Izotaktik
B) Ataktik
C) Sindiotaktik
D) Regulyar

24. Zvenolarning struktura tuzilishiga ko'ra tarmoqlangan polimerlarning tarmogida boshqa polimer ulangan bo'lsa polimer deyiladi.

- A) Payvandlangan
B) Sopolimer
C) Blok sopolimer
D) To'rsimon-tikilgan



25. Quydagi monomer Cl (vinilxlori polimerlanganda monomer xalqalarining bog'lanishi «boshga-dum» tarzida bo'lsa, xosil bo'lgan polimerning tuzilishi qanday nomlanadi?

- A) Izotaktik
B) Noregulyar
C) Ataktik
D) Sindiotaktik

26. Quyidagilardan sun`iy polimerlar qatorini ko`rsating.

- A) Nitrotsellyuloza, atsetiltsellyuloza, karboksimetiltsellyuloza.
B) TSellyuloza, kraxmal, pektin.
C) Polistirool, sellyuloza, pektin.
D) Karbosimetiltsellyuloza, nitrotsellyuloza, sellyuloza.

27. Makromolekulalar geometrik shakliga qarab ... bo'ladi

- A) CHiziqsimon, tarmoqlangan, to'rsimon
B) parketsimon, chiziqsimon, tarmoqlangan
C) chiziqsimon, narvonsimon, to'rsimon
D) tarmoqlangan, narvonsimon, to'rsimon

28. Polimerlarning to'rsimon tuzilishiga o'tib qolishi qanday omillarga bog'liq?

- A) Issiqlik, havo kislorodi, quyosh nuri
- B) havo kislorodi
- C) quyosh nuri
- D) havo kislorodi

29. Tutunsiz porox olinadigan sellyuloza efirida necha (%) azot bo'ladi?

- A) 12,5 – 13,5
- B) 11,2 – 12,2
- C) 10 – 11,2
- D) 10,5-12

30. Sellyulozaning oddiy efiri berilgan qatorni toping.

- A) metilsellyuloza
- B) nitrosellyuloza
- C) asetilsellyuloza
- D) sellyuloza

31. Sellyulozaning tarkibida metall bor hosilasi tibbiyotda nima maqsadda ishlatiladi?

- A) Qon to'xtatish
- B) ichni yumshatish
- C) og'riq qoldirish
- D) qon suyultirish

32. Sellyulozaning murakkab efirini sellyulozadan farqi?

- A) organik erituvchilarda eriydi
- B) anorganik erituvchilarda eriydi
- C) yuqori haroratda yumshaydi
- D) yuqori haroratda qotadi

33. Sellyulozaning vinil xlorid bilan hosil qilgan sopolimeri nima uchun yonmaydi?

- A) sopolimer tarkibida xlor bo'lgani uchun
- B) sopolimer tarkibida vinil bo'lgani uchun
- C) zanjir uzun bo'lgani uchun
- D) ikki xil funksional guruhi borligi uchun

34. Jelatina va kraxmal o'rnida quyidagi moddalardan qaysi biri ishlatiladi?

- A) sellyuloza
- B) glyukoza
- C) polietilen
- D) metilxlorid

35. To'g'ri javob (ibora) ni ko'rsating

- A) Sintetik polimerlar tabiatda uchramaydi

- B) Sintetik polimerlar tabiatda uchraydi
- C) Tabiiy polimerlar laboratoriyada sintezlanadi
- D) Sun'iy polimer sintetik polimerdan olinadi

36. Polimerlanish monomerlar xiliga ko'ra qanday turlarga bo'linadi

- A) gomopolimerlanish va sopolimerlanish
- B) radikal va ion polimerlanish
- C) gomopolimerlanish va ion polimerlanish
- D) ion polimerlanish va sopolimerlanish

37. Stereospetsifik polimerlanish natijasida qanday polimerlar hosil bo'ladi?
To'g'ri javobni toping

- A) stereoregulyar
- B) faqat ataktik
- C) faqat sindiotaktik
- D) faqat izotaktik

38. Kimyoviy va asosiy zanjirning tuzilishi bo'yicha polietilenterftalat qaysi turdagi polimerga mos keladi ?

1. Chiziqsimon 2. Karbozanjirli 3. Gomozanjirli 4. Geterozanjirli 5. Elementorganik

6. Poliefir 7. Poliamid 8. Poliatsetal

- A) 4,6
- B) 1,2
- C) 4,7
- D) 1,8

39. Kimyoviy va asosiy zanjirning tuzilishi bo'yicha polistirol qaysi turdagi polimerga mos keladi ? 1. Chiziqsimon 2. Karbozanjirli 3. Gomozanjirli 4. Geterozanjirli 5. Elementorganik 6. Poliefir 7. Poliamid 8. Poliolefin

- A) 2,8
- B) 1,3
- C) 4,7
- D) 1,2

40. Qaysi polimer termoreaktiv xususiyatga ega?

- A) polimetilmetakrilat
- B) fenol-formaldegid smola
- C) polietilen
- D) polistirol

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.-902 p.
3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>

3-mavzu. Polimerlarning molekulyar massasi haqida tushuncha Reja

1. Polimerlarning molekulyar massasi, molekulyar-massaviy taqsimlanishi va o'rtacha molekulyar massa tushunchasi.
2. O'rtacha raqamli va vazniy molekulyar massalar. Polidisperslik darajasi.

Polimerlarning molekulyar massasi, molekulyar-massaviy taqsimlanishi va o'rtacha molekulyar massa tushunchasi

Quyi molekulyar moddalar uchun molekulyar massa M o'zgarmas qiymatga ega bo'lib, shu moddaning xarakterli kattaligi hisoblanadi.

Polimerlarning quyi molekulyar birikmalardan farq qiluvchi asosiy xususiyatlaridan biri, ularning yuqori molekulyar massaga ega ekanligidir. Polimer makromolekulalari tarkibida bo'g'inlar soni va polimerlanish darajasi bir- birdan farq qiladi, shuning uchun ularning uzunligi va molekulyar massasi turlicha bo'ladi. Polimerlarga xos bu xususiyat polidisperslik (polimolekulyarlik) deb ataladi. Shu sababdan polimerlar uchun muhim kattalik hisoblangan molekulyar massa doimo o'rtacha qiymatga ega bo'lib, o'rtacha molekulyar massani M bilan ifodalanadi. O'rtacha molekulyar massalari bir xil bo'lgan polimerlarda ham polidisperslik bir- birdan keskin farq qilish mumkin (3- rasm). Bu farqni miqdoriy jihatdan xarakterlash uchun ikkinchi muhim kattalik – molekulyar massaviy taqsimlanish (MMT) tushunchasi kiritilgan. Polimerlarda alohida olingan makromolekulalarni molekulyar massasi bir-biridan qanchalik keskin farq qilsa, polidisperslik shunchalik yuqori va polimerlar keng chegaradagi molekulyar massaviy taqsimlanishga ega bo'ladi. Polimerlarda molekulyar massalar orasida o'rtacha miqdoriy nisbatni aniqlashning bir necha uslubi mavjud. Bu uslublar asoslangan holda o'rtacha molekulyar massa M , molekulyar massaning o'rtacha

raqami yoki o'rtacha raqamli molekulyar massa M_n , o'rtacha massaviy M_w yoki o'rtacha vaznli M_z - nomga ega molekulyar massalarga ajratiladi. Molekulyar massasi katta- kichik bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasini shu makromolekulalarning umumiy soniga nisbati o'rtacha raqamli molekulyar massani xarakterlaydi.

1 O'rtacha molekulyar massa

Agar N_i – molekular soni, M_i - molekulyar massasi bo'lsa, u holda polimer gomologlar aralashmasining o'rtacha molekulyar massasining qiymati $\bar{M}$ quyidagiga teng bo'ladi:

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i^{a+1}}{\sum_i N_i M_i^a} \quad (3.1)$$

bunda, a - o'rtachalash darajasi

Shunga asoslanib o'rtacha adadiy (M_n), o'rtacha vazniy (M_w) va o'rtacha (M_z) molekulyar massalarga bo'linadi.

O'rtacha adadiy molekulyar massa M_n ($a = 0$), o'rtacha garmonik qiymat ma'nosini bildiradi.

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{M_i}} \quad (3.2)$$

bunda, f_i – molekulyar massasi M_i bo'lgan molekularlarning vazniy ulushi.

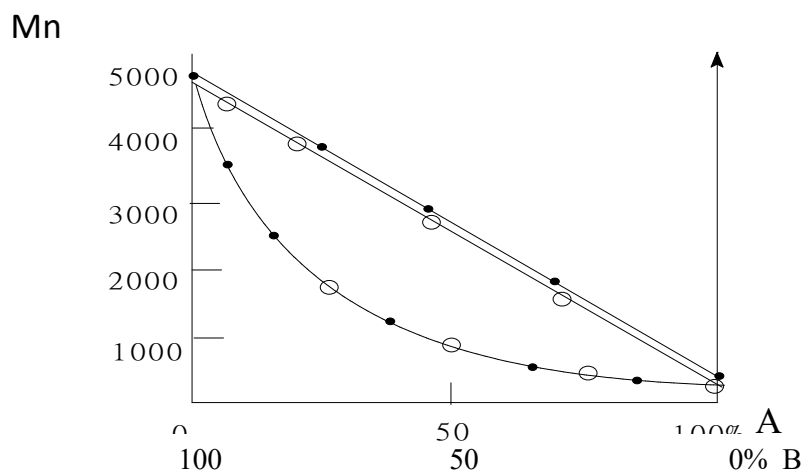
O'rtacha vazniy molekulyar massa M_w ($a = 1$):

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i f_i M_i \quad (3.3)$$

M_z – o'rtacha molekulyar massa M_z ($a = 2$):

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (3.4)$$

M ning qiymatini a ning boshqa kattaliklari uchun ham hisoblash mumkin, lekin amalda faqat ilgari ko'rsatilgan a ning uchta qiymati ($a = 0, a = 1, a = 2$) qo'llaniladi.



Aralashma tarkibi

3.1-rasm. O'rtacha vazniy M_w (-) va o'rtacha adadiy M_n (---) molekulyar massaning polimergomologlar (poliɛfirlar) aralashmasi tarkibiga bo'liqligi: A va B – aralashma komponentlari; $M_A = 800$ va $M_B = 5000$; • – hisoblangan; ○ –topilgan

Bir xil makromolekulalar aralashmasi uchun $M_n = M_w = M_z$, polidispers sistemalar uchun esa $M_n < M_w < M_z$ bo'lishini ko'rish oson.

O'rtacha raqamli va vazniy molekulyar massalar. Polidisperslik darajasi

Hozirgacha amaliy jihatdan ahamiyatli bo'lgan M qiymatlari (ya'ni 10^3 dan 10^7 gacha) topishning universal usuli yo'q. O'rtacha adadiy molekulyar massa polimerlardagi quyi molekulyar fraksiyalarga, o'rtacha vazniy massa esa yuqori molekulyar fraksiyalarga ancha “sezgir” bo'ladi. (3.1-rasm)

Amalda qo'llanilishi mumkin bo'lgan ma'lum diapozondagi qiymatga teng molekulyar massani aniqlash uchun umumiy usullarning yo'qligi va bu polidisperslikning o'rtacha xususiyatga ta'siri tufayli molekulyar massani hisoblashda har xil usullardan foydalanishga to'g'ri keladi

Amalda polimerlarni ma'lum konsentrsiyali eritmasidagi makromolekulalar sonini aniqlash bilan o'rtacha raqamli molekulyar massa topiladi.

$$M_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots M_m N_m}{N_1 + N_2 + \dots N_m} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i N_i \quad (3.5)$$

bu erda $M_1; M_2; \dots M_m (M_i)$ - turli uzunlikdagi makromolekulalarning molekulyar massalari; $N_1; N_2; \dots N_m (N_i)$ - muayyan molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalar soni.

$N_i / \sum N_i = n_i$ - tipidagi molekulalarning nisbiy miqdori.

Osmotik bosimni o'lchash va kimyoviy usullar yordamida topilgan molekulyar massa o'rtacha raqamli molekulyar massa hisoblanadi, chunki topilgan kattaliklar ma'lum eritma konsentrsiyasidagi makromolekulalar soniga bog'liqdir.

Turli molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasini, shu makromolekulalarning massasi yig'indisiga nisbatidan o'rtacha massaviy molekulyar massa topiladi:

$$M_w = \frac{M_1 G_1 + M_2 G_2 + \dots M_m G_m}{G_1 + G_2 + \dots G_m} = \frac{\sum M_i G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (3.6)$$

Bu yerda $G_1; G_2; \dots G_m (G_i)$ - ma'lum massaga ega bo'lgan hamma makromolekulalar massasining yig'indisi $G_i = M_i N_i$ Formuladagi N_i ni makromolekulalarning nisbiy miqdori n_i bilan almashtirsak:

$$M_w = \frac{\sum M_i^2 n_i}{\sum M_i n_i} \quad \text{bo'ladi.}$$

Yorug'likning sochilishi (yoyilishi) va sedimentasion muvozanati yordamida aniqlangan molekulyar massa polimerning o'rtacha massaviy molekulyar massasi to'g'risida ma'lumot beradi, chunki bu kattaliklar faqat polimer eritmasining konsentrsiyagagina bog'liq bo'lmay, balki polimer molekulalarining massasiga,

disperslik darajasiga ham bog'liq. M_z - o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan ifodalanadi:

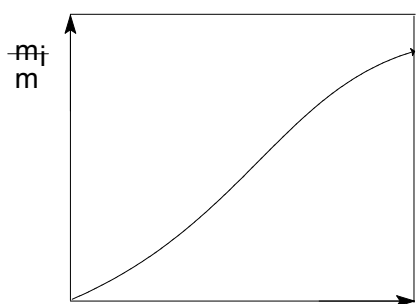
$$M_z = \frac{\sum M_i^2 G_i}{\sum M_i G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i} \quad (3.7)$$

polimerlarda raqamiy va vazniy molekulyar massaning taqsimlanishi shu polimerlarni hosil bo'lish kinetik qonuniyatlariga asoslangan holda nazariy jihatdan hisoblanishi yoki tajriba yo'li bilan topilishi mumkin.

Tajriba yo'li bilan polidisperslik aniqlanganda polimerlar fraksiyalarga ajratish ikki xil yo'li bo'ladi: preparativ fraksiyalash – bunda fraksiyalar ajratib olinib, ularning hosilalari maxsus usullar bilan tekshiriladi; analitik fraksiyalash-bunda fraksiyalar alohida ajratib olinmay tajribalar orqali taqsimlanish diagrammasi (egri chizig'i) chiziladi.

Fraksiyalab cho'ktirish, fraksiyalab taqsimlash va shu kabilar preparativ **fraksiyalash** deyiladi. Turbidimetrik titrlash, ultrasentrifugada sedimentasion muvozanatni aniqlash, yorug'lik sochilishini o'rganish kabi usullar analitik fraksiyalashning eng muhim omillari hisoblanadi.

Polimerlarni polidispersligi, odatda, grafik bilan ifodalanadi, bu usul fraksiyalash natijalarini yaxshi tasvirlaydi (6.2-rasm).

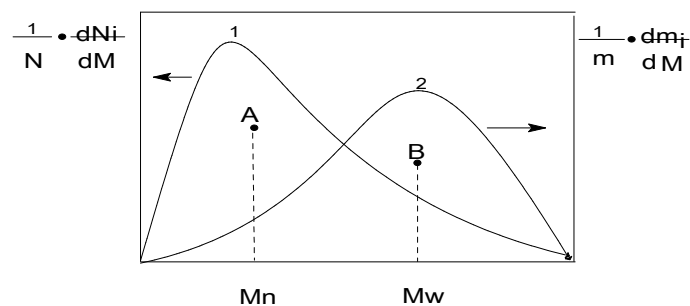


3.2-rasm. Polimerlarning molekulyar massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i

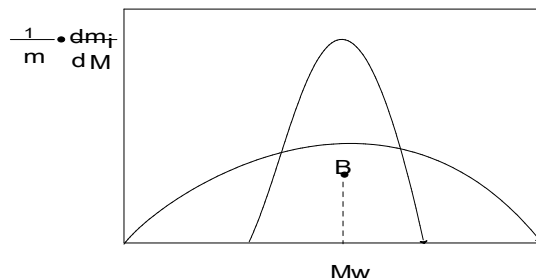
Hosil qilingan egri chiziq esa vazniy molekulyar massa taqsimlanishni integral diagrammasi hisoblanadi. 6.3-rasmda raqamiy va vazniy molekulyar massa taqsimlanishning differensial egri chiziqlari ko'rsatilgan. taqsimlanishning differensial egri chiziqlari ko'rsatilgan. Differensial egri chiziqlarni hosil qilish uchun fraksiyalangan namunalarning molekulyar

massasi M bilan, tashkil qilgan mollar yoki massa ulushlari orasidagi bog'lanish ko'rsatiladi. Har qaysi fraksiyaning mollar yoki massa ulushi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi. (6.8)

Bu yerda L' — molekulalarning un $\frac{1}{N} \cdot \frac{dN_i}{dM}$; $\frac{1}{n} \cdot \frac{dm_i}{dM}$ - molekulyar massasi M ga teng bo'lgan molekulalar soni; t_0 — polim $\quad \quad \quad$ massasi; t — molekulyar massasi M ga teng bo'lgan polimerii massasi (6.4-rasm).



3.3-rasm. Polimerlarning molekulyar raqamiy(1) va molekulyar massaviy(2) ta



3.4- rasm. O'rtacha molekulyar massalari o'zaro teng bo'lgan ikki xil namunada polimerning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanish egri chizig'i

Alohida olingan fraksiyalarning molekulyar massalari bir-biridan qancha ko'p farq qilsa va fraksiyalar o'zaro nisbatlari qanchalik katta bo'lsa, o'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalar orasidagi farq shunchalik katta bo'ladi. Shuning uchun ko'pincha yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun $UI < 1$, M_p nisbatdan foydalaniladi, bu nisbat *polidisperslik darajasi* K_d yoki *polidisperslik koeffitsienti* deb ataladi.

O'rtacha raqamiy va o'rtacha vazniy molekulyar massalarni solishtirish uchun tekshirilayotgan namunaning polidisperslik darajasi haqida fikr yuritiladi. Yuqori molekulyar birikmaning polidispersli i ma'lum bo'lsa, UI_0 va M_p lar aniqlanadi.

M_a va M_p qiymatlar orasidagi farq makromolekulalarning tarmoqlanganligini ko'rsatadi.

Yuqorida ko'rib o'tilgan M_{sh} va M_p lardan tashqari o'rtacha gidrodinamik molekulyar massa ko'rsatkichidan ham foydalaniladi. O'rtacha - gidrodinamik molekulyar massa topilishi usuliga qarab, o'rtacha qovushoqlik molekulyar massa M_p yoki o'rtacha diffuziyalanish molekulya massalar (M_g) ga ajratiladi. Umuman o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$M_g = \frac{\int_0^{\infty} M_g \rho n(M) dM}{\int_0^{\infty} M_{g-1} \rho n(M) dM} \quad (3.9)$$

Agar $g = 1$ bo'lsa, M_p hosil qilinadi; $g = 2$ bo'lganda M_f $g = 3$ va 4 ga teng bo'lganda esa M_g 'a M_{v+} , ko'rinishidagi o'rgacha molekulyar massalar topiladi. Odatda o'rtacha molekulyar massalarning bir-biriga nisbatan katta-kichikligi quyidagi tengsizlik nisbatida bo'ladi.

$$M_n < M_w < M_z < M_{z+1}$$

Masalan, polietilenning $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$ N molekulfsi molekulyar massasi 28000 ga teng, 3N molekulasi esa- 140000. Polimerning molekulyar massasi qanday?

O'rtagha (soniy) qiymatini topamiz:

$$M_{\text{cp}}(\text{полимера}) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Bu holda polimerlanishning o'rtacha raqamiy darajasi $n_{\text{o,rt}}$ quyidagiga teng:

$$n_{\text{cp}} = \frac{M_{\text{cp}}(\text{полимера})}{M(\text{C}_2\text{H}_4)} = \frac{112000}{28} = 4000$$

Polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasidan tashqari ayrim hollarda, ya'ni makromolekulaning son bo'yicha emas, balki ularning massasi bo'yicha hisoblaganda o'rtacha massaviy qiymatidan foydalaniladi.

Polidisperslikni o'rganish katta nazariy va amaliy ahamiyatga ega. U polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyalari mexanizmiga, reaksiyalarning tugallanganligiga, polimerlarni qayta ishlashusuliga, destruksiya va eskirish jarayonlariga bog'liq.

Polidisperslik tajribada polimerni fraksiyalarga ajratib aniqlanadi. Fraksiyalarga ajratish 2 xil bo'ladi, *preparativ fraksiyalash*, bunda fraksiyalar ajratib olinib, ularning xossalari maxsus usullar bilan tekshiriladi; *analitik fraksiyalash*, bunda fraksiyalar alohida ajratib olinmay tajribalar orqali taqsimlanish egri chizig'i chiziladi.

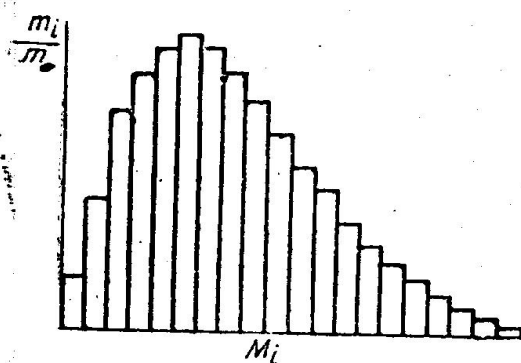
Fraksiyalab cho'ktirish, fraksiyalab eritish, fraksiyalab taqsimlash va shu kabilar preparativ fraksiyalash deyiladi. Turbidimetrik titrlash, ultrasentrafugada sedimentasion muvozanatni aniqlash, yorug'lik sochilishini o'rganish kabi usullar analitik fraksiyalashning eng muhim omillari hisoblanadi.

Yuqorida qayd etilgan usullarning deyarli barchasi polimerlarning eruvchanligiga asoslangan. Ma'lumki, polimerga ma'lum miqdorda erituvchi qo'yilsa, birinchi navbatda molekulyar massasi kichik bo'lgan polimer gomologlari eriydi. Aksincha, polimer eritmasiga cho'ktiruvchi qo'shilsa, eng avval molekulyar massasi yuqori bo'lgan fraksiyalar cho'kmaga tushadi.

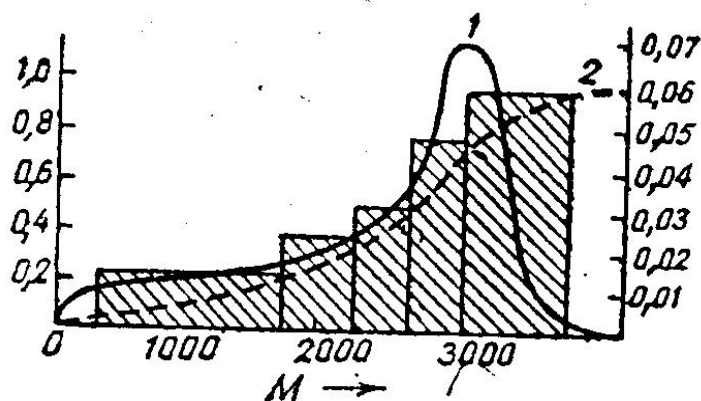
Polimerni molekulyar massasiga ko'ra ajratish aniqligi fraksiyalar sonining ko'payishi bilan ortadi. Odatda polimerlar 20-30 fraksiyaga bo'linadi. Shuni esda tutish kerakki, eritish va cho'ktirish jarayonlari orqali takribida bir xil uzunlikka ega bo'lgan molekulalar fraksiyalarini ajratib olish mumkin emas, chunki zanjirlar uzunligi orasidagi farq kamayishi bilan eruvchanlikning bu farqqa seziluvchaligi juda pasayib ketadi. Polimerning polidispersligi odatda grafikaviy ifodanadi, bu usul fraksiyalash natijalarini yaxshi tasvirlaydi. (3.5- rasm) Fraksiyalash tajribadan olingan ma'lumotlar asosida molikulyar massaviy taksimlanish garfigi chizish uchun ordinata o'qiga har fraksiya massasining polimer massasiga nisbati m_i/m ; abssissa o'qiga esa shu fraksiyaning molekulyar massasi M quyiladi. Bunda har alohida fraksiyaga to'g'ri to'rtburchak ifodasi to'g'ri keladi. $\sum M_{i-1}$ dan M gacha bo'lgan molikulyar massaga ega makromolekulalarning nisbiy og'irlik qismini bildiradi.

3.6 -rasmda ko'rsatilgan molikulyar massaviy taqsimlanishning integral egri chizig'i ayni polimer gomologlarining massa qismlarini yaxlit polimerda qanday nisbatda taqsimlanganligini ko'rsatadi.

Integral taqsimlanish egri chizig'i differensiyallansa, olingan differensial qiymatlar bilan M , $\frac{1}{m}$, $\frac{dmi}{dM}$ koordinatalar yordamida differensial taqsimlanish egri chizig'i chiziladi. Tajriba ma'lumotlariga asolanib tuzilgan molikulyar massaviy taqsimlanishning differensial egri chizig'i integral egri chiziq kabi, polimerda qaysi fraksiyadan qanchadan taqsimlanganligini juda yaxshi ko'rsatadi.



3.5- rasm. Polimerning molikulyar massaviy taqsimlanishi



3.6- rasm Molikulyar massaviy taqsimlanish differensial (1) va integral (2) egri chiziqlari. Bu misolda o'rtacha polimerlanish darajasi 800 ga teng.

Polimer materiallarning fizik- mexanik xossalari faqat o'rtacha molikulyar massa qiymatlariga bog'liq bo'lmay, balki molikulyar massa bo'yicha taqsimlanishiga ham bog'liq. O'rtacha molikulyar massa qiymati bir xil bo'lgan holda molikulyar massa bo'yicha taqsimlanib bo'lgan, ya'ni uzunligi bo'yicha o'rtacha qiymatga yaqinlashib boradigan polimer zanjirining ulishi qancha ko'p bo'lsa, polimerning kompleks eksplyatsiya qilinish xususiyati shuncha yaxshi bo'ladi.

Molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish nazariy funksiyasini, jarayon mexanizmi ma'lum bo'lgan holda, polimerlanish yoki polikondensatlanish reaksiyasining kinetikasidan chiqarish mumkin. Ammo sintezlashda hamda polimer reaksiyaga kirishayotgan aralashmadan ajratilayotganda boradigan har xil

qo'shimcha jarayonlar ko'pincha molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish (MMT) xarakterini salmoqli o'zgartiradi.

MMT ni o'rganish polimerni muvofiqsul bilan fraksiyalarga ajratish yo'li bilan, asosan bo'lib-bo'lib eritish va cho'ktirish usullari bilan amalga oshiriladi. Polimer eritmasiga ko'proq miqdorda cho'ktiruvchi qo'shilganda, yoki sovitilganda polimer qisman cho'kmaga tyshadi. Binar sistemada ikki faza orasidagi muvozanatlanish sharti shu ikkala fazadagi kimyoviy potentsiallarning tengligi bo'la oladi. Fazalarga ajralish sodir bo'ladigan T_a quyidagi soddalashtirilgan tenglamaga ko'ra topiladi

$$T_a^{-1} = \Theta^{-1} \left(1 + \frac{b}{M_i^{0.5}} \right) \quad (3.10)$$

Bunda b – berilgan polimer- erituvchi sistemasi uchun olingan o'zgarma son.

Haroratni o'zgartirish bilan polimerni fraksiyalarga ajratish fraksiyalashning termogradient usuli deb nomlanadi.

Demak, Θ - harorat fraksiyalash harorati bo'lib, bunda cheksiz katta molikulyar massaga ega bo'lgan polimer eriy boshlaydi. (yoki cho'kadi)

Polimerni cho'ktirib eritmani fazalarga ajratishda molekulalar massasi M_i bo'lgan makromolekulaning kimyoviy potentsiali o'zgarishi soddalashtirilgan tenglama bilan ifodalanadi;

$$\Delta\mu_{ni} = RT[\ln g_i + g_2 M_i + \mu_1 M_i (1 - g_2)] \quad (3.11)$$

Bunda g_1 - molikulyar massa M_i bo'lgan polimer fraksiyasining mol hajmi $g_2 = \sum_i g_i$

Polimer fraksiyasi cho'kmaga tushgan polimerning zichligi ortadi, ya'ni $g'_i \neq g_1$, bunda g'_i cho'kmaga tyshgan polimerning mol hajmi. Muvozanat shartiga ko'ra,

$$\ln \frac{g'_i}{g_i} = \phi M_i \quad (3.12)$$

Bunda ϕ – eritma va cho'kma orasida polimer makromolekulasining taqsimlanish parametri

M_i ning hamma qiymatlari uchun $g'_i > g_1$, ya'ni cho'kmada har qanday o'lchamdan molekula bo'lishi mumkin. Demak, har qanday o'lchamdagi molekulaning bir qismi hamma vaqt eritmada va cho'kmada bo'ladi. Eritmada qolgan Ψ_i va cho'kmaga tushgan $1 - \Psi_i$; M_i li molekulalar ulishini quyidagicha ifodalash mumkin

$$\psi_i = \left[1 + \frac{g'_i}{g_i} \exp(\phi M_i) \right]^{-1} \quad (3.13)$$

$$(1 - \psi_i) = \frac{g'_i}{g_i} \exp(\phi M_i) \left[1 + \frac{g'_i}{g_i} \exp(\phi M_i) \right]^{-1} \quad (3.14)$$

Polimerlarni faqat suyultirilgan eritmalarda to'g'ri fraksiyalarga ajratish mumkin. Taqsimlanishning nazariy funksiyasi bilan olingan tajriba ma'lumotlarni grafik tarzda ifodalash qilyay. Fraksiyalarning massasi va ularning o'rtacha molekulalar massasini topib, molikulyar massalarning integral taqsimlanish egri

chizig'ini, ya'ni hamma fraksiyalarning umumiy massasini molikulyar massaga bog'liqlik egri chizig'i tuziladi. Diagramma juda keng oraliqdagi molikulyar massalarni o'z ichiga olganda molikulyar massa bo'yicha uzluksiz chiziq ko'rinishidagi taqsimlanish $R = f(M)$ diagrammasini tuzish mumkin. Amalda bunday egri chiziq S shaklida bo'ladi.

Fraksiyalash natijasida i fraksiya ajratilgan bo'lsa, u holda molekulyar massani taqimlanish integral egri chiziq kordinatasi $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + \dots + a_i = 1$ ga teng, ya'ni $\sum_i a_i = 100\%$ bo'ladi. Bu esa fraksiya soniga teng bo'lgan nuqtalar soni bo'yicha integral egri chizig'ini o'tkazish imkonini beradi. Odatda MMT ning integral egri chizig'ini tuzishda ikki usul – tajriba nuqtalar va o'rtacha nuqtalar qabul qilingan.

Ikkinchi usul bilan MMT grafigini tuzish ancha xatolikka yo'l qo'yiladi, chunki polimerning har bir ajratilgan fraksiyasida o'zidan oldingi fraksiyaning o'rtacha molekulyar massasidan katta va kichik bo'lgan molekulalar bo'ladi. Bu usul bilan grafik tuzishda ordinataning o'rtacha nuqtalari quyidagi tenglama bo'yicha topiladi

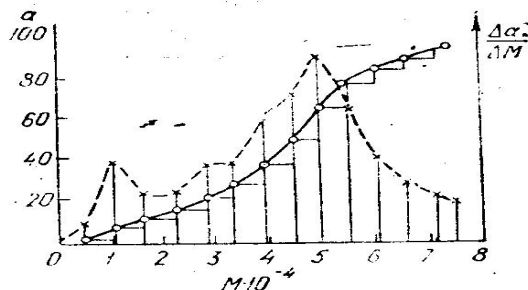
$$a'_i = \frac{a_i}{2} + \sum_{j=i}^{i-1} a_j \quad (3.15)$$

Bunda $a'_i - i$ - fraksiyaning tuzatilgan og'irlik ulishi

$\sum_{j=i}^{i-1} a_j$ - oldingi fraksiyaning umumiy og'irlik ulishi

Polimer molekulalarining uzunasiga taqsimlanishi MMT integral egri chizig'i to'g'risida aniq tushuncha bermaydi. MMT differensial egri chizig'i bunda kamchilikdan xoli, u ni tuzishning eng yaxshi yo'li – grafik differensiallash usulidir, chynki juda katta sondagi fraksiyalar olingan holda ham fraksiyalash ma'lumotlari taxminiy bo'ladi.

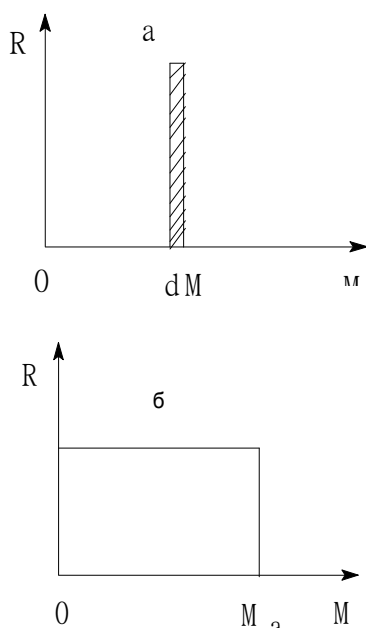
Grafik differensiallash usuli quyidagidan iboart integral egri chizig'idan differensiallash uchun olingan har bir nuqtadan abssissa o'qiga perpendikulyar tushiriladi va har bir nuqtaldan oldingi nuqtalning ordinatasi bilan kesishguncha abssissa o'qiga parallel qilib to'g'ri chiziq o'tkaziladi. Har bir uchburchak tomonlarining tashqil qiluvchilar ordinata kesmasining qiymatini abssissa kesmasining qiymatiga bo'lgan nisbatining masshtabga ko'paytmasi $\Delta a / \Delta M$ ning qiymatini beradi. (3.7- rasm)



3.7- rasm. Molikulyar massa taqsimlanish integral – va differensial --- egri chiziqlari

Differensial taqsimlanishning tajriba pog'onali diagrammasini uzluksiz egri chiziqqa $R = da/dM = f(M)$ aylantirish uchun qator xatoliklarga yo'l qo'yiladi. Grafik differensiallashda ideal fraksiyalashning uzluksiz differensial egri chizig'i olinadi. Nuqtalarning integral egri chiziq bo'ylab taqsimlanishida namoyon bo'ladigan tajriba xatoliklar differensiyalash jarayonida juda ham bilinib qolinishini nazarda tutish kerak. Ammo nazariy jihatdan differensial egri chizig'ining faqat asosiy xossalari – baza va cho'kmalar (piklar) holati ahamiyatli bo'ladi.

Ikkinchi keyingi holatni ko'rib chiqamiz. Polimer bir xil uzunlikdagi makromolekulalardan tashkil topgan bo'lsa, differensial egri chizig'i R o'qiga parallel bo'lgan chiziqqa aylanadi. Sistema maksimum polidispers bo'lsa, $R = f(M)$ egri chizig'ining kesishishidan hosil bo'lgan yuza to'g'ri burchakli shaklga ega bo'ladi. $R = f(M)$ egri chizig'ida uzilish bo'lmasligi sistemada molekulyar massasi M_a gacha bo'lgan molikulyar massani ichiga olgan hamma fraksiyalar borligini bildiradi. (3.8- rasm)



3.8 – rasm. Monomolikulyar (a) va maksimal polidispers (b) mahsulotning molikulyar massa bo'yicha taqsimlanish sxemasi

MMT differensial egri chizig'ida ekstremymlar mavjud bo'lganida sistema birinchi holatga, ya'ni maksimum bir turlikka yaqinlashadi. Aksincha, egri chiziqning to'g'rilanishi, M o'qiga nisbatan parallellashishga intiluvchi qismning bo'lishi, polidisperslik darajasining ortib borishini ko'rsatadi.

$R = f(M)$ egri chizig'i va M o'qi bilan chegaralangan yuza har doim $Q = 100 \bar{M}$ ga teng bo'ladi, bunda $\bar{M}$ - polimerning o'rtacha molekulyar massasi. Bunday holda fraksiya miqdori foizda ifodalanishi kerak.

Polidisperslik darajasini miqdoriy baholash

Polimerning polidispersligi uning xilma-xillik darajasi U bilan xarakterlanadi. (Shuls bo'yicha)

$$U = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} - 1 \quad (3.16)$$

Monodispers preparatlar uchun $\bar{M}_w = \bar{M}_n$ va $U = 0$.

Kimyoviy tarkibi bir xil bo'lgan polimerlar uchun MMT dagi har xil differensial egri chiziqni miqdoriy taqqoslash Geller- Meskin tenglamasi bo'yicha olib borilishi mumkin

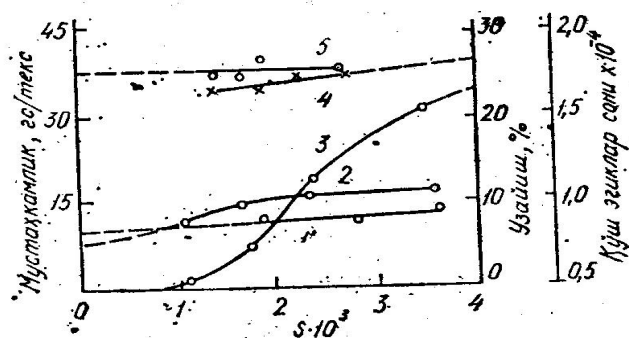
$$\Pi = n \frac{\sum_{i=0}^n R^2}{(\sum_{i=0}^n R)^2} \quad (3.17)$$

Bunda P – bir xillik darajasi, n - differensiyalashdagi pog'onalar soni, R - grafik differensiyalashning har bir pog'onasidagi abssissadan to differensial egri chizig'i bilan kesishgan nuqtalgacha bo'lgan perpendikylyarning balandligi.

P ning $\bar{M}_w$ ga nisbati "keltirilgan bir xillik darajasi" S dir

$$S = \frac{\Pi}{\bar{M}_w} \quad (3.18)$$

Keltirilgan bir xillik darajasining absolyut qiymati bitta polimer uchun muhim ahamiyatga ega emas. Bir polimerning har xil namunalari solishtirilganda keltirilgan bir xillik darajasi qancha kichik bo'lsa, polimer o'zining molikulyar tarkibi bo'yicha shuncha bir tekisda ekanligi ma'lum bo'ladi. 3.9- rasmda tolalarning fizik-mexanikaviy xossalari polidisperslik ta'sirini o'rganish natijalari keltirilgan. Polimerda kichik molekulali fraksiyalarning kamayishi ulardan olinadigan tolalarning kompleks fizik-mexanikaviy xossalarini yaxshilaydi. Bu fraksiyalarning miqdori 3-5% dan oshmasligi kerak. Polimer zanjirlarining qayishoqligi ortib borgan sari polimer molekulalari bir xil bo'ladi. Nisbatan qayishoq zanjirli polimerlar polidispersligining ortib borishi tolalarning ortib borishi tolalarning pishiqligini va ayniqsa toliqish xarakteristikasini yomonlashishiga olib keladi.



3.9-rasm. Keltirilgan bir xillik darajasining xlorin, nitron va asetat tolalarining fizik-mexanik ko'rsatgichlariga ta'siri.

1. Asetat tolasining pishiqligi, 2- xlorin tolasining pishiqligi, 3-xlorin tolasining ikki yoqlama bu qilishga turg'unligi, 4- nitron tolasining cho'ziluvchanligi, 5- nitron tolasining pishiqligi.

Tola hosil qiluvchi polimer makromolekulalarining qattiqligi ortib borishi bilan MMT dagi yuqori molekulali qismining shakli tolaning mexanik xususiyatiga bo'lgan ta'sirini kamaytiradi.

Savollar

1. O'rtacha molekulyar massasining qiymati nimaga teng?
2. Molekulyar massa nechiga bo'linadi?
3. Turli molekulyar massaga ega bo'lgan makromolekulalarning umumiy massasi nimaga teng?
4. Polidisperslik darajasi deb nimaga aytiladi?
5. Hozirgi vaqtda molekulyar massani topish uchun qanday tenglamadan foydaniladi?
6. Polidisperslik nima?

Tayanch so'zlar

Polidisperslik darajasi K_d - yuqori molekulyar birikmalarning polidispersligini ifodalash uchun $UI < \frac{M_w}{M_n}$ nisbati.

Ebulioskopik konstanta -1000 g erituvchiga hisoblangan K_e qiymati

Termodinamik qayishoqlik – makromolekulalarning termodinamik muvozanat holatida issiqlikning juda sekin ta'siri ostida konformasiyalarga o'tish xususiyatidir

O'rtacha molekulyar massa, o'rtacha raqamli va vazniy molekulyar massalar, polidisperslik darajasi, molekulyar massaviy taqsimlanish

Test

1. Qaysi kattalik polimer eritmasining konsentrasiyasigagina bog'liq bo'lmay balki polimer molekulalarining massasiga disperslik darajasiga ham bog'liq?

- A) B va C
- B) o'rtacha vaznli
- C) o'rtacha raqamli
- D) o'rtacha massaviy

2. Yorug'likning sochilishi va sedimentasion muvozanati yordamida polimerlarning qanday o'rtacha molekulyar massasi to'g'risida ma'lumot olish mumkin?

- A) o'rtacha massaviy B) o'rtacha vaznli C) o'rtacha raqamli D) A, C

3. Polimerlarni o'rtacha molekulyar massalarini tartibga solib turuvchi moddalarni, polimerlanish jarayonining deb aytiladi.

- A) Regulyatorlari
- B) Ingibitorlari
- C) Ingibitorlari
- D) Katalizatorlari

4. Polidisperslik xossasi deb nimaga aytiladi?

- A) Polimer molekulyar massasini o'zgarishi bilan uning fizik-kimyoviy xossalarini birdaniga o'zgarib ketishiga
- B) Molekulyar massa kamayganda polimerning xossalarini yaxshilanishga
- C) Erituvchida sekin erishiga aytiladi
- D) Molekulyar massasi o'zgarmay turib, polimerning xossalarini o'zgarib ketishiga

5. Polimerga erituvchi solinganda, avval qanday molekulyar massadagi fraktsiyalar eritmaga o'ta boshlaydi? 1. Avval eng katta molekulyar massali fraktsiyalar. 2. Avval eng kichik molekulyar massali fraktsiyalar. 3. Avval o'rtacha molekulyar massali fraktsiyalar. 4. Polimerning hamma fraktsiyalari birdaniga eriydi. 5. Avval makromolekulalardagi bog'lar uzilib, so'ng eng katta molekulyar massali fraktsiyalar eritmaga o'tadi.

- A)2
- B)1
- C)3
- D)4

6. Polimer eritmasiga cho'ktiruvchi solinganda, avval qanday molekulyar massali fraktsiyalar cho'ka boshlaydi? 1) Avval kichik molekulyar massali 2) O'rtacha molekulyar massali 3) Avval eng katta va o'rtacha molekulyar massali 4) Eng katta molekulyar massali.

- A)4
- B)1
- C)2
- D)3

7. Nima uchun yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan farqli o'laroq polidisperslik xossasiga ega? 1. Yuqori molekulyar birikmalarning makromolekularining uzunligi bir xil bo'lganligi uchun; 2. Yuqori molekulyar birikmalarning makromolekularining uzunligi turlicha bo'lganligi uchun; 3. Yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulalari zanjirida erituvchi molekulasi borligi uchun; 4. Yuqori molekulyar birikmalarning makromolekulalari egiluvchan bo'lganligi uchun; 5. Yuqori molekulyar birikmalar tarkibida oddiy moddalar aralashmasi borligi uchun;

- A)2
- B)1,5
- C)1,4
- D)5

8. Quyidagi omillarning qaysi biri polimerlarda polidisperslik xossasi vujudga kelishining sababchisi bo'ladi? 1. Initsirlanish reaksiyasining kichik tezlikda ketishi. 2. Rivojlanish reaksiyasining katta tezlikda ketishi. 3. Uzilish reaksiyasi monomolekulyarlar mexanizmda borganligi uchun. 4. Uzilish reaksiyasi bimolekulyar mexanizmda borganligi uchun. 5. Uzilish reaksiyasi ham

rekombinatsiya va disproportsiya mexanizmlarda borganligi uchun. 6. Zanjirni (aktiv markazni) uzatilish reaksiyasi ketganligi uchun.

- A) 1, 2, 3, 6
- B) 4, 5, va 6
- C) 2, 4, va 6
- D) 2, 3 va 6

9. Shtaundenger formulasi yordamida qanday molekulyar massali polimerlarning molekulyar massasini topish mumkin?

- A) 500 dan 100 000
- B) 300 dan 100 000
- C) 300 dan 110 000
- D) 600 dan 100 000

10. Molekulyar og'irligi 140000 ga teng bo'lgan polietilenning polimerlanish darajasini aniqlang.

- A) 5000 B) 100 C) 1000 D) 500

11. O'rtacha soniy molekulyar massani topishning osmometr usuli qanday intervalda qo'llaniladi?

- A) 40 000- 1000000
- B) 100 000 – 1000000
- C) 40 000- 500000
- D) 10000 – 500000

12. Polimerlar molekulyar massasini aniqlash mumkin bo'lmagan usul?

- A) Krioskopiya
- B) Osmotik bosimni ulchash
- C) Funktsional guruhlarni aniqlash
- D) Sedimentatsiya usuli

13. Qanday polimerlar odatda monodispers bo'ladi?

- A) tabiiy
- B) molekular massasi katta bo'lgan
- C) molekular massasi kichik bo'lgan
- D) sintetik

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.

3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.

4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.

6. <http://www.rushim.ru>

4-mavzu. Polimerlarni sintezi. Radikal polimerlanish

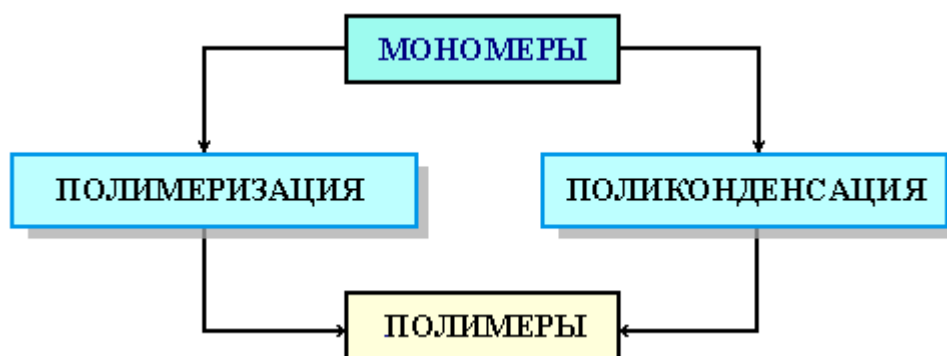
Reja

1. Polimerlarni sintez qilishning asosiy usullari. Zanjirli va bosqichli polimerlanish.
2. Radikal polimerlanish. Radikal polimerlanishni inisirlash.
3. Fotokimyoviy polimerlanish. Inisiatorlar. Radiasion polimerlanish. Termik polimerlanish.
4. Radikal polimerlanish bosqichlari. Rivojlanish, uzilish va zanjir uzatilish reaksiyalari. Kinetik zanjir uzunligi va unga ta'sir qiluvchi omillar.
5. Ingibitorlar. Boshqaruvchilar

Polimerlarni sintez qilishning asosiy usullari. Zanjirli va bosqichli polimerlanish

Kirish qismida yuqori molekulyar birikmalar haqida umumiy ma'lumot berilishi bilan bir qatorda, bu birikmalarning tuzilishi va ularning tabiatda uchrashi haqida muhim ma'lumotlar berildi. Yuqori molekulyar birikmalarning olinish jarayonini chuqur o'rganish bilan hosil bo'layotgan yuqori molekulyar birikmalarning xossalarini oldindan aniqlash mumkin. Molekulyar massani ortib borishi bilan makromolekulaning asosiy xossalarini keskin o'zgarishi bu jarayonni nazorat qilib borish imkonini yaratadi. Shu sababdan makromolekulaning tarkibi, polidispersligi, tuzilishi, uning molekulyar massasi polimerning asosiy xususiyatlarini belgilaydigan omillardir. Shuningdek, makromolekula zanjirida monomer bo'g'insining ketma-ket joylanishi va uning fazoviy tuzilishi, zanjirda bir xil kimyoviy xossali monomer bo'g'insining bo'lishligi va joylanish tartibi yuqorida keltirilgan xususiyatlarning asosini belgilaydi. Hosil bo'layotgan yoki sintez qilinayotgan yuqori molekulyar birikmalarning o'lchami, polimerning qanday uzunchoq yoki tarmoqlanganligi, molekula massasini katta yoki kichik bo'lishligi polimerlanish jarayonini o'rganish asosida yotadi. Binobarin, yuqori molekulyar birikmalar olishning asosiy usullari va jarayonlarini o'rganib turli tuzilishga ega bo'lgan hamda sanoat uchun qimmatli texnik xossalar namoyon qiladigan polimer materiallarini olish mumkin bo'ladi.

Yuqori molekulyar birikmalar monomerlardan asosan polimerlanish va polikondesatlanish reaksiyalari orqali olinadi.

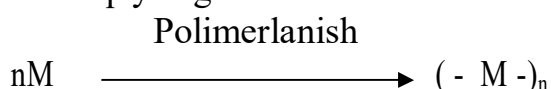


Polimerlanish jarayonlari

Molekulasida bir yoki bir necha xil faol funksional guruhlar bo'lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekularining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga *polimerlanish* deyiladi.

Polimerlanish jarayonida qatnashayotgan quyi molekulyar moddalarning soniga qarab — gomopolimerlanish (faqat bitta modda qatnashsa) va sopolimerlanish (ikki va undan ortiq modda qatnashsa) jarayoni sodir bo'ladi.

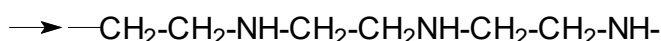
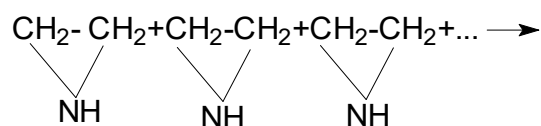
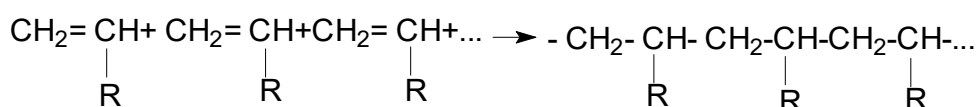
Polimerlanish jarayonida yuqori molekulyar birikmalardan boshqa qo'shimcha mahsulot hosil bo'lmaydi, chunki jarayon nihoyasida hosil bo'lgan polimer tarkibi dastlabki moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Shu sababli polimerlanish jarayonini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:



Polimerlanish jarayoniga kirisha oladigan quyi molekulyar moddalar — monomerlar bo'lib, ular o'zaro birikishidan polimerlar hosil bo'ladi.

Molekulasi tarkibida qo'shbog', uchlamchi bog' bilan bog'langan atomlarga ega bo'lgan, shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi.

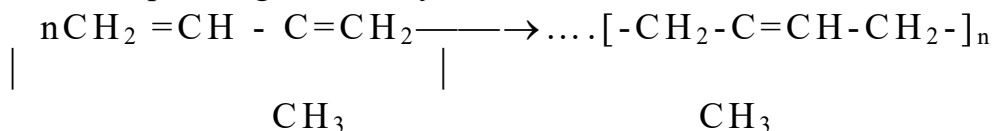
Polimerlanish jarayoni asosan qo'shbog' yoki uchlamchi bog'lar ning uzilib monomer bo'g'inlari orasida yangi birlamchi bog'lar hosil qilish orqali amalga oshishi mumkin. Masalan:



Shu bilan bir qatorda polimerlanish jarayonlari monomerlarning tabiatiga, faolligiga va jarayon sharoitiga qarab molekulararo ta'sir natijasida geterologik parchalanish, ya'ni ionlarga ajralish yoki gomolitik parchalanish, ya'ni faol erkin radikallar hosil bo'lishi natijasida polimerlanish jarayon amalga, oshadi.

Ba'zi xollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasida tuzilishidagi

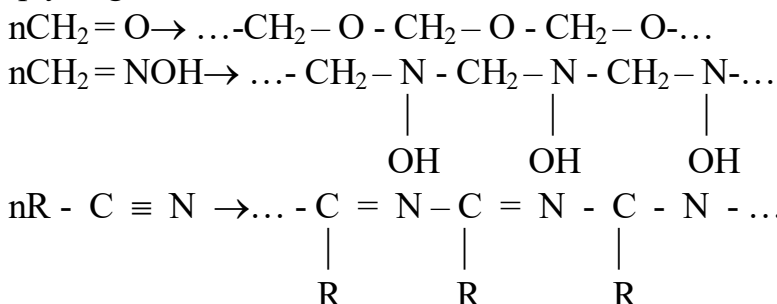
to'yinmagan bog'lar to'yingan birlamchi valent bog'larga aylanadi: dien, uglevodorodlarda esa qo'shbog'lar kamayib boradi. Masalan:



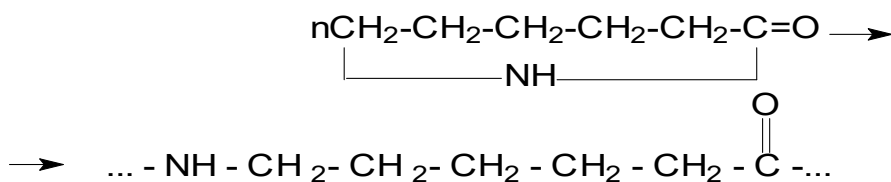
Yuqorida qayd etilgan to'yinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xom-ashyo hisoblangan karbozanjirli yuqori mole kulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen har xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polibutilen, poli vinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil, kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli ftoroplastlar, poli akrilatlar, polivinilasetatlar, poliakrilonitril va ularning o'zaro polimerlanishidan xhosil bo'lgan sopolimerlar kuplab ish lab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sun'iy charm va plastmassalarning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi.

Tarkibida ikki qo'shbog bo'lgan dien, uchlamchi bog'i bo'lgan asetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori haroratga ,chidamli materiallar olinadi.

Polimerlanish jarayoniga molekulasida geteroatomi bo'lgan organik moddalar ham kirisha oladi, natijada geterozanjirli yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Masalan: formaldegid, formaldoksim va nitrillarning polimerlanishi quyidagicha sodir bo'ladi:



Shuningdek, yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan geteroorganik birikmalarning polimerlanishi natijasida ham geterozanjirli chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar- hosil bo'ladi. Masalan: etilenoksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam hosil bo'ladi:



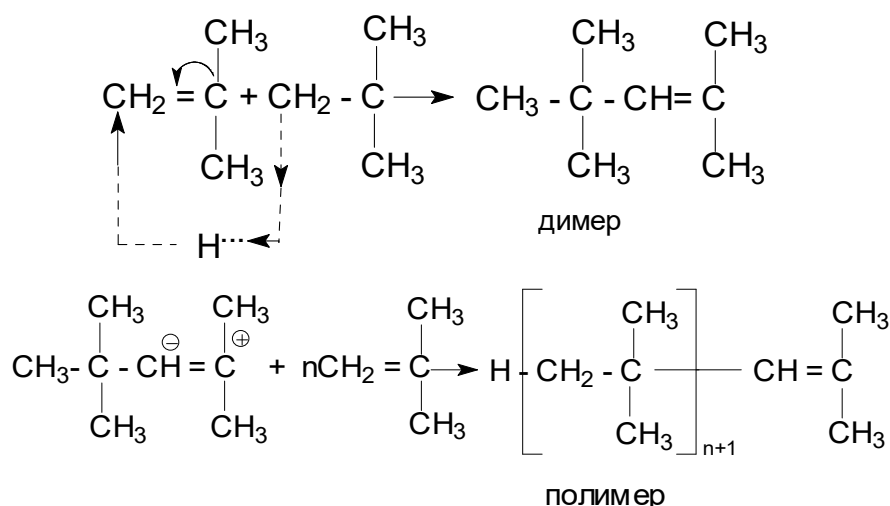
Polimerlanish jarayonida yopiq zanjirli monomerlardan chiziqli polimerlarning olinishi o'ziga xos jarayon bo'lib, uni keyinroq mufassal ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir. O'ttizinchi yillarda N. N. Semyonov tomonidan alohida jarayonlar (zanjir reaksiyalar) nazariyasining asoslari yaratilgandan keyin kx/pginya kimyoviy reaksiyalar aynan zanjirli mexanizm asosida kechishi har tomonlama ilmiy asoslanib, amaliy tajribalar orqali tasdiqlandi.

Polimerlanish reaksiyasi tezligiga qarab zanjirli va bosqichli bo'ladi. Bosqichli polimerlanishda monomer molekularining birlashishi kichik tezlikda

boradi. Bunda migrasion polimerlanish sodir bo'ladi. Bunda reaksiya barqaror oralik, moddalar hosil bo'lishi bilan o'tadi. Agar oraliq mahsulotlar beqaror va umri qisqa bo'lsa, zanjir mexanizmga ega polimerlanish sodir bo'ladi. Monomerlarning bosqichli polimerlanishida hosil bo'layotgan makromolekulaning molekulyar massasi kichik bo'ladi. Lekin zanjirli polimerlanishda hosil bo'lgan polimerlarning massasi katta, mingdan tortib bir necha un millionlarni tashkil qiladi. Bu holda chiziqli makromolekulalar hosil bo'ladi. Zanjirli mexanizmida monomerlarning polimerlanish darajasi yoki molekulyar massasi jarayonning borish tezligiga qarab birdaniga eng yuqori qiymatiga erishadi. Bundan yuqori molekulyar moddalar o'rtacha molekulyar massasi va polidisperslik darajasi, hosil bulayotgan mahsulotning asosiy xossalari polimerlanish jarayonining xarakteriga va uning kineti-kasiga bog'liq bo'ladi. bosqichli jarayonni reaksiyaning istalgan vaqtida to'xtatish va hosil bo'lgan dimer, trimer, tetramer, oligomer va shu kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin. Bunda dastlabki monomerning o'zaro birikish, oraliq maxsulotlarning bir-biri bilan yoki monomer bilan reaksiyaga kirishish xususiyatlari deyarli bir xil bo'ladi, ikkita (yana yangi) monomer molekulasining o'zaro birikish reaksiyasi amalga oshishi uchun talaygina energiya talab hilinadi (chunki monomerlar faollanganidagina reaksiyaga kirisha oladi).

Polimerlanish jarayoni monomer molekulalarining o'zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaksiyaga kirishayotgan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga kuchishi, ya'ni «migrasiyasi» natijasida ham sodir bo'la oladi. Polimerlanishning bu turiga bosqichli yoki migrasiey polimerlanish deyilib, jarayon monomer molekulasidagi faol atomning (yoki ionning) kuchishi natijasida ro'y beradi.

Polimerlanishning bu turiga izobutilenning sulfat kislota ta'sirida polimerlanishi misol bo'la oladi

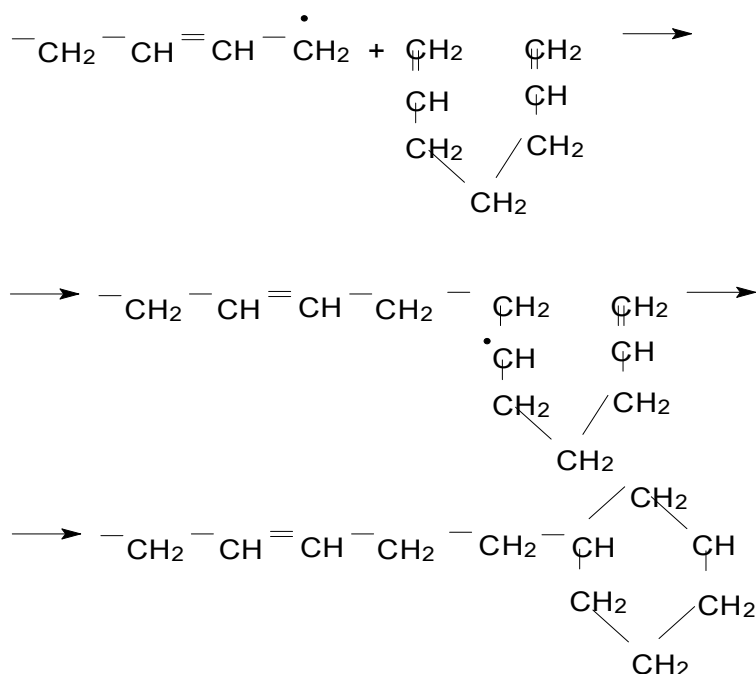


Olefinlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun Polimerlanishning bu turi olefinlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migrasion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer bo'g'insining tarkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farqli ravishda o'zgaradi. Bunday

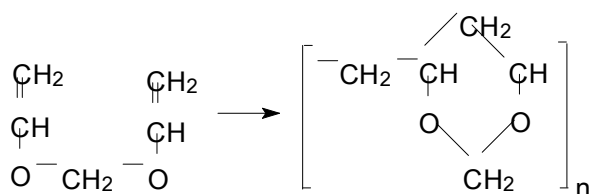
polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruhi zanjir bo'ylab ko'chishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi hollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrog'i zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanish hosil bo'lishi natijasida zanjir ichida yopiq halqali monomer qismlari hosil bo'ladi.

Bunday jarayon paytida nafaqat 5-6 a'zoli yopiq halqa hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va molekulalararo polimerlanishda qo'shbog'lar hamda funksional guruhlar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi. Ichki va molekulalararo polimerlanishda qo'shbog'lar hamda funksional guruhlar orqali ajratilgan tuzilishdagi monomerlarning polimerlanishi tufayli yopiq geterohalqali yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lishi kuzatiladi.

Masalan:

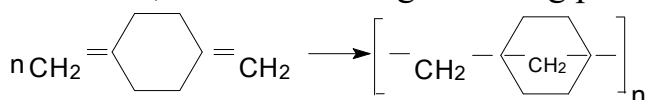


Bunday monomerlar guruhiga divinililasetatlar, diallilefirlar, diallilammoniyli tuzlari va hakazolar kiradi:

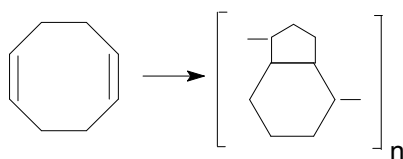


Ba'zi yopiq zanjirli to'yinmagan monomerlarning polimerlanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qo'shimcha yangi bog'lar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil bo'ladi.

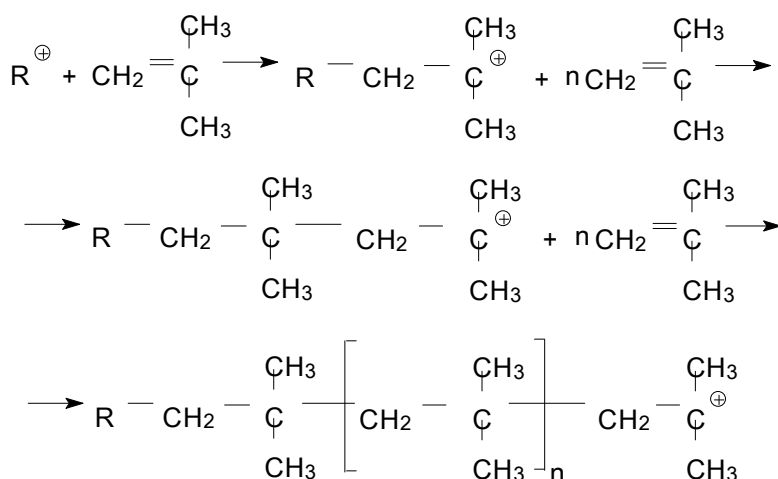
Masalan 1,4 – dimetilsiklogeksanning polimerlanishi natijasida



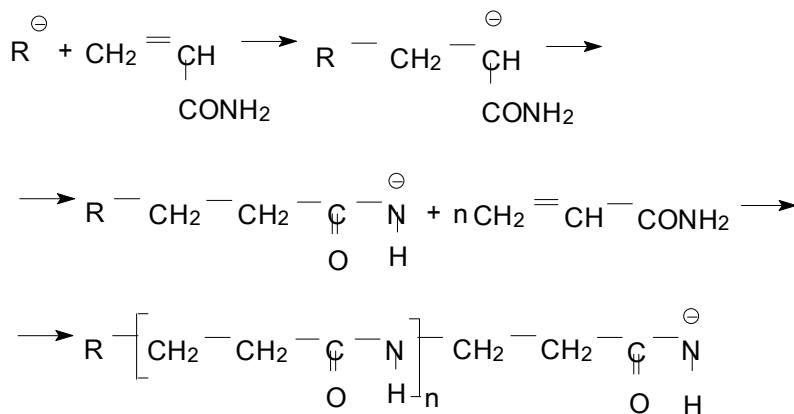
Polidimetilsiklogeksan, shuningdek, 1,5- siklooktadien polimerlanganda poli 1,5- siklooktadien hosil bo'ladi.



Zanjirning rivojlanish davrida bir yoki bir necha atomlar guruhining ko'chishi (yoki siljitishi) bilan boradigan polimerlanish jarayonida ko'pincha vodorod atomining gidrid yoki proton holiday ko'chishi kuzatiladi. Masalan: molekulasida tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lgan α -olifinlar kationli polimerlanganda:



Xuddi shuningdek, ba'zi, amidlarning polimerlanishi



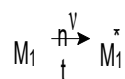
Yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ishtirokida polimerlanishida ham shu ahvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish jarayonida H atomidan og'irroq atomlar yoki atomlar guruhsining migrasiyasi ham hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metal guruhi va boshqa atomlar guruhining reaksiya natijada ko'chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizasion polimerlanish qismida batafsil to'xtalib o'tamiz.

Umumiy holda polimerlanish jarayonini zanjirning o'sishiga olib keladigan faol markazning tabiatiga va zanjirning o'sish qonuniyatiga qarab bir-biridan quyidagicha ajratiladi.

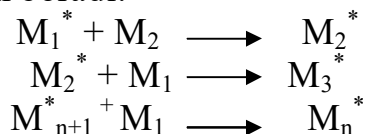
1. Radikal polimerlanish jarayonini boshlovchi faol markazi sifatida, monomer molekulasining gomolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan erkin radikallar muhim rol o'ynaydi.

2. Ionli polimerlanish jarayonini boshlovchi faol markaz sifatida khushbogning geterolitik parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan ionlar yoki ionradikallar asosiy omil hisoblanadi. Demak, polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulalarni makroradikallar (radikal polimerlanishda) makroionlar (ionli polimerlanishda) hosil qiladi. Shunday qilib, polimerlanish jarayoni o'ziga xos murakkab sistema bo'lib, boshqa zanjirli kimyoviy jarayonlar kabi asosan uchta oddiy reaksiyalardan; faol markazning paydo bo'lishi, zanjirlarning o'sishi va zanjirlarning uzilishi kabi bosqichlardan iboratdir.

Faol markazning hosil bo'lishi uchun katta energiya talab qilinadi. Shu sababdan bu bosqich kichik tezlik bilan boradi. Tashqaridan berilgan energiya (issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha nur, radiatsiya, rentgen va lazer nurlari hamda kimyoviy energiya) yordamida monomer molekulasidagi kimyoviy bog'ning uzilishi natijasida monomer faollanadi, ya'ni molekula birikuvi yoki o'sish xususiyatiga ega bo'ladigan faol markaz hosil qiladi:



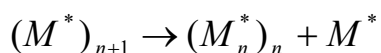
Makromolekula zanjirining o'zishi kam miqdor energiya talab qilsa, bu jarayon juda katta tezlik bilan boradi:



Bu erda: M_1 - monomer molekulasi, M_2^* , M_3^* , M_{n+1}^* – o'sayotgan radikallar

Makromolekulyar zanjirning o'sish jarayoni, ya'ni polimer zanjirining quyi qismidagi monomer bo'g'inining faolligi yuqolguncha yoki monomer miqdorining hammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

3. Zanjirning uzilishi ko'p miqdordagi energiyani talab qilmasa polimerlanish nisbatan yuqori tezlikda davom etadi:



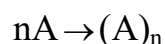
Zanjirning uzilish jarayanida makromolekula zanjirining o'zis tezligi, uning uzilish tezligidan qancha katta bo'lsa, hosil bo'layotgan polimer makromolekulasining uzunligi shuncha katta bo'ladi. Demak, makromolekulaning katta yoki kichikligi ulchamli va undan zanjirning uzunligi haqida o'rtacha molekulyar massasi aynan shu ikkala jarayon tezliklarining nisbatiga bog'liqdir. Hozirgi paytda yuqori molekulyar moddalarning keng tarqalgan sintez qilish uslublaridan biri radikal polimerlanishdan iborat.

Bosqichli polimerlanish

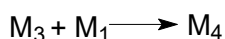
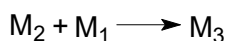
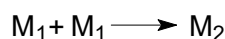
Bosqichli (migrasion) polimerlanish deb monomer molekulalarining bir-biri bilan yodod atomi yoki qandaydir atomlar guruhining bir molekuladan ikkinchi molekulaga ko'chib o'tishi bilan bosqichma-bosqich birikish jarayoniga aytiladi. O'sayotgan molekula har bir birikish bosqichidan so'ng to'liq barqaror bo'ladi.

Ba'zan *polibirikish* deb ham ataluvchi polimerlanishning bu usuli erkin radikal yoki ionli polimerlanishdan zanjirli polimerlanishdagi oraliq mahsulotlarning barqarorligi bilan farqlanadi. Shu bilan bir qatorda polimerlanishning bu usuli polikondensatlanish jarayoni bilan qandaydir umumiylikka ega, ammo rivojlanish jarayoni quyimolekulyar qo'shimcha mahsulotlar ajralib chiqishi bilan sodir bo'lmaydi. Shunday qilib, bosqichli polimerlanish polikondensatlanish va zanjirli polimerlanish oralig'ini egallaydi.

Bosqichli polimerlanish reaksiyasi umumiy holda zanjirli polimerlanish reaksiyasi tenglamalari bilan ifodalanadi:



ya'ni molekular sonining kamayishi va polimer o'rtacha molekulyar massasining ortishi ta'sirlashuvchi moddalar elementar tarkibi saqlanishi bilan sodir bo'ladi. Ammo bosqichli polimerlanish mexanizmi zanjirli polimerlanish mexanizmidan farq qiladi.

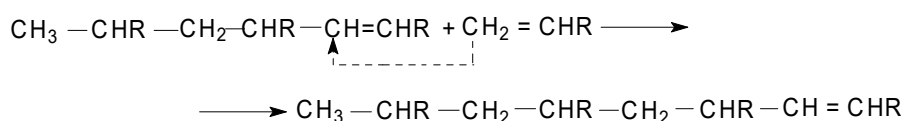
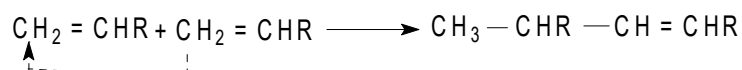


.....



bu yerda M_1 , M_2 , M_3 va h.k. – monomer, dimer, trimer va h.k. molekulari.

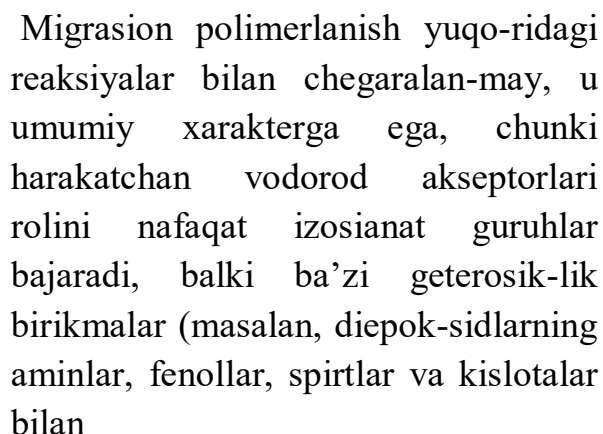
Masalan, olefinlarning bosqichli polimerlanishida reaksiya quyidagicha sodir bo'ladi:



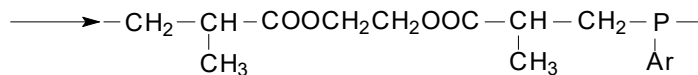
va hokazo.

$$\text{CH}_2=\text{CH} + \text{CH}_2=\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$$

$$\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{P} \quad \text{N}=\text{C}-\text{O}-\text{H} \quad \text{P}'-\text{OH} \longrightarrow$$



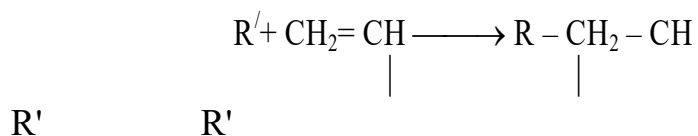
va 1,4-butandiolning bosqichli polimerlanishida poliuretan molekulyar massasining o'sishi.

$$1) \text{CH}_2\text{-}\underset{\text{O}}{\text{CH}_2}\text{-R-}\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{-CH}_2 + \text{H}_2\text{N-R'-NH}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{-}\underset{\text{O}}{\text{CH}}\text{-R-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-NH-R'-NH-}$$


Radikal polimerlanish. Radikal polimerlanishni inisirlash

Radikal polimerlanish jarayonlari erkin radikallarning ta'siri natijasida faol markazlar hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Erkin radikallarda kimyoviy faolligi yuqori bo'lgan juftlanmagan elektronining mavjudligi ularning turli xil tuzilishiga ega bo'lgan monomerlar bilan reaksiyaga kirishishiga moyillik yaratadi. Natijada

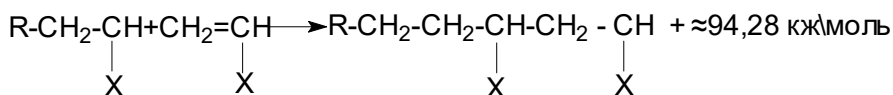
monomer molekulasida o'sish imkoniyatiga ega bo'lgan faol markaz hosil bo'ladi. Bu jarayon umumiy holda to'yinmagan organik birikmalar uchun quyidagicha ifodalanadi



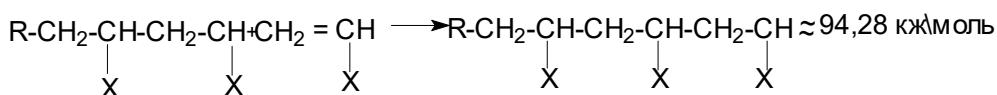
R'' — juftlashmagan faol elektronga ega bo'lgan atom yoki atomlar guruhi (radikal).

O'tkazilgan amaliy tajribalar tahlili shuni ko'rsatadiki, erkin radikallar reaksiyon muhitda polimerlanish jarayonining boshlanishidan to' oxirigacha mavjud bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonida erkin radikallarning miqdori makromolekula hosil bo'lishigacha orta boradi, bunda monomer molekulasi o'zining keyingi molekulasi bilan birikib, yangi erkin radikallar hosil qiladi. Zanjirning o'sish jarayoni monomer molekulasi bilan erkin radikallar orasidagi juda ko'p elementar (oddiy) reaksiyalardan iborat bo'lib, polimerlanish davrida

Makromolekula zanjirining massasini ortishiga olib keladi. Natijada o'sayotgan erkin radikalli zanjirning monomer molekulasi bilan tuqnashishi va birikishi natijasida makromolekulaning uzunligi tobora orta boradi. O'sayotgan radikal bilan monomerlarniig o'zaro ta'sir reaksiyasi natijasida monomer molekulasi tarkibidagi qo'shbo'g'ning ya bog'i uzilib, birlamchi bog'ga aylanib, to'yinib boradi. Albatta qo'shbo'g'ning uzilishi natijasida, reaksiya issiqlik ajralib chiqishi bilan boradi. Ajralib chiqqan issiqlik miqdoriga va bog'larning energiya farqiga tengdir. Masalan:

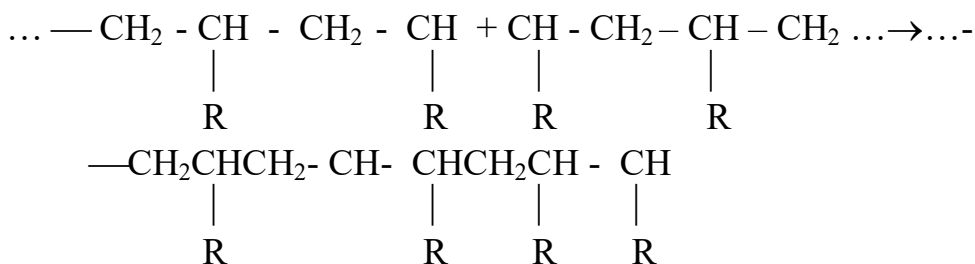


ёки

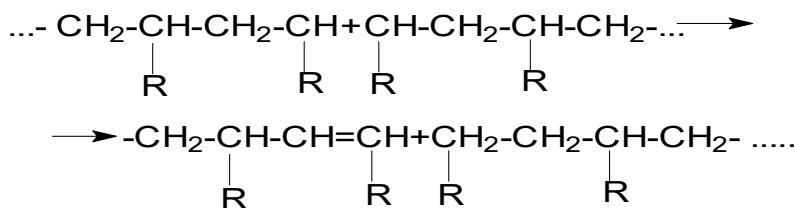


Zanjirning uzilish jarayoni makroradikaldagi mavjud erkin radikallarning reaksiyon muhitdan yuholishi bilan boradi. Reaksiyada zanjirning uzilishi ikkita o'sayotgan makroradikallarining o'zaro birikishi natijasida vujudga keladi. Bu esa radikallarning «o'zaro birikish» (rekombinasiya) reaksiyasi deyiladi. Rekombinasiya natijasida reaksiyon muhitdagi faol zarrachalarning soni kamayib, ular yo'q bo'lib ketadi: zanjir uziladi.

Masalan:



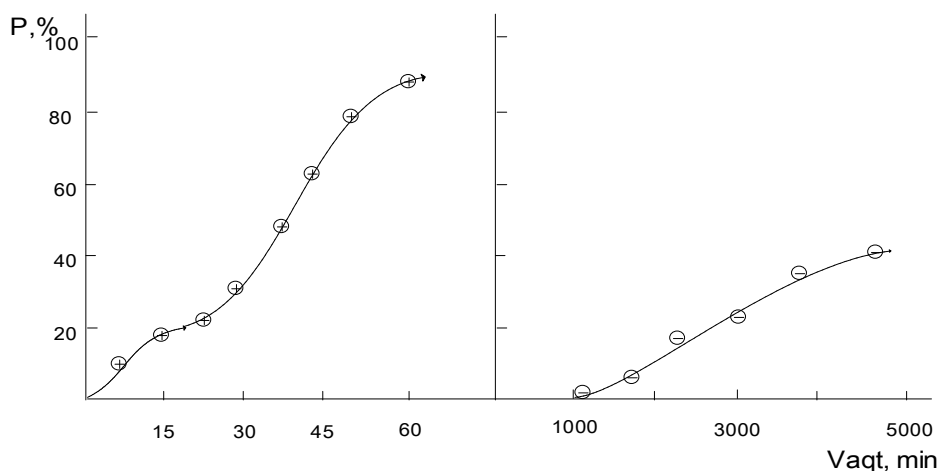
2. Vodorod atomining ajralishi yoki zanjir bo'ylab uzatilishi natijasida o'sayotgan zanjir oxirida qo'shbog' hosil bo'ladi va natijada zanjir uziladi. Bu reaksiyani *disproporsiyalanish reaksiyasi* deb yuritiladi.



Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilishi muhim reaksiyalardan biri hisoblanadi. Bu reaksiyaning borishi, shart-sharoitlari haqida keyinroq batafsil to'xtalib o'tamiz.

Shunday qilib, radikal polimerlanish zanjirli ko'p bosqichli kimyoviy reaksiyalardan biri bo'lib, uning tezligiga reaksiya olib boriladigan reaktorning shakli, muhiti, dastlabki modda-larning tozaligi ta'sir etadi. Boshlangich davrning mavjudligi va reaksiyaning «inetik egri chizigini — skurinishli ekanligi, bu jarayon radikal jarayon ekanligini ko'rsatadi (4.2-rasm).

Erkin radikalli polimerlanish jarayoni biror ta'sir natijasida radikallarga tez parchalanadigan moddalar yordamida tezlashadi va bu moddalarni *inisiatorlar* — reaksiyani tezlashtiruvchi moddalar deyiladi. Polimerlanish jarayoni paytida radikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va uni to'xtatadigan moddalarni *ingibitorlar* deyiladi

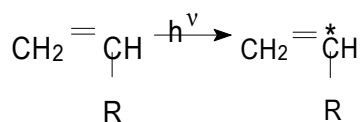


4.2- rasm. Xloroprenning polimerlanish egri chizig'i (a), ingibitor ta'sirida stirolning polimerlanish egri chizigi (b).

Demak, polimerlanish jarayonida bu moddalardan foy-dalangan holda reaksiya muhitdagi erkin radikallar miqdorini oshirib yoki kamaytirib, polimerlanish jarayonini boshqarish mumkin. Inisiator ishtirokida polimerlanishda kam energiya sarflanadi va jarayon oson kechadi. Turli moddalarning parchalanib, erkin radikallar hosil qilishi doimo modda molekulasiga ma'lum bir energiya berilishi tufayli vujudga keladi. Demak, erkin radikallarning hosil bo'lish jarayoni ham, uslubiga qarab, termik, fotokimyoviy, rentgen, lazer va radiasion nurlar ta'sirida amalga oshadi.

Fotokimyoviy polimerlanish. Inisiatorlar. Radiasion polimerlanish. Termik polimerlanish

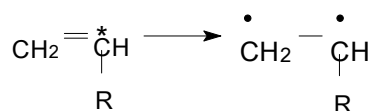
Monomerlarning yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanishi fotokimyoviy polimerlanish deyiladi. Bunda monomer molekulasiga ma'lum miqdorda kvant nur energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Dastlab berilgan kvant energiya yutilishi bilan, monomer molekulasidagi qo'shbog'ning 1-elektronlari g'alayonlanib faol energetik holatga o'tadi; masalan:



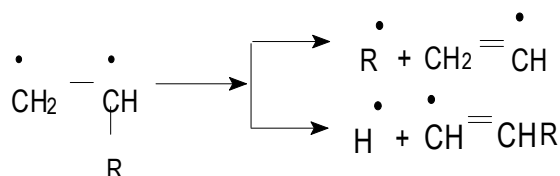
Bu erda: h — Plank doimiyligi

ν — nur to'lqinlarining 1 sekunddagi tebranishlar soni (ya'ni chastotasi)

Faollangan monomerda ichki molekulyar o'zaro ta'sir tufayli avval katta energiyali biradikal hosil bo'ladi:



So'ngra, biradikal gomolitik parchalanib, ikkita monoradikalga ajraladi:



Stirol molekulasining fotokimyoviy polimerlanishi uchun ba'zi manbalarga ko'ra to'lqin uzunligi 250 nm ga teng bo'lgan nurning 21, 25 kJ/mol kvant energiyasi talab qilinadi.

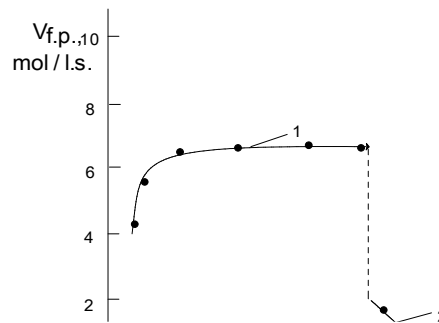
Fotokimyoviy polimerlanish jarayonida inisirlanish reaksiyasining tezligi yutilayotgan nurning intensivligiga to'g'ri proporsionaldir.

$V_m = pV_a$ bu erda, r — nurning samarali (effektiv) kattaligi bo'lib, bu kattalik nurning to'lqin uzunligiga va monomerning tabiatiga bogliq. I_0 — nurning intensivligi.

Fotokimyoviy polimerlanish jarayonining tezligi nurlanish intensivligining kvadrat ildiziga teng. Fotopolimerlanish davrida faol markazlarning hosil bo'lishi, monomer molekulasiga, yutilayotgan kvant energiyasiga bog'liq bo'ladi. Yutilayotgan kvant energiyasining ortishi bilan reaksiya muhitda faol erkin radikallar miqdori ham ortib boradi va polimerlanish tezligi ham keskin ortadi. Bundan tashqari fotopolimerlanish jarayonini harorat hamkorligida olib borish mumkin. Yuqori haroratda polimerlanmaydigan monomerlar nur ta'sirida juda tez va past haroratda polimerlanadi. Masalan: vinilidenxlorid ultrabinafsha nurlari ta'sirida -35°S da polimerlanadi. Fotopolimerlanish reaksiyasi kam miqdor energiya talab qilgani uchun uning tezligi harorat ta'siriga bog'liq emasdir.

Ko'pgina holda fotokimyoviy polimerlanish jarayoni simobli yoritgich yordamida vakuumda yoki inert gaz muhitida kvarsdan tanyorlangan idishda olib boriladi. Fotopolimerlanish reaksiyalari uchun kerakli nurning to'lqin uzunligi 300 nm atrofida bo'ladi.

Yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanish jarayonining ko'pchiligida nurlantirish to'xtatilgandan keyin ham polimerlanish davom etadi. Masalan: butadien nur ta'sirida polimerlanganida nurlanish vaqti bilan Fotopolimerlanish tezligi orasidagi bog'liqlik quyidagi 5.2- rasmda keltirilgan. 4.3-rasmdan ko'rinib turibdiki, nurlantirish to'xtatilgandan keyin ham fotopolimerlanish jarayoni reaksiya sharoitida hosil bo'lgan radikallar hisobiga birmuncha vaqt davom etadi.



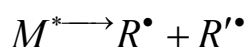
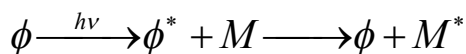
4.3-rasm. Butadienning fotoximieaviy polimerlanish tezligiga nurlanish vaqtini ta'siri.

1-Yorug'lik nuri ta'sirida, 2- nurlanish to'xtatilgandan keyin.

Fotokimyoviy polimerlanish jarayonida hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi zanjirning o'sish tezligiga ($V_{z.o's}$) to'g'ri proporsional bo'lib, faol markazlar hosil bo'lish reaksiyasi $\bar{M}_{in}$ tezligining kvadrat ildiziga teskari proporsionaldir:

$$\bar{M} = \frac{V_{\frac{c \cdot \partial \bar{n}}{\partial t}}}{\sqrt{V_{\frac{\partial i}{\partial t}}}} \quad (4.1)$$

Fotopolimerlanish jarayonida faol markazning paydo bo'lishi yuqorida qayd etilganidek, haroratga bog'liq bo'lmaganligi tufayli, monomerning faollanishi uchun 17—25 kJ/mol miqdorida kvant energiyasi talab qilinadi. Fotopolimerlanish jarayonining tezligini oshirish massadida, reaksiyalar aralashmaga nur ta'sirida oson parchalanib, radikal hosil qiluvchi moddalar fotoinisiatorlar — sensibilizatorlar tushuniladi. Fotoinisiator yoki fotosensibilizator monomer molekulasini faollantira olmaydigan nur energiyasini yutib g'alayonlangan (faollangan) holatga o'tadi va u monomer molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashib, uni faollantiradi. Natijada faollangan monomer molekulasini o'z navbatida radikallarga parchalanib, faol markazlar hosil qilindi.



Ko'pincha fotosensibilizatorlar sifatida rezorsin, eozin kabi bo'yoq, moddalari va benzofenolga o'xshash moddalar ishlatiladi. Shuningdek, xlorofill hamda ba'zi bo'yoq moddalarning qoldiqlari ko'zga ko'rinadigan yorug'lik nuri ta'sirida boradigan polimerlanish jarayonini tezlashtiradi.

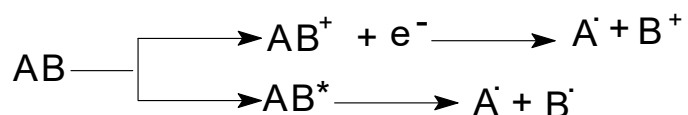
Keyingi yillarda fotokimyoviy polimerlanish jarayonidan poligrafiyanoshirlikda har xil fototasvirlarni olishda, lak-bo'yoq qoplamalarini qotirishda, har xil difraksiya panjaralari va linzalar, lazer nurlari yordamida uqish va yozish uchun galogrammalar tayyorlashda keng foydalanilmoqda. Keyingi paytda qisqa to'lqinli spektrlarga ega bo'lgan lazer nurlari yordamida bir qator monomerlarni polimerlab, ma'lum texnik xususiyatga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar olinmoqda.

Radiasion polimerlanish

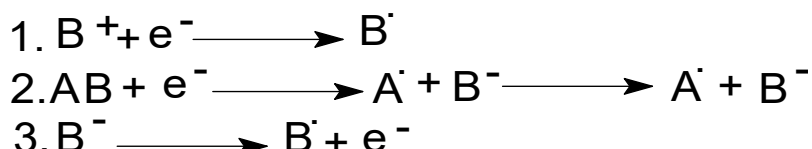
Monomer molekulalarining katta energiyaga ega bo'lgan ionlashtiruvchi α ; R ; $u^nUR^{la}R$ ta'sirida polimerlanish jarayoni radiasion polimerlanish deyiladi.

Nur ta'sirining birinchi bosqichida yuksak quvvatga ega bo'lgan rentgen, lazer va nurlar, yadroviy zarrachalar, tezlashtirilgan ion, neytron, deytron, proton kabi zarrachalar monomer molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida uning tarkibiga kiruvchi atom yoki molekuladan elektronlarni ajratib chiqaradi. Natijada nisbatan zaryadlangan zarrachalar, kationlar yoki kationradikallar hosil bo'ladi. Ionlanish jarayonida ajralib chiqqan, yuksak energiyaga ega bo'lgan elektronlar, monomer molekulasini bilan uchrashib, uni faol radikallarga qadar parchalaydi.

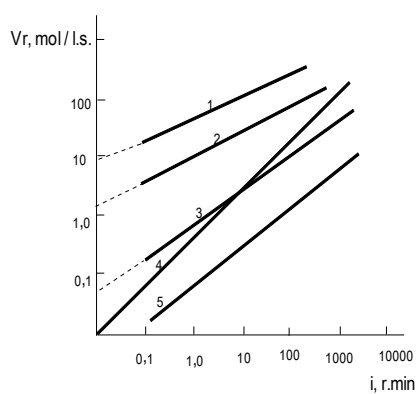
Demak, birinchi bosqichda yuksak energiyaga ega bo'lgan ionradikallar hamda erkin radikallar hosil bo'ladi.



Ikkinchi bosqichda, tezlatilgan atom va molekular, nurlanayotgan monomer molekulasiidagi radikallarga ta'sir etib manfiy va musbat zaryadlangan faol zarrachalar hosil qiladi:



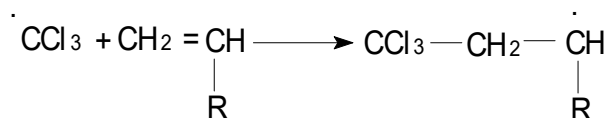
Hosil bo'lgan hamma tur zarrachalar polimerlanish jarayonini, monomerning har qanday agregat holatida (gaz, suyuq, va qattiq) tezlashtiradi. Shuni qayd etish kerakki, radiasion polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichi fotokimyoviy reaksiyalar qonuniga bo'ysunadi. Jarayon davrida bir qator qo'shimcha reaksiyalar ham kuzatilib, reaksiya mexanizmi murakkablashib boradi. Nurlanishning yuqori pog'onalarida polimerlanish jarayoni ionlar ta'sirida juda katta tezlik bilan boradi va hosil bo'lgan polimerlarning molekulyar massasi ham yuqori bo'ladi. Radiasion polimerlanish jarayonining asosiy xususiyatlaridan biri shundan iboratki, nur ta'sirida makromolekula o'sishi bilan bir qatorda uning parchalanishi ham kuzatiladi, ya'ni destruksiya uchray, yangi tip faol makroradikallar hosil qiladi va ularning yangi monomer molekulari bilan to'qnashib chiziqli tuzilishga ega bo'lgan makromolekula zanjiri o'rniga tarmoqlangan yoki tiqilgan to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan makromolekulalar hosil qiladi. Quyidagi 4.4-rasmda γ -nurlanishning intensivligi bilan har xil monomerlarning reaksiya tezligi orasidagi bog'lanish diagrammalari keltirilgan.



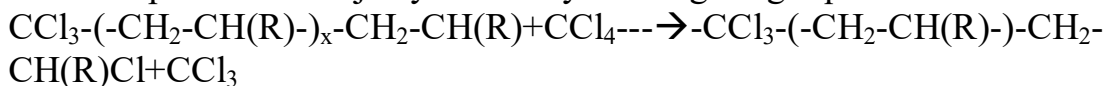
Yuqorida keltirilgan qonuniyatlarga asoslanib monomerlarning radiasion polimerlanish jarayoni ularning tabiatiga, tuzilishiga, kimyoviy faolligiga hamda reaksiya olib borilayotgan sharoitiga bogliq, degan xulosaga kelamiz. Demak, polimerlanishda eng yuqori tezlikni asetat monomerida kuzatiladi. Ko'pincha radiasion polimerlanish jarayoni

erituvchilar ishtirokida tezroq boradi. Misol uchun uglerod (IV)-xlorid erituvchi sifatida islatilganida radiasiya ta'sirida erituvchi molekulasida quyidagi o'zgarishlar sodir bo'ladi.

$\text{CCl}_4 \rightarrow \text{C}^* \text{Cl}_3 + \text{Cl}^*$ hosil bo'lgan uglerod (III)-xlorid radikali monomer bilan birikib faol markaz hosil qiladi:



Biroq, erituvchi miqdori oshgan sari (ya'ni aralashgan suyultirilgan sari) hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi kamayib boradi. Bu holat erituvchi molekulalarning γ -nur ta'sirida faol radikallar hosil qilib, zanjirning uzilish reaksiyasiga qatnashishi natijasida sodir bo'ladi. Shunday qilib, umuiiy holda radiasion polimerlanish jarayoni asosiy omillarga bog'liq bo'ladi.



a) *Nurlanish quvvatining ta'siri* (nurlanish intensivligi) ko'pgina gomogen sistemalarda polimerlanish tezligi nurlanishning 0,35—100 r/min oraliq miqdoriga turli proporsional bo'lib, quyidagi

$$V = K \cdot [M] \cdot J^n \quad (4.2)$$

qonuniyat bilan ifodalanadi. Odatda p ning 1 qiymati 0,5 - 1 oraliqda bo'lib, o'zgarib turadi. Geterogen sistemalar uchun bu tenglik boshqacha ko'rinishda bo'ladi. Polimerii hosil bo'lish miqdori esa Kobanov-Kargin taklif qilgan quyidagi formula bo'yicha topiladi:

$$A = \frac{e^{\alpha(1+\delta)D\tau} - 1}{e^{\alpha(1+\delta)D\tau} + \delta} \quad (4.3)$$

bu yerda $a = \frac{k_e \cdot k_{\phi\phi}}{k_{\phi\phi}}$ D—diffuziya koeffisienti;

τ — polimertanish vaqti.

b) *Issiqlik ta'siri*. Reaksiya aralashmada harorat ortib borishi bilan polimerlanish jarayonining tezligi ortib boradi. Odatda yadroviy (radiofaol) nurlar ta'sirida polimerlanish reaksiyasining faollanish energiyasi haroratni o'zgarishiga bog'liq bo'lmaydi. Polimerlanish tezligi esa polimer zanjirining o'sish energiyasi bilan zanjirning uzilish energiyasiga bog'liq bo'ladi. Chunki radiasion polimerlanishda inisirlash reaksiyasining faollanish energiyasi nolga tengdir.

Demak, $E_{p-II} = E_{z-uz} - 1/2 \cdot E_{z-uz}$ radiasion polimerlanishda energiya farqi $E = 17$ — 30 kJ/mol ni tashkil qiladi.

Hozirgi paytda radiasion polimerlanish reaksiyasi yordamida molekulyar massasi yuqori bo'lgan polimerlar va qo'shma sopolimerlar qattiq fazada yoki emulsiya muhitida olinmoqda.

v) *Radiasion polimerlanishga* fazoviy muhit ham katta ta'sir qiladi. Qattiq - suyuq kabi ikki fazadan iborat evtektik sistemalarda radiofaol nurlar ta'sirida polimerlanish jarayonini tezlashtirish usuli hozirgi ilmiy texnika davrda juda istiqbolli usullardan biri bo'lib kelmoqda. Ikki fazali evtektik sistemalarda ularning fazoviy diagrammalariga mos holda radiofaol inisirlash yordamida dastlabki mahsulotlarning o'zaro nisbatidan va polimerlanish jarayonining qaysi bosqichdalgidan qat'iy nazar oldindan belgilangan tartibga ega bo'lgan turli xil yuqori molekulyar massali sopolimerlar olish mumkin (masalan: akrilamid bilan malein angidrid, akrilonitril bilan stirol yoki akril kislotasining qator hosilalari bilan sopolimerlar hosil qilingan). Shunisi e'tiborga loyiqki, ikki fazali evtektik sistemada akrilamidning, benzoimid, fenantren, malein angidrid bilan polimerlanish jarayonida eruvchan sopolimerlar hosil bo'ladi. Jarayonning tezligi kristall yoki suyuq holatdagi monomerning polimerlanishi tezligiga nisbatan birmuncha yuqori bo'ladi. Akrilamidning suyuq fazada polimerlanishi natijasida uning erimaydigan sopolimerlari hosil bo'ladi.

Shunday qilib, radiofaol yoki yuksak energiyaga ega bo'lgan turli hil zarrachalar ta'sirida polimerlanish jarayoni hali chuqur o'rganilmagan, ammo bu usul yuqori molekulyar birikmalar olishning eng istiqbolli usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.

Radikalli radiofaol polimerlanish uslubidan tasqari polimer olishda ionli radiasion-polimerlanish usuli ham mavjud bo'lib, bu usul ikki turga bo'linadi:

- a) kationli radiasion-polimerlanish;
- b) anionli radiasion-polimerlanish.

Umumiy holda ionli radiasion-polimerlanish jarayoni asosan juda past —40°S da va undan past harorat darajasida olib boriladi. Reaksiye muhitning harorat darajasi pasayib borishi bilan ionli radiasion-polimerlanish mexanizmida borishi —40°S dan past haroratda kuchayib boradi. Demak, harorat darajasining o'zgarishiga qarab, qaysi holatlarda ionli yoki radikal jarayon kechayotganligini aniqlash mumkin.

Masalan: izobutilenning vinilidenxlorid bilan; stirolning metilmetakrilat yoki xlorostirol bilan sopolimerlanish jarayoni, harorat darajasi 0°S dan yuqori bo'lsa radikalli mexanizm bo'yicha — 40°Cda ham radikalli, ham ionli, —78°C da esa faqat kationli mexanizm qonuniyatlari asosida boradi. Hozirgi paytda ko'pchilik mamlakatlarda radiasionpolimerlanish usuli keng qo'llanilmoqda. Ayniqsa, qurilish materiallari olishda yog'och plastiklari tayyorlash usuli keng tarqalgan. Monomerlarning eritmalariga butirilgan yog'och qoldiqlari radiofaol nurlar bilan nurlantirish natijasida olingan mahsulotlar umuman chirimaydi, suvni o'ziga yutmaydi ham, bukmaydi ham, agressiv moddalar ta'siriga ham chidamlidir. Shu usul bilan polimerbeton kompozisiyalar olinmoqda. Shuningdek, sanoatda keng ishlatiladigan bir qator polimerlar, sopolimerlar va elastomerlar radiasion polimerlash usuli bilan olinmoqda. Xulosa qilib aytganda hozirgi zamon texnikasi taraqqiyotida muhim omil hisoblanadigan atom energiyasidan tinch maqsadda foydalanish istiqbollariidan biri, yadroviy energiya manbalaridan kimyoviy sanoatda polimerlanish jarayonni tezlashtiruvchi manba sifatida foydalanishlikdir.

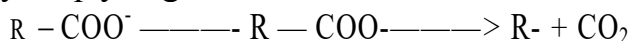
Radiasion-polimerlanish jarayoni birinchi marta 1925 yilda radon elementining a - zarrachalari hamda elektronlari yordamida asetilenning polimerlanishi jarayonida qo'llanilgan. 1939 yilda esa vinil monomerlarining suyuq holatda γ – nurlari ta'sirida polimerlanishi o'rganilgan.

1940 yillardan keyin atom energetikasining rivojlanishi kuchaygandan so'ng radiasion polimerlanish jarayonini o'rganish bo'yicha ilmiy izlanishlar butun dunyoda, jumladan Uzbekistonda ham keng quloch yoydi.

Polimerlanish reaksiyalarini tezlashtirish usullaridan yana biri elektrokimyoviy tezlashtirish hisoblanadi.

Bu uslub asosan elektr toki ta'sirida reaksiyon muhitda polimerlanish reaksiyasini boshlaydigan faol markazlar—erkin radikallar, ionlar (kation va anion) hamda ion-radikallar hosil qilishga asoslangan. Bu uslubning asosida elektrokimyo kursidan ma'lum bo'lgan anodli yoki katodli qaytarilish — Kolbe reaksiyasi yotadi. Ba'zi hollarda faol markazlar hosil qilish uchun sistemaga reaksiyon aralashmaning elektr o'tkazuvchanligini oshiruvchi xossalari kuchli bo'lgan maxsus moddalar qo'shiladi.

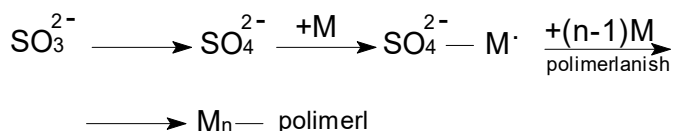
Demak, Kolbe reaksiyasi bo'yicha erkin radikallar manbai sifatida alifatik yo'g kislotalarning anionlari asosiy vosita bo'lib xizmat qiladi. Umumiy holda elektrokimyoviy jarayon quyidagicha boradi:



(Anodda kuzatiladigan oksidlanish reaksiyasi.)

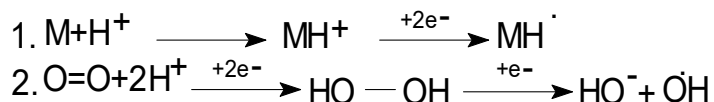
Natijada hosil bo'lgan erkin radikal $R\cdot$ stirol, butadien, izo pren, vinil-asetat, metilmetakrilat, vinilxlorid va shunga o'xshash monomerlarning radikal polimerlanish jarayonini tezlash tiruvchi faol markaz bo'lib xizmat qiladi.

Xuddi shuningdek, mineral kislotalarning anionlari (SO_4^{2-}) ni anodli oksidlanishidan polimerlanish jarayonini tezlashtiruvchi faol markaz erkin radikallar emas, balki anionradikallar hosil bo'ladi. Anodda polimerlanish



Katodda esa vodorod ionlari, kislorod yoki parchalangan monomer qoldiqlarining qaytarilishi natijasida faol markazlar hosil bo'ladi:

Yusorida qayd etilgan elektrokimvoviv tezlashtirish usuli bir aator kamchiliklarga ega.



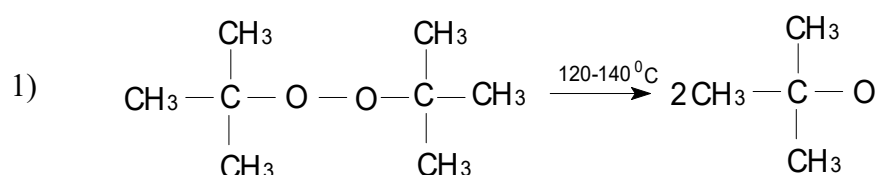
Birinchidan, bu usul bilan yuqori molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlarni sintez qilib bo'lmaydi.

Ikkinchidan, jarayon davomida hosil bo'lgan radikallar elektrodlar yuzasiga adsorblanib, o'z faolligini yo'qotishi natijasida qo'shimcha boshqa reaksiyalar ham sodir bo'lishiga olib keladi.

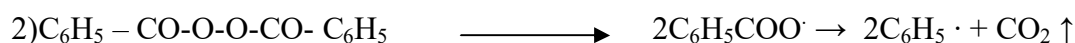
Uchinchidan, elektrokimyoviy usulni juda katta hajmlarda qo'llanishi ham birmuncha texnologik qiyinchiliklar tug'diradi. Shuning uchun polimerlar olishning

bu usuli faollanish tezligining sustligi, kam miqdorda reaksiya mahsuloti olinishi, qo'shimcha har xil destruktiv jarayonlar sodir bo'lishi tufayli amaliy ahamiyatga ega emas. Polimerlar hosil qilishning eng qulay usullaridan biri inisiatorlar ishtirokida polimerlashdir. Polimerlanish jarayonini tezlashtira oladigan moddalar *inisiatorlar* deyilib, ular ishtirokidagi polimerlanish *radikalli polimerlanish* deyiladi. Inisiatorlarning ahamiyati ularning yuqori bo'lmagan harorat, nur, mexanik va boshqa ta'sirlar yordamida oson parchalanib, faol erkin radikallar hosil qilishidadir. Ularning erkin radikallarga parchalanishi nisbatan kam energiyani talab qiladi va reaksiya muhitda tez faol markazlar hosil qilib jarayonni tezlashtiradi. Ko'pgina bunday kimyoviy faol moddalar o'rtasida molekulasida tarkibida peroksid, gidroperoksid hamda azo va diazo guruhlariga bo'lgan organik birikmalar katta ahamiyatga ega. Quyida yuqori molekulyar birikmalar olishning texnologik jarayonlarida keng ishlatiladigan inisiatorlarning muhim vaqillarini keltiramiz.

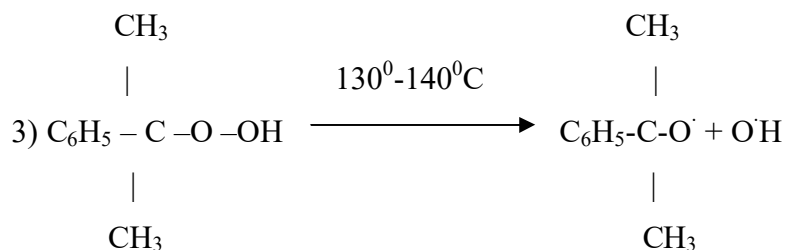
Peroksidlar: *uchlamchi butil peroksidi*:



benzoyl peroksidi:

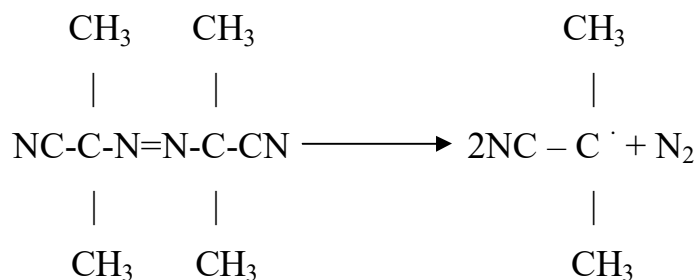


Gidroperoksidlar: *izopropil benzoilgidroperoksid*.

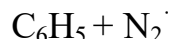
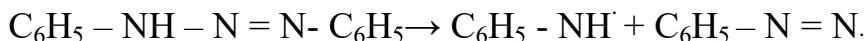


Shuningdek sanoatda natriy, kaliy, ammoniy persulfatlari ham keng ishlatilmoqda.

4) Azobirikmalardan azo-bis izobutironitril ham nisbatan past harorat ta'sirida ($50-70^\circ\text{C}$) o'zidan bir molekula azot ajratib, ikkita faol erkin radikal hosil qiladi:



5) diazoaminobenzol esa:

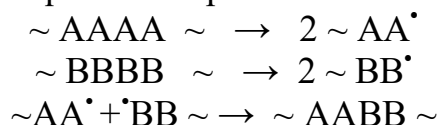


ko'rinishida parchalanib, erkin radikallar hosil qiladi.

Azo- va diazo-birikmalar oddiy sharoitda nisbatan beqaror moddalar bo'lib, harorat, nur va mexanik ta'sir ostida tezda faol radikallarga parchalanib ketadi. Parchalanish jarayoni birikma molekulasidagi C-N bog'ining gomolitik uzilishi natijasida ro'y beradi. Polimerlanish jarayonida ishlatiladigan bir qator inisiatorlarning gomolitik parchalanishining faollanish energiyasi, shu birikma molekulasidagi uzilayotgan bog'ning mustahkamlik energiyasiga tengdir (126-146,5 kJ/mol).

Ammo hosil bo'lgan termoelastoplastning tarkibida turli qoldiqlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba'zi xossalari pasayadi. Bulardan tashqari, qo'shma sopolimerlar quyidagi usullar bilan olinadi:

1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta'sir (masalan, ultratovush to'lqinlari, har xil nur va h.k.) ida makroradikallarga aylanib, ularning rekombinasiyalanishi tufayli qo'shma sopolimerlar hosil bo'ladi:



O'tkazilgan ilmiy izlanishlar ko'rsatdiki, tajribaviy izlanishlar uchun ishlatiladigan inisiatorlarning yarim yemirilish (parchalanish) davrini aniqlash uchun reaksiya vaqtining tartibiga mos kelgan inisiatorlar tajriba uchun tanlab olinadi. Bunday inisiatorlarning yarim yemirilish davridan olingan logarifmik qiymati, harorat darajasining ortishiga bog'liq bo'lib, u chiziqli tartibda kamayib boradi.

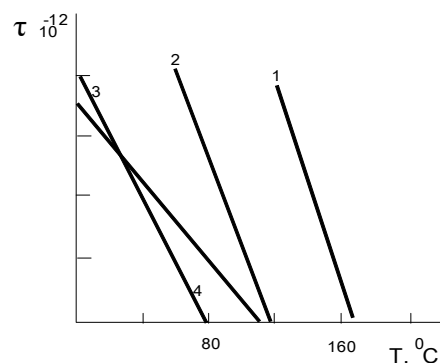
Polimerlar ishlab chiqarish jarayoni sharoitida inisiatorlarga quyidagicha talab qo'yiladi:

a) jarayon haroratida ekrin radikallarga

oson parchalanishi kerak.

b) oddiy sharoitda ular barqaror bo'lishi kerak.

Inisiatorning parchalanish tezligi, erituvchilarning tabiatiga bog'liq bo'lmasdan birinchi tartibli kinetik qonunga bo'ysunishi hamda tezlik konstantasi $K=10^{-4}-10^{-6} \text{ C}^{-1}$ ga teng bo'lishi talab qilinadi.

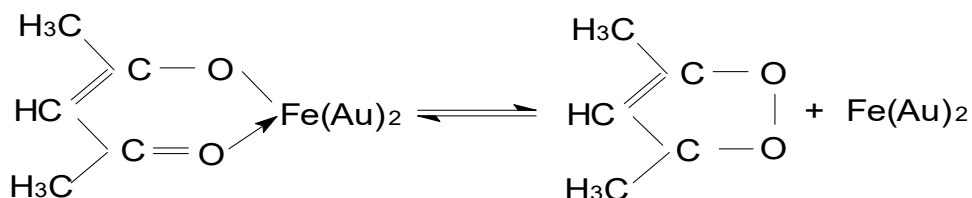


4.5-rasm. Inistatorlarning yarim emrilish vaqtini haroratiga bog'liqligi.

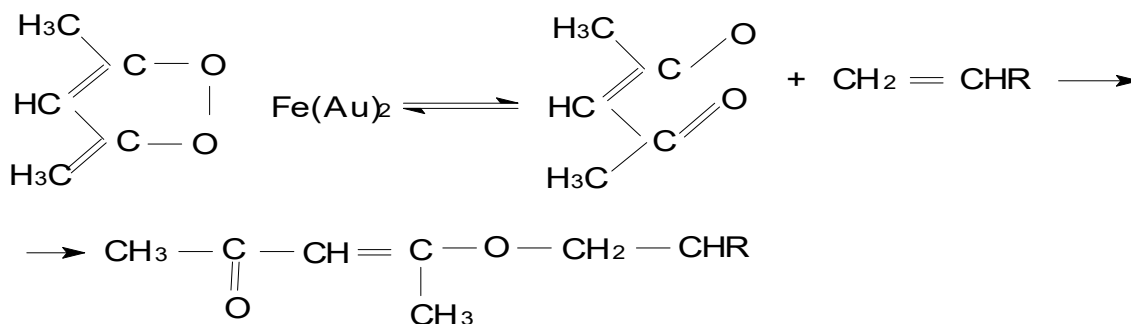
1- uchlamchi butil peroksidi; 2- benzoil peroksidi; 3- dinitril-izo-bismoy kislota;

4-persul'fatlar.

Polimerlanish jarayonining inisiatorlari sifatida tarkibida metall atomlari bilan ichki molekulyar kompleks bog'lar hosil qilgan holat birikmalar ham ishlatiladi. Bunday holat birikmalarning polimerlanishini tezlashtirish hamda erkin radikallarga parchalanish jarayonlari ilmiy jihatdan chuqur o'rganilmagan. Ko'pchilik hollarda ilmiy tajribalar asosida bunday birikmalar ishtirokida polimerlanish jarayoni radikal mexanizm asosida borishi haqida aytib o'tilgan. Masalan: temir asetil asetonat quyidagicha parchalanib, erkin radikallar hosil qiladi:



Hosil bo'lgan yopiq halqali radikal ichki molekulyar o'zgarish tufayli erkin radikal (faol markaz) hosil qilib, polimerlanishni tezlashtiradi:

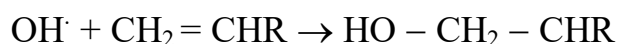


Polimerlanish jarayonini past haroratda olib borish maqsadida keyingi paytda uni oksidlanish-qaytarilish uslubida tezlashtirishdan ham keng foydalanilmoqda. Natijada monomerning polimerlanish davrida sodir bo'ladigan qo'shimcha jarayonlar soni kamayib, hosil bo'layotgan polimerlarning xossalari ham o'zgaradi. Oksidlanish-qaytarilish uslubida polimerlanishni tezlashtirish uchun inisiatorlar tarkibiga qaytaruvchi moddalar (promotorlar) qo'shiladi. Qaytaruvchilar sifatida silfitlar, tiosulfitlar, temir va boshqa metallarning ikki valentli tuzlari, shuningdek, pirogallol, oksialdegid va oksikiislotalar ham ishlatiladi. Polimerlanish jarayonini oksidlash-qaytarilish uslubi bilan tezlashtirishning asosiy xususiyatlaridan biri – radikal hosil bo'lish reaksiyasining faollik energiyasi qiymatining kichikligidir:

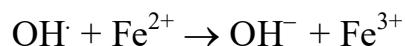


Masalan: polimerlanishni tezlashtiruvchi moddalarning issiqlik ta'sirida parchalanishi uchun 146 kJ/mol' energiya talab e'tilsa, qaytaruvchilar ishtirokida faollanish energiyasi 83,6 kJ/mol' ga qadar pasayadi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari asosida faol markazlarning hosil bo'lish mexanizmi quyidagidan iborat. Masalan, vodorod peroksid bilan temirning ikki valentli tuzlari o'rtasida o'zaro ta'sir natijasida erkin gidroksil radikallar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan erkin

radikallar monomer molekulasi bilan o'zaro ta'siri natijasida polimerlanish jarayonini boshlab beradigan faol markazlarga aylanadi.

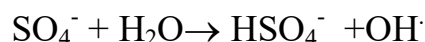


Jarayon muhitida qaytaruvchi modda (promotor)ning miqdori reaksiya uchun olingan monomer massasiga nisbatan 0,001 % ga teng bo'lishi shart. Agar bu muhitda Fe^{+2} ionlar miqdori me'yoridan biroz ortsa, u holda ularning faol radikallar bilan o'zaro ta'siri natijasida radikallar qisman anionlarga aylanadi:



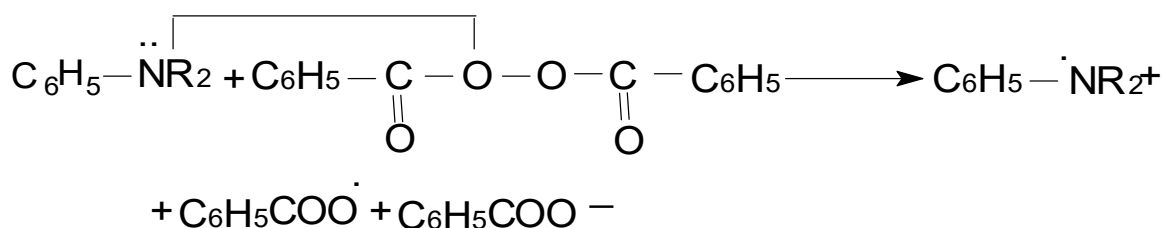
Natijada bu reaksiya, jarayon tezligini kamaytirib, polimerlanish darajasini pasaytiradi. Shuning uchun ham oksidlovchi modda sifatida persulfat tuzlarining ishlatilishi yuqoridagi qo'shimcha jarayonlarning ro'y berishiga barham beradi.

Bu usulda ham temir tuzlari bilan persulfatlar orasida boradigan o'zaro ta'sir natijasida erkin radikallar o'rniga faol anionradikal SO_4^{2-} hosil bo'ladi:



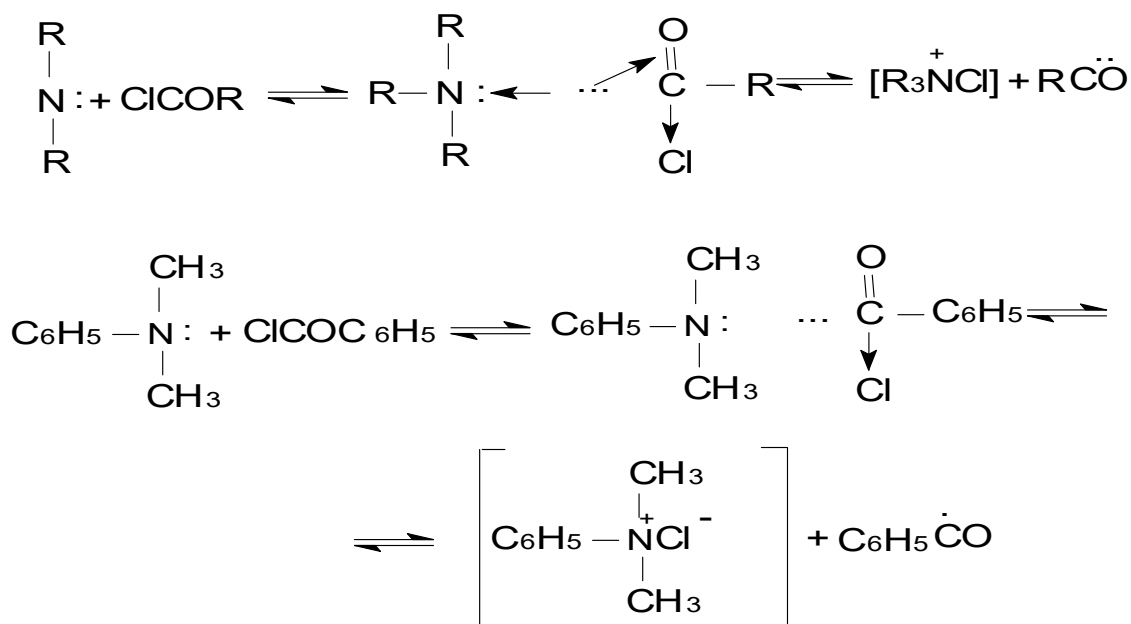
Hosil bo'lgan faol radikallar ishtirokida polimerlanish jarayoni boshqa usullarga nisbatan past harorat darajasida olib borishga imkoniyat tug'diradi.

Polimerlanish jarayonini olib borishda muhitga (asosli, kislotali yoki organik erituvchi ishtirokida) va polimerlash usuliga qarab, inisiatorlar sistemasini tanlash ham maqsadga muvofiqdir. Masalan, organik erituvchilar ishtirokida polimerlanish jarayoni uchun akrilperoksidlarni inisiatorlar sifatida, qaytaruvchi moddalar sifatida esa uchlamchi aromatik aminlarni ishlatish maqsadga muvofiqdir. Bunday sistemada oksidlanish-qaytarilish jarayoni quyidagicha boradi:



Bunday oksidlanish-qaytarilish sistemalarining afzalligi shundan iboratki, birinchidan gomolitik parchalanish reaksiyasining tezligi oshiriladi; ikkinchidan polimerlanish jarayonini past haroratda olib borish uchun imkoniyat yaratiladi va uchinchidan, hosil bo'lgan polimerlar tarkibida qaytaruvchi modda molekulasining qoldiqlari uchramaydi. Keyingi paytlarda polimerlarning fizikaviy, kimyoviy va mexanik xossalarini yaxshilash maqsadida ko'pincha yuqorida keltirilgan oksidlanish-qaytarilish ko'rinishidagi binar sistemalar polimerlanish jarayonini tezlashtirish maqsadida ishlatilmoqda. Ko'p holda binar sistemadan iborat inisiator komponentlarining o'zaro ta'sirlashuvi natijasida faol markaz – erkin radikallar bilan bir qatorda ion-radikallar hosil bo'ladi. Bu reaksiya oraliq mahsulotlar, ya'ni zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) hosil bo'lishi bilan boradi. Bunga misol

sifatida uchlamchi aminlar bilan galloidalqillar va galloidacillar orasida ZUK hosil bo'lish reaksiyasini (Menshutkin reaksiyasi) keltirish mumkin :



Bunday inisiator sistemalar yordamida polimerlanish jarayonini 0°C va undan past haroratda yuqori tezlikda olib borish mumkin. Muhitning qutbliligi (dielektrik doimiyligi) ortib borishi bilan inicirlanish reaksiyasi tezligi, polimerlanish tezligi va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi ham ortib boradi. Zaryad uzatuvchi komplekslarning hosil bo'lishi muhitning, ya'ni erituvchining elektrik xususiyatlariga ham bog'liq ekan. Radikalli polimerlanish jarayonida reaksiyani faollanish energiyasini qancha bo'lsa, polimerlanish tezligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Polimerlanishda reaksiya tezligi ham shuncha yuqori bo'ladi. Polimerlanishda reaksiya tezligining kattaligi ko'pchilik hollarda inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizining qiymatiga tog'ri proporsionaldir. Agar polimerlanish tezligini V_{pol} bilan belgilasak, u holda $V_{\text{pol}} = k\sqrt{i}$ bu yerda, k - jarayon tezligining doimiyligi; i - inisiator miqdori.

Polimerlanish darajasining qiymati P esa inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizning qiymatiga teskari proporsionaldir:

$$P = k \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (4.4)$$

Agar polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati P ma'lum bo'lsa, jarayon tezligini, monomerning polimerlanishi uchun sarf bo'lish miqdori orqali ifodalash mumkin. Demak jarayonning har bir bosqichida hosil bo'layotgan erkin radikal hisobiga X miqdor monomer sarf bo'ladi.

Agar polimerlanish jarayonida faol markaz hosil bo'lish tezligini V_{in} deb, inisiator molekulasini har bir ikkita faol erkin radikal hosil bo'lishini e'tiborga olsak, tezlik 2 marta ortadi. U holda $2 V_{\text{in}} X$ ta monomer molekulasini erkin

radikallar bilan birikkan bo'ladi. Bu ko'paytma ayni vaqt birligi ichida sarf bo'layotgan monomer miqdorini ifodalagani uchun polimerlanish tezligi $V_{pol} = 2V_{in} X$ bo'ladi. Bundan

$$V_{in} = \frac{V_{pol}}{2x} \quad (4.5)$$

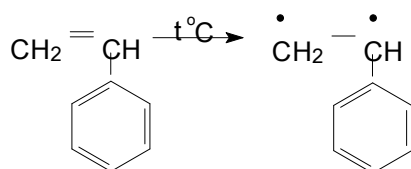
Redoks (oksidlanish-qaytarilish) polimerlanish jarayoni uchun bu ifoda quyidagicha yoziladi.

$$V_{in} = \frac{V_{pol}}{x} \quad (4.6)$$

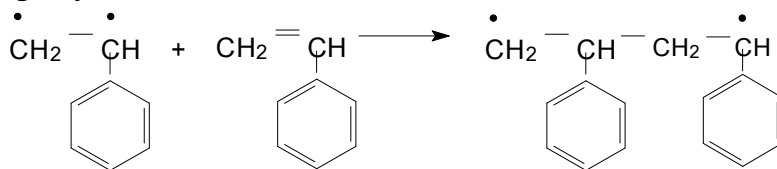
Chunki, oksidlanish-qaytarilish sistemalarida inisiatorning bir molekulasini hisobiga faqat bitta faol erkin radikal hosil bo'ladi. Amaliy tajribalar yordamida polimer zanjirining oxirida inisiatorning parchalari mavjudligi aniqlangan. Shu sababdan yuqorida keltirilgan tenglamalarning har ikkala holatida ham inisiator monomer bilan o'zaro ta'sirlanish reaksiyasining mexanizmi asosan inisiator amaliyotiga bog'liq bo'lishi aniqlangan.

Amalda inisiatorlar samaradorligi (f) 0,3-0,8, ba'zi hollarda 1 ga yaqin bo'ladi. Shuning uchun ham polimerlanishning faollik energiyasi jarayonni tezlashtirish usullariga bog'liq bo'ladi. Masalan, metilmetakrilatni nur ta'sirida polimerlashda faollanish energiyasi E_a oksidlanish-qaytarilish sistemalari (benzol peroksid) yordamida tezlashtirilganda esa 52 kJ / mol'ga teng bo'ladi.

Issiqlik ta'sirida radikal polimerlanish jarayoni tezlashadi, bunday polimerlanish termik polimerlanish deyilib, toza monomer molekulasidagi qo'shbog' issiqlik ta'sirida uzilib erkin radikallar, ya'ni faol markaz hosil qiladi. Masalan:



Hosil bo'lgan faol biradikallar monomer molekulasini bilan birikib o'suvchi biradikalli zanjirga aylanadi:



O'sayotgan faol biradikalli zanjir navbatdagi monomer molekulasini bilan birikib makroradikalga aylanadi. Termin polimerlanish jarayoni juda sekin boradi va harorat darajasi orta borishi bilan reaksiyaning tezligi ortadi. Ko'pchilik monomerlar termik polimerlanishga juda sust kirishadi. Masalan, vinilasetat, akrilonitril, vinilxlorid kislorod ishtirokisiz harorat ta'sirida polimerlanmaydi. Stirol, akril kislota va uning hosilalari juda sekin polimerlanadi, harorat darajasi ortishi bilan polimerlanish jarayoni ancha tezlashadi.

Tayanch so'zlar

Polimerlanish jarayonining regulyatorlari- zanjirni uzatilishida ishtirok etayotgan moddalarga aytiladi

Polimerlanish- molekulasida bir yoki bir necha xil faol funksional guruhlar bo'lgan quyi molekulyar moddalar — monomer molekulalarining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga aytiladi.

Savollar

1. Polimerlanish deb nimaga aytiladi?
2. Polimerlanish jarayoni asosan qanday bog'lar hosil qilish orqali amalga oshiriladi?
3. Polimerlanish reaksiyasi tezligiga qarab nechiga bo'linadi ?
4. Zanjirli polimerlanish bilan bosqichli polimerlanish bir biridan qanday farq qiladi

Test

1. To'yinmagan birikmalarning polimerlanish qobiliyatini dastlab qaysi olim tekshirgan?
A) Arrhenius
B) Vant-Goff
C) S.B. Lebedev
D) Butlerov
2. Termodinamika nuqtai nazardan qaraganda polimerlanish jarayonida monomerning erkin energiyasi qanday o'zgaradi?
A) Kamayadi
B) Ortadi
C) Avval kamayib, so'ngra ortadi
D) Avval ortib, so'ngra kamaydi
3. Monomer molekulalarining o'zaro birikib, yuqori molekulyar birikma hosil qilish jarayoniga deyiladi.
A) polimerlanish reaksiyasi
B) birikish reaksiyasi
C) ionli polimerlanish reaksiyasi
D) polikondensatlanish reaksiyasi
4. Polimer analogik va makromolekulyar reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan funksional guruhlarining reaksiya mexanizmi va tezligiga ta'siridan qanday effek kuzatiladi?
A) qo'shni effekt
B) issiqlik effekti
C) izomerlanish effekti
D) polimerlanish effekti

5. Konsentrasyon effekti deb ... aytiladi

- A) makromolekula atrofida reaksiyaga kirishayotgan guruhlarining konsentratsiyasini o'rtacha konsentratsiyaga nisbatan oshishiga
- B) polimer molekulasining o'zgarishiga
- C) konfiguratsiyasining o'zgarishiga
- D) konsentratsiyaning o'zgarishiga

6. Polimerda zanjir uzunligi va tuzilishi o'zgarishidan yon funksional guruhlarining quyi molekulyar birikmalar bilan almashinishi hisobiga boradigan reaksiyalar ... deyiladi

- A) polimeranalogik o'zgarish
- B) gidrolizlanish
- C) polimerlanish
- D) destruksiya

7. Polimer zanjirlarining issiqlik harakati tufayli hosil bo'lgan aylanish izomerlari ...

- A) makromolekulaning konformatsiyasi
- B) makromolekulaning yoyilishi
- C) makromolekulaning ingibitorlashi
- D) makromolekulaning gibrizlanishi

8. Polimerlanish reaksiyasini butunlay to'xtatuvchi moddalar nima deb ataladi?

- A) ingibitorlar
- B) initsiatorlar
- C) katalizatorlar
- D) nur energiyasi

9. Polimerlanish reaksiyasi tezligini ko'rsatuvchi asbobni ko'rsating

- A) dilatometr
- B) osmometr
- C) spektrometr
- D) areometr

10. Polimerlanish reaksiyasini tezlatuvchi moddalar nima deb ataladi?

- A) initsiatorlar
- B) katalizatorlar
- C) nur energiyalari
- D) ingibitorlar

11. Vinil monomerlari ($\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2$) ishtirokida polimerlanganda qanday aktiv markaz hosil bo'ladi?

- A) Erkin radikal

- B) Anion
- C) Switter-ion
- D) Kation

12. O'sib borayotgan makroradikallar o'zaro (birikib) to'qnashib zanjirni uziladi. Bu jarayon fanda nima deb yuritiladi?

- A) Rekombinatsiya
- B) Galayonlanish
- C) Disprportsiyalanish
- D) Gomopolimerlanish

13. Past molekular modda (monomer) ning molekular zanjir oxirida lokallashgan aktiv markazga ketma-ket birikishidan yuqori molekular birikma hosil bo'lish jarayoni qanday nomlanadi?

- A) polimerlanish
- B) parchalanish
- C) polikondensatlanish
- D) izomerlanish

14. Molekular zanjir hosil bo'lishida ishtirok etadigan aktiv markazlarning kimyoviy tabiatiga ko'ra polimerlanish qanday turlarga bo'linadi?

- A) radikal va ion polimerlanish
- B) gomopolimerlanish va ionli polimerlanish
- C) gomopolimerlanish va sopolimerlanish
- D) ion polimerlanish va sopolimerlanish

15. Kreslan tola qaysi monomerdan olinadi?

- A) akrilonitril
- B) metakrilonitril
- C) akrilamid
- D) vinilamin

16. Sintetik kauchuk dastlab qaysi uglevodorodni polimerlash orqali olingan?

- A) butadien -1,3
- B) xloropren
- C) Izopren
- D) butadien-1,2

17. Erkin radikallar hosil bo'lish jarayoni uslubiga qarab qanday amalga oshadi?

- 1) termik. 2) fotokimyoviy. 3) rentgen. 4) lazer. 5) radiatsion nur
- A) 1,2,3,4,5
 - B) 2,3
 - C) 1
 - D) 1,2,5

18. Polimerlanish tezligining inisator miqdoriga bog'liqligini logarifmik tenglamasini aniqlang

- A) $\lg V = \lg K [M] + \lg [i]$

- B) $\lg V = K \lg [M] + \lg \sqrt{i}$
 C) $\lg V = \lg K [M] + [I]$
 D) $\lg V = \lg K [M]^2$

19. Migrasion polimerlanishni o'sayotgan zanjir monomerni biriktirib olgandan so'ng o'zining barqarorlik faoliyatini o'zgartiradi

- A) faolligini yuqotib molekulaga aylanadi
 B) faolligini yuqotib aktiv markazga aylanadi
 C) faolligini yuqotmay molekulaga aylanadi
 D) Faoligini yuqotmay aktiv markazga aylanadi

20. Fotokimyoviy polimerlanish bu

- A) polimerlarni yorug'lik nuri bilan polimerlanishi
 B) monomerlarni kislota ta'sirida polimerlanishi
 C) monomerlarni ishqor ta'sirida polimerlanishi
 D) monomerlarni yorug'lik nuri bilan polimerlanishi

21. Rekombinasiyalanish va disproporsiyalanish radikal polimerlanishning qaysi bosqichida ruy beradi?

- A) zanjirning uzilish bosqichida
 B) aktiv markaz hosil bo'lishida
 C) zanjirning o'sish bosqichida
 D) B, C

22. Yopiq halqali polimerlanish o'zining xarakteriga ko'ra necha xil bo'ladi va qaysilar?

- A) 2 xil zanjirli, bosqichli
 B) 3xil, zanjirli, bosqichli, halqali
 C) 1xil zanjirli
 D) 2 xil, zanjirli, halqali

23. Quyidagi keltirilgan tenglama nimani ifodalaydi
$$\bar{P} = \frac{K_3 \cdot y_c}{\sqrt{K_{c \cdot y_c}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{R_u \cdot \sqrt{i}}}$$

- A) o'rtacha polimerlanish darajasini
 B) o'rtacha bosimni
 C) polimerlanish tezligini
 D) polimerlanish o'rtacha tezligini

24. Radiatsion polimerlanish nima?

- A) α, β, γ - nurlar ta'siridagi polimerlanishi
 B) IQ nurlar
 C) UB nurlar
 D) quyosh nuri

25. Asetilenni funktsionalligi nechaga teng?

A)1 B)2 C)3 D)4

26. Ushbu moddalardan qaysilari polimerlanish reaksiyasiga kirishadi?

1. stirol. 2. propan 3. propilen 4. 1,2-dixloretan

5. brometan 6. etanol

A)1,3

B) 2,4

C)1,5

D) 3,6

27. Qaysi polimer polimeranologik reaksiyalar yordamida olinadi.

A) polivinilspirt

B) polivinilftorid

C) polivinilxlorid

D) polietilen

28. Sintetik polimerlarni qanday reaksiyalar yordamida olish mumkin?

1) Neytrallanish 2) Kucherov reaksiyasi 3) Polimerlanish

4) Zinin reaksiyasi 5) polikondensatlanish 6) oksidlanish

A) 3,5

B) 3,4

C)1,2

D) 2,6

29. Radikal polimerlanish jarayonida hosil bo'lgan radikallar qachongacha mavjud bo'la oladi?

A) faqat boshida

B) boshidan oxirigacha

C) jarayon o'rtalarigacha

D) 0,1 sekundgacha

30. Polimerlanish reaksiyasi ba'zan zanjirli, ba'zan esa bosqichli amalga oshadi. Bu jarayon asosan nimaga bogliq?

A) reaksiya tezligiga

B) reaktor sigimiga

C) reaksiya tartibiga

D) reaksiya molekuligiga

31. Termik polimerlanishga qanday hodisa kuzatiladi?

A) issiklik ta'sirida radikal polimerlanish jarayoni tezlashadi

B) monomer molekularning katta energiyaga ega bo'lgan ionlashtiruvchi α , β , γ nurlar ta'sirida polimerlanadi

C) monomerlar yorug'lik nuri ta'sirida polimerlanadi

D) monomer molekulasiga ma'lum miqdorda kvant nur yutilishi kuzatiladi

32. Molekulasida bir xil aktiv funksional guruhlar bo'lgan quyi molekulyar moddalar – monomer molekulalarning o'zaro birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishi qanday jarayon hisoblanadi?

- A) ichki molekulyar reaksiyalar
- B) sopolimerlanish
- C) destruksiyanish
- D) polimeranologik o'zgarishlar

33. Quyidagi inisiatorlardan qaysilari parchalanganda fenil radikali hosil bo'ladi. 1) benzoil peroksidi 2) kumol peroksidi 3) kumolgidroperoksidi 4) nadbenzoy kislota 5) uchlamchi butil peroksidi 6) vodorod peroksidi

- A) 1,2,3,4 B) 1,2,4,5 C) 2,4,5,6 D) 1,3,5,6

34. Initsiatorning miqdori 4 marta oshirilsa akrilonit-rilning polimerlanishida, reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

- A) 2 marta ko'payadi
- B) 4 marta ko'payadi
- C) 2 marta kamayadi
- D) 4 marta kamayadi

35. Monomerning miqdori 4 marta oshirilsa akrilonitrilning polimerlanishida $\bar{P}_n$ qanday o'zgaradi?

- A) 4 marta ko'payadi
- B) 2 marta ko'payadi
- C) 2 marta kamayadi
- D) 4 marta kamayadi

36. Monomerning miqdori 4 marta oshirilsa akrilonitrilning polimerlanishida reaksiya tezligi qanday o'zgaradi?

- A) 4 marta ko'payadi
- B) 2 marta ko'payadi
- C) 2 marta kamayadi
- D) 4 marta kamayadi

37. Agar aktiv markaz radikal bo'lsa polimerlanish reaksiyasi qanday mexanizmida boradi?

- A) Zanjirli
- B) Bosqichli
- C) Uzlüksiz
- D) Uzlukli

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.
3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>

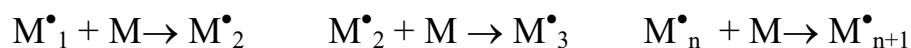
5-mavzu. Radikal polimerlanish kinetikasi

Reja

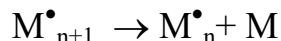
- 1.Radikal polimerlanish kinetikasiga ta'sir etuvchi omillar. Radikal polimerlanish kinetikasining umumiy tenglamasi.
- 2.Polimerlanish termodinamikasi. Polimerlanish jarayonida entalpiya va entropiya o'zgarishi.
- 3.Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri.
- 4.Yuqori konversiyada polimerlanish

1.Radikal polimerlanish kinetikasiga ta'sir etuvchi omillar. Radikal polimerlanish kinetikasining umumiy tenglamasi

Zanjirning o'sish jarayoni radikalli polimerlanish jarayonlarida bir necha daqiqalar oralig'ida ro'y beradi va o'sayotgan zanjirning uzilishi bilan to'xtaydi. Reaksiya muhitda ma'lum miqdorda polimer hosil bo'lishi bilan sistemaning qovushoqligi ortib boradi, natijada polimerlanish jarayonining boshlang'ich holatiga nisbatan polimerlanish tezligi o'zgarmagan holda makromolekulalarning o'sish doimiyligi kamayib boradi. Masalan, vinilasetat 57% polimerlanganidan keyin makromolekulalarning o'sish doimiyligi reaksiyaning boshlang'ich holatiga nisbatan 3 baravar kamaygan bo'lsa, 65% monomer polimerlangandan keyin bu kattalik 22 baravar kamayadi. Makroradikallar o'sish reaksiyasining faollanish energiyasi, peroksidlarning faol radikallarga parchalanish reaksiyasining faollanish energiyasidan 4-5 marotaba kam bo'lib, taxminan 21-34 kJ/mol'ga teng. Umumiy holda makroradikalning o'sishi monomer molekulalarning reaksiyalardan tarkib topgan jarayondir. Zanjirning o'sishi natijasida boshlang'ich faol markaz monomer molekulalari bilan birikib makroradikallarga aylanadi. Demak:



Zanjirning o'sish jarayoni qaytar bo'lib, monomer molekulalari makroradikallarga birikishi bilan bir qatorda, o'sayotgan makroradikallardan ajralib chiqishi ham mumkin ;

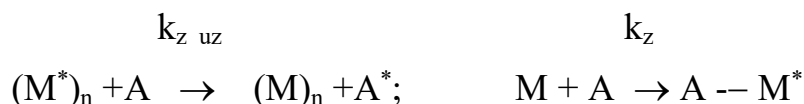


Shu sababdan muvozanatda faol markazlar bilan ma'lum miqdor monomer ishtirok etadi. Sistemadagi monomerning muvozanat konsentrasiyasini sistemaning termodinamik kattaliklarini aniqlash yo'li bilan topish mumkin. Bu yerda uchta muhim qoida mavjud:

1. Faol markazning paydo bo'lishi katta energiya talab qiladi va kichik tezlik bilan sodir bo'ladi.
2. Polimerlanish zanjirining rivojlanishi uchun kerakli faollanish energiya kichik qiymatga ega, lekin rivojlanish juda katta tezlik bilan boradi.
3. Makroradikal zanjirning uzilishi uncha katta faollanish energiya talab qilmaydi va nisbatan katta tezlikda boradi.

Zanjirning uzatilishi

Radikal mexanizmda zanjirli polimerlanishning muhim xususiyatlaridan biri shundan iboratki, faol markaz yoki o'sayotgan makroradikallar jarayoni muhitdagi ikkilamchi birikmalar molekulalari yoki ularning qoldiqlari bilan to'qnashib (keyin esa) o'sish markazini uzatadi. Zanjirning uzatilishi faol markazlarning yoki o'sayotgan radikallar (M_n) ning erituvchi modda molekulalari A bilan to'qnashuvi natijasida ham yuzaga chiqadi:



Bu yerda K_{uz} zanjirni uzatilish reaksiyasi doimiyligi. Shunday qilib, reakcion muhitda ikkita yangi zarracha faolligini yo'qotgan makromolekula (M)_n va polimerlanish jarayonini davom ettiruvchi zarracha – yangi faol markaz hosil bo'ladi. Yuqoridagi mulohazaga asosan zanjirning uzatilish reaksiyasining tezligi quyidagi tenglama bilan ifodalana oladi :

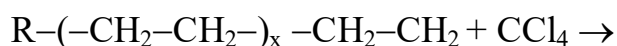
$$V_{uz} = K_{z\text{ uz}} [(M^*)_n] \cdot [A] \quad (5.7)$$

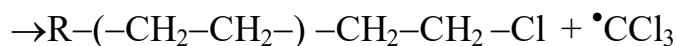
Bu yerda A zanjirni uzatuvchi zarracha yoki molekula.

Radikal polimerlanish jarayoni uchun :

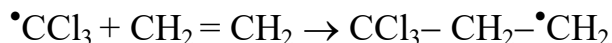


ркин radikallar bo'lib, polimerlanishni tezlashtiradigan faol markazlardir. Zanjirning uzatilish reaksiyasining mexanizmi ham yuqoridagi sxema bo'yicha boradi. Misol tariqasida, etilenning erituvchi CCl₄ polimerlanish quyidagicha ko'rsatish mumkin: o'sayotgan makroradikal



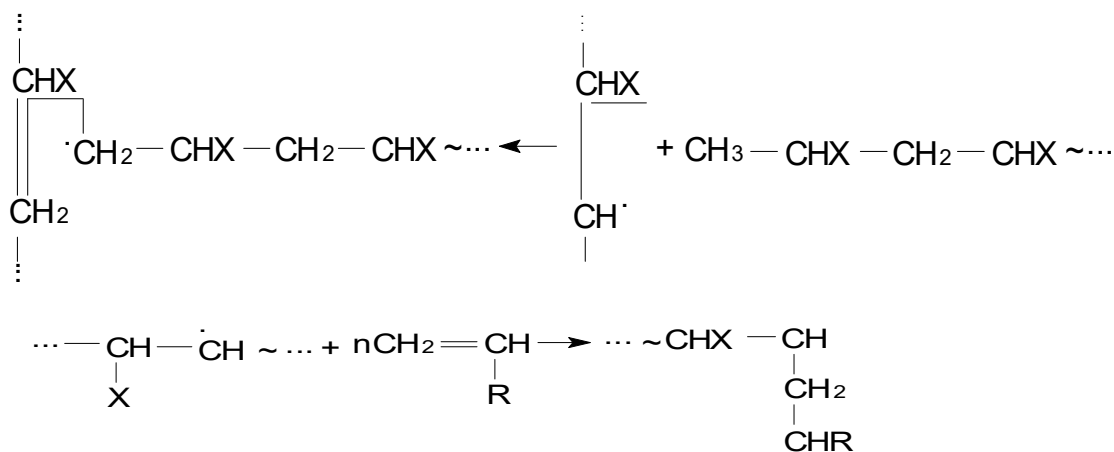


Natijada o'sayotgan o'sayotgan zanjir makroradikal o'z faolligini yo'qotib so'nadi, hosil bo'lgan erituvchi molekulasini radikal monomer molekulasini bilan to'qnashib yangi faol markaz hosil qiladi :



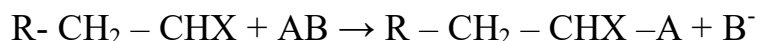
Bunday jarayondan foydalanib, etilen va tetrahlormetanning o'zaro miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish bilan polimerning molekulyar massasini oshirish yoki kamaytirish mumkin (butun jarayonni nazorat qilib boorish ham mumkin). Zanjirni uzatilishida ishtirok etayotgan moddalarni *polimerlanish jarayonining regulyatorlari* deyiladi.

Hozirgi zamon kimyo sanoatida yuqori molekulyar birikmalarni sintez qilish uchun ana shunday regulyatorlar keng qo'llanilmoqda. Polimerlanish jarayonida zanjirning uzatilish reaksiyasi qutblangan erituvchilar bilan bir qatorda ba'zi qutblanmagan erituvchi (uglevodorod)lar ishtirokida ham kuzatiladi. Shu sababdan ham zanjirning uzatilish reaksiyasining tezligi, shu reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning tabiatiga va tuzilishiga , ularning tarkibiga va atomlar guruhining yoki monomer radikalining faolligi ortishi bilan keskin ortib boradi. Makromolekula orqali zanjirning uzatilishi natijasida o'sayotgan makroradikalning faolligi so'nib boradi va bu jarayon quyidagicha ifodalanadi:



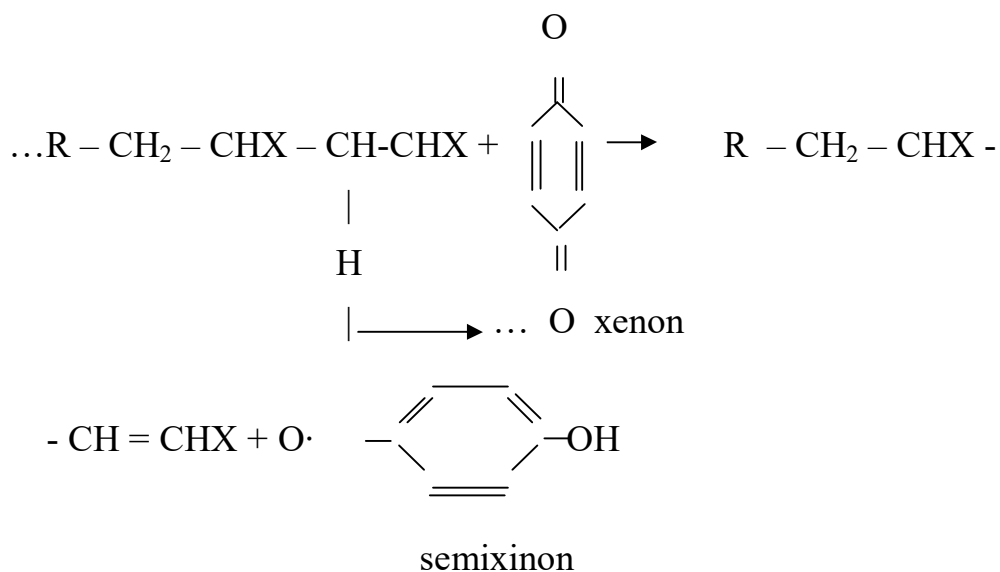
Hosil bo'lgan yangi makroradikal ishtirokida monomer molekulasini polimerlanib tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lgan polimerni hosil qiladi:

Tarmoqlangan tuzilishiga ega bo'lgan polimerlarni aynan shu usul bilan olinadi. Bu usul bir qator fizikaviy, kimyoviy xususiyatlari yaxshilangan makromolekulasi «tiqilgan» sun'iy va sintetik yuqori molekulyar birikmalar olishda keng qo'llanilmoqda. Ba'zi hollarda zanjirning uzatilishi natijasida reaksiyaga moyilligi sust bo'lgan erkin radikallar ham hosil bo'lishi mumkin:



Hosil bo'lgan faolligi past radiakl zanjirli reaksiyani davom ettira olmasdan makroradikal bilan birikib polimerlanish jarayonini pasaytiradi yoki butunlay to'xtatib, o'sayotgan zanjirni uzilishga olib keladi. Polimerlanish jarayonini to'xtatib qo'yadigan bunday moddalar *ingibitorlar* deyiladi.

Ingibitorlar reaksiyon muhitda monomerga nisbatan juda kam miqdorda bo'lsa ham polimerlanish jarayonini keskin susaytiradi yoki butunlay to'xtatib qo'yadi. Misol uchun xenon molekulasini o'sib borayotgan polimer zanjiridan vodorod atomini tortib olib, semixinonga aylanadi, makromolekula esa qo'shbog' hosil qilib uziladi :



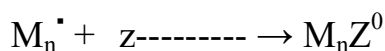
Hosil bo'lgan semixinon radikali o'sayotgan boshqa radikall bilan birikib uni ham o'sishdan to'xtatadi.

Agar hamma yangi hosil bo'lgan Z^0 radikallar zanjirining qayta tiklash (regenerasiya) reaksiyasida qatnashsa, u holda, ingibitor emas balki zanjirni uzatuvchi bo'lib xizmat qiladi, reaksiyon zanjirining uzunligi o'zgarmaydi, lekin molekulyar zanjirning uzunligi kamayadi, polimerlanish darajasi ham pasayib, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi kichiklashadi.

Agar Z radikallarning bir qismi (4) ko'rinishidagi reaksiyada ishtirok e'tsa, reaksiyon zanjirining uzunligi kamayib, polimerlanishni susaytiradi va Z^0 radikal ingibitorlik xossaga ega bo'ladi.

Polimerlanish jarayonini susaytirish e'ffekti (3) va (4) tipdagi reaksiyalarning o'zaro nisbiy faolligiga bog'liq. Agar (3) reaksiyaning tezligini $V_{o's}$ (zanjirining o'sish tezligi) bilan (4) reaksiya tezligini V_{sus} (zanjirning o'sishini susaytirish tezligi) bilan ifodalasak, u holda V_{sus} bilan $V_{o's}$ nisbatan ingibitor batamom sarf bo'lgunicha $V_{sus} \gg V_{o's}$ bo'lsa, reaksiya natijasida yuqori molekulyar moddalar hosil bo'lmaydi. Reaksiyon muhitda ingibitor miqdori butunlay sarf bo'lganidan keyin polimerlanish jarayoni mo'tadil ravishda yana davom etadi. Agar bu nisbat $V_{sus} \ll V_{o's}$ bo'lsa, u holda ingibitor ko'proq o'sayotgan zanjirning uzilish vaqtida (1) va (2) tur reaksiyalarda qatnashib

polimerlanish tezligini pasaytiradi. Shunday qilib, yuqoridagi jarayonlar umumiy holda k_z



$$V_{\text{sus}} = k_z [M_n^{\bullet}] [Z^0]$$

yoki $V_{\text{ing}} = L_0 n^2 + \alpha L_z [Z^0] \quad (5.8)$

Ingibitorlar ishtirokida polimerlanish kvazistacionar sharoitda borgani uchun, har bir kichik ulushida makroradikallarning hosil bo'lish tezligi shu radikallarning reaksiya muhitidan yo'qolish tezligiga teng bo'ladi (2). Bu yerda (Z) ingibitor miqdori, K_z susaytirish tezligining doimiysi, K_0 zanjirning uzilish tezligining doimiyligi. α -(3) va (4) tur reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimollik koeffisienti. Agar zanjirning o'sish tezligini quyidagicha :

$$V_{o's} = K_{o's} [M] \quad (5.9)$$

Ifodalasak, ingibitor ishtirokida reaksiyaning tezligi :

$$V = V_{\infty} \left[\sqrt{\left(\frac{F}{2} \right)^2 + 1} - \frac{F}{2} \right] \quad (5.10)$$

V_{∞} - ingibitor ishtirokisiz boradigan reaksiya tezligi ;

F –chegarasiz kattalik, uning qiymati

$$F = \frac{\alpha k_x [Z]}{\sqrt{K_B \cdot V_T}} \quad (5.11)$$

F – ning katta qiymatlarida ($F > 0$) (4) tenglama quyidagi ko'rinishgaega bo'ladi:

$$V = \frac{V_{\infty}}{F}$$

Shunday qilib ingibitorning samarali kattaligi S_z zanjirning uzatilishi va o'sish reaksiyasining doimiyliliklarining (K_{uz} / K_{us}) nisbati α orqali aniqlanadi. S_z qiymatning kattaligi o'sayotgan makroradikallarning va ingibitor molekulasining reaksiyaga kirishish faolligiga boq'liq bo'lib, uning qiymati keng oralig'ida yotadi (5.1- jadval).

Quyida ba'zi monomerlarning 50° C haroratdagi susaytirish tezligi doimiyligi keltirilgan.

5.1- jadval

Monomerlarning polimerlanish tezligini ingibirlash tezlik doimiyligi ($T=50^{\circ}\text{C}$)

Ingibitor	stirol	Metil met-akrilat	Metil-akrilat	Vinil asetat	Akrilonitril

Nitrobenzol	30	-	5	$2 \cdot 10^4$	-
Nitrobenzoy kislota	-	-	10	$4 \cdot 10^4$	-
Trinitrobenzol	$6 \cdot 10^3$	20(14 ⁰ C)	$2 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^5$	-
Benzoxinon	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^3$ (44 ⁰ C)	$2 \cdot 10^3$ 44 ⁰ C	-	-
Xlorallil	$2 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^2$ (44 ⁰ C)	$2 \cdot 10^3$	-	-
Nitroallil	$5 \cdot 10^4$	$3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$	-	$4 \cdot 10^3$

Jadvalda keltirilgan natijalarni tahlil qiladigan bo'lsak, reaksiyaga kirishish faolligi har xil monomer uchun ingibitorning ta'siri ham turlicha bo'ladi. Masalan, vinilasetat bilan stirol bir-biridan reaksiyaga moyilligi jihatidan anchagina farq qiladi. Vinilasetat uchun ingibitorlik doimiyligining qiymati stirolga nisbatan bir necha barobar katta. Shuning uchun polivinilasetat radikali polistirol radikaliga nisbatan polimerlanish jarayonida faolroq qatnashadi.

Ehtimollik koeffisienti α ning qiymati ham vinilasetat uchun stirolnikidan katta bo'lib, ya'ni polimerlanish paytida zanjirning regenerasiyalanish ehtimolligi faolroq, monomerga nisbatan yuqoriroqdir.

Demak, birgina birikmaning o'zi ba'zi monomerlar uchun ingibitorlik samaraligi yuqori bo'lsa (ayniqsa vinilasetat, vinilxlorid, etilen va b. uchun), boshqa monomerlar uchun samaraldorlik qiymati juda past ($\alpha=0$) bo'ladi. Polimerlanish jarayonida bu monomer zanjirni uzatuvchi markaz bo'lib xizmat qiladi. Ingibitorlar asosan monomerlarni sintez qilish va haydab tozalash paytida ularning polimerlanmasligi uchun ishlatiladi.

Agar monomer – ingibitor-inisiatorlardan iborat aralashmani qizdirilsa, ingibitor bilan inisiator o'zaro ta'sirlashishi tufayli ingibitor asta-sekin parchalanib boradi. Ingibitorning to'liq parchalanishi uchun kerak bo'ladigan vaqt oralig'I induktiv oraliq vaqti deyilib, τ bilan ishoralanadi.

Demak, reaksiyaning induktiv oraliq vaqti τ ingibitorning boshlang'ich konsentrasiyasiga proporsionaldir. Ingibitorning miqdori kamaygan sari polimerlanish jarayoni boshlanib, uning tezligi ma'lum paytgacha ingibitorsiz polimerlanish tezligidan doimo kam bo'ladi. Kuchli ingibitorlar ishtirokida polimerlanish jarayoninng induktivlik oraliq vaqti ularning miqdori butunlay tugamaguncha kuzatilmaydi. Bu vaqt oralig'ida hosil bo'ladigan faol markazlar uzilishida qatnashib, o'z faoliyatini yo'qotadi. Agar ingibitorning boshlang'ich miqdori va molekulalar soni ma'lum bo'lsa, u holda sistemada hosil bo'layotgan radikallarining umumiy sonini quyidagicha tenglik orqali hisoblash mumkin bo'ladi :

$$N_R = V_{\text{ин}} \cdot \tau_{\text{инд}} = R^{\prime}(Z_0)$$

Bu tenglik yordamida induktivlik vaqtini hamda polimerlanish jarayonining iniciirlash tezligini ham aniqlash mumkin. Masalan, difelpikrilgidrazin (DFPG) uchun ingibirlash reaksiyasi doimiyligi K_p va induktivlik vaqti τ_{ind} (reaksion sistemaning rangi yo'qolguncha bo'lgan vaqt oralig'i) bilan V_{ni} aniqlash mumkin. O'z navbatida susaytirilgan (ingibirlangan) polimerlanish jarayoniing induktiv (boshlang'ich) vaqt oralig'i

$$\tau_{инд} = \frac{K_{uz}[z_0]}{V_{in}} \quad (5.12)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

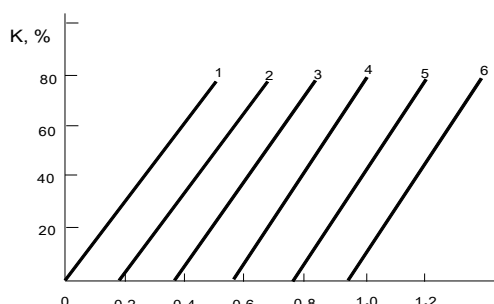
Quyida F kattalikning har xil qiymatlari uchun polimerlanish jarayoniga ingibitorlarning ta'siri 5.5-rasmda keltirilgan. 5.5-rasmda keltirilgan egri chiziqlar shuni ko'rsatib turibdiki, ingibitor ishtirokisiz polimerlanish reaksiyaning boshlang'ich davridayoq ma'lum tezlikda borayotganidan darak beradi. Ingibitorning miqdori ortgan sayin jarayonning tezligi ham avval susayib (2,3 egri chiziqlar), keyin ortib boradi. $F < 25$ qiymatlarida esa ma'lum vaqt oralig'ida polimerlanish sodir bo'lmayotganini ko'rsatib turadi (4,5 egri chiziqlar); u holda polimerlanish tezligi

$$V_{pol} = \frac{k_{o's}}{\sqrt{k_{uz}}} [M] \sqrt{V_{in}} \quad (5.13)$$

Ingibitor ishtirokida bu tenglama quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi. Agar $F < 6$ bo'lsa,

$$V_{pol} = \frac{k_{o's}[M]}{\alpha k_x[z_0]} \cdot \sqrt{V_{in}} \quad (5.14)$$

Yani polimerlanish tezligi V_{in} ga proporsional bo'ladi. Radikal polimerlanishning ingibitorlari sifatida molekulyar birikmalardan tashqari barqaror erkin radikal hosil qiluvchi birikmalarham ishlatilmoqda. Bunday birikmalarga defenilpikril-gidrazin va uning gomologlari, azot oksidi radikallari hosil qiluvchi birikmalar kiradi. Bu birikmalarning parchalanishidan hosil bo'ladigan erkin radikallar ma'lum fazoviy va boshqa faktorlar ta'sirida o'zaro birikish qobiliyatiga ega emas. Ammo reaksiya faolligi katta bo'lgan radikallarni o'ziga birikish qobiliyatiga ega bo'ladi. Bunday barqaror erkin radikallar uchun zanjirning monomolekulyar uzilish doimiyligi $K_{uz} = 10^{-4} - 10^{-5} \text{ l/mol's}$ ga teng bo'ladi. Oddiy sharoitda bunday birikmalarning radikallari o'ziga xos rangli bo'lib, radikallarning o'ziga biriktirib olishi natijasida rangini yo'qotadi. Shu sababdan bu usul ko'pincha ilmiy-tadqiqot ishlarida hozirgi paytda keng qo'llanilmoqda. Adabiyotda ingibitorlarning polimerlanish jarayoniga ta'sirini spektrofotometrik usul yordamida o'rganish mumkin ekaniligi haqida bir qator qimmatli ma'lumotlar berilgan.



5.5-rasm. Polimerlanish jarayoniga ingibitorlar ta'siri. 1- ingibitorsiz polimerlanish; 2,3,4,5,6 - ingibitor ishtirokida polimerlanish.

Polimerlanish jarayonining ingibitorlari monomerlarni va oligomerlarni texnik ahamiyatiga ega bo'lgan kompozitsiyalarni o'z-o'zidan polimerlanishga yo'l qo'ymasligi ham uzoq vaqt o'zgarishsiz saqlash uchun ishlatiladi.

O'z-o'zidan polimerlanish jarayoni uchun ishlatiladigan ingibitorlar polimerlanishning ma'lum induktivlik vaqti oralig'ida shu jarayonni vaqtinchalik to'xtatib turish uchun ishlatiladi. Shuning uchun ham ingibitorlik xossasi induktivlik kattaligining $F \geq 25$ qiymatlarida, ingibitordan 1% miqdorgacha sistemaga qo'shish mumkinligini ko'rsatadi. Polimerlanishni to'xtatib qo'yadigan ingibitorlarni *kuchli ingibitorlar* deyiladi.

Bunday ingibitorlar uchun $RX \geq 1000$ l/k mol. Agar $R \leq 100$ bo'lsa, *kuchsiz ingibitor* deyiladi. Shunday qilib ingibitorlar monomerlarni va boshqa polimerlanuvchi moddalarni uzoq muddatda o'z-o'zidan polimerlanishdan, shuningdek nur, issiqlik, mexanik ta'sir hamda havo kislorodi ta'siridan saqlash uchun ishlatiladi. Umumiy holda bunday maqsadlarda ularga 0,5-1,5 foiz miqdorda ingibitorlar qo'shish kifoyadir. Yopishqoqlik xossasiga ega bo'lgan polimer eritmaları tayorlash uchun polimerlanish jarayoni ingibitorlar ta'sirida to'xtatiladi. Bunday maxsulotlarni ishlatishdan avval ularga ma'lum miqdorda ingibitorlar ta'sirini yo'qotish uchun inisiatorlar qo'shib qizdirilsa va polimerlanish jarayoni qayta tiklanadi.

Radikal polimerlanish kinetikasini matematik modellashtirish

Polimerlanish jarayoni tezligining kinetikasini tajribalar yordamida o'rganishning hozirgi paytda bir qator usullari mavjud. Bularga reaksiya davrida sistemaning zichligi (dilatometriya), nurni sindirish ko'rsatgichini, qovushoqligini, nur yutishini (IQ,UB) fizikaviy va kimyoviy usullarni keltirish mumkin. Juda keng tarqalgan tajribaviy usullardan biri dilatometriyadir. Bu usul polimerlanish davrida sistemaning halmi qisqarib, uning zichligini ortishiga asoslangan bo'lib, jarayonning boshlang'ich (20-25%) bosqichlarida juda aniq natijalarni olishga imkon beradi. Bu usul tez bajarilishi bilan ahamiyatga sazavordir. Zanjirli polimerlanishning boshlang'ich (yani monomerning polimerlanish darajasi uncha katta bo'lmagan) bosqichini ko'rib chiqaylik. Tajribalar natijasiga ko'ra, polimerlanishning boshlang'ich bosqichlarida o'rtacha polimerlanish darajasi o'zgarmaydi, o'sayotgan radikallarning sistemada vaqti qisqa bo'ladi. Polimerlanishning bu bosqichida zanjirning uzatilishi kuzatilmaydi. Shunday qilib, Bodenshteynning stacionarlik holati tartibiga asosan sistemaning kinetik tenglamasini keltirib chiqaramiz. Agar monomer faqat polimerlanish uchun sarf bo'layapti desak, u holda vaqt oralig'ida jarayonning umumiy tezligi monomerning o'sayotgan radikal bilan o'zaro ta'siri natijasida birikib sarf bo'lish tezligiga teng bo'ladi.

Monomer molekulari reaksiyani tezlatishda qatnashmaydi, deb polimerlanish tezligini quyidagi tenglik bilan ifodalash mumkin:

$$V_n = -\frac{d[M]}{dt} k_{o's} [M] \cdot [M^*] \quad (5.15)$$

Bu tenglamaning o'ng tomoni zanjirning o'sish tezligini ifodalaydi – M^* – hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori. Sistemada faol markazlar V_{in} tezlik bilan hosil bo'ladi desak, hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori son jihatdan yo'qolayotgan faol markazlarning miqdoriga teng bo'ladi. Ya'ni sistemada faol markazlarning hosil bo'lish tezligi zanjirning uzilish reaksiyasining tezligiga teng deb olsak, $V_{in}=V_{z.uz}$ bo'ladi ; u holda t vaqt ichida faol markazlarning yo'qolishi

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{in} \cdot V_{z.uz} \quad \text{ga teng} \quad (5.16)$$

Stasionar holati tartibiga ko'ra, faol markazlarning sistemadagi stacionar miqdorini hisoblab topish mumkin. Agar zanjirning o'sayotgan ikki radikalning birikishi natijasida sodir bo'ladi deb faraz qiladigan bo'lsak, u holda zanjirning uzilish tezligi :

$$V_{z.uz} = k_{uz} [M^*]^2 \quad (5.17)$$

Bu yerda $[M]$ faol markazlarning stacionar holatidagi miqdori (konsentrasiyasi) $\sim 1,8 \cdot 10^{-8}$ mol/l ga teng ; k_{uz} - zanjirning uzilish tezligining doimiyligi.

Demak : $V_{in}=V_{z.uz}$ stacionar holat uchun $[M]=\text{const.}$ U holda (6.5) ifodani qiyidagi ko'rinishida yozamiz :

$$V_{in} = f k_{z.us.} [M^*]^2 \quad (5.18)$$

bu yerda f - inisiatorning samarali koefficienti. Ma'lumki zanjirning o'sishi, o'sayotgan faol markazlar bilan monomer molekulasining o'zaro birikishi natijasida sodir bo'ladi. Shuning uchun zanjirning o'sish tezligi

$$V_{z.o's.} = k_{z.o's.} [M^*] \cdot [M] \quad (5.19)$$

tenglik bilan ifodalanishi mumkin.

Stasionar holatda polimerlanish jarayonining umumiy tezligi zanjirning o'sish tezligiga teng bo'ladi :

$$V_{pol} = V_{z.o's.} = k_{z.o's.} [M^*] \cdot [M] \quad (5.20)$$

$K_{z.o's.}$ -zanjirning o'sish tezligining doimiyligi. Stasionar holat uchun inisiatorning samarali koeffisienti $f=1$ e'tiborga olib (6.4) tenglamadan $[M^*]$ ni topib, (6.6)ga qo'ysak

$$[M^*] = \sqrt{\frac{V_{in}}{k_{z.us.}}}$$

u holda polimerlanish tezligi

$$V_{pol} = \frac{k_{z.o's.}}{\sqrt{k_{z.us.}}} \cdot [M^{\bullet}] \cdot \sqrt{V_{in}} \quad (5.21)$$

O'rtacha polimerlanish darajasini P deb ishoralab, uning qiymati zanjirning o'sish tezligi bilan uzilish tezligi qiymatlarining o'zaro nisbatiga teng bo'ladi :

$$P = \frac{V_{z.o's.}}{V_{z.us.}} \quad (5.22)$$

$V_{o's}$ va $V_{z.us}$ qiymatlarini (6.5) va (6.3), (6.8) tenglamalarga qo'ysak o'rtacha polimerlanish darajasi

$$P = \frac{k_{z.o's.} [M^{\bullet}] \cdot [M]}{k_{z.us.} [M^{\bullet}]^2} = \frac{k_{z.o's.}}{k_{z.us.}} \cdot \frac{[M]}{[M^{\bullet}]} \quad (5.23)$$

(6.4) tenglikdan $[M^{\bullet}]$ ni o'rniga qo'ysak

$$P = \frac{k_{z.o's.}}{\sqrt{k_{z.us.}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{V_{in}}} \quad (5.24)$$

Ma'lumki, polimerlanish jarayonida inisiatorlarning parchalanishidan hosil bo'layotgan faol markazlarning miqdori, inisiator miqdoriga teng ekanligini e'tiborga olib, jarayonning umumiy tezligi, inisiator miqdori o'rtasidagi bog'lanishni keltirib chiqarish mumkin.

Faol markaz hosil bo'lish tezligini V_{in} inisiator miqdori (i) orqali ifodalasak,

$$V_{in} = k_{in} \cdot i$$

bu yerda k_{in} faol markaz hosil bo'lish tezligining doimiyligi bu qiymatni (6.7) tenglikka qo'yib

$$V_{pol} = \frac{k_{z.o's.} \cdot \sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.us}}} \cdot [m] \cdot \sqrt{i} \quad (5.25)$$

reaksiya uchun olingan monomer miqdori o'zgarmas deb,

$$\frac{k_{z.o's.} \cdot \sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.us}}} = k$$

orqali ifodalasak polimerlanishning umumiy tezligi inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildizning qiymatiga teng bo'ladi :

$$V = k[M] \cdot \sqrt{i} \quad (5.26)$$

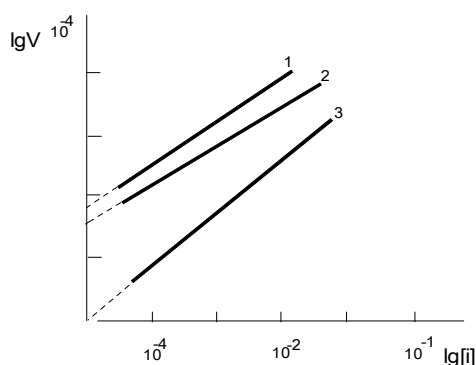
Yuqoridagi mulohazalar asosida monomerning o'rtacha polimerlanish darajasini (6.10) tenglama orqali ifodalasak :

$$P = \frac{k_{z.o.s.}}{\sqrt{k_{z.us}}} \cdot \frac{[M]}{\sqrt{k_{in}} \cdot \sqrt{i}} \quad (5.27)$$

Bundan doimiyliliklar nisbatini K^* bilan ifodalab, $[M]$ ni o'zgarmas qiymati uchun o'rtacha polimerlanish darajasi inisiator miqdoridan olingan kvadrat ildiz qiymatiga teskari proporsional miqdorda o'zgarishni topamiz:

$$P = k^l \cdot \frac{1}{\sqrt{i}} \quad (5.28)$$

Demak, yuqorida keltirilgan hisoblarni amalga qo'llash uchun polimerlanish jarayonida sodir bo'ladigan elementar reaksiyalar mexanizmini chuqur o'rganish talab qilinadi. Amaliy tajribalar shuni ko'rsatadiki, ko'pincha polimerlanish tezligining logarifmik qiymati, inisiator miqdoridan olingan logarifmik qiymati bilan chiziqli bog'liqlikda bo'ladi (5.6-rasm).



5.6- rasm. Polimerlanish tezligining inisiator miqdoriga bog'liqligi

1- metilmetakrilat (inisiator DIMK);

2- metilmetakrilat (inisiator benzoil peroksid); 3- sterol (inisiator benzoil

Polimerlanish tezligining inisiator miqdoriga bog'liqligi (6.12) tenglikni logarifm qiymatiga asosan :

$$\lg V = \lg K[M] \oplus \lg \sqrt{i} \quad (5.29)$$

$\lg \sqrt{i} = \frac{1}{2} \lg(i)$ bog'liqlik to'g'ri chiziq burchagining tangensini qiymati 0,5 ga teng bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonining boshlang'ich davrida inisiatorga nisbatan reaksiyaning tartibi ($n=0,5$) ga teng ekani. Sistemada polimer miqdori ortib borishi bilan sistemaning qovusgqoqligi ham ortib boradi. Bunday hollarda (inisiatorning miqdori katta bo'lganda) reaksiyaning tartibi monomer miqdoriga va inisiator miqdoriga nisbatan o'zgaradi va uning qiymati 0,5 va 1 oraliqda bo'ladi. Geterofazali polimerlanishda reaksiyaning inisiatorga nisbatan tartibi stiroil uchun $n>0,5$ dan katta, akrilonitrol uchun $n=1$ ga teng bo'ladi.

Polimerlarni olihsning istiqbolli usullaridan biri ularni peroksid va azobirikmalar asosidagi inisiatorlar ishtirokida yuqori molekulali birikmalarni sintez qilish hisoblanadi. Polimerlanish kinetikasi o'rganildi va uni matematik modellashtirildi.

Matematik modellashirish uchun quyidagi bosqichlardan tashkil topgan polimerlanish mexanizmi: faol markazni hosil bo'lishi; zanjirni o'sishi, zanjirni monomer va initsiator orqali uzatilishi; zanjirni uzilishi asos qilib qabul qilindi.

Polimerlanishni kinetik modeli differensial tenglamalar yordamida ifodalanadi.

$$\begin{aligned}\frac{dc^*}{dt} &= -k_d \cdot c^* + (k_h + k_i \cdot I_n) \cdot CM_n M^* \\ \frac{dM}{dt} &= -k_p \cdot CM^* \cdot M - k_M \cdot CM_n M^* \cdot M \\ \frac{dCM^*}{dt} &= -k_p \cdot CM^* \cdot M + k_M \cdot CM_n M^* \\ \frac{dCM_n \cdot M^*}{dt} &= k_p \cdot CM^* \cdot M - (k_h + k_M M + k_M \cdot I + k_D) \cdot CM_n M^* \\ \frac{dI}{dt} &= -k_M \cdot CM_n M^* \cdot I \\ \frac{dC}{dt} &= k_D (CM_n M^* + C^*)\end{aligned}$$

Boshlang'ich sharoit $t=0$; $C^* = C_0$; $M = M_0$; $I = I_0$; $CM^* = 0$; $CM_n M^* = 0$; $M_n M = 0$; $C = 0$. Polimerlanishni kinetik modeli Ko'rsatkichlari sifatida kinetik konstantalar k_i , $k_{z.o's}$, $k_{z.usat}$, $k_{z.us}$ qabul qilindi.

Tajribalar va hisoblashlarda olingan natijalarni miqdoriy baholash uchun quyidagi ko'rinishdagi funksiya qabul qilindi.

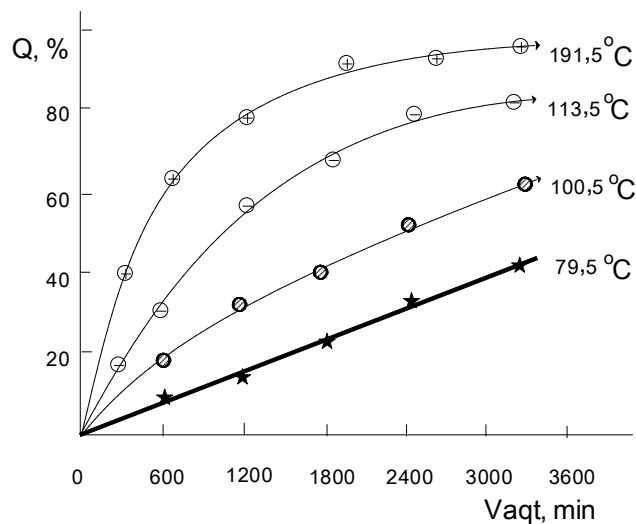
$$\frac{dR}{\sqrt{U_{ex}(R_0) - U_{ex}(R)}}$$

Bu erda k - kinetic konstanta vektori; Y_{ij}^p – j – vaqt momentidagi hisoblangan I –ta konsentrasiya qiyimati; n - moddalar soni; m – tajribada olingan huqtalar soni.

2. Radikal polimerlanish jarayoniga har xil omillarning ta'siri

Yuqorida radikal polimerlanish jarayonini elementar sistemalar asosida o'rganib chiqdik. Biroq zanjirli polimerlanish jarayonining ko'pchilik reaksiyalarining mexanizmi juda murakkab va xilma-xildir.

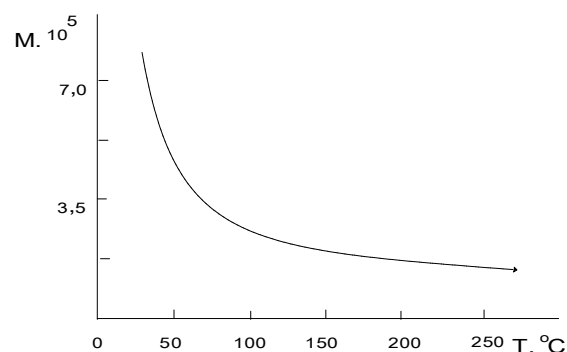
Jarayonning umumiy qonuniyatlarini o'rganib olish orqali zanjirli radikal polimerlanish reaksiyalariga ta'sir qiluvchi asosiy omillarni tushunib yetish oson bo'ladi. Shunday ta'sir etuvchi faktorlardan biri, polimerlanish jarayoniga issiqlikning ta'siridir. Ma'lumki, harorat ko'tarilishi bilan kimyoviy reaksiyalarning tezligi ortib boradi (6.2-rasm).



5.7-rasm. Stirolni turli haroratda polimerlanish kinetikasi

Polimerlanish jarayonining issiqlik ta'sirida tezlashishi bilan bir qatorda, sistemada kuzatiladigan elementlar reaksiyalarning tezliklari ham ortib boradi. Faol markazlarning hosil bo'lish tezligi bilan zanjirning o'sish tezligini ortib borishi, polimerlanish jarayonining umumiy tezligini orttiradi. Harorat ko'tarilishi bilan zanjirning uzilish reaksiyasi ham tezlashadi, natijada polimerlanish tezligi susayib, hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi. Bundan tashqari sistemada quyi molekulyar birikmalar fraksiyalari miqdori ham ortadi. Zanjir o'sish tezligining ortib borishi bilan reaksiya zanjirining uzunligi o'zgarmagan holda, polimerning molekulyar massasi ham ortib boradi. Vant-Goff qonuniga binoan reaksiya harorati har 10°C oshganda polimerlanish tezligi 3-4 baravar ortishi mumkin. Masalan, stirolning 20°C haroratda benzoil peroksid ishtirokida polimerlanishi deyarli bir yil davom etadi. Hosil bo'lgan polistirolning o'rtacha nisbiy molekulyar massasi esa 550000 atrofida bo'ladi. Agar bu reaksiyani 120°C da olib borilsa, polimerlanish jarayoni 24 soatda tugaydi. Biroq polimerning o'rtacha nisbiy molekulyar massasi 167000 dan oshmaydi (5.8-rasm).

Shuning uchun ham monomer massada polimerlanganda, birinchi reaksiya aralashmaning qovushqoqligi ortib borsa, ikkinchidan, reaksiya davrida ajralib chiqayotgan issiqlikning makromolekula zanjiriga salbiy ta'sir etishi tufayli polimerning nisbiy molekulyar massasi kamayishi bilan bir qatorda uning polidisperslik darajasi ortadi. Shuning uchun ham jarayon haroratining ko'tarilishi ham jarayon haroratining ko'tarilishi bilan faol markazlar hosil bo'lish tezligi va zanjirning o'sish va uzilish reaksiyalarning nisbiy tezliklari ham ortadi.



5.8-rasm. Polistirol molekular massasiga harorat ta'siri

Ma'lumki, reaksiyaga kirishayotgan komponentlarning miqdorlari o'zgarmagan holda jarayon haroratini ko'tarish bilan kimyoviy reaksiya reaksiya tezligining doimiyligi ham ortib boradi. Polimerlanish tezlik konstantasining haroratga qarab o'zgarishini miqdoriy jihatdan aniqlash muhim ahamiyatga ega.

Haroratning reaksiya tezligiga ta'siri miqdoriy jihatdan Arrenius tenglamasi

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{A}{RT^2} \quad (6.16) \qquad \frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2} \quad (5.30)$$

bilan ifodalanadi. Bu tenglamani integrallab, tezlik doimiyligi bilan harorat o'rtasidagi munosabat tenglamasini keltirib chiqaramiz :

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + A \qquad \text{yoki} \quad K = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \quad (5.31)$$

Bundan Vant-Goff-Arrenius qonunining ifodasi kelib chiqadi.

Polimerlanish jarayoni uchun bu qonun asosida, jarayonning umumiy tezligi doimiyligini miqdoriy jihatdan hisoblab topishimiz mumkin. Agar polimerlanish jarayonida sodir bo'ladigan elementar reaksiyalarning tezliklari ($V_{z.o's}$, V_{in} , $V_{z.uz}$) zanjirning o'sish tezligini $V_{z.o's}$ polimerlanish jarayonining inisiirlanish tezligi V_{in} va zanjirning uzilish tezligi – $V_{z.uz}$ e'tiborga olinsa, har bir reaksiyaning faollanish energiyasi ($E_{z.o's}$; E_{in} ; $E_{z.uz}$) bilan ifodalab, ularni (6.18) tenglamasiga qo'ysak :

$$K = \frac{A_{z.o's} \cdot e^{-\frac{E_{z.o's}}{RT}} \cdot \sqrt{A_{in}} \cdot e^{-\frac{E_{in}}{2RT}}}{\sqrt{A_{z.o'z}} \cdot e^{-\frac{E_{z.o'z}}{2RT}}} = \frac{A_{z.o's} \sqrt{A_{in}}}{\sqrt{A_{z.o'z}}} e^{-\frac{E_{z.o's} - E_{in} + E_{z.o'z}}{2RT}} \quad (5.32)$$

Bu yerda $E_{z.o's}$; E_{in} va $E_{z.uz}$ - zanjirning o'sish, inisiirlanish, uzilish reaksiyalarning faollanish energiyalari ; E – polimerlanish jarayonining umumiy faollanish energiyasi $A_{z.o's}$, A_{in} , $A_{z.uz}$ har bir elementar reaksiyalar uchun predeksponensial qiymat. Bunday jarayonning umumiy faollanish energiyasi uchun tenglama

$$E = E_{z.o's} + \frac{E_{in} - E_{z.o'z}}{2} \quad \text{yoki} \quad E = \frac{E_{in}}{2} + \left(E_{z.o's} - \frac{E_{z.o'z}}{2} \right) \quad (5.33)$$

kelib chiqadi. Haqiqatan ham, ko'pchilik monomerlar uchun, zanjirni o'sishning faollanish e/nergiyasi 29 kJ /mol bo'lsa, $E_{z.uz} \approx 12-21$ kJ/molga teng bo'ladi. F erkin radikalli polimerlanish jarayoni uchun inisiirlanish reaksiyasining faollanish energiyasi $E_{in} = 125$ kJ/mol (benzol peroksidi yoki DINIZ ishtirokida) qiymatga teng ekanligini e'tiborga olib, polimerlanish jarayonining umumiy faollanish energiyasi $E_{pol} = 84$ kJ/molga teng bo'ladi. Demak, polimerlanish jarayonining haroratini har 10^0 C ga oshirganimizda reaksiyaning tezligi 2-3 baravar ortar ekan.

Arrenius tenglamasi asosida harorat darajasining ikkita qiymati uchun polimerlanishning faollanish energiyasini hisoblab topish mumkin :

$$\ln K_1 = -\frac{E}{RT_1} + A$$

$$\ln K_2 = -\frac{E}{RT_2}$$

Birinchi tenglamadan ikkinchi tenglamani ayirib

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5.34)$$

bundan E ni topadigan bo'lsak ,

$$E = \frac{2,3K \lg K_1 / K_2}{T_2 - T_1} \quad (5.35)$$

Demak, jarayon tezligining doimiyligi bilan harorat qiymatlarini (5.35) tenglamaga qo'yib, faollanish energiyasini hisoblab topish mumkin yoki amaliy tajribalardan olingan natijalar asosida grafik usuli bilan E_{pol} ning qiymati hisoblab topiladi.

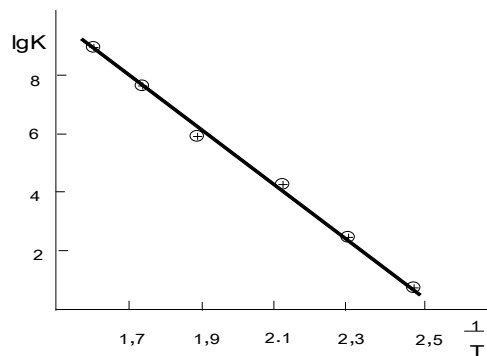
Buning uchun absissalar o'qiga f ning qiymati, ordinatalar o'qiga esa turli haroratdagi $\lg K$ ning qiymatlari quyiladi, bu qiymatlar orasida chiziqli bog'lanishni ifodalovchi

to'g'ri chiziq hosil bo'ladi (5.9-rasm). Bu to'g'ri chiziqning absissalar o'qiga nisbatan hosil qilgan burchak qiymatini topib, $E = 19,15 \text{ tg} \alpha$ tenglikdan E ning qiymati J/mol hisobida topiladi.

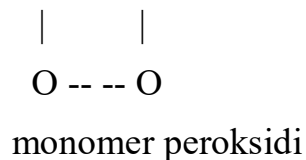
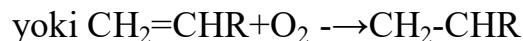
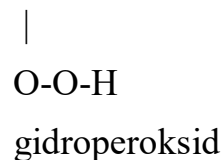
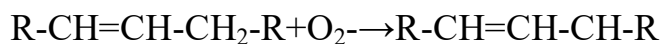
Polimerlanish jarayoni yuqori haroratda olib borilganida sistemada bir qator konkurent reaksiyalarni tezlashuviga sabab bo'ladi. Natijada hosil bo'layotgan polimerlar fizikaviy, mexanikaviy va boshqa xossalari yomonlashib, uning molekulyar massasi kamayadi.

Radikal polimerlashga kislorod va aralashmalarning ta'siri

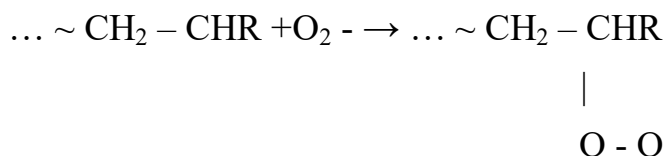
Ma'lumki kislorod radikal polimerlanishda muhim ahamiyatga ega. Ko'pchilik moddalar albatta havo atmosferasidan ma'lum miqdorda kislorod yo'tadi. Shu sababdan havo kislorodi ishtirokida radikal polimerlanish jarayoni monomerlarning tabiatiga va jarayon sharoitiga ko'ra polimerlanish reaksiyasini ba'zan tezlashtiradi, ba'zan esa sekinlashtiradi. Masalan, kislorod vinilasetatning nur ta'sirida polimerlanishini sekinlashtirsa, stirolni polimerlanishini tezlashtiradi. Kislorod bilan monomer molekulasini o'zaro ta'siri natijasida gidroperoksid yoki peroksidlar hosil bo'ladi.



5.9-rasm. Metilmetakrilat uchun $\ln K$ ning $1/T$ ga bog'liqlik grafigi



Agar hosil bo'lgan gidroperoksidlar barqaror bo'lsa, monomerning polimerlanish faolligini susaytiradi, beqaror bo'lsa reaksiya muhitida erkin radikallarga parchalanib, polimerlanish jarayonini tezlashtiradi. Kislorod molekulasini bilan o'sayotgan radikallarning reaksiya muhitida o'zaro ta'siridan ham peroksid hosil bo'ladi. Masalan,



Agar hosil bo'lgan peroksid radikalining reaksiyaga kirishish qobiliyati past bo'lsa, kislorod polimerlanish jarayonini susaytiradi yoki butunlay to'xtatib qo'yadi. Agar peroksid radikali faol bo'lsa kislorod polimerlanish jarayonida inisiatorlik xossasiga ega bo'ladi.

Kislorod ta'sirida ko'pchilik monomerlarning polimerlanish jarayoni sekinlik bilan boshlanib, jarayonning kinetik egri chiziqlarida induktiv vaqt oralig'i kuzatiladi. Keyinchalik jarayonning tezligini keskin ortishi, peroksid radikallarning faol markazlar hosil qilib jarayonni tezlashayotganini ko'rsatadi. Masalan, bu hodisa vinilxlorid, akril kislotasining hosilalari, stiroil va boshqa monomerlarda kuzatiladi. Monomer tarkibida uchraydigan har xil aralashma yoki boshqa chet moddalar ham polimerlanish jarayonini sekinlashtishi yoki butunlay to'xtatib qo'yishi mumkin.

Shuning uchun monomerlarning polimerlanishi uchun ular niyoyatda boshqa iflos moddalardan va kisloroddan tozalanishi kerak. Shu sababdan polimerlash jarayonining kinetik qonuniyatlarini chuqur tadqiqot qilish uchun jarayon kislorodsiz sharoitda (vakuumda) yoki inert gazlar atmosferasida olib borilishi kerak.

3. Zanjirning uzatilishi

Zanjirning uzatilishi natijasida makromolekulyar zanjir o'sishdan to'xtaydi. Bu hodisa kinetik zanjir uzunligi makromolekulyar zanjir uzunligidan ortiq ekanligini ko'rsatadi. Lekin polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati barcha hamma turdagi zanjirning uzilish tezligiga va boshqa reaksiyalar tezliklarining yig'indisiga teskari proporsional bo'ladi:

$$P = \frac{v_{z.o's}}{v_1 + \frac{1}{2}v_2 + v_m + v_e + v_{in}} \quad (5.36)$$

Bu yerda v_1, v_2 disproporsionallanish va rekombinasiyalanish reaksiyalarning tezliklari; v_m, v_e , va v_{in} zanjirning, monomer, erituvchi, inisiator molekulasini orqali uzatilish reaksiyalarining tezliklari.

Ma'lumki, o'sayotgan radikallarning rekombinasiyalanishi natijasida polimerlanish darajasi ikki marta ortadi:

u holda
$$P = \frac{2v_{oo's}}{v_{uz}} \quad (5.37)$$

Agar disproporsionallanish reaksiyasida qatnashayotgan radikallarning miqdorini λ belgilasak, u holda radikallar rekombinasiyalanib, zanjirning uzilishida qatnashayotgan miqdorini $1 - \lambda$ zanjirning uzilish tezligining doimiyligi

$$K_1 = \lambda k_{z.uz} \quad \text{yoki} \quad K_2 = (1 - \lambda) k_{z.uz} \quad (5.38)$$

bu yerda K_1 va K_2 disproporsionallanish va rekombinasiyalanish reaksiyalarning konstantalari; $k_{z.uz}$ zanjirning uzilish doimiyligi

$$v_1 + \frac{1}{2}v_2 + [\lambda + \frac{1}{2}(1 - \lambda)]k_{uz}[M^\bullet]^2 = \frac{1}{2}(1 + \lambda)k_{uz}[M^\bullet]^2 \quad (5.39)$$

ifodani (5.38) ga qo'ysak hamda

$$v_n = v_m[M^\bullet] \cdot [M]$$

$v_s = k_s[M^\bullet] \cdot [S]$ va $v_{in} = k_{in}[M^\bullet] \cdot [i]$ ni etiborga olib, o'rtacha polimerlanish darajasi:

-

$$P = \frac{v_{z.o's}}{\frac{1}{2}[\lambda + \frac{1}{2}(1 - \lambda)]k_{uz}[M^\bullet]^2 k_m[M^\bullet][M] + R_3[M^\bullet][S] + k_{in}[M^\bullet][i]} \quad (5.40)$$

Polimerlanish tezligini ifodasidan

$$V = k_{z.o's}[M^\bullet][M][M^\bullet] = \frac{V}{P_{z.o's}[M]} \quad \text{Bu qiymatni (34) tenglikdagi } M \text{ o'rniga qo'yib,}$$

V bilan v ni almashtirib (5.40) tenglikni quyidagicha ifodalaymiz:

-

$$P = \frac{v}{\frac{1}{2}(1 + \lambda)k_{z.uz} \frac{v^2}{k_{z.o's}^2[M]^2} + \frac{k_m[M]}{k_{z.o's}^2[M]}v + \frac{K_3[S]}{k_{z.o's}^2[M]}v} \quad (5.41)$$

Bundan $\frac{k_m}{k_{o's}} = C_m; \quad \frac{k_{S_1}}{k_{z.o's}} = C_S; \quad \frac{k_{in}}{k_{z.o's}} = S;$

Shaklida ishoralab, (5.41) ni soddalashtirsak:

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{\frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_{z.uz.}}{k_{z.o's}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_{in} \frac{[i]}{[M]}}$$

Yoki

$$\frac{1}{P} = \frac{1}{2} \frac{(1-\lambda)k_{z.uz.}}{k_{z.o's}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_{in} \frac{[i]}{[M]} \quad (5.42)$$

Bu yerda C_m ; C_s ; C_{in} – zanjirning monomer, erituvchi, inisiator orqali uzatilish doimiyliklari. Bu kattaliklarni polimerlanish jarayonining boshlang'ich davrida aniqlash mumkin.

Shunday qilib, o'rtacha polimerlanish darajasining qiymati polimerlanish jarayoni davrida kuzatiladigan barcha reaksiyalarning xarakteriga va ularning kinetik doimiyliklariga bog'liqdir. Shuning uchun yuqoridagi tenglamani quyidagi xususiy hollar uchun qo'llab, tenglamalarni soddalashtiramiz.

1. Agar polimerlanish jarayonida faol markazning uzatilishi monomer va inisiator molekulasiga ishtirokisiz sodir bo'lsa, nolga teng bo'ladi:

$$C_m = C_{in} \cdot \frac{[i]}{[M]} = 0$$

u holda tenglama (6.29) quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{1}{P} = \frac{v_2(1+\lambda)k_{z.o'z}}{k_{z.o's}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} + C_s \frac{[S]}{M}$$

Bunda $\lambda=1$ ni v qiymatining o'rniga qo'ysak, tenglamani o'ng tomonidagi ko'paytma quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$\frac{1}{2} \frac{(1+\lambda)k_{z.o'z}}{k_{z.o's}^2} \cdot \frac{v}{[M]^2} = \frac{k_{z.o'z}}{k_{z.o's}^2 [M]^2} k_{z.o'z} \frac{\sqrt{k_{in}}}{\sqrt{k_{z.o'z}}} [i]^2 \cdot [M] = \frac{\sqrt{k_{z.o'z} \cdot k_{in}} [i]}{k_{z.o'z} [m]} = \frac{\sqrt{[i]}}{k[M]};$$

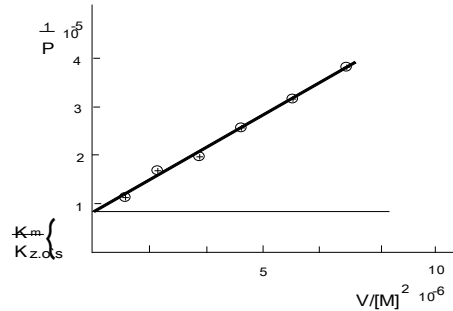
$$\frac{1}{P} = \frac{\sqrt{[i]}}{K[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (5.43)$$

Bu tenglamani erituvchi ishtirokida olib boriladigan polimerlanish jarayoni uchun qo'llanila oladi.

2. Agar polimerlanish jarayonidagi zanjirning uzatilish reaksiyasida inisiator va erituvchi molekulasiga qatnashmasa, $\lambda=1$ deb olib (5.43) tenglamani quyidagicha ifodalaymiz:

$$\frac{1}{P} = \frac{k_{z.uz.} \cdot v}{k_{z.us}^2 [M]^2} + \frac{k_m}{k_{z.o's}} \quad (5.44)$$

Bu tenglamadan $\frac{1}{P}$ bilan $v/[M]^2$ o'rtasidagi bog'lanishni tajribaviy izlanishlar natijasida aniqlashimiz mumkin. Bu bog'lanish to'g'ri chiziqdan iborat bo'lib, uning absissalar o'qi bilan hosil qilgan burchagining qiymati $\frac{k_{z.o's}}{k^2_{z.o's}}$ nisbatga teng bo'ladi. Koordinatalar boshlanishidan olingan kesmaning qiymati esa $\frac{k_m}{k_{z.o's}}$ nisbatiga teng (6.5-rasm).



5.10-rasm. Metilmetakrilat $\frac{1}{p}$ bilan $\frac{v}{[m]^2}$ o'rtasidagi bog'liqlik chizig'i ($T=50^\circ\text{C}$)

Shunday qilib $[M]$ ning turli qiymatlari uchun tajriba yo'li bilan $\bar{P}$ va V qiymatlarini aniqlab, $k_{z.uz}/k^2_{z.o's}$ $k_m/k_{z.o's}$ qiymatini hisoblab topish mumkin. Agar $k_{z.o's}$ qiymati aniq bo'lsa, k_m ni osongina hisoblab topish mumkin. Zanjirning uzatilishi inisiator molekulasini orqali sodir bo'lsa, rasmdagi to'g'ri chiziqli bog'liqlik kuzatilmaydi, ya'ni $k_m=0$ bo'ladi. Demak, amaliy tajribalar asosida polimerlanish jarayonida kuzatiladigan reaksiyalarning faollanish energiyalarini hisoblab topish mumkin. Masalan, faol markazning erituvchi orqali uzatilish reaksiyasining faollanish energiyasi quyidagi tenglama yordamida hisoblab topiladi: (5.43) tenglamadan C_s kattalikni topsak: $C_s = \frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{\sqrt{[i]}}{k[M]} \right) = \frac{k_s}{k_{z.o's}}$. Bu

tenglamadan $\frac{\sqrt{[i]}}{K[M]} = \frac{1}{R}$ deb olib, uning har ikki tomonini logarifmlaymiz:

$$-\ln \left[\frac{[M]}{[S]} \left(\frac{1}{P} - \frac{1}{P_x} \right) \right] = \ln \frac{k_{z.o's}}{R_3} \quad (5.45)$$

Arrenius tenglamasidan foydalanib, (5.45) tenglamani quyidagi holga keltiramiz:

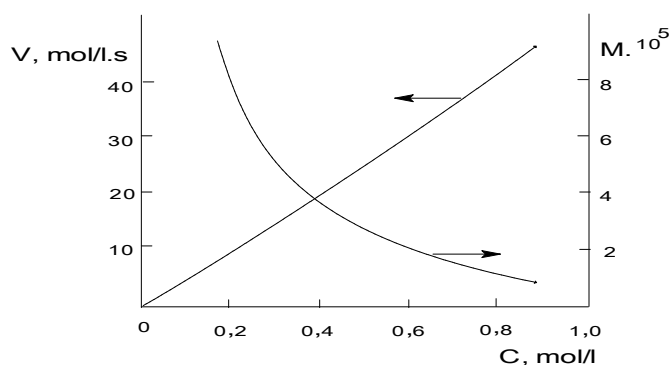
$$\ln \frac{k_{z.o's}}{k_s} = \ln \frac{A_{z.o's}}{A_s} = \frac{E_{z.o's} - E_s}{RT} \quad (5.46)$$

Bu tenglamaga muvofiq radikal polimerlanish jarayoni uchun faollanish energiyasining qiymati 50-95 kJ / molga teng bo'lib, zanjirning o'sish reaksiyasining faollanish energiyasidan 20-60 kJ/mol moqdorda ortiqdir.

Demak, sistemaning harorati ortib borishi bilan zanjirning uzatilish tezligi zanjirning o'sish tezligiga qaraganda ko'proq ortib boradi. Binobarin, hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi sistemaning harorati ortib borishi

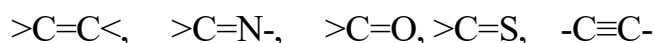
bilan kamayadi. Shunday qilib, monomerning polimerlanish darajasi zanjirning o'sish tezligiga to'g'ri proporsional bo'lib, zanjirning uzilish va uzatilish tezliklariga teskari proporsionaldir. Amaliy tajribalarda sistema haroratini o'zgartirib, sistemaga zanjirni uzatuvchi moddalar qo'shish orqali polimerlarning o'rtacha molekulyar massasini tartibga solib turish mumkin, ya'ni butun polimerlanish jarayonini nazorat qilish mumkin.

Erituvchi muhitida polimerlanish jarayonining tezligi monomerning aralashmadagi miqdoriga bog'liq. Eritmada monomerning miqdori ortishi bilan polimerlanish jarayonining umumiy tezligi va hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi ortib boradi. (5.11-rasm).



3. Monomer tuzilishining polimerlanishga ta'siri

Polimerlanish reaksiyasiga kirishuvchi moddalar tarkibida qo'sh bog' yoki boshqa to'yinmagan guruhlar bo'lishi shart. Bunday moddalardan tarkibida bitta to'yinmagan funksional guruh tutganlarga barcha vinil hosilalar, aldegidlar, ketonlar, asetilen va uning hosilalari misol bo'la oladi. Polimerlanishga moyil quyidagi bog'lar ma'lum:

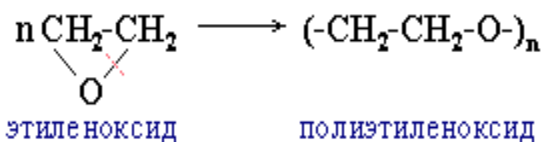


Tarkibida ikki to'yinmagan bog' tutgan moddalarga divinil birikmalari (butadiyen, izopren, xlorpren), vinilaldegid, vinilketon, dial'degid, diketon va shunga o'xshashlar misol bo'ladi. Bunday moddalar tarkibida quyidagicha ikki to'yinmagan bog' bo'ladi:



shuningdek, ba'zi bir halqali tuzilishli moddalardir.

Masalan:



Bu holatda reaksiya C-O bog'i bo'yicha halqaning ochilishi hisobiga boradi

Siklik tuzilishga ega bo'lgan monomerlar jumlasiga laktamlar, laktonlar (kaprolaktam, enantlaktam), etilen oksid, propilen oksid va boshqalar kiradi.

Bir yoki ikki to'yinmagan bog'li va siklik tuzilishga ega bo'lgan organik moddalarning hammasi ham polimerlanish reaksiyasiga kirishavermaydi. Monomerlarning polimerlanish qobiliyati ulardagi qo'sh bog'larning joylashishi va holatiga, ular tarkibidagi atom va atomlar guruhi tabiatiga hamda shu bog'lar elektron bulutlarining qanday taqsimlanishiga bog'liq.

Monomerlar tuzilishi va ularning polimerlanish qobiliyati umumiy nazariy organik kimyoning muhim problemalari qatoriga kiradi. To'yinmagan birikmalarning polimerlanish qobiliyatini dastlab S.B.Lebedev tekshirgan. Hozirgi vaqtda organik kimyoning bu sohasida shunchalik ko'p eksperimental ma'lumotlar yig'ilganki, ularni nazariy jihatdan analiz qilib, yangi moddalarning polimerlanish yoki polimerlanmaslik xususiyatlarini oldindan aytib berish mumkin.

Termodinamik nuqtai nazardan qaraganda polimerlanish jarayonida monomerning erkin energiyasi kamayadi:

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (5.47)$$

Bu formulada:

ΔF -sistemadagi erkin energiyaning o'zgarishi;

ΔH -sistema ental'piyasining o'zgarishi, reaksiya issiqlik effektining teskari ishora bilan olingan miqdoriga teng;

ΔS - sistema entropiyasining o'zgarishi.

Polimerlanish jarayonida sistemaning entropiyasi kamayadi. Ma'lumki, polimerlanish boshlanishi uchun 34-42 kJ/mol energiya kerak bo'ladi. Shu sababli polimerlanish jarayoni reaksiyaning issiqlik effekti 35-40 kJ/mol dan oshgandagina sodir bo'ladi.

Olefinlar polimerlanganda undagi bir qo'sh bog' uzilib (610kJ/mol), ikki oddiy bog' (350 * 2kJ/mol) paydo bo'ladi. Bu bog'larning hosil bo'lish energiyalari orasidagi farq reaksiyaning issiqlik effektiga teng bo'ladi, ya'ni reaksiyaning issiqlik effekti 350x2-610=90kJ/molga barobar.

Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqlikning amalda bu ko'rsatkichlardan kam. Ulardan ba'zilarining qiymatlari 4.1-jadvalda keltirilgan.

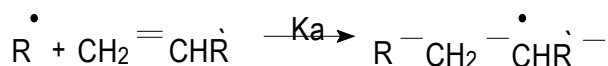
Jadvaldagi monomerlar polimerlanish issiqligining nazariy ko'rsatgichdan kamligiga ikki sabab bor: birinchidan, monomerdan polimer hosil bo'lishida bog'liqlik (kon'yugasion) energiyaning yo'qolishi bo'lsa, ikkinchidan, α -o'rinbosarli olifinlardan olinadigan polimerlar yon zanjiridagi guruhlarining o'zaro ta'siridan hosil bo'ladigan taranglik (yoki fazoviy to'sqinlik) hisobiga energiyaning yo'qolishidir. Masalan, stirok molekulasidagi qo'sh bog'ning π elektroni benzoldagi π elektronlar bilan bog'liq, buning natijasida issiqlik energiyasining kamayishi 13,4kJ/molga teng. Fazoviy to'sqinlik natijasida energiyaning kamayishi ham shu miqdorga yaqin.

Ba'zan fazoviy to'sqinlik natijasida yo'qalayotgan energiyaning miqdori shunchalik kattaki, termodinamik nuqtai nazardan monomer polimerga aylanmasligi ham mumkin. Bunday monomerlarga 1,1-difeniletan, 1,1-dibrom-, 1,1-diiod-, 1,2-dixloretenlar ham misol bo'la oladi.

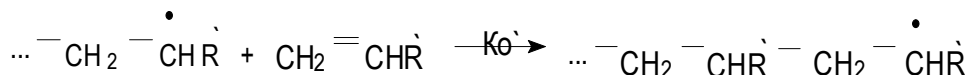
Ma'lumki, vinil va divinil birikmalarning polimerlanishi maxsus inisiator yoki katalizatorlar ishtirokida borib, ularning tezligi *radikal* yoki *katalitik* polimerlanish mexanizmlarga qarab turli darajada bo'ladi.

Radikal polimerlanishi xarakterlovchi uch elementar reaksiyalar, ya'ni faol markazning paydo bo'lishi, zanjirning o'sishi va uzilishi turli tezlikka ega. Ular odatda quyidagi reaksiya bilan ifodalanadi:

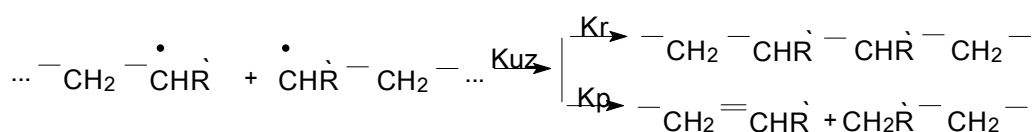
Faol markazning paydo bo'lishi:



Zanjirning o'sishi:



Zanjirning uzilishi:



Shuningdek, reaksiya davomida o'sish markazini uzatib yuborish ham kuzatiladi:



Bu yerdagi zanjirning o'sishi, uzilishi va o'suvchanlikning uzatilishi konstantalari $-k_0$, k_v , k_z lar polimerlanish reaksiyasi kinetikasini o'rganish orqali topiladi. Bu konstantalarning miqdoriy qiymatini aniqlash jarayoni sistemadagi monomerning 5-10 foizigina polimerga aylanishi davomida amalga oshirilishi zarur.

5.2-jadval

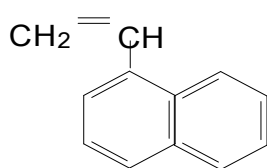
Ba'zi monomerlarning polimerlanish issiqligi

Monomerlar		Issiqlik effekti, ΔH	
Nomi	Formulasi	kJ/mol	kkal/mol
Etilen	$CH_2=CH_2$	93,6	22,25
Vinilasetat	$CH_2=CH-OCOCH_3$	89,3	21,3
Metilakrilat	$CH_2=CH-COOCH_3$	78,3	18,7
Akril kislota	$CH_2=CH-COOH$	77,5	18,5
Izopren	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$	75,0	17,9
Butadien-1,3	$CH_2=CH-CH=CH_2$	72,5	17,3
Akrilonitril	$CH_2=CH-CN$	72,5	17,3
Stirol	$CH_2=CH-C_6H_5$	69,2	16,5
Xlorpren	$CH_2=CCl-CH=CH_2$	67,9	16,2
Metakril kislota	$CH_2=C(CH_3)-COOH$	66,2	15,8
Viniliden xlorid	$CH_2=CCl_2$	60,4	14,4
Metilmetakrilat	$CH_2=C(CH_3)-COOCH_3$	54,5	13,0
Izobutilen	$CH_2=C(CH_3)-CH_3$	53,5	12,8
α -Metilstirol	$CH_2=C(CH_3)-C_6H_5$	37,6	9,0

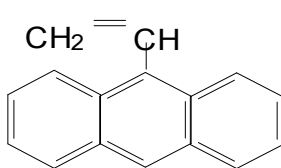
Monomerning polimerlanish qobiliyati uning fazoviy (geometrik) tuzilishiga, undagi bog'larning joylanishi va qutblanishiga bog'liq. Masalan, etilen va uning hosilalarida o'rinbosar radikallarning kattalashishi bilan monomerning polimerlanishiga qarshi qo'shimcha fazoviy to'sqinliklar tug'ila beradi. Ba'zan monomerdagi o'rinbosar guruhlarning hajmi shunchalik katta bo'ladiki, natijada zanjirning o'sishiga, ya'ni polimer hosil bo'lishiga imkoniyat qolmaydi.

Agar etilen qatori uglevodoroglarigagi o'rinbosar faqat bir atom yoki radikal tarzida bo'lsa, monomerning polimerlanish qobiliyati etilenga nisbatan ortadi.

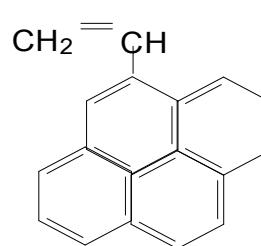
Etilen qatori uglevodoroglariga istalgan hajmli o'rinbosar bo'lishi mumkin. Bunda ham ularda polimerlanish qobiliyati saqlanib qolaveradi. Misol tariqasida vinilnaftalin, vinilantracen, vinilpirenlarni keltirish mumkin:



vinilnaftalin



vinilantracen



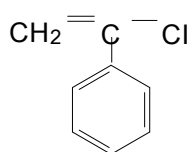
vinilpiren

Biroq o'rinbosar hajmining kattalashib borishi polimer zanjirining o'sish tezligini tobora susaytiradi. Vinil birikmalarga aromatic o'rinbosarlarning ikkinchisi biriktirilganda ularning polimerlanish qobiliyati susayibgina qolmay, balki yo'qolib qolishi ham mumkin. Bunga sabab, inisiator parchalanishidan hosil bo'lgan erkin radikallarning fazoviy to'sqinlikka uchrab, polimerlanish reaksiyasini boshlab bera olmaganligidir.

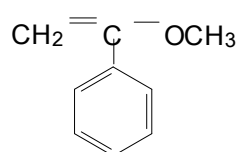
Polimerlanuvchi ba'zi monomerlarning fizik – kimyoviy xossalari

O'rinbosarlardan xlor, fluor, brom, yod, metal radikali kabilarning radiuslari unchalik katta bo'lmaganidan ulardan ikkitasi bir uglerod atomi bilan bog'langan bo'lsa ham 1,1-o'rinbosarli etilen tipidagi monomerlarning polimerlanishiga to'sqinlik qila olmaydi, balki aksincha, kichik hajmli nosimmetrik joylashgan bu o'rinbosarlar polimerlanish qobiliyatini oshirib yuboradi. Bordi-yu, o'rinbosarlardan birining hajmi kichik bo'lib, ikkinchisiniki ancha katta bo'lsa, bunda qo'sh bog' ekranlanish effektiga uchrab, monomer radikal polimerlanish xususiyatini deyarli yo'qotadi.

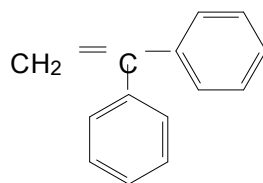
Masalan, 1-xlor-, 1-metoksi-, 1-fenilstirollar, 1-etil-1-naftilen yuqoridagi sabablarga ko'ra, radikal mexanizmda polimerlana olmaydi.



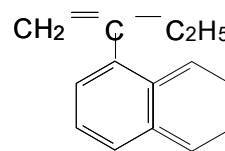
α- xlorstirol



α- metoksistirol



1,1-difeniletilen



etil-α-naftiletilen

Bir vodorodi almashgan etilen hosilalarida qo'sh bog'ni tashkil qiluvchi π -elektronlar o'rinbosar tabiatiga qarab molekulaning yo u, yo bu tomoniga siljigan bo'ladi. Shu sababli ikki uglerod atomi orasidagi π -bog' qutblanib, erkinb radikallarning birikishi osonlashadi, ya'ni monomerning reaksiya qobiliyati ortadi.

Ba'zi monomerlarning termokimyoviy effect qiymatlari

Bunda monomerlar reaksiya qobiliyatining qanchalik ortganini termokimyoviy effect orqali, ya'ni o'rin almashgan va o'rni almashmagan monomerlarning yonish issiqliklarini solishtirish orqali topish mumkin.

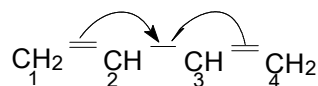
Quyida ba'zi monomerlarning termokimyoviy effect qiymatlari keltirilgan.

5.3-jadval

Ba'zi monomerlarning termokimyoviy effect qiymatlari

Monomerlar	Termokimyoviy effect qiymatlari	
	kJ/mol	Kkal/mol
Etilen	0	0
Propilen	4,6	1,®
Metilmetakrilat	10,1	2,4
Stirol	15,1	3,6
Butadien	20,6	4,9
α-metilstirol	24,3	5,8
Izopren	31,0	7,4
2,3-dimetilbutadien	34,0	8,®

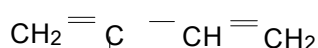
Qo'sh bog'lardagi o'rinbosar guruhlarining *bog'liqlik* (kon'yugacion) effekti dien uglevodorodlarda kuchliroq seziladi. Jumladan, butadienda π -elektron bulutlar qo'sh bog' atrofida ko'proq to'planganligidan



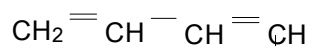
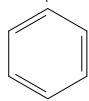
birikish reaksiyalari asosan 1- va 4-o'rinlarda sodir bo'ladi; chunki 1- va 4-uglerod atomlari reaksiyaga qobiliyatliroq. 2-uglerod atomiga o'rinbosar kiritish 3- va 4-uglerod atomlari orasidagi bog' faolligini oshiradi, 1- va 2-uglerod atomlari orasidagi bog' faolligini esa susaytiradi. Dienlar, ayniqsa, butadiene, izopren, xloropren-olefinlarsimon osonlik bilan polimerlanadi. Ular hosilalarining polimerlanish faolligi ham o'rinbosar guruhning holati va o'lchamiga bog'liq. Masalan, 2-holatdagi o'rinbosar monomerning polimerlanish qobiliyatini oshiradi, 1-ugleroddagisi esa susaytiradi, ba'zan mutlaqo to'xtatib qo'yishi ham mumkin:



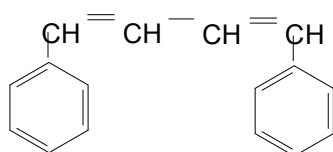
Polimerlanadi



80 marta tezroq polimerlanadi



sust polimerlanadi



polimerlanmaydi

Divinil hosilalarida o'rinbosar sifatida galogen atomlari bo'lganida ularning reaksiya qobiliyati alkyl va aril guruhlar bo'lgandagidan ko'ra keskin ortadi. Galogenli hosilalar misolida ham 2-3- holatdagi galogen o'rinbosarlar monomerning polimerlanish qobiliyatini oshiradi. 1-, 4-holatdagilari esa susaytiradi.

Turli galogen o'rinbosarli dienlarning xususiyatlari solishtirilganda tarkibida yod tutgan monomerlarning polimerlanish qobiliyati kuchli, brom atomi borlarniki undan kuchsizroq va xlorlisiniki esa yanada kuchsiz ekanligini kuzatish mumkin, ya'ni monomerlarning reaksiya qobiliyati galogen atomlarining o'lchamlari va manfiy zaryadlarining miqdoriga chambarchas bog'liqdir.

Agar izoprenning polimerlanish tezligi shartli ravishda birga teng deb olinsa, undagi metil guruhni galogenlarga almashtirish monomerning polimerlanish tezligini quyidagicha oshiradi:

Monomerlar

Polimerlanish tezligi
(shartli birlik)

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	700
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$	1000
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_2 \\ \\ \text{J} \end{array}$	1500
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$	2000

Xloroprendagi 3-uglerod atomi xlor atomi biriktirilsa, hosil bo'lgan 2,3-dixlorbutadien- 1,3 ning reaksiya qobiliyati izoprennikiga nisbatan 2000 marta ortadi. Monomerdagi xlor miqdori ana shunday ko'paytirilsa, ayniqsa, 4- uglerod atomiga xlor biriktirilsa, hosil bo'lgan 2, 3, 4-trixlorbutadien- 1,3 ning simmetriklik xususiyati ortadi, ammo uning polimerlanish qobiliyati anchaga kamayadi.

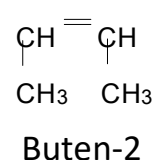
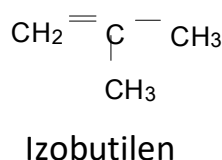
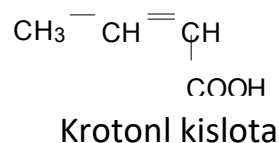
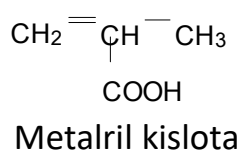
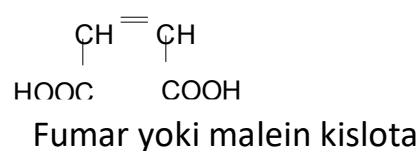
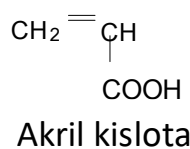
Etilen butadiene hosilalarida qutblanuvchi o'rinbosarlar qo'sh bog'larni qutblanishi natijasida monomerlanish faolligi ortadi.

Monomer molekulasida qo'sh bog'larning qutblanish darajasi o'rinbosar guruhlarining assimmetrik joylashishiga qarab kuchayib boradi. Masalan, vinilidenxloridni polimerlash uchun vinilxloridni polimerlanishda qaraganda anchagina kam energiya talab qiladi. Dixloretilen va vinilidenxlorid o'zaro solishtirilsa dixloretilenning tuzilishi va o'rinbosarlarning qo'sh bog'ga nisbatan simmetrik joylashganligini ko'rish mumkin. Bunday simmetrik moddalarga qo'sh bog'ning qutblanishi kutilmaydi va shu sababli hozirgacha bu moddaning polimeri olinmagan.

Xuddi shunga o'xshash, monomerlarning qutblanish shartlari va monomerlanish xususiyatlarini quyidagi misollarda ko'rish mumkin:

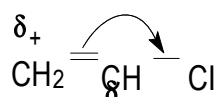
Oson polimerlanadi

Polimerlanmaydi

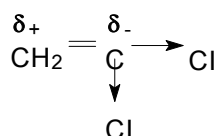


Ba'zi monomerlar dipol momentlarining qiymati

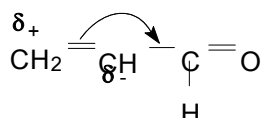
Monomerdagi qo'sh bog'ning qutblanishi natijasida monomer dipol tuzilishiga ega bo'lib qoladi va unda dipol moment vujudga keladi. Masalan, vinilxloridda elektrofil xlor atomining tasiri ostida elektronlarning zichligi quyidagi tartibda ozgaradi va molekulya malum miqdordagi dipol momentga ega bolib qoladi:



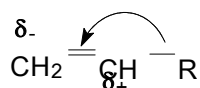
Vinilidenxloridda esa elektron zichligi galoid atomlariga tomon ko'proq siljigan bo'ladi, shuning uchun ham uning dipol moment miqdori kattaroq qiymatga ega:



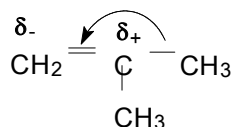
Monomerlar qo'shbog'larining qutblanishida nitro-, karbonil-, karboksil-, nitril-, sulfo guruhlar ham elektrofil guruhlar xususiyatlarini bajaradi, ya'ni ular ta'sirida qo'shbog'ning elektron zichligi kamayadi:



Bunday o'rinbosarlarga qarama-qarshi o'laroq, aril-, alkil-, alkoksi- guruhlar monomerlar qo'sh bog'larining electron zichligini oshiradi. Bunday monomerlarga propilen, izobutilen, oddiy vinil efirlar va boshqalar misol bo'la oladi. Ular qo'sh bog'ida electron zichligining ortishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



Bunday o'rinbosarlar izobutilenning qo'sh bog'dagi elektronlar zichligini yana ham ko'proq orttiradi va qo'sh bog' propilendagiga nisbatan ko'proq qutblanadi:



Odatda kimyoviy moddalar dipol momentlari Debay birligida o'lchanadi. (D – debay birligi 10-18 elektrostatik birlik x sm ga teng). Quyida ba'zi monomerlar dipol momentlarining qiymati keltirilgan:

5.4-jadval

Ba'zi monomerlar dipol momentlarining qiymati

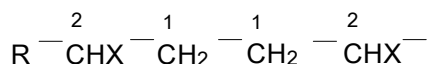
Monomerlar	D	Monomerlar	D
Etilen	0	2-metilbutadien	0,38
Butadien	0	2,3-dimetilbutadien	0,52
Propilen	0,35	Xloropren	1,42
Stirol	0,37	Vinilxlorid	1,44

Ko'pchilik hollarda makromolekulaning o'sish tezligi monomer dipol momenti miqdoriga to'g'ri proporsional bo'ladi.

Monomer tarkibidagi qutblanuvchi o'rinbosar guruhlar polimerlanish tezligini oshiribgina qolmay, makroradikallarning tuzilishiga ham ta'sir ko'rsatadi. Bunday monomer polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulaning so'nggi halqasi qutblangan bo'lganidan yangi monomer molekulasini o'ziga nisbatan orientasiyalaydi.

Qutbli o'rinbosarlar polimerlanish jarayonida faqat fazoviy faktor sifatida namoyon bo'libgina qolmay, balki makromolekulalarning tuzilishi va ulardagi halqalarning bir-biriga nisbatan joylashuviga ham ta'sir qiladi.

Vinil monomerlar polimerlanganda makromolekula tuzilishi ikki xil: 1,2-birikish ("boshga-dum") va 1,1-birikish ("boshga-bosh") yoki 2,2- birikish (dumga-dum) turlarida bo'lishi mumkin:



Monomer molekulalari o'sayotgan makroradikalga 1,2-tarzda yoki boshqacha aytganda, "boshga-dum" bo'yicha birikkanda so'nggi metilen guruhga qo'shimcha fazoviy to'sqinlik tug'dirmaydi va binobarin, radikallarning o'sishi uchun kam energiya sarf bo'ladi. Bundan tashqari, monomerdagi o'rinbosar oson qutblanuvchan bo'lsa, undagi uglerodlarning (-CH(X)-CH₂-) electron zichligi turlicha bo'ladi va shuning uchun ham monomer 1,2-tarzda birikishga moyil bo'ladi. Ba'zan monomer tarkibida qutbli o'rinbosar bo'lishiga qaramay, u 2,2-tartibda, ya'ni "dumga-dum" bo'yicha birikish hollari ham uchrab turadi. "Dumga-dum" birikish imkoniyati harorat ko'tarilishi bilan kuchayib boradi.

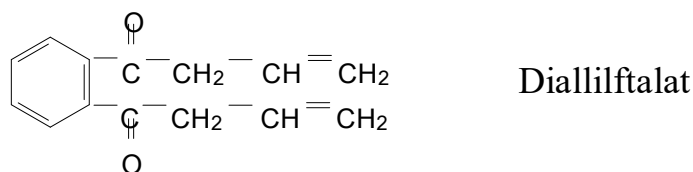
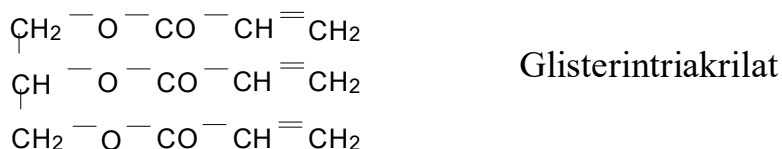
Polimerlar makromolekulasi monomerning tarkibiga, undagi bog'larning xususiyatlariga qarab, chiziqsimon, tarmoqlangan yoki to'rsimon tuzilishga ega bo'ladi.

Tarkibida birgina qo'sh bog' bor va barqaror strukturali chiziqsimon polimermolekulalari hosil qiladi.

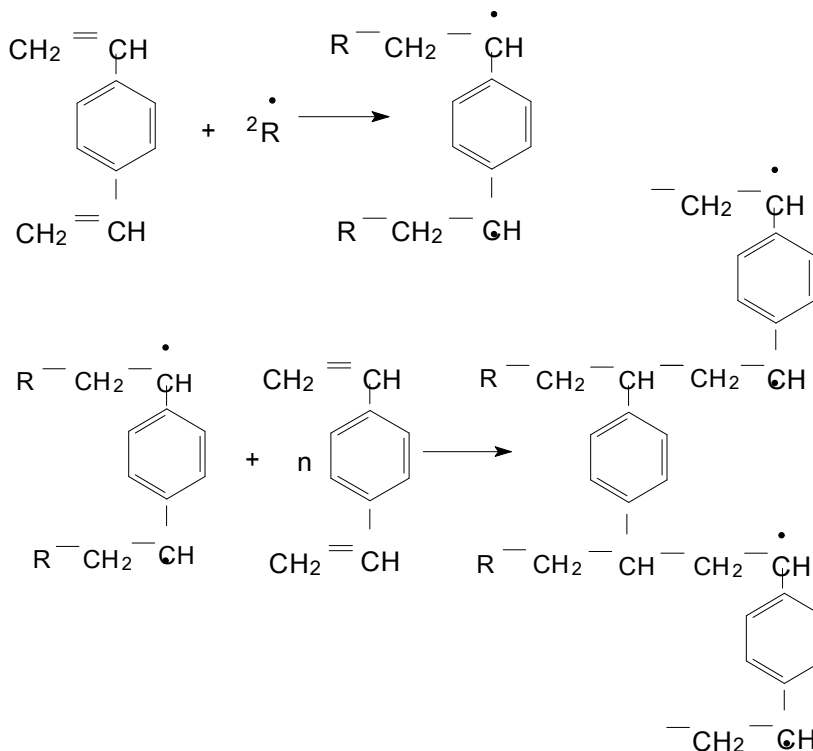
Agar vinil monomerlar tarkibida yengil ko'chuvchi beqaror atom bo'lsa, u vaqtda reaksiya davomida ikqilamchi jarayonlar ketib, natijadat armoqlangan makromolekulalar hosil bo'ladi. Masalan, vinilxlorid polimerlanganda o'sayotgan

makromolekuladan xlor atomlari ajralib, yangi faol markaz paydo bo'ladi va uning hisobiga polimerlanish pirovardida tarmoqlangan makromolekula hosil qiladi. Agar monomer tarkibida reaksiyaga kirishish qobiliyati bir xil ikki va undan ko'p qo'sh bog' bo'lsa, ularning hammasi polimerlanish reaksiyasida qatnashib, ko'pincha to'rsimon tuzilishga ega, strukturasi uch o'lchamli polimer hosil bo'ladi. Ular erituvchilarda erimaydi, harorat ta'siridan suyuqlanmaydi.

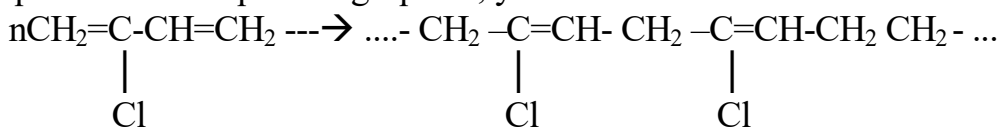
Bunday monomerlarga quyidagilar misol bo'la oladi:



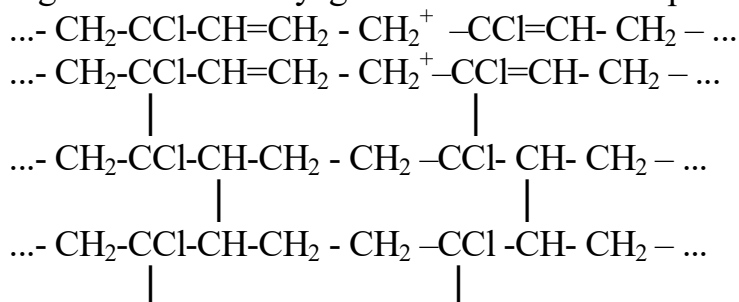
Bu tipdagi birikmalar polimerlanishi barcha monomerlar reaksiyaga kirishib, to'rsimon makromolekulalar hosil bo'lguncha davom etadi. Masalan, divinilbenzolning polimerlanishini ko'raylik:



Divinil monomerlar ham vinil monomerlar singari o'zining kimyoviy tarkibi va tuzilishiga qarab turli sharoitda turlicha polimerlanadi. Bunday monomerlar polimerlanishida zanjirning o'sishi faqat bitta qo'sh bog'ning ochilishi bilan ham boshlanishi mumkin. Bunda dastlab chiziqsimon makromolekula hosil bo'lib, uning har bir halqasida bittadan qo'sh bog' qoladi, ya'ni:



Keyinchalik polimerlanish sharoitini o'zgartirib, makromolekuladagi qolgan qo'sh bog'larni ham reaksiyaga kiritish va to'rsimon polimer hosil qilish mumkin:



Makroradikallar o'sishi reaksiyaning dastlabki davrida doimiy bir tezlikda bo'ladi, reaksiyaning oxirlarida u susaya boradi, chunki bunda sistemadagi monomerlar konsentrasiyasi ancha kamayib, reaksiya muhitining qovushqoqligi bir necha yuz marta ortadi. Masalan, vinilasetat makroradikalning o'sish tezligi sistemadagi barcha monomerning 57% polimerga aylanganda 22 marta kamayadi. Xuddi shunga o'xshash butilmetakrilatning polimerlanishida uning 20% polimerga aylanganda zanjirning o'sish tezligi 4 marta, 70% polimerlanganda esa taxminan 700 marta kamayadi. O'sayotgan makromolekulalarning faollanish energiyasi 20-40 kJ/molga teng bo'lib, u dastlabki- peroksid inisiatorlardan hosil bo'lgan radikallar faollanish energiyasidan deyarli 4-5 marta kam.

2. Polimerlanish termodinamikasi. Polimerlanish jarayonida entalpiya va entropiya o'zgarishi

Monomerlarning reaksiya qobiliyatini baholashda termodinamik yoki kinetik usullardan foydalanish mumkin. Bunda $\Delta G, \Delta H, \Delta S$ kabi termodinamik xarakteristikalar katta ahamiyatga ega. Vinil monomerlarning polimerlanishi ekzotermik jarayon bo'lib, monomer π -bog'larning polimer σ -bog'lariga aylanishi issiqlik ajralib chiqishi bilan sodir bo'ladi. Ideal holatda bu issiqlik 94 kDj/molga teng. Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kam bo'ladi.

Bunga monomerdan polimerga o'tishda elektron bulutlarining tutashuv energiyasining yo'qolishi va monomerdagi o'rindoshlar (yondosh guruhlar)ning sterik (fazoviy) effekti sabab bo'lishi mumkin. Demak, umumiy holda

$$-\Delta H = 94 \cdot Q_{\text{myamai}} - Q_{\text{sterik}} \quad (5.48)$$

yo'zish o'rinli bo'ladi.

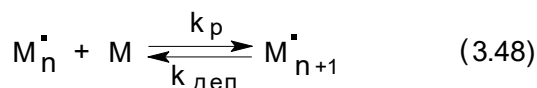
Ba'zi hollarda sterik effektni engish uchun energiya qiymati shu qadar katta bo'ladiki, oqibatda polimerlanish termodinamik jihatdan mumkin bo'lmay qoladi. Umuman termodinamika asoslariga binoan to'yinmagan birikmalarning polimerlanishi energetik jihatdan afzal jarayon hisoblanadi.

Termodinamika nuqtai nazaridan polimerlanishda sistemaning erkin energiyasi ΔF ning qiymati qancha kichik bo'lsa, monomer shunchalik reaksiya faol bo'ladi.

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S \quad (5.49)$$

tenglamadan aniqlanadigan ΔF qiymati polimerlanishda issiqlik effekti ΔH qancha katta va entropiya ortsa, shuncha yuqori bo'ladi, chunki monomer molekulalarining makromolekulaga birikishi ular tomonidan ba'zi erkinlik darajalarining yo'qolishiga olib keladi, polimerlanish sistema entropiyasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Boshqacha qilib aytganda, (4.3) formula bilan aniqlanadigan erkin energiyaning o'zgarishi polimerlanishda manfiy qiymatga ega, chunki $T\Delta S$ hadining manfiy qiymati ΔH ning manfiy qiymatidan kichikdir.

Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir haroratda qaytar bo'lib qoladi. Demak, polimerlanish va depolimerlanish jarayonlariga quyidagi muvozanat sxemasini yozish mumkin:



bu erda k_p -zanjir rivojlanish reaksiyasining tezlik konstantasi; $k_{\text{ден}}$ - teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Harorat ko'tarilishi bilan depolimerlanish tezligi ortadi va ma'lum bir haroratda (T_{yuk}) polimerlanish va depolimerlanish tezliklari teng bo'lib qoladi. Polimerlanish – depolimerlanish muvozanati quyidagi izoterma bilan xarakterlanadi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (5.50)$$

ΔG^0 - standart holatdagi monomer va polimerning erkin energiyasi. Muvozanat holatida $\Delta G = 0$ bo'lgani uchun

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (5.51)$$

Muvozanat konstantasi $k_p / k_{\text{ден}}$ sifatida quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$K = \frac{[M_{n+1}^\bullet]}{[M_n^\bullet][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (5.52)$$

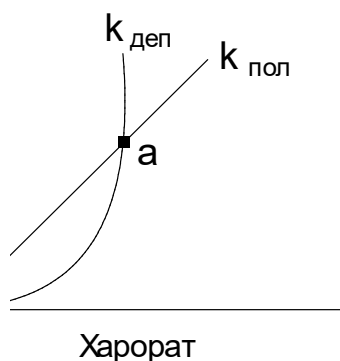
(5.50) va (5.51) tenglamalardan foydalanib quyidagilarni hosil qilish mumkin:

$$T_{\text{юк}} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]_k} \quad (5.53)$$

bundan
$$I_g[M]_k = \frac{\Delta H^0}{RT_{\text{юк}}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (5.54)$$

(5.53) va (5.54) tenglamalar polimerlanishning eng yuqori haroratini (T_{yuk}) muvozanat holatidagi monomer konsentratsiyasiga ($[M]_k$) ta'sirini ifodalaydi. ΔH^0 manfiy bo'lganligi uchun haroratning ko'tarilishi polimer bilan muvozanatda turgan monomer konsentratsiyasining ortishiga sabab bo'ladi.

Agar $\Delta H < 0$ va $\Delta S < 0$ bo'lsa, T_{yuk} dan yuqori haroratlarda polimerlanish amalda bormaydi. Bunday holda T_{yuk} yuqori harorat deyiladi.



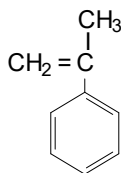
SHunday qilib muvozanat vaqtidagi harorat (14-rasmda *a* nuqta) yuksak harorat deb ataladi. YUksak haroratda ΔZ nulgga teng bo'lgani uchun

$$T_{\text{ЮК}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (5.55)$$

ΔH va ΔS kattaliklar tajribadan topilishi mumkin. Ko'pchilik mono-

Muvozanat konstantasining haroratga bog'liqligi.

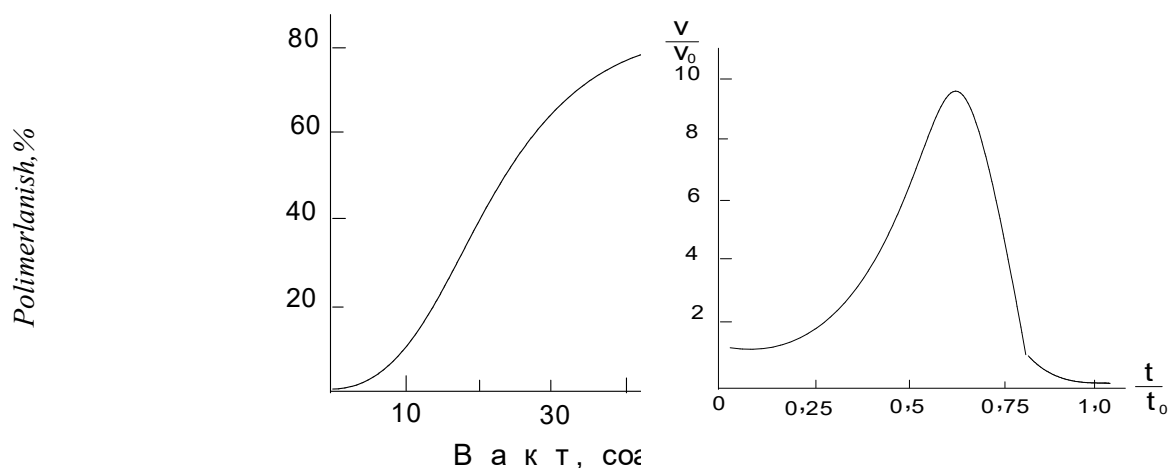
merlar uchun yuksak harorat 200⁰Cdan yuqori. Masalan, stirol uchun yuksak harorat 300⁰C atrofida bo'lsa, metilmetakrilat uchun 220⁰C α - metilstirol



uchun esa 61⁰C. Bu monomerlar ko'rsatilgan haroratlardan yuqorida polimer hosil qilmaydi.

4.Yuqori konversiyada polimerlanish

YUqorida ko'rsatib o'tilganidek, agar reaksiya davomida initsiator konsentratsiyasi o'zgarmasa va uning samaradorligi monomer konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasa, reaksiya tezligi monomer konsentratsiyasining birinchi darajasiga mutanosib bo'ladi; ammo ko'pchilik hollarda polimerlanish "massa"da olib borilganda reaksiya tezligining ortib ketishi kuzatiladi, ya'ni reaksiya kinetikasi birinchi tartiblilikdan chetlashadi. O'z-o'zicha bunday tezlashish polimer molekulyar massasining ortishi bilan boradi. O'z-o'zicha tezlashish jarayoni har xil monomerlar uchun turli darajada kuzatiladi. Bu ayniqsa, metilmetakrilatni "massa"da polimerlaganda yaqqol namoyon bo'ladi va reaksiya unumi 50% ga yaqinlashganda reaksiya tezligi dastlabki tezlikka qaraganda 10-15 marta ortib ketadi (15-rasm). Keyingi 16-rasm jarayon davomida reaksiya tezligining nisbiy ortishini yaqqol ko'rsatib turibdi.



5.12-rasm.

Metilmetakrilatning ben-
zoil peroksidi
ishtirokida
40^oS da polimerlanish kine-
tikasi; [BP] –
0,05%.

6.13-rasm. Metilmetakrilat benzoil peroksidi
ishtirokida 60^oS da polimerlanish nisbiy tezligi-
ning nisbiy davom etish vaqtiga bog'liqligi.

Reaksiya unumining ma'lum qiymatlarida polimerlanish tezligining keskin o'zgarishi yoki "gel-effekt" deb nomlanuvchi hodisa k_p ning ortib ketishi yoki k_{y3} ning kamayishi bilan bog'liq. SHuls^{*}, Medvedev^{**}, Norrish^{***}

*SHuls Mixail Mixaylovich (1919 y.) – rus fizik-kimyogari, akademik.

**Medvedev Sergey Sergeevich (1891-1970 y.) - rus fizik-kimyogari, akademik.

***Norrish Ronald Djordj Reyford (1897-1978 y.) – ingliz fizik-kimyogari, Nobel mukofoti sovrindori (1967 y.)

va Tromsdorfning fikricha bunday tezlashish polimerlanish jarayonida sistema qovushqoqligining ortib ketishi bilan bog'liq. Qovushqoqlik ortishi bilan polimer radikallari diffuziyasi tezligining kamayishi natijasida zarrachalar to'qnashish ehtimolligi kamayadi. Sinchkovlik bilan o'tkazilgan tajribalarning ko'rsatishicha, haqiqatdan ham yuqori unumlarda erkin radikallarning faollik vaqti ortadi va natijada k_{y3} kamayadi: k_p

kattalik o'z qiymatini deyarli o'zgartirmay saqlaydi. Aniqroq aytiladigan bo'lsa, sistemaning qovushqoqligi oshganda zanjirning uzilish tezligi boshqa elementar reaksiyalar tezligining o'zgarishiga qaraganda birmuncha muhim (5.5.-jadval).

5.5-jadval

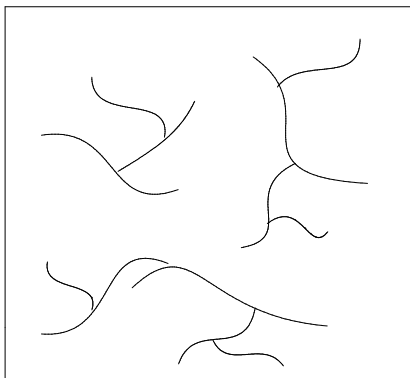
Polimerlanish unumi bilan k_p va k_{uz} qiymatlarining o'zgarishi

Monomer	Harorat, ^o S	$\frac{k_p(35\%)}{k_p(0\%)}$	$\frac{k_{y3}(35\%)}{k_{y3}(0\%)}$	Tezlanish kuzatilgandagi unum, %
Metilmetakrilat	30	1,12	0,007	15 - 25
Stirol	50	0,67	0,075	~ 30
Butilakrilat	25	0,20	0,04	-
Vinilatsetat	25	1,2	0,45	40 - 50

O‘z-o‘zidan tezlashish stiro, vinilatsetat, metilakrilat polimerlanishida ham kuzatiladi, ammo metilmetakrilatga qaraganda ancha past darajada boradi.

Stirolni “massada” polimerlaganda 20 - 30% dan yuqori unumlarda $\frac{k_p}{k_{y3}^{0,5}}$ nisbat 3 – 5 marta yuqori bo‘ladi.

Polimer miqdori ortishi bilan polimer molekulasini orqali zanjir uzatilish reaksiyasining nisbiy qiymati ortadi va bu tarmoqdangan makromolekulalar hosil bo‘lishiga olib keladi (5.14 - rasm). Polimer molekulasini orqali zanjir uzatilish reaksiyasi ba‘zan o‘rtacha massaviy va o‘rtacha raqamiy molekulyar massalarni taqqoslash asosida isbotlanishi



mumkin, chunki ularning nisbati polimer molekularining tarmoqlanganligini xarakterlaydi. Zanjir uzatilish reaksiyasini aniqlashda polimer molekulyar massasi va tarmoqlanganligi aytarli yuqori bo‘lmaganida makromolekula uchla-ridagi guruhlar tahlilidan foydalanish qulay.

sm. Tarmoqlangan polimer strukturasi.

Polimer molekulasini orqali zanjir uzatilish jarayonlaridan foydalanib blok-sopolimerlar olish mumkin. Bunday usul bilan blok-sopolimerlar olish mumkinligini Karlin hamda SHEkspir polimetilmetakrilat ishtirokida n – xlorstirolni polimerlash misolida isbotlab berganlar.

Savollar

1. Radikal polimerlanish kinetikasini matematik modellashtirishni izohang
2. Radikal polimerlanish jarayoniga qanday omilarning ta’sir qiladi?
3. Radikal polimerlashga kislorod va aralashmalarning ta’siri nimadan iborat?
4. Monomerlarning tuzilishi
5. Polimerlanuvchi ba’zi monomerlarning fizik – kimyoviy xossalari
- 6 Ba’zi monomerlarning termokimyoviy effect qiymatlari
7. Ba’zi monomerlar dipol momentlarining qiymati
8. Monomerlarning polimerlanish qobiliyati nimaga bog’liq?
9. To’yimgan birikmalarning polimerlanish qobiliyatini dastlab kim tekshirgan?
10. Termodinamik nuqtai nazardan qaraganda polimerlanish jarayonida monimerning erkin energiyasi qanday o’zgaradi?
11. Monomerlar polimerlanish issiqligining nazariy ko’rsatgichidan kamligiga sabab nima?

12. Etilen qatori uglevodorodlarida o'rinbosar hajmining kattalashib borishi polimer zanjirining o'sish tezligiga qanday ta'sir ko'rsatadi?
13. Agar o'rinbosarlardan birining hajmi kichik bo'lib, ikkinchisi hajmi katta bo'lsa, monomer radikal polimerlanish xususiyati qanday o'zgaradi?
14. 2 fenil butadien-1,3 bilan 1 fenil butadien-1,3 ning polimerlanish tezligi qaysi birida yuqori?
15. 2 fenil butadien-1,3 va 1,4 difenil butadiene-1,3 moddalardan qaysi biri polimerlanmaydi va nima uchun?

Tayanch so'zlar

Ingibitorlar- polimerlanish jarayoni paytida radikallar bilan tez birikib, bu jarayonni sekinlashtiradigan va uni to'xtatadigan moddalar; polimerlanishni to'xtatib qo'yadigan ingibitorlarni *kuchli ingibitorlar* deyiladi. Bunday ingibitorlar uchun $R_X \geq 1000$ l/k mol. Agar $R \leq 100$ bo'lsa, *kuchsiz ingibitor* deyiladi.

Test

1. Agar polimerlanish jarayonida faol markazning uzatilishi monomer va inisiator ishtirokisiz sodir bo'lsa uning qiymati qanday bo'ladi?

- A) 1 ga teng
- B) 0 ga teng
- C) 2,5 ga teng
- D) 3 ga teng

2. Harakatning reaksiya tezligiga ta'siri miqdoriy jihatdan Arrenius tenglamasi

- A) $\frac{\alpha \ln K}{\alpha T} = \frac{\Delta E}{RT^2}$
- B) $\frac{\alpha \ln K}{\alpha T} = \frac{A}{RT^2}$
- C) $\ln K_1 = -\frac{E}{RT_1} + A$
- D) $V = R[M]\sqrt{i}$

3. Quyidagi ifoda qaysi qonunni keltirib chiqaradi

$$\ln K = -\frac{E}{RT} + A \quad \text{yoki} \quad K = Ae^{\frac{E}{RT}}$$

- A) Vant-Goff -Arrenius
- B) Mayyo-Lyuis
- C) Abkin
- D) Arrenius

4. 20°C da benzoil peroksid bilan qaysi monomerni polimerlash natijasida $\bar{M}_n = 550000$ bo'lgan polimer olinadi

- A) Polistirol

- B) Polivinilasetat
- C) Polivinilspirt
- D) Poliakrilamid

5. Sistema harorati oshishi bilan ...

- A) Zanjir uzatilish tezligi o'sish tezligiga qaraganda ko'proq ortib boradi
- B) Zanjir uzatilish tezligi o'sish tezligiga qaraganda kamayib boradi
- C) Zanjir uzatilish tezligi o'sish tezligi doimo bir xil bo'ladi
- D) Zanjir uzatilish tezligi o'sish tezligiga teng bo'radi

6. Divinil 700 Mpa bosim ostida 46 soat vaqt mobaynida necha foiz polimerlanadi ?

- A) 25% B) 50% C) 65% D) 35%

7. Eritmada monomer miqdori ortishi bilan polimerlanish jarayonining umumiy tezligi va hosil bo'layotgan massasi qanday o'zgaradi ?

- A) Ortib boradi
- B) Kamayadi
- C) O'zgarmaydi
- D) Qisman o'zgaradi

8. Radikal polimerlanish kinetikasini tajribalar yordamida o'rganish usullarini ko'rsating

- A) Delotometriya, nur sindirish ko'rsatgichi, qovushqoqlik, nur yutish, fizik-kimyoviy usullar
- B) Nur sindirish ko'rsatgichi, vizkozimetriya
- C) Delotometriya, vizkozimetriya
- D) Fizik-kimyoviy usullar

9. Rekombinatsiyalanish qanday tuzilishdagi polimerlar hosil bo'ladi?

- A) Choklanish to'rsimon tuzilishdagi erimaydigan polimer
- B) Birlashgan chiziqsimon tuzilishdagi eriydigan polimer
- C) Birlashgan piramidasimon tuzilishdagi erimaydigan polimer
- D) Choklanish pardasimon tuzilishdagi erimaydigan polimer

10. Initsiatordan hosil bo'lgan radikallarning qancha qismi radikal polimerlanish jarayonini initsirlanish bosqichida monomerdan aktiv markaz hosil qilishga sarflangan bo'lsa, buni..... deyiladi

- A) Initsirlanish samaradorligi
- B) Initsirlanish tezligi
- C) Konversiya
- D) Initsiator kontsentratsiyasi.

11. Radikal polimerlarning qaysi bosqichlarida reaksiya tezligi eng yuqori bo'ladi. 1. Aktiv markazning paydo bo'lishi, ya'ni initsirlanish reaksiyasi; 2. Aktiv markazning o'sishi, ya'ni rivojlanish reaksiyasi; 3. Aktiv markazning uzilishi, ya'ni uzilish reaksiyasi; 4. Aktiv markazning uzatilish reaksiyasi

- A) 2
- B) 1 va 3
- C) 3
- D) 4

12. Zanjirning kinetik uzunligi qanday omillarga bog'liq?

- A) Hammasiga
- B) Inisiator konsentratsiyasiga
- C) Monomer konsentratsiyasiga
- D) Polimerlanish tezligiga

13. Radikal polimerlanish qanday mexanizmida boradi?

- A) zanjir
- B) kislota-asosli
- C) ionli
- D) asosli

14. Radikal polimerlanish reaksiyasiga kirishadigan monomerni kursating

- A) stiro'l
- B) etilenglikol
- C) formaldegid
- D) mochevina

15. Radikal polimerlanishning birinchi boskichi qanday nomlanadi?

- A) initsirlanish
- B) zanjirning usishi
- C) zanjirning uzilishi
- D) zanjir utkazilishi

16. Qaysi sinf birikmalari kupincha initsiator sifatida qullaniladi?

- A) peroksidlar
- B) oksidlar
- C) kislotalar
- D) asoslar

17. Zanjirning uzilishi qanday jarayonlar okibatida sodir bulishi mumkin?

- A) rekombinatsiya va disproportsiyalanish
- B) sinproportsiyalanish va disproportsiyalanish
- C) radikallarning xosil bulishi
- D) nur yutish

18. Polimerlanish darajasi deganda nima tushuniladi?

- A) polimerlarning uzunligi
- B) polimerlarning parchalanishi
- C) polimerlarning reaksiyaga kirishish kobiliyati
- D) polimerlarning xosil bulishi

19. Agar makromolekula tuzilishida monomerning fakat bir xil konfiguratsiyasi takrorlanib borsa, polimerlanish kanday nomlanadi?

- A) stereospetsifik polimerlanish
- B) sopolimerlanish
- C) gomopolimerlanish
- D) radikal polimerlanish

20. Quydagi faktorlardan qaysi biri radikal polimerlanish reaksiyasining boshlang'ich bosqichida polimerning molekulyar massasiga ta'sir ko'rsatmaydi?

- A) Reaksiyaning tugallanish darajasi
- B) Monomerning konsentratsiyasi
- C) Initsiator konsentratsiyasi
- D) Hammasi ta'sir etadi.

21. Qanday monomerlar ba'zan fazoviy to'sqinlik natijasida yo'qolayotgan energiya miqdorining kattaligidan polimeglanmasligi mumkin?

- A) 1,1-difeniletan
- B) Izopren
- C) Xlorpren
- D) Xloreten

22. Monomerning polimerlanish qobiliyati nimaga bog'liq ?

- A) Fazoviy tuzilishiga, bog'arning joylanishia va qutblanishiga
- B) Erkin energiyaga
- C) O'rinbosar hajmiga
- D) Funksional guruhga

23. Etilen qatori uglevodorodlarda o'rinbosarlar hajmining kattalashib borishi polimer zanjirining o'sish tezligi qanday o'zgaradi ?

- A) Susayadi
- B) Oshadi
- C) Qisman oshiradi
- D) Qisman susayadi

24. Quydagi monomerlarning polimerlanish xususiyati ortib borish tartibda joylashtiring : 1. 2-iodbutadien-1,3 ; 2. 2-xlorbutadien-1,3 ; 3. 2-metilbutadien-1,3
4. 2-brombutadien-1,3

- A) 3,2,4,1 B) 1,2,3,4 C) 2,4,3,1 D) 4,1,2,3

25. Quydagi monomerlarning qaysilari polimerlanadi ?

1. akril kislota ; 2. fumar yoki malein kislota ; 3. metakril kislota ; 4. kroton kislota ; 5. izobutilen 6. dimetiletilen

A) 1,3,5 B) 2,4,6 C) 1,2,3 D) 2,5,6

26. Quydagi monomerlarning qaysilari polimerlanmaydi ?

1. akril kislota ; 2. fumar yoki malein kislota ; 3. metakril kislota ; 4. kroton kislota ; 5. izobutilen 6. dimetiletilen

A) 2,4,6 B) 2,5,6 C) 1,2,3 D) 1,3,5

27. Termodinamik nuqtai nazardan qaralganda siklik birikmalarning polimerlanishida sistema entropiyasi qanday o'zgaradi?

A) Qo'shbog' tutgan siklik bulmagan monomerlarning polimerlanishidagi kabi entropiya qiymatiga ega bo'ladi.

B) Ortadi ham, kamayadi ham

C) Kamayadi

D) O'zgarmaydi

28. Termodinamikaning 2-qonuniga asosan: $\Delta Z = \Delta H - T\Delta S$ siklik birikmalarning polimerlanishida ΔS va ΔZ qiymatlari qanday o'zgaradi? 1) ΔZ ortadi; 2) ΔS ortadi; 3) ΔZ kamayadi; 4) ΔS kamayadi; 5) ΔZ o'zgarmaydi; 6) ΔS o'zgarmaydi.

A) 2 va 3.

B) 1 va 2.

C) 3 va 4.

D) 4 va 5

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.
3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>

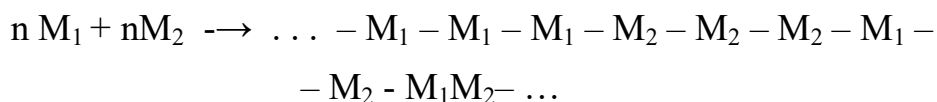
6-mavzu. Sopolimerlanish

Reja

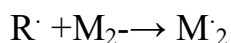
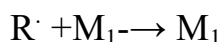
- 1.Sopolimerlanish haqida tushuncha. Sopolimerlanish reaksiyasi.
- 2.Sopolimerlanishning Mayo-Lyuis tarkib tenglamasi.Sopolimerlanish konstantalari va ularni aniqlash usullari.
- 3.Sopolimerlanish diagrammasi. Alfrey –Praysning Q-e sxemasi

Sopolimerlanish haqida tushuncha. Sopolimerlanish reaksiyasi

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni s o p o l i m e r l a n i s h jarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa s o p o l i m e r l a r deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaksiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan-bo'g'inlaridan tashkil topadi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashkil topgan polimerlar g o m o p o l i m e r l a r deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o'sayotgan zanjirni tashkil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko'rinishdagi o'sayotgan zanjirlardan iborat bo'ladi. Hozirgi paytda ikki monomerdan tashkil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish jarayoni ancha yaxshi o'rganilgan bo'lib, sopolimerlanish quyidagi sxema tarzida ifodalanadi:



Bu jarayon umumiy holda M_1 va M_2 monomerlarning faol radikal ta'sirida o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida yangi faol markazlar hosil qilib, ulardan biri M_1 – monomer bo'g'inlaridan, ikkinchisi esa M_2 – monomer bo'g'inlaridan hosil bo'lgan radikallardir. Demak:



Bu yerda o'sayotgan radikal M_1 , M_1 - monomer qismidan, M_2 esa M_2 monomer qismidan iborat deb qaraladi. Hosil bo'lgan faol markazlar M_1 monomer molekulasi va M_2 – monomer molekulasi bilan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligini amaliy tajribalar yordamida aniqlash mumkin. Demak polimerlanish xususiyati har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil bo'lgan makromolekulalar tarkibi har ikkala monomer bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Bu xilda o'sayotgan makroradikallar polimerlanishda ishtirok etayotgan monomerlarning har ikkalasi bilan ham reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Demak, o'sayotgan makroradikalning xarakteri asosan o'sayotgan zanjir uchidagi monomer bo'g'in xossasiga bog'liq bo'ladi.

Ikki va undan ortiq monomerlarning sopolimerlash reaksiyalarini ilk sistematik o'rganish XX asr boshlariga to'g'ri keladi. 1912 yildayoq rus olimi I.L. Kondakov* butadienning dimetilbutadien bilan sopolimerini olgan edi.

Sopolimerlanish polimer materiallarning xossalarini modifikatsiyalashning eng qulay va samarali usuli hisoblanadi. Jahonda har yili ishlab chiqariladigan 100 mln tonnadan ortiq sintetik polimerlarning uchdan bir qismidan ko'prog'ini sopolimerlar tashkil qiladi. Sanoatda ishlab chiqariladigan sopolimerlarning 90% ga yaqini ikki komponentlidir. Bu ikki komponentli yoki binar sopolimerlanish deyiladi. Uch komponentli sopolimerlar kam ishlab chiqariladi, ammo amaliy jihatdan katta ahamiyatga ega bo'lib, ayni sopolimerlanish terpolimerlanish, sopolimerlar esa terpolimerlar deyiladi.

Sopolimerlanish reaksiyasi qanday maqsadda amalga oshiriladi?

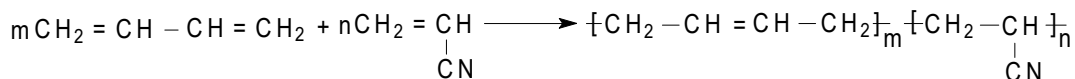
1. Nazariy maqsadda – polimerlanish jarayonidagi monomer va radikallarning reaksiya qobiliyati haqidagi ma'lumotlarning asosiy qismi sopolimerlanish reaksiyalarini o'rganish natijalari asosida olingan.

2. Texnologik nuqtai nazaridan – sopolimerlanish muhim darajada maxsus xossalarga ega bo'lgan polimer mahsulotlar olish imkoniyatini

kuchaytiradi. Masalan, butadien kauchugi avtomobil sanoati talablariga

*Kondakov Ivan Lavrent'evich (1857-1931 y.) – rus organik – kimyogari.

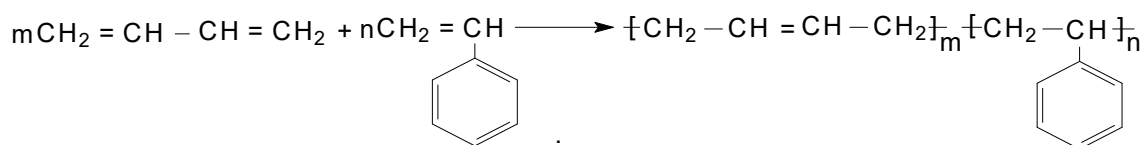
javob bermaydi. SHu sababli sanoatda butadienning akrilonitril yoki stiro'l bilan sopolimerlari olinadi va asosan, rezina ishlab chiqarish sanoatida ishlatiladi.



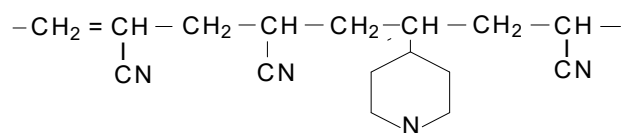
Butadien-nitril kauchugi (SKN) moylovchi moddalar va benzinga bardoshliligi bilan ajralib turadi.

Stirolni akrilnitril bilan sopolimerlash natijasida zarbga

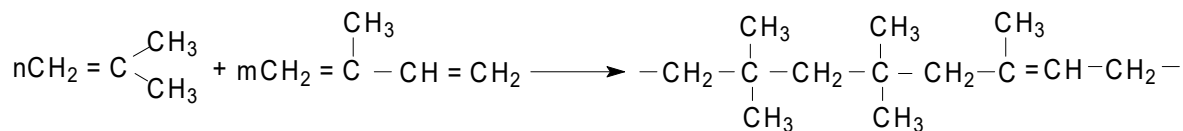
bardoshli sopolimer olinadi.



Nitron tolasi (poliakrilnitril) ba'zi xossalari bilan junga yaqin, ammo u juda yomon bo'yaladi. Shuning uchun akrilnitrilni aminlar, masalan vinilpiridin bilan sopolimerlab bo'yoqlarga moyilligi kuchli sopolimerlar olinadi.



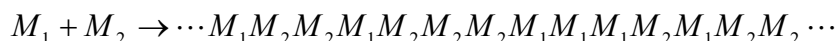
Izobutilenni oz miqdordagi izopren bilan sopolimerlab yuqori darajali gaz o'tkazmaydigan butilkauchugi olinadi:



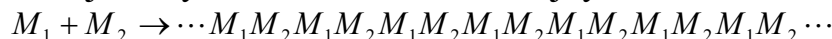
Sopolimerlarning makromolekulalari dastlabki reaksiyon monomerlar aralashmasidagi barcha monomer qoldiqlaridan iborat bo'ladi.

Sopolimerlanish mahsulotlari struktura turlariga ko'ra quyidagi xillarga bo'linadi.

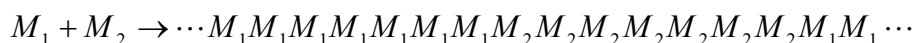
1. *Statistik sopolimer* – monomer zvenolarining makromolekulada joylashishi tartibsiz bo'ladi:



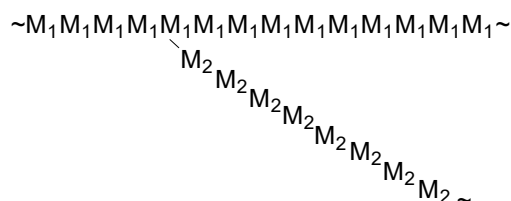
2. *Takroriy sopolimer* – har ikki monomer zvenolari ekvimolyar miqdorda bo'lib zanjir bo'yicha tartibli takrorlanib joylashadi:



3. *Blok-sopolimer* – bir xil monomer zvenolarining ketma-ket uzun chiziqli bo'laklari va boshqa monomer zvenolari bo'laklaridan iborat makromolekulalar mahsuloti:



4. *Payvandli sopolimer (graft-sopolimer)* – strukturasida asosiy zanjir bir xil monomer zvenolaridan iborat bo'lib, unga boshqa monomer zvenolari payvandlangan yuqorimolekulyar birikma:



Ko'p hollarda sopolimer tarkibi shu sopolimer uchun olingan dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qiladi. Bu monomerlarning sopolimerlanishda turli reaksiyon qobiliyat namoyon qilishi bilan bog'liq, chunki monomerlarning sopolimerlanishga nisbiy moyilligi ularning gomopolimerlanish tezliklari nisbatiga mos kelmaydi. Ba'zi monomerlar sopolimerlanishda ularning

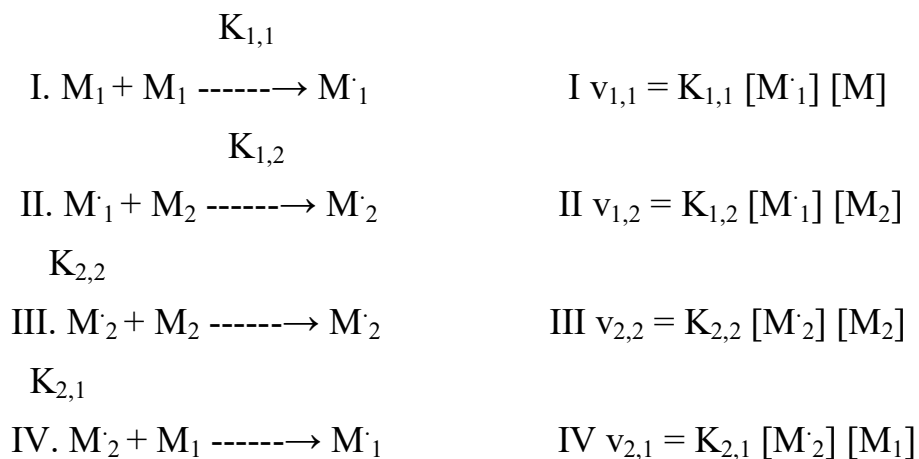
gomopolimerlanish tezligiga qaraganda yuqori reaksiya faollikka ega bo'ladi; boshqa monomerlar, aksincha, past faollikni namoyon qiladilar. Nihoyat, malein anhidridi, stil'ben, fumar kislota efirlari gomopolimerlanishga umuman qobiliyatsiz yoki juda past faollikni namoyon qilsa, radikal sopolimerlanish reaksiyalariga osonlik bilan kirishadi.

Shunday qilib, sopolimer tarkibini monomerlarning gomopolimerlanish tezliklari bo'yicha aniqlash mumkin emas.

2.Sopolimerlanishning Mayo-Lyuis tarkib tenglamasi.Sopolimerlanish konstantalari va ularni aniqlash usullari

Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan monomerlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida to'rt turdagi reaksiya sodir bo'ladi.

Agar M_1 va M_2 monomerlardan faol markazlar hosil bo'lish tezligini $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ va tezlik doimiyliklarini $v_{1,1}$ va $v_{2,2}$ bilan, oraliq reaksiyalar tezliklarini $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ va $K_{1,2}$, $K_{2,1}$ bilan belgilasak, u holda sopolimerlanish jaratonlar quyidagi elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi.



Keltirilgan reaksiyalardan qaysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi, o'sha reaksiyaga muvofiq birikayotgan monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

Demak, mana shu to'rt xil reaksiyalar yordamida monomerlarning umumiy sarf bo'lish tezligini aniqlash mumkin. Masalan, M_1 monomerning sarf bo'lish tezligi I va IV reaksiyalarda kuzatilgani uchun bu quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1}[M_1^{\cdot}][M_1] + k_{2,1}[M_2^{\cdot}][M_1] \quad (6.1)$$

M_2 monomerning sarf bilish tezligi II va III reaksiyalarda kuzatilgani uchun:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{2,2}[M_2^{\cdot}][M_2] + k_{1,2}[M_1^{\cdot}][M_2] \quad (6.2)$$

(1) va (2) tenglamani o'zaro bir-biriga bo'lganimizda quyidagi nisbatga ega bo'lamiz.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1]}{k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]} \quad (6.3)$$

Makroradikal M_2 radikalidan M_1 radikalga uzatilishi, ya'ni II va IV elementar reaksiyalarning takrorlanishi tufayli, bu reaksiyalar orasida muvozanat qaror topadi:

$$k_{1,2} [M_1] [M_2] = k_{2,1} [M_2] [M_1]$$

bundan

$$[M_2] = \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (6.4)$$

Haqiqatan ham M_1 - M_2 - M_2 II reaksiyaning tezligi M_2 - M_1 - M_1 IV reaksiyanikiga nisbatan ortiqroq bo'lsa, reaksiyon muhitda M_2 radikalning miqdori ortadi. Natijada II elementar reaksiya yuqori tezlikda boradi. Ya'ni faol markazning M_1 dan M_2 ga, M_2 radikalidan M_1 radikalga uzatilish tezligi M_1 va M_2 monomerlardan faol markaz hosil bo'lish tezligiga qaraganda ortiq bo'ladi. Natijada II va IV reaksiyalar o'rtasida dinamik muvozanat qaror topadi. Shu sababdan (3) tenglamadan $k_{2,1} [M_2] [M_1]$ ning o'rniga $k_{1,2} [M_1][M_2]$ ni qo'yib, hosil bo'lgan tenglamani har ikki tomonini $\frac{[M_1]}{k_{2,2}}$ ga bo'lib, soddalashtiramiz.

$$\frac{d[M]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_1][M_2]}{k_{2,2} \cdot \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{1,2}[M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{1,1}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_2][M_1]} \quad (6.5)$$

Bundan monomerlarning nisbiy faolligini, ularning o'zaro reaksiyaga kirishishi tezlik konstantalari orasidagi nisbat orqali ifodalash mumkin bo'ladi. M_1 monomerning nisbiy faolligini r_1 va M_2 , monomernikini esa r_2 bilan ishoralaymiz va bu ifoda sopolimerlanish doimiyligi deb ataladi. Ularning qiymatini (5) tenglamadagi o'rniga qo'ysak, sopolimerlanish jarayoni uchun differensial tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (6.6)$$

bunda r_1 va r_2 kattaliklar monomerlar molekularining bir-biri bilan o'zaro birika olish imkoniyatining taqribiy qiymatlarini ko'rsatadi. Bu doimiylıklar ba'zi bir sistemalar uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Bu tenglama Mayo-Lyuisning sopolimer tarkibining differensial tenglamasi deb yuritiladi. Shunday qilib, yuqoridagi tenglama juda qisqa vaqt ichida hosil bo'layotgan sopolimerning differensial tarkibini $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ifodalaydi, ya'ni polimerlanish jarayonining ma'lum

paytida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini aniqlashga imkon yaratadi. Agar keltirib chiqarilgan differensial tenglama (6) ni integrallasak:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (6.7)$$

Ifodaga ega bo'lamiz. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibidan farq qiladi va monomerlarning reaksiyon faolliklariga (r_1 va r_2 ga) bog'liq ravishda o'zgaradi.

Sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatini aniqlash uchun odatda M_1 va M_2 monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan sopolimer tarkibini bilish kifoya qiladi. Umumiy holda sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ancha farq qiladi, ya'ni jarayon davomida aralashmaning tarkibi o'zgarib boradi, chunki sistemada faolroq monomer miqdori kamayib, sustroq monomer miqdori nisbatan ortib boradi. Polimerlanish darajasining katta qiymatlarida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini Mayo-Lyuis tenglamasi yordamida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababdan Abkin bu tenglamani soddalashtirib, polimerlanish jarayonining katta qiymatlari uchun **Mayo-Lyuisning** to'liq integral tenglamasini taklif qildi: (6.7) tenglamadan

$$r_1 = \frac{\lg \frac{M_1}{M_{01}} \left[\frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right] - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]}}{\lg \frac{M_2}{M_{02}}} \quad (6.8)$$

(6.8) integrallagandan keyin **Mayo-Lyuis-Abkin tenglamasi** hosil bo'ladi.

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1} \quad (6.9)$$

Bu yerda $[M_{01}]$ va $[M_{02}]$ M_1 va M_2 monomerlarning aralashmasidagi dastlabki molyar miqdorlari. Sopolimer tarkibini miqdoriy hamda grafik usulda aniqlash uchun monomerlarning absolyut molyar miqdorlari o'rniga ularning aralashma tarkibidagi dastlabki molyar miqdorlarini (f_1 , f_2 ni) va sopolimer tarkibidagi miqdorlari (F_1 va F_2) bilan ifodalaymiz. Sopolimer tarkibidagi monomerlarning molyar miqdorlari

$$F_1 = \frac{r_1 f_2^2 + f_2 f_1}{f^2 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (6.10)$$

$$F_1 = 1 - F_1 \frac{r_2 f_2^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (6.11)$$

Quyida r_1 va r_2 larning turli qiymatlariga bog'liq bo'lgan 4 xil xususiy holni ko'rib chiqamiz.

1. Hol. $r_1 = 1$, $r_2 = 1$. Bu holda o'sayotgan makroradikal har ikki monomer molekulalarini bir xil tezlik bilan biriktirib oladi. Demak, polimerlanish jarayoni davomida har bir monomerning erkin radikali o'z monomerini ham, "begona" monomerni ham bir xil tezlik bilan biriktiradi. Natijada sopolimerning tarkibi

dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qilmaydi va azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Sistemada azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishi uchun quyidagi nisbatlar tengligi qaror topishi kerak:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{bo'lsa,} \quad \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1,$$

u holda
bundan

$$[M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1)$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (6.12)$$

Agar $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ nisbat (6.12) tenglamadagi holni qanoatlantirsa, monomer tarkibi sopolimerlanish jarayoni davrida o'zgarmasdan qolib, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibiga mos keladi. U holda (6.12) tenglamaning o'ng tomonining fizikaviy ma'nosi:

$$\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} > 0$$

nisbatan noldan katta qiymatlari uchun azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishini ko'rsatadi. Chunki monomerlar miqdorlarining o'zaro nisbati manfiy qiymatga ega bo'lmasligi kerak. Demak, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ yoki $r_2 > 1$, $r_1 > 1$ holatda ham o'sayotgan makroradikal "o'z" monomerini ham ($R_{1,1} > R_{1,2}$ va $R_{2,2} > R_{2,1}$) "begona" monomerni ham ($R_{1,1} < R_{1,2}$ va $R_{2,2} < R_{2,1}$) bir xil tartibda biriktiradi.

II. Hol. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 < 1$ bo'lganda har ikkala monomer faqat "begona" monomer molekulasini oson biriktiradi. Chunki bu holatda sopolimer zanjirida M_1 va M_2 monomer bo'g'inlarining soni bir xil bo'ladi. Sopolimerning tarkibi monomerlarining dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi. Natijada monomerlarning molekullari sopolimer zanjirida ketma-ket takrorlanuvchi qatorni tashkil etadi.

III. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, ya'ni M_1 va M_2 monomerlar bo'g'ini bilan tugovchi o'sayotgan makroradikallar faqatgina M_1 monomer molekullarini biriktiradi. Bu holda monomerlar (dastlabki aralashmasi tarkibidan qat'iy nazar) sopolimer zanjiri M_1 monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

IV. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, ya'ni har ikkala turdagi o'sayotgan makroradikal "begona" monomer molekulasiga qaraganda "o'z" molekulasini tezroq biriktirib oladi. Bunday tarkibli sopolimerlar amalda kam uchraydi. Shuningdek, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$ bo'lganda ham regulyar ketma-ket joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat ekvimolekulyar tarkibli azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi. Bunday sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

r_1 va r_2 kattaliklarining qiymati 1 dan yuqori bo'lganda har ikkala monomer o'zining gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerning oddiy aralashmasidan iborat bo'lib qoladi. Sopolimerlanish jarayonida ham monomerlarning reaksiyaga kirishish moyilligi gomopolimerlanish jarayonidagi kabi monomerlarning

kimyoviy tuzilishiga va uning molekulasida tarkibidagi o'rinbosarlar hamda qo'shbog'larning gaoligiga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi monomerlar oddiy sharoitda o'z-o'zicha polimerlanmasa ham, sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Misol uchun, shu vaqtga qadar malein angidridning oddiy usulda olingan gomopolimeri ma'lum emas, ammo u stirol bilan sopolimer hosil qila oladi.

Quyidagi jadvalda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan sopolimerlarning monomerlari uchun r_1 va r_2 ning qiymatlari keltirilgan.

6.1-jadval

Sopolimerlanuvchi monomerlar va ularning sopolimerlanish doimiyliklari

M_1	M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
stirol	Butadiyen	0,78	1,39	1,08
stirol	metilmetakrilat	0,52	0,46	0,24
vinilasetat	vinilxlorid	0,23	1,68	0,39
malein angidrid	izopropinil asetat	0,002	0,032	0,0006
metakrilat	vinilxlorid	9,0	0,083	0,75
akrilonitril	butadiyen	0,05	0,35	0,0175
2-Xlorakril kislota	akrilonitril	0,17	0,18	0,03
stirol	N-vinilkarbazol	0,20	9,0	1,8
vinilbenzil xlorid	malein angidrid	1,08	0,002	0,0021
vinilbenzil xlorid	akrilonitril	0,05	2,7	0,135

6.1-jadvaldan ko'rinib turibdiki, turli xil sistemalar uchun sopolimerlanish doimiyliklari har xil qiymatga ega.

Sopolimerning muhim xossaligidan biri shundan iboratki, sopolimer makromolekulasining tarkibi xilma-xil bo'ladi. Mayo-Lyuis tenglamasini qanoatlantiradigan sopolimer tarkibiy jihatdan juda qisqa taqsimlanish egri chizig'iga ega bo'ladi. Monomerlarning to'liq polimerlanishidan hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi bundan mustasno bo'lib, uning makromolekulasida taqsimlanish jihatdan xilma-xil tarkibga egadir. Shuning ushuni sopolimer makromolekulasining tarkibiy xilma-xilligini aniqlash ushuni, sopolimerlanish jarayoni yuqori qiymatlarga olib boriladi va ayni bir vaqtdagi hosil bo'lgan sopolimerning tarkibini sopolimerlanish darajasiga nisbati hisoblab topiladi. Ya'ni

$1 - \frac{[M]}{[M_0]}$, bu yerda $[M_0]$ va $[M]$ - sopolimerlarning boshlang'ich va keyingi umumiy miqdorlari. Agar M_0 va M monomerning dastlabki va oxirgi miqdorlari qiymati orqali ifodalab, $F_2 > f_2$ uchun Skeyst tenglamasi

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)} \quad (6.13)$$

Bu tenglamani (6.12) tenglama yordamida integrallansa, Mayer tenglamasi kelib chiqadi:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (6.14)$$

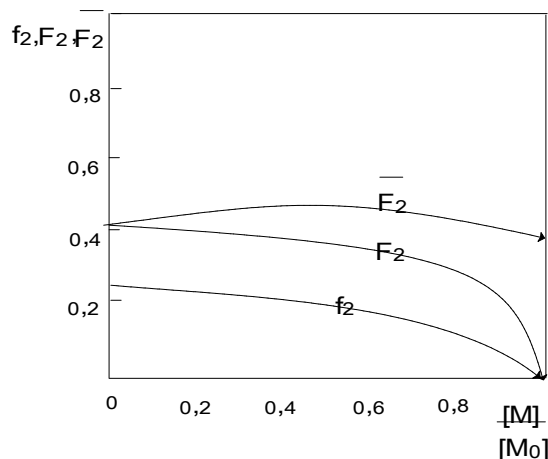
Bu tenglamaning chap tomonidagi ayirma $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ monomerlarning sopolimerga aylanish darajasini ko'rsatadi.

$$\alpha = \frac{r_2}{1-r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1-r_1}; \quad \gamma = \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)}; \quad \delta = \frac{1-r_2}{2-r_1-r_2};$$

α , β , γ , va δ darajalarning qiymatlari, ularni sopolimerlanish kattaliklarini ahiqlagandan so'ng hisoblab topiladi. Demak, (6.14) tenglama sopolimerlanish darajasi bilan dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibi o'rtasidagi bog'lig'likni hisoblab topish inkonini beradi. Natijada M_2 monomerga nisbatan sopolimerning o'rtacha tarkibini F_1 yoki F_2 hisoblash mumkin:

$$\text{Demak,} \quad F_2 = (f_{02} - f_2 \frac{[M]}{[M_0]}) / (1 - \frac{[M]}{[M_0]}) \quad (6.15)$$

6.1 - rasmda M_2 monomerning sopolimer tarkibidagi va dastlabki monomerlar aralashmasidagi molyar qismlari f_2 , F_2 , F_2 ning sopolimerlanish darajasiga bog'liqlik diagrammasi keltirilgan.



6.1 - rasm Akrilonitril(1) va metilmetakrilatning (2) polimerlanish darajasi bilan monomer-aralashmasining tarkibi f_2 boshlang'ich dastlabki tarkibini F_2 va sopolimerdagi M_2 monomerning o'rtacha molyar qismi bilan F_2 qiymatlari o'rtasidagi bog'lanish egriligi. $r_1=0,15$, $r_2=1,22$.

f_2, F_2 va F_1 – monomerlarning molyar qismi

f_{02}, M_2 -monomerning boshlang'ich molyar qismi

Monomerlar bo'g'inlarini sopolimerning molekulyar zanjirida ketma-ket taqsimlanishini va joylashish tartibini r_1 va r_2 kattaliklar qiymatini aniqlash yordamida hisoblab topishimiz mumkin.

Agar n ta monomer (M_1) bo'g'inining sopolimer zanjirida ketma-ket joylashishini Q_n bilan belgilasak, u holda: $P_{1,1} - M_1$ monomerning polimerlanish darajasi.

$$Q_{n1} = P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2} \quad (6.16)$$

Bunda

$$P_{1,1} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_1]} + r_1 [M_1]$$

Bundan

$$P_{1,2} = 1 - P_{1,1}; P_{1,2} = \sum_1^{\infty} P_{1,1}^{n-1} = 1$$

bo'lgani uchun Q_n qiymati zanjir uzunligi bo'ylab M_1 bo'g'inlarining ketma-ket taqsimlangan qismlariga son jihatdan teng bo'ladi. U holda sopolimer zanjirida M_1 monomer bo'g'inlarining ketma-ket taqsimlanishi"

$$\frac{\sum_1^{\infty} {}_n Q_m}{\sum_1^{\infty} {}_n Q_{n1}} = n P_{1,1}^{n-1} \cdot P_{1,2}^2 \quad \text{ga eng bo'ladi.} \quad (6.17)$$

Zanjirning ketma-ketlik qismidan M_1 monomerning o'rtacha molyar miqdorini topamiz.

$$\overline{n_1} = \sum_1^{\infty} {}_n Q_{n1} / \sum_1^{\infty} Q_{n1} = \frac{1}{P_{1,2}}; \overline{n_1} = \frac{1}{P_{1,2}} \quad (6.18)$$

Sopolimer zanjiridagi M_2 monomerning ketma-ketligi uchun

$$\overline{n_2} = \frac{1}{P_{2,1}} \quad (6.19)$$

bilan ifodalanadi.

Yuqori keltirilgan tenglamalar asosida hisiblashlarga ko'ra sopolimer zanjirining biror kesmasida monomerlar quyidagicha tartibda o'zaro ketma-ket joylashgan bo'lishi mumkin. (6.2-jasdval).

6.2-jasdval

Sopolimerning tarkibida monomerlar bo'g'inlarining ketma-ket joylashish tartibi

Diada va triadaning turlari	Hosil bo'lish ehtimolligi	Triada diadaning umumiy soniga nisbatan qismi
$M_1 M_2$ $M_1 M_2$ $M_2 M_2$ $M_2 M_2$	$\left. \begin{matrix} P_{1,1} \\ P_{1,2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$ $\left. \begin{matrix} P_{2,2} \\ P_{2,1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F_1 P_{1,1}$ $F_1 P_{1,2}$ $F_2 P_{2,2}$ $F_2 P_{2,1}$
$M_1-M_1-M_1$ $M_1-M_1-M_2$ $M_1-M_2-M_1$ $M_1-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_1$ $M_2-M_1-M_2$ $M_2-M_1-M_1$	$\left. \begin{matrix} P_{1,1} P_{1,1} \\ P_{1,1} P_{1,2} \\ P_{1,2} P_{2,1} \\ P_{1,2} P_{2,2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$ $\left. \begin{matrix} P_{2,2} P_{2,2} \\ P_{2,2} P_{2,1} \\ P_{2,1} P_{1,2} \\ P_{1,2} P_{1,1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F_1 P_{1,1} P_{1,1}$ $F_1 P_{1,1} P_{1,2}$ $F_1 P_{1,2} P_{2,1}$ $P_1 P_{1,2} P_{2,2}$ $F_2 P_{1,1} P_{2,2}$ $F_2 P_{2,2} P_{2,1}$ $F_2 P_{2,1} P_{1,2}$ $F_2 P_{2,1} P_{1,1}$

Xuddi shu usul bilan sopolimer makromolekulasi zanjirining har qanday uzunlikdagi xoxlagan qismi tarkibidagi ketma-ketlikni aniqlash mumkin. Xarvud yuqoridagi usulni birmuncha soddalashtirib, zanjirning har 100 monomer

bo'g'inidan iborat qismi uchun quyidagi ifodani taklif etdi (har xil bog'lanishlar uchun).

$$\begin{aligned} \% (M_1 - M_2) &= R/2; & \% (M_2 - M_1) &= R/2; \\ \% (M_1 - M_1) &= \% (M_1 - R/2); & \% (M_1 - M_2) &= \% (M_2 - R/2) \end{aligned} \quad (6.20)$$

Bu yerda $\%M_1$ va $\%M_2$ sopolimer tarkibidagi M_1 va M_2 monomerlarning massa miqdori. R-sopolimerning tuzilishi son jihatdan bir xil tarkibli monomer bo'g'inlarining ketma-ketlik soni.

Zanjir ketma-ketligining o'rtacha uzunligi M_1 va M_2 uchun:

$$\overline{n_1} = \% \frac{2M_1}{R}; \overline{n_2} = \% \frac{2M_2}{R}$$

Diadalarining ketma-ketlik ehtimolligi

$$\begin{aligned} P_{1,2} &= \frac{R}{\%2M_1}; p_{1,1} = \left(\%M_1 - \frac{R}{2} \right) / \%M_1 \\ P_{2,2} &= \left(\%M_2 - \frac{R}{2} \right) / \%M_2; P_{2,1} = \frac{R}{\%2M_2} \end{aligned} \quad (6.21)$$

$$P_{2,2} + R_{2,1} = 1 \text{ bo'ladi}$$

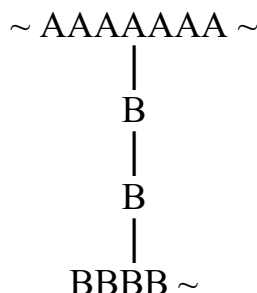
Xuddi shu usulda M_2 monomer bo'g'ini uchun zanjirning xoxlagan qismidagi ketma-ketlik ehtimolligi hisoblab topiladi. Shunday qilib, sopolimer tarkibi r_1 va r_2 kattaliklarining monomerlar va o'zayotgan makroradikallarning xususiyatlariga bog'liq ekanligini ko'ramiz.

2. Payvand va blok sopolimerlar olish

Tabiiy, sintetik va suniy yuqori molekulyar birikmalarining sanoat talabiga javob bera oladigan qator xossalarni takomillashtirish maqsadida payvand va blok (qo'shma) sopolimerlar olish usullaridan keng foydalaniladi.

Blok va payvand sopolimerlar makromolekula zanjiri chiziqli tizilishiga ega bo'lib, ikki yoki undan ortiq turdagi monomerlar bo'g'inidan tashkil topgan molekulyar zanjir qismlaridan iborat bo'ladi. Bu molekulyar zanjirning uzunligi bir necha o'nlab parametrga teng bo'ladi. Blok sopolimerlar makromolekulalari o'zaro kimyoviy bog'lar bilan birikkan ikki xil yaxlit-yaxlit polimer zanjirlaridan tuzilgan bo'ladi. $\sim \text{AAAAA} - \text{BBBBB} - \text{AAAAA} \sim$

Payvand sopolimer makromolekulasining tuzilishi tarmoqlangan bo'ladi. Ularning asosiy zanjirini tashkil etgan A monomer bo'g'inlaridan iborat makromolekulaga yon tarmoq hosil qilib, boshqa B monomer bo'ginlaridan iborat molekulyar qism birikkan bo'ladi:

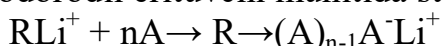


Blok va payvand sopolimer makromolekulalari zanjiriga ko'pchilik qismlari turli monomer bo'g'inlaridan iborat bo'lib, ularning ba'zi xossalari shu monomerlar gomopolimerlarining xossalarni ifodalaydi. Masalan, yon tarmog'i

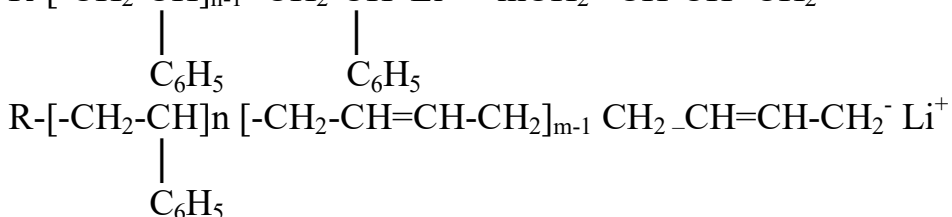
polistirol zanjiridan tashkil topgan tabiiy kauchukning payvand sopolimerining kinetik zanjiri ikkita maksimumdan iborat bo'lib, ulardan biri tabiiy kauchukning molekulyar zanjiriga tegishli – 40⁰S da namoyon bo'lsa, ikkinchisi - 100⁰S da kuzatilib, u polistirolning molekulyar zanjirini xarakterlaydi.

Blok sopolimerlarning olinishi usullari

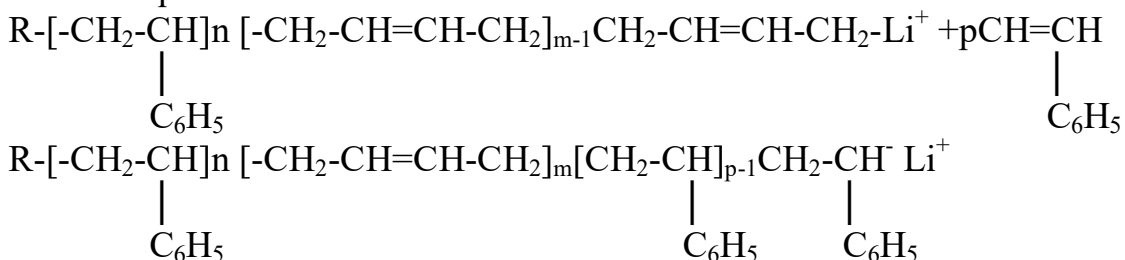
Blok sopolimerlar asosan ikki yoki undan ortiq monomerlarni bosqichli polimerlanish usuli bilan yoki chiziqsimon zanjirli polimerning boshqa monomer (gomopolimer) bilan sopolimerlanish natijasida olish mumkin. Har ikkala usulda ham polimerlanishning dastlabki bosqichida ushida B monomerni biriktira oladigan faol markaz tutgan A monomer bo'g'inlaridan iborat molekulalar zanjir hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Masalan, stirolning butadien yoki izopren bilan blok (qo'shma) sopolimerini olishda avval litiy-organik katalizator ishtirokida uglevodorodli erituvchi muhitida stirol polimerlanadi (A).



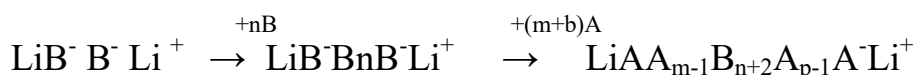
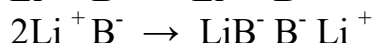
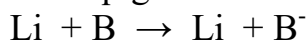
Hosil bo'lgan polistirol zanjirining uchida faol ionlarning saqlanishi hisobiga sistemaga butadien yoki izoprenni qo'shish (B) bilan polimerlanish jarayoni davom etadi:



Sanoat uchun ahamiyatli xossalarga ega bo'lgan sopolimer olishda yana stirol bilan qo'shib boriladi

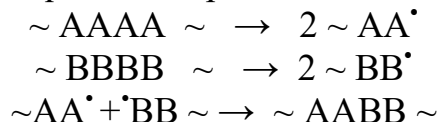


Polimerlanish uchun olingan stirol butunlay sarflangandan so'ng hosil bo'lgan polimer katalizatordan va erituvchidan ajratib tozalanadi. Bu usul bilan olingan blok sopolimer oddiy xona haroratida vulkanizatorga o'xshash xossaga ega bo'lib, 140⁰S dan yuqori rezina aralashmalari uchun xomashyoga o'xshash yoki termoplastlarga o'xshash tez qayta ishlovchan bo'ladi. Shuning ushun bunday qo'shma sopolimerlarni t e r m o e l a s t o p l a s t l a r deyiladi. Bundan tashqari butadienni litiy metalida polimerlab, stirol bilan qo'shma sopolimerlar olish mumkin. Bu usulda o'sayotgan zanjirni har ikkala tomoniga stirol birikib (A) faol bifunksional guruhlarni hosil qilgani uchun uchlamchi- qo'shma yaxlit sopolimerlar olinadi.

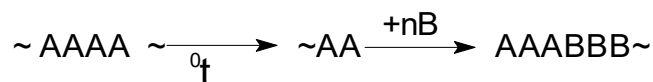


Ammo hosil bo'lgan termoelastoplastning tarkibida turli qoldiqlar aralashmasi mavjudligi tufayli uning sifati va ba'zi xossalari pasayadi. Bulardan tashqari, qo'shma sopolimerlar quyidagi usullar bilan olinadi:

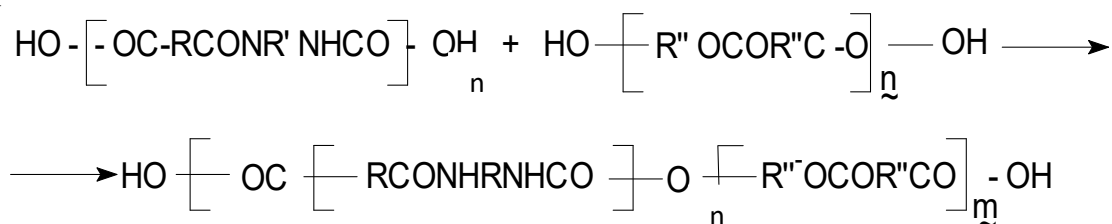
1) Ikki xil polimer makromolekulalari fizikaviy ta'sir (balslash, ultratovush to'lqinlari, har xil nur va h.k.) ida makroradikallarga aylanib, ularning rekombinasiyalanishi tufayli qo'shma sopolimerlar hosil bo'ladi:



2) Biror polimer makromolekularini faollash yo'li bilan makroradikallar hosil qilinadi va bu faol markazlarga boshqa monomer ta'sir ettirib, qo'shma sopolimer olinadi.

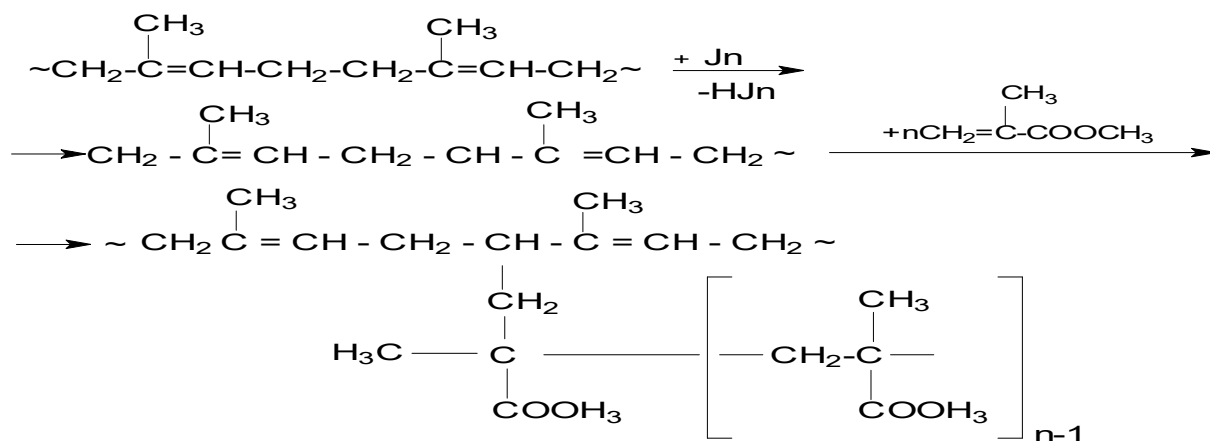


3) Makromolekularining uchlarida har xil funksional atomlar guruhi tutgan ikkala oligomer yoki polimerning o'zaro polikondensatlanishi natijasida qo'shma sopolimer olinadi. Masalan, poliamid bilan poliefirning o'zaro ta'siri tufayli poliamidoefirlar hosil bo'ladi:



Payvand sopolimerlarning olinish usullari

Payvand sopolimerlanish jarayonidan asosan tabiiy polimerlarga yangi xususiyatlar berish maqsadida foydalaniladi. Jumladan selluloza, kauchuk va shunga o'xshash polimerlarni payvand sopolimerlarini olish bilan ularning bir qator xossalari yaxshilanib, turli materiallar olishda asosiy xomashyo sifatida ishlatiladi. Kauchukning payvand sopolimerlarini olish uchun uni turli radikal hosil qiluvchi moddalar bilan qayta ishlanadi. Bunda kauchuk makromolekulasi zanjirida faol markazlar hosil bo'ladi. Bu faol markazlar monomer molekulalarining yon tarmog'ini hosil qilib polimer zanjiriga birikishni tezlashtiradi. Misol tariqasida kauchukning metilmetakrilat bilan hosil qilgan payvand sopolimerlarini olish jarayonini keltirish mumkin:

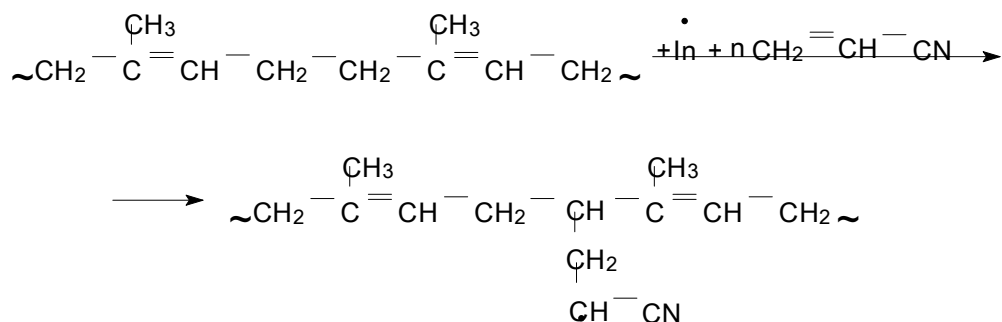


Bu yerda J_n - inisiator radikali.

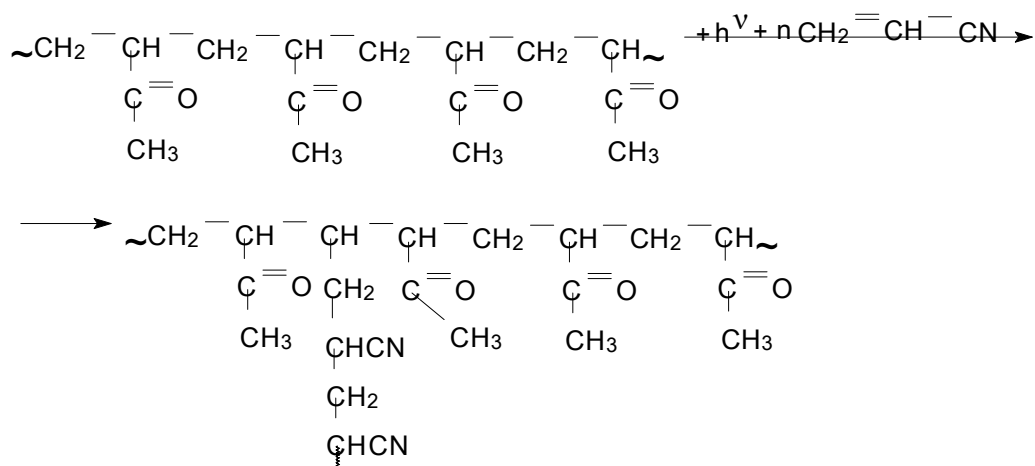
Jarayon davrida payvand sopolimer bilan birgalikda ishlatilgan monomerlarning gomopolimeri ham hosil bo'ladi. Tabiiy kauchukning payvand sopolimerlari eritmada yoki muayyan aralashtirgichlarda kauchuk yoki uning lateksini monomerda buktirib turli inisiatorlar ishtirokida (shu inisiatorlarning parchalanish haroratida, $60-80^\circ\text{C}$) qayta ishlab olinadi.

Shuningdek, payvand sopolimerlarini quyidagi usullar bilan ham olish mumkin:

1) Monomerning polimerlanish reaksiyasi biror polimer ishtirokida olib boriladi: polimer makromolekulasi zanjirida faol markazlar hosil bo'ladi va zanjirning monomerga uzatilishi natijasida payvand sopolimerlar olinadi. Masalan, tabiiy kauchuk stiroil va akrilonitril bilan turli xil inisiatorlar ta'sirida payvand sopolimer hosil bo'ladi.



2) Polimer makromolekularini dastlab turli usulda ionlashtirib yoki nurlar ta'sirida faolligini oshirib, keyin ularga monomerlar ta'sir ettirish yuli bilan payvand sopolimerlar olinadi; masalan, polivinilketonlar bilan akrilonitril aralashmasini ultrabinafsha nurlar ta'sirida polimerlab payvand sopolimerlar olinadi:



3. Sopolimerlanish diagrammasi. Alfrey –Praysning Q-e sxemasi

Berilgan monomerlar jufti uchun sopolimerlanish konstantalarini quyidagicha aniqlanadi: M_1 va M_2 monomerlar aralashmasini har xil tarkibda boshlang'ich konversiyalarda (reaksiya 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.

Dastlabki aralashmadagi somonomerlar molyar konsentrsiyalari nisbatini $[M_1] / [M_2]$ bilan, shu sopolimer tarkibini $[m_1] / [m_2]$ nisbat bilan belgilab sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 ni quyidagi usullar bilan hisoblash mumkin:

1. Mayo – L'yuis usuli
2. Faynemann – Ross usuli
3. Abkin – Gindin - Medvedev usuli
4. Ezrielev – Broxina – Roskin usuli
5. Kelen – Tyudesh usuli

Mayo – L'yuis usuli – sopolimerning tarkib tenglamasi (6.8) ni quyidagi ko'rinishga keltiriladi:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[\frac{m_2}{m_1} \left(1 + \frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (6.22)$$

So'ngra r_1 ning ixtiyoriy qiymatlari uchun (6.22) tenglama bo'yicha har bir juft (har bir tarkib) uchun tajribada olingan $[M_1]/[M_2]$ va $[m_1] / [m_2]$ qiymatlarga mos r_2 ning qiymatlari hisoblanadi. Har bir tarkib uchun ideal hollarda bir nuqtada kesishadigan to'g'ri chiziqlar turkumidan (20-rasm) r_1 va r_2 qiymatlari olinadi. Bu to'g'ri chiziqlarning koordinatalar bo'yicha kesishgan nuqtasidan (yoki to'g'ri

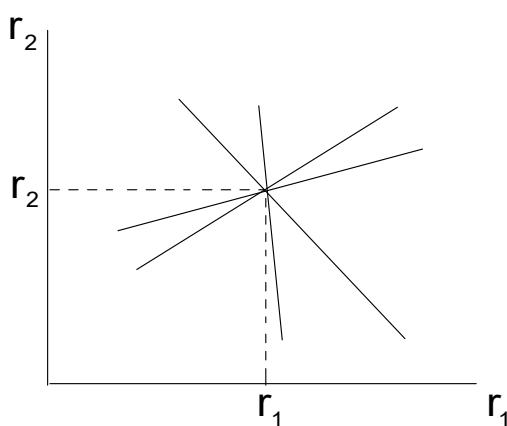
chiziqlar bir nuqtada kesishmay, uchburchak hosil qilganda ayni uchburchak markazidan) r_1 va r_2 larning qiymatlari aniqlanadi.

Faynemann – Ross usuli – asosida sopolimerning tarkib tenglamasini quyidagi modifikasiyada ishlatish yotadi:

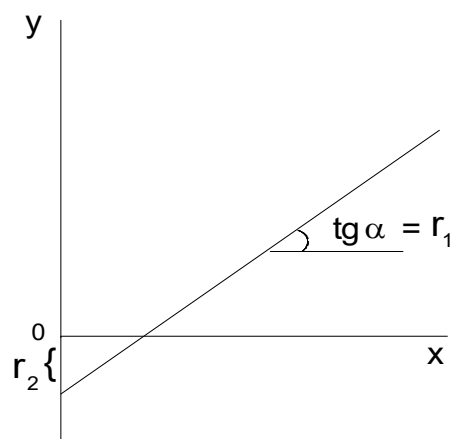
$$\frac{M_1}{M_2} = F \quad \text{va} \quad \frac{m_1}{m_2} = f$$

bulardan
$$\frac{F}{f}(f-1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Bu tenglamaning chap hadi $\frac{F}{f}(f-1) = y$ deb va o'ng tomonidagi hadning $\frac{F^2}{f}$ nisbati x deb belgilab olinadi. Har bir tarkib uchun x va y hisoblanib, x bo'yicha y ning o'zgarish grafigi chiziladi (6.2 - rasm). To'g'ri chiziqlarning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma r_2 ning, to'g'ri chiziqlarning og'ish burchagi r_1 ning qiymatini beradi.



6.2-rasm. Mayo-L'yuis usuli bo'yicha sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 ni aniqlash.



6.3-rasm. Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 larni Faynemann-Ross usuli bilan aniqlash.

Kelen – Tyudesh usuli – bu keyingi yillarda juda keng tarqalayotgan usullardan bo'lib, sopolimer unumi 50% gacha bo'lgan hollarda ham r_1 va r_2 ni hisoblash imkonini beradi. $\frac{M_1}{M_2}$ - monomerlar aralashmasining dastlabki tarkibi, mol. ulush; $\frac{m_1}{m_2}$ - sopolimer tarkibi, mol. ulush.

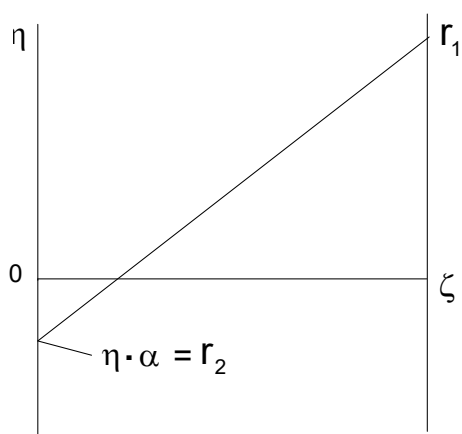
Sopolimerning tarkib tenglamasi (3.62) quyidagicha o'zgartiriladi:

$$x = \frac{M_1}{M_2} \qquad y = \frac{m_1}{m_2}$$

bulardan $F = \frac{x^2}{y} \qquad G = \frac{x(y-1)}{y} \qquad \xi = \frac{F}{\alpha + F} \qquad \eta = \frac{G}{\alpha + F}$

bu erda $\alpha = \sqrt{F_{\min}} \cdot F_{\max}$

Olingan natijalar asosida $\eta = f(\xi)$ grafigi (6.3-rasm) chiziladi.



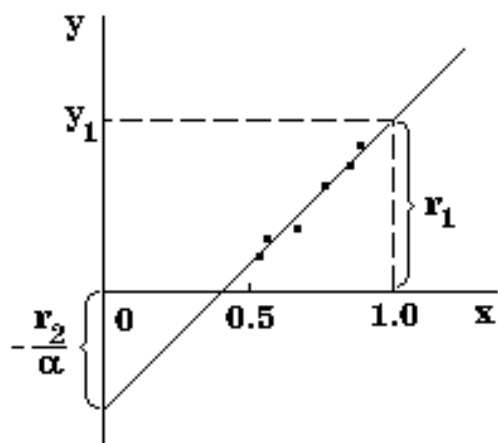
To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma qiymatini α ga ko'paytirib r_2 ning qiymati hosil qilinadi:

$$r_2 = \eta \cdot \alpha$$

Ezrielev, Broxina va Roskin tomonidan sopolimerlanish konstanta-larini hisoblash uchun boshqa chiziqli nisbat taklif qilingan:

6.3-rasm. Kelen-Tyudesh usuli

bilan r_1 va r_2 ni aniqlash grafigi.



$$\frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}}{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}} - \left[\frac{\left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5}}{\left(\frac{[M_1]}{[M_2]}\right)} \cdot r_2 + \left[\left(\frac{[M_2]}{[M_1]}\right)^{0.5} - \left(\frac{[m_1]}{[m_2]}\right)^{0.5} \right] \right] = 0 \quad (6.23)$$

Sopolimerlanish konstantalari qiymati molekulyar zanjirda M_1 va M_2 komponentlarning taqsimlanishini hisoblash imkonini beradi, ya'ni sopolimer tuzilishini aniqlash mumkin. Medvedev, Abkin va Gindin tomonidan sopolimer makromolekulasidagi M_1 va M_2 monomerlarning taqsimlanish funksiyasi uchun quyidagi tenglamalar taklif qilingan.

1. Turli xil tarkibdagi makromolekulalarda monomer zvenolari ichkimolekulyar taqsimlanish funksiyasi:

$$f_{M_1-M_2} = \frac{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) + r_2} \quad (6.24)$$

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{m_1}{m_2}}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) + r_2} \quad (6.25)$$

$$f_{M_2-M_2} = \frac{r_2}{r_1 \left(\frac{m_1}{m_2}\right)^2 + 2 \left(\frac{m_1}{m_2}\right) + r_2} \quad (6.26)$$

bu erda m_1 va m_2 - monomerlarning sopolimerdagi mol.qismi.

2. Makromolekula bo'laklaridagi monomerlar zvenolarining o'rtacha uzunligi quyidagi ifodalar orqali hisoblanadi:

$$\overline{L_{M_1}} = \frac{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}} \quad \text{va} \quad \overline{L_{M_2}} = \frac{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_1}} \quad (6.27)$$

1. Makromolekulalardagi monomer zvenolari ichkimolekulyar taqsimlanish funksiyasi asosida makrozanjirdagi M_1 va M_2 strukturalar molyar qismini hisoblash mumkin:

$$F_{M_1}^n = f_{M_2-M_1} \cdot \left(\frac{f_{M_1-M_1}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \cdot n \quad (6.28)$$

$$F_{M_2}^n = f_{M_1-M_2} \cdot \left(\frac{f_{M_2-M_2}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \cdot n \quad (6.29)$$

bu erda $F_{M_1}^n$ va $F_{M_2}^n$ - faqat M_1 va M_2 komponentlardan iborat molekulyar zanjirdagi bo'laklar molyar qismi; n – shu bo'laklardagi elementar zvenolar soni; $f_{M_1-M_1}$, $f_{M_1-M_2}$, $f_{M_2-M_1}$ va $f_{M_2-M_2}$ - M_1-M_1 , M_1-M_2 , M_2-M_1 va M_2-M_2 strukturalarning hosil bo'lish ehtimolligi.

Umumiy holda sopolimerlanish jarayonida dastlabki reaksiyon aralashmada komponentlar nisbati o'zgaradi va shuning uchun $F_{M_1}^n$ va $F_{M_2}^n$ taqsimlanish funksiyalari integral kattaliklar hisoblanadi. (6.28) va (6.29) tenglamalarni integrallash mumkin bo'lmagani uchun tor intervalda monomerning polimerga aylanishidagi ehtimollikni integral tarkib differensial tarkibga teng deb olib hisoblanadi.

Amalda ma'lum tarkibli sopolimer olish uchun turli xil usullardan foydalaniladi. Masalan, reaksiyon aralashmaning tarkibini o'zgartirmay saqlash maqsadida sopolimerlanishni reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan monomerni (tez sarflanadigan komponent) reaksiya tezligi bo'yicha hisoblangan miqdorda vaqti-vaqti bilan qo'shib olib boriladi. Ba'zi hollarda sopolimerlanishni reaksiyon qobiliyati yuqori monomer qisman eriydigan va reaksiyon qobiliyati past bo'lgan monomer yaxshi eriydigan erituvchida amalga oshiriladi. Bunda reaksiyon qobiliyati yuqori monomer sarflanishi hisobiga eritmaga o'taveradi va shu tariqa reaksiyon aralashmadagi monomerlar nisbati o'zgarmasdan qoladi.

1917 yilda T.Alfrey va K.Prays sopolimerlanish doimiyligini reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning tuzilishiga bog'liqligini o'zlari ishlab chiqqan Q-sxemasida ko'rsatib berdilar. Bu sxemada har bir o'suvchi zanjirning doimiyligini 4 ta kattalik orqali ifodalanadi.

$$\begin{aligned} k_{1,1} &= P_1 \cdot Q_1 \cdot \exp[-e_1^2] \\ k_{1,2} &= P_1 Q_2 \cdot \exp[-e_1 \cdot e_2] \end{aligned} \quad (6.30)$$

Bu yerda P -o'sayotgan radikalning reaksiyaga kirishish qobiliyati; Q -molekuladagi qo'shbo'g' quvvatini ko'rsatuvchi kattalik (umuman P va Q monomer va radikalning kuchlanganligini ko'rsatuvchi kattalikdir).

Monomer molekulasi va o'sayotgan M_1 radikalning o'rinbosarlar ta'sirida qutblanishini ko'rsatuvchi kattaliklar e_1 va e_2 bilan ishoralanadi. Ularning qiymati musbat va manfiy bo'lishi mumkin. $k_{1,1}$ va $k_{1,2}$ nisbiy qiymatlarini r_1 kattalik orqali ifodalab, (6.30) tenglamani quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$r_1 = \frac{k_{1,1} P_1 Q_1 \exp[-e_1^2]}{k_{1,2} P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (6.31)$$

shuningdek,

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (6.32)$$

Bu ikkala tenglamaning o'zaro ko'paytmasidan $r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2]$ hosil bo'ladi (6.33). Yuqorida keltirilgan empirik tenglamalar asosida monomerlarning (Q-e sxemasi yordamida) reaksiyaga kirishish qobiliyatlarini tajriba yo'li bilan aniqlash mumkin.

Prays va boshqa tadqiqotchilar stirolning nisbiy reaksiyon faolligini etalon sifatida $Q=1$ va qutblanishini $e = -0,8$ ga teng deb qabul qilib, qator monomerlar uchun yuqoridagi empirik tenglama yordamida Q va e ning qiymatlarini hisoblab chiqdilar. Bu sxemaning hazariy asoslarini qoniqarli deb bo'lmaydi, chunki ($Q-e$) sxemasi asosan empirik va taxminiy xarakterga ega bo'lgani uchun nazariy asosga ega emas. Shunga qaramay, amaliy tajribalar asosida bu sxemadan foydalanib sopolimerlanish kattaliklarining qiymatlarini izohlab berish mumkin. Keyingi vaqtlarda Q va e ning qiymatlarini monomerlarning fizikaviy xossalarini o'rganish yordamida aniqlashga urinishlar bo'ldi. Natijada bu usul yordamida monomerlar tarkibidagi qo'shbog'ning UF- nur yutishini o'rganish bilan monomerni nur yutish maksimumi λ_{n-1} bilan $\lg Q$ orasidagi chiziqli korrelyativ bog'lanish aniqlandi. Bundan tashqari YaMR usuli yordamida ham qo'shbog'ning qutblanishi e bilan $^{13}_6C$ atomining kimyoviy siljishi o'rtasidagi bog'lanish aniqlandi. Shunday qilib, Q va e ning qiymatlarini aniqlash bilan hali o'rganilmagan monomerlar sistemasi uchun r_1 va r_2 qiymatlarini hisoblab chiqib, ularning nisbiy reaksiyaga faolligi haqida mulohaza yuritish mumkin bo'ldi.

Sopolimerlanish jarayoniga haroratning ta'siri yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday holatda sopolimerlanish reaksiyasining mexanizmi ham o'zgaradi. Radikal sopolimerlanish jarayonining xarakterli asoslaridan biri r_1 va r_2 qiymatlariga erituvchi tabiatining amalda ta'sir qilmasligidir. Sopolimerlanish davrida polimer fazasining ajralishi getrofazali sopolimerlanishga olib keladi. Natijada hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibi bir jinsli fazada hosil bo'lgan sopolimer tarkibida farq qiladi. Bu cheklanishlar sopolimerlanish jarayonini biror muhitda, cho'ktiruvchi moddalar ishtirokida yoki inert erituvchilarda olib borilganda deyarli kuzatilmaydi. Sopolimer qutbsiz muhitda qo'shimcha ravishda qutblangan monomer molekulasini bilan, qutbli muhitda esa kam qutblangan monomer bilan boyiydi. Getrofazali sopolimerlanishda har xil fazada bir vaqtda turli xil reaksiyalarning borishi natijasida sopolimer har xil kompozitsiyalardan tarkib topgan bo'ladi. Sopolimerlanish jarayonini suspenziyada yoki emulsiyada olib borilganda, monomerlarning suv fazasidagi eruvchanligi va mitsellada monomer molekulasining har xil tezliklarida diffuziyalanishida hosil bo'layotgan polimer zarrachalarni tanlab yutishi natijasida sopolimerlarning tarkibi har xil bo'ladi. Ayniqsa radikal sopolimerlanish jarayoniga reaksiyon muhitning tabiati ham katta ta'sir ko'rsatadi bu ta'sir monomerlarning funksional faol guruhlari bilan faol markazlar o'rtasida donor akseptor bog'lanishlar hosil bo'lishi natijasida ro'y beradi. Bu bog'lanishlar asosida reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning funksional guruhi bilan faol markazlar kuchlangan bog'liq ichki molekulyar komplekslar hosil qiladi. Bu komplekslarning monomer molekulasini bilan

birikishi natijasida sopolimer tarkibi o'zgaradi. Masalan, sopolimer tarkibining hamda r_1 va r_2 kattaliklari qiymatlarining o'zgarishi akril yoki metakril kislotalarning, akril yoki metakrilamid, vinilperidin, N-vinilpirrolidon, N-vinilkarbazol kabi monomerlarning erituvchi molekulalari bilan bodorod bog'lar hosil bo'lish sababli yuzaga chiqadi.

Molekulasi tarkibida asosli xossasi bo'lgan funksional guruhlariga ega monomerlardan hosil bo'lgan sopolimerlar tarkibiga Lyuis kislotalari katta rol ko'rsatadi. Radikal sopolimerlanish jarayoniga muhitning ta'sirini o'rganish ham katta ahamiyatga ega. Sopolimerlarning kompozision bir xillik tarkibini oshirish va zanjirdagi monomer bo'g'inlarning qat'iy tartibda joylashish ketma-ket darajasini boshqarish va faol monomerlar bilan passiv monomerlar asosida maqsadga muvofiq sopolimerlar olish uchun sopolimerlanish jarayoni o'ziga xos xususiyatga ega bo'lgan maxsus faol muhitlar ta'sirida olib boriladi.

Radikal sopolimerlanish jarayonining kinetik qonuniyatlari ifodasini keltirib chiqarish uchun faqat zanjirning o'sish reaksiyalari asosida emas, balki zanjirning uzilishi va inisirlanish faol markaz hosil bo'lish tezliklarini hisobga olishga to'g'ri keladi.

Erkin radikallarning umumiy miqdorini o'zgarmas deb, zanjirning uzilishi quyida keltirilgan 3 turdagi reaksiyalarining tezliklaridan iborat bo'ladi deb faraz qilamiz:

$k_{1,1}$
 $\sim M_1 + M_1 \sim \rightarrow \sim M_1 - M_1 \sim$ bir tipdagi uzilish reaksiyalari

$k_{2,2}$
 $\sim M_2 + M_2 \sim \rightarrow \sim M_2 - M_2 \sim$ bir tipdagi uzilish reaksiyalari

$k_{1,2}$
 $\sim M_1 + M_2 \sim \rightarrow \sim M_1 - M_2 \sim$ qarama-qarshi tipdagi uzilish reaksiyalari

$v_{in} = v_{uz} = k[M]^2$ stasionar holat uchun faol markaz hosil bo'lish reaksiyasining tezligi:

$$v_{in} = (k_{uz})_{1,1}[M_1]^2 + (k_{uz})_{1,2}[M_1][M_2] + (k_{uz})_{2,2}[M_2]^2 \quad (6.34)$$

Zanjir o'sishining umumiy tezligi esa quyidagicha teng bo'ladi:

$$-\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1] + k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]$$

Sopolimerlanish jarayonining umumiy tezligi esa zanjirning uzilish reaksiyalarini hisobga olgan holda quyidagicha ifodalanadi:

$$v_{sop} = \frac{r_1[M]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2]^2 \cdot \sqrt{v_{in}}}{\sqrt{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2 \delta_2^2 [M]^2}} \quad (6.35)$$

bundan

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{(k_{uz})_{1,1}}{k_{1,1}^2}}; \quad \delta_2 = \sqrt{\frac{(2k_{uz})_{2,2}}{k_{2,2}^2}} \phi$$

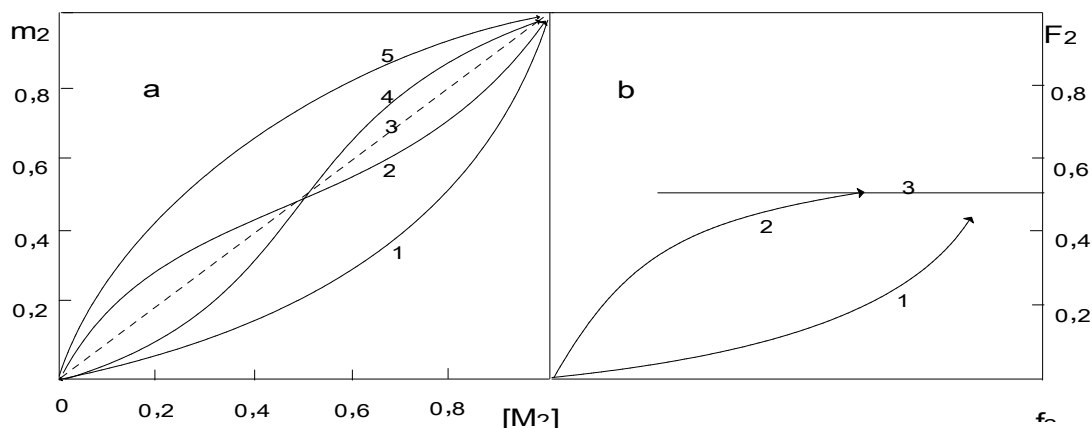
$$\phi = \frac{(k_{uz})_{2,2}}{2(k_{uz})_{1,1}(k_{uz})_{2,2}}; \quad \text{bu yerda} \quad (k_{uz})_{1,2}; (k_{uz})_{2,2};$$

$(k_{uz})_{1,1}$ - zanjirning uzilish tezliklarining doimiyliklari.

Qarama-qarshi zanjirning uzilish kattaligining qiymati $\phi \geq 1$ bo'ladi. Demak, monomer bo'g'inlarining sopolimer zanjirida ketmaketligi ortishi bilan ya'ni, $r_1 r_2 \leq 1$ ning kamayishi bilan ϕ qiymati ortib boradi. Demak, zanjirning uzilishida qutblanish effekti e donor-akseptor o'zaro ta'sir ko'rinishida (xuddi zanjirning o'sishi davridagidek) kerakli omil hisoblanadi. Masalan, vinilasetat-stirol sistemasida passiv monomerning faol monomer bilan sopolimerlanish jarayonida mo'l miqdor stirol ta'sirida vinilasetatning polimerlanishi to'xtaydi. Ya'ni "faol" stirol vinilasetat radikali bilan birikib, uning faolligini susaytiradi. Natijada makromolekula zanjiri vinilasetat va stirol bo'g'inlaridan iborat sopolimer hosil bo'ladi. Shunday qilib, turli xil faollikka ega bo'lgan monomerlarning o'zaro sopolimerlanishidan sanoat talablariga javob beradigan yuqori texnikaviy va amaliy xossalarga ega bo'lgan polimerlar yaratish mumkin.

Ma'lum maqsadli xususiyatlarga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar yaratishda, kimyo sanoatida sintetik kauchuklar, plastmassalar, ionitlar, sintetik tolalar ishlab chiqarishda sopolimerlanish jarayonidan keng foydalaniladi.

Dastlabki standart monomer sifatida stirol tanlab olingan va u uchun $e = -0,8$; $Q = 1$ deb qabul qilingan. $Q - e$ cxemasining ahamiyati yana shundaki, monomerlarni $Q - e$ parametrlari qiymatlaridan faol ($Q > 0,5$) va nofaol ($Q < 0,1$), elektrondonor ($e < 0$) va elektonoakseptor ($e > 0$) ligidan kelib chiqib ma'lum guruhlarga ajratish imkonini yaratdi. Shu bilan bir qatorda ayni monomerlardan foydalanganda polimerlanish jarayoni turini oldindan aytish mumkin.



6.4-rasm. Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi. $F_2 f_2 - M_2$ monomerning sopolimer va monomer aralashmasidagi miqdori. (a – 1- $r_1 < 1, r_2 > 1$; 2 - $r_1 < 1, r_2 < 1$; 3- $r_1 = 1, r_2 = 1$; 4- $r_1 > 1, r_2 > 1$; 5- $r_1 > 1, r_2 < 1$) (b- 1- $r_1 = 0, r_2 > 1$; $r_1 > 1, r_2 = 0$; 3- $r_1 = r_2 = 0$).

12.1-rasmda bir hecha mumkin bo'lgan hollar ko'rsatilgan (egri chiziqlardagi raqamlar bilan mos keladi).

1. $r_1 > 1, r_2 < 1$. Barcha diapazonda dastlabki aralashma tarkibidan sopolimer hosil bo'ladi, aktiv markazning "begona"ga va "o'ziniki" ga monomerning birikish reaksiyasi hisobiga aktiv monomer M_1 bilan boyigan bo'ladi ($k_{11} > k_{12}$ va $k_{21} > k_{22}$).

2. $r_1 > 1, r_2 = 0$. sopolimerda M_1 bo'g'in mavjud, bunda M_2 monomer bo'g'inlar 0.5 mol. Ulushdan oshmaydi, qaysikim bu monomer gomopolimerlanish qobiliyatiga ega emas. ($k_{22} \approx 0$).

3. $r_1 < 1, r_2 > 1$. Birinchi holga o'xshash bo'lib, ancha aktiv komponent M_2 monomer hisoblanadi

4. $r_1 = 0, r_2 > 1$. Ikkinchi holga o'xshash bo'lib, M_2 monomer gomopolimerlanish qobiliyatiga ega emas

5. $r_1 < 1, r_2 < 1$. Sopolimerning tarkibini ifodalovchi egri chiziq S- simon xarakterga ega bo'lib, sopolimerda va dastlabki aralashmada bir xildagi komponentga mos keladigan diagrammada nuqtalarda diagonal kesishadi. Bu nuqtaning tarkibi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi va **nuqtali azeotpon** deb nomlanadi

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad \text{II' II} \quad [m_1] = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}.$$

Nuqtali azeotrop tarkibning egri chizig'ida 2 ta oblastga bo'linadi, biri dioganalning yuqori qismdan, bunda sopolimerda M_1 mol ulush kamayishi, ikkinchisi dioganalning pastki qismidan, yani sopolimerda monomerga arakashmaga nisbatan M_1 mol ulaush oshishidan dalolat deradi. Bu hol azeotrop tarkibga nisbatan reaksiya yo'nalishida ozgina chetlanish sodir bo'lsa, dastlabki holatga qaytarilmaydi, aksincha azeotrop nuqtadan sistemani chiqaradi.

6. $r_1 = r_2 = 1$. Bu hol *ideal* sopolimerlanishga xosdir, bunda gomopolimerlanish reaksiya tezligi va kisishub o'sishi ($k_{11} = k_{12}$ и $k_{22} = k_{21}$) ga teng, u holda yuqoridagi tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{II' II} \quad [m_1] = [M_1]; [m_2] = [M_2],$$

ya'ni sopolimerni molyar tarkibi va monomer aralashma bir- biriga mos keladi. Shuning uchun jarayon azeotropli sopolimer deyiladi $r_1 \cdot r_2 = 1$, t.e. $k_{11}k_{22}/k_{12}k_{21} = 1$.

7. $r_1 = r_2 = 0$. Bu holda reaksiya tezligi gomopolimerlanish tezligini sezilarli darajada oshiradi ($k_{12} \gg k_{11}, k_{21} \gg k_{22}$) va sopolimer tarkibini ifodalovchi tengla quyidagi ko'rinishini oladi

в) Q-sxema bo'yicha sopolimer tarkibidagi monomerning faolligi va qutblilik effektlari hisoblanadi

$$Q_1 = r_1 \cdot Q_2 \cdot \exp^{e_1(e_1 - e_2)} \quad r = \frac{Q_1}{Q_2} \cdot \exp^{-e_1(e_1 - e_2)} \quad Q = \frac{Q_1}{r_1} \cdot \exp^{e_1(e_2 - e_1)}$$

$$r = \frac{Q_2}{Q_1} \cdot \exp^{-e_2(e_2 - e_1)} \quad e = \frac{1}{e_1} \ln \frac{Q_2 r_1}{Q_1} + e_1$$

Bu yerda Q_1 va Q_2 – M_1 va M_2 monomerning faolligi
 e_1 va e_2 - M_1 va M_2 monomerlarning qutbliligi

g) Makromolekula tarkibidagi bo'g'nlarning aqsimlanish Uoll – Medvedov metodi orqali hisoblab chiqiladi.

$$f_{AA} = \frac{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2} ;$$

$$f_{AB} = f_{BA} = \frac{A/B}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2} ;$$

$$f_{BB} = \frac{r_2}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2} ;$$

Makromolekula tarkibidagi bo'g'nlarning o'rtacha uzunligi quyidagicha hisoblandi:

$$Z_A = \frac{f_{AA} + f_{BB}}{f_{AB}} \quad Z_B = \frac{f_{BB} + f_{BA}}{f_{BA}}$$

Bu yerda f_{BB} , f_{AA} , $f_{AB}=f_{BA}$, -AA, AB=BA, BB stukturaning hosil bo'lishi ehtimolliklari.

A va B – M_1 va M_2 monomerlarning sopolimer tarkibidagi miqdori

r_1 va r_2 - M_1 va M_2 monomerlarning nisbiy reaksiya faolligi

Savollar:

1. Sopolimerlanish deb nimaga aytiladi?
2. Sopolimerlar deganda nimani tushunasiz?
3. Gomopolimerlarga misol ayting
4. Sopolimerlanish jarayoni qanday elementar reaksiyalardan iborat boladi?
5. Mayo-Lyuisning to'liq integral tenglamasini izohlang
6. Mayo-Lyuis- Abkin tenglamasi nimadan iborat?
7. Payvand va blok sopolimerlarning olinish usullarini sanag
8. Termoelastamerlar deganda nimani tushunasiz?
9. Sopolimerlanish konstantalari va ularni aniqlash usullarini sanab bering
10. Sopolimerlanish diagrammasini izohlang
11. Alfrey –Praysning Q-e sxemasi nimadan iborat
12. Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasidan mumkin bo'lgan hollarni tushutiring

Tayanch so'zlar

Sopolimerlanish, sopolimer, gomopolimerlar, payvand va blok sopolimerlar, sopolimerlanish konstantalari, termoelastamerlar, Alfrey –Praysning Q-e sxemasi

Test

1. Sopolimerlanish reaksiyasida M_1 monomerning nisbiy aktivligi M_2 monomerning nisbiy aktivligidan yuqori bo'lsa sopolimer tarkibi qanday bo'ladi?

- A) M_1 bilan boyigan bo'ladi
- B) Reaksiya bormaydi
- C) M_2 bilan boyigan bo'ladi
- D) Sopolimer tarkibiga ta'sir etmaydi

2. Qaysi monomerlarni qo'sh polimerlanish formulasi $(CH_2C(CH_3)=CHCH_2-CH_2-C(CH_3)_2)_p$ yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishga olib keladi ?

- 1) xloropren 2) izopren 3) butadien-1,3 4) pentadien-1,3
- 5) izobutilen 6) buten-1. 7) buten-2
- A) 2,5 B) 3,6 C) 1,4 D) 3,7

3. Sopolimerlanish natijasida yopiq halqali polimer hosil bo'ladigan monomerlarni toping.

- A) Malein angidrid va divinil efir
- B) divinilspirt
- C) vinilasetat va divinil aseton
- D) B va C

4. Xloropren va buten-1larning bir xil miqdordagi monomerlardan iborat bo'lgan qo'sh polimerlarni struktur zvenosi formulasini toping.

- A) $-CH_2CCl=CHCH_2-CH_2CH(C_2H_5)-$
- B) $-CH_2CCl=CHCH_2-$
- C) $-CH_2CCl=CHCH_2-CH=C(C_2H_5)-$
- D) $-CH=CClCH=CH-CH_2CH=CH(C_2H_5)-$

5. Qaysi birikmalar jufti sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi?

- A) eten va propen
- B) etan va butadien
- C) eten va butan
- D) etan va propen

6. Qanday monomerlar sopolimerlanishida azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi?

- A) Vinilasetat va stirol
- B) butilen va izobutilen
- C) Akril va metakril kislota
- D) Akrolein va allil spirt

7. Sopolimerlanish reaksiyalari deb nimaga aytiladi?

- A) Ikki va undan ortiq monomerlarning o'zaro birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni

- B) Ikki va undan ortiq polimerlarning o'zaro birikib fazoviy yuqori molekulali birikmalar hosil qilish jarayoni
- C) polimer va monomerning o'zaro ta'sirlashuvidan hosil bo'lgan birikmalar
- D) faqat bir xil monomerlarning o'zaro birlashuvida hosil bo'lgan YMB

8. Sopolimer nima?

- A) ikki va undan ortir monomerlarning birgalikda polimerlanib, hosil qilgan yuqori molekulyar birikmalar
- B) O'zaro polimerlanish jarayonida hosil bo'lgan mahsulot
- C) zanjiri uzun polimer
- D) bir monomerning polimerga aylanishidan hosil bo'lgan mahsulot

9. Mayo-Lyuis differensial tenglamasi asosida qanday kattaliklar aniqlanadi?

- A) sopolimerlanish doimiyliklari
- B) polimerni molekulyar massasini
- C) tursimon tuzilgan polimerlarda kuchlanishni vaqt o'tishi bilan kamayishini
- D) kristallanish va kristallarni usish jarayonini

10. $r_1 \rightarrow 0, r_2 \rightarrow 0$ ya'ni monomerlarning reaksiyaga kirishish qobiliyatlari 0ga intilganda monomerlar qay tartibda birikadi?

- A) $A - B - A - B - A - B$
- B) $A - B - B - A - B - B - A$
- C) $A - B - A - A - A - B - B$
- D) $AA - A - B - B - B$

11. M_1 va M_2 monomerlarning radikal sopolimerlanish doimiyliklari quyidagicha: $r_1 \rightarrow 0$ va $r_2 \rightarrow 0$. Agar boshlang'ich monomerlar aralashmalarining nisbati 1:1 bo'lsa, qanday tarkibli sopolimer hosil bo'ladi.

- A) ABABABABAB
- B) AAABAABBBAA
- C) AAAABAAAA
- D) BBBBABBBB

12. Sopolimerlanish reaksiyasida M_2 monomerning Q-parametri M_1 monomerning Q-parametridan yuqori bo'lsa sopolimer tarkibi qanday bo'ladi?

- A) M_2 bilan boyigan bo'ladi
- B) M_1 bilan boyigan bo'ladi
- C) Reaksiya bormaydi
- D) Sopolimer tarkibiga ta'sir etmaydi

13. Agar M_1 va M_2 monomerlar sopolimerlanish reaksiyasiga uchraganda $r_1 < r_2$ bo'lsa, sopolimer tarkibi reaksiya chuqurligi ortishi bilan

- A) Sopolimer M_1 bilan boyiydi

- B) Sopolimerda M_2 ko'p bo'ladi
- C) Reaksiya bormaydi
- D) Sopolimerda $M_1 = M_2$

14. Sopolimerlanish konstantalari qiymati, eritmada radikal sopolimerlanish reaksiyasi sodir bo'lganda, qaysi omillarga bog'liq bo'ladi?

- A) Somonomerlarning tabiatiga
- B) Somonomerlarning kontsentratsiyasiga
- C) Zanjir uzilish reaksiyasining tezligiga
- D) Initsirlanish reaksiyasi tezligiga

15. Sopolimerning tarkibi radikal sopolimerlanish reaksiyasida nimalarga bog'liq?

- A) Somonomerlarning dastlabki nisbatiga
- B) Initsirlash reaksiyasi tezligiga
- C) Zanjir o'sish reaksiyasining tezligiga
- D) Zanjir uzilish reaksiyasining tezligiga

16. Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan monomerning o'zaro ta'siridan necha turdagi radikallar hosil bo'ladi?

- A) 4 xil
- B) 2 xil
- C) 5 xil
- D) 3 xil

17. Mayo-Lyuiching differensial tenglamasi berilgan qatorni ko'rsating

- A) $d[M_1] / d[M_2] = [M_1] / [M_2] \cdot r_1[M_1] + [M_2] / r_2[M_2] + [M_1]$
- B) $[M_1] / [M_2] = [M_1] / [M_2] \cdot r_1[M_1] + [M_2] / r_2[M_1] + [M_2]$
- C) $[M_2] = k_{2,2}[M_1] [M_2] / k_{2,1}[M]$
- D) $d[M_1] / d[M_2] = [M_1]_n / [M_2]_n$

18. Sopolimerlanish reaksiyalarni o'tkazishdan maqsad

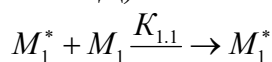
- A) polimerning fizik kimyoviy xossalarni yaxshilashdan iborat
- B) yangi oligomer olish maksadida
- C) yangi polimer olish uchun
- D) polimer olishni kupaytirish uchun

19. $r_2 = Q_2 / Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$ bu tenglama qaysi olimlarga tegishli?

- A) Alfrey va Prays
- B) Mayo va Lyuis
- C) Faynman –Rossa
- D) Mayo-Lyuis-Abkin

20. Polimerlanish xususiyati har xil bo'lgan 2 monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil bo'lgan makromolekula tarkibi... iborat bo'ladi.

- A) har ikkala monomer bo'g'inaridan B) faqat bitta monomer bo'g'inaridan
C) faolligi yuqori bo'lgan monomerdan D) mexanik aralashmadan



21. Agar sopolimerlanish jarayoni elementar reaksiyadan iborat bo'lsa, uning tezligi qanday bo'ladi?

- A) $v_{1.1} = K_{1.1}[M_1^*][M_1]$ B) $v_{1.2} = K_{1.2}[M_1^*][M_2]$
C) $v_{2.2} = K_{2.2}[M_2^*][M_2]$ D) $v_{2.1} = K_{2.1}[M_2^*][M_1]$

22. Agar sopolimerlanish jarayoni $M_1^* + M_2 \xrightarrow{K_{1.2}} M_2^*$ elementar reaksiyadan iborat bo'lsa, uning tezligi qanday bo'ladi?

- A) $v_{1.2} = K_{1.2}[M_1^*][M_2]$ B) $v_{1.1} = K_{1.1}[M_1^*][M_1]$
C) $v_{2.2} = K_{2.2}[M_2^*][M_2]$ D) $v_{2.1} = K_{2.1}[M_2^*][M_1]$

23. Agar sopolimerlanish jarayoni $M_2^* + M_2 \xrightarrow{K_{2.2}} M_2^*$ elementar reaksiyadan iborat bo'lsa, uning tezligi qanday bo'ladi?

- A) $v_{2.2} = K_{2.2}[M_2^*][M_2]$ B) $v_{1.1} = K_{1.1}[M_1^*][M_1]$
C) $v_{1.2} = K_{1.2}[M_1^*][M_2]$ D) $v_{2.1} = K_{2.1}[M_2^*][M_1]$

24. Agar sopolimerlanish jarayoni $M_2^* + M_1 \xrightarrow{K_{2.1}} M_1^*$ elementar reaksiyadan iborat bo'lsa, uning tezligi qanday bo'ladi?

- A) $v_{2.1} = K_{2.1}[M_2^*][M_1]$ B) $v_{1.1} = K_{1.1}[M_1^*][M_1]$
C) $v_{1.2} = K_{1.2}[M_1^*][M_2]$ D) $v_{2.2} = K_{2.2}[M_2^*][M_2]$

25. Monomerning sopolimerga aylanish arajasini ko'rsatuvchi Mayer tenglamasini aniqlang

- A) $1 - \frac{[M]}{[M_{01}]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma$
B) $1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 + \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma$
C) $1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma$
D) $1 - \frac{[M_0]}{[M_{01}]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma$

26. Polimerlanish darajasining katta qiymatlarida hosil bo'gan sopolimerning tarkibini qaysi tenglama bilan aniqlab bo'lmaydi?

- A) Mayo-Lyuis
B) Mayo-Lyuis-Abkin

- C) Abkin
D) Medvedev

27. Agar M_0 va M monomerning dastabki va oxirgi miqdolari qiymati orqali ifodalab $F_2 > f_2$ uchun Skeyst tenglamasini ko'rsating

- A) $\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)}$
B) $\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_1)}$
C) $\ln \frac{[M_0]}{[M]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)}$
D) $\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)}$

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.
3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>

7-mavzu. Ionli polimerlanish

Reja

- 1.Kation polimerlanish. Katalizatorlar va hamkor katalizatorlar. Kation polimerlanish mexanizmi.
2. Kation polimerlanishda zanjir uzilishi. Kation polimerlanish kinetikasi.
- 3.Anion polimerlanish katalizatorlari. Anion polimerlanish kinetikasi va mexanizmi.
- 4.Koordinasion- ionli polimerlanish. Sigler – Natta katalizatorlari.

1.Kation polimerlanish. Katalizatorlar va hamkor katalizatorlar. Kation polimerlanish mexanizmi

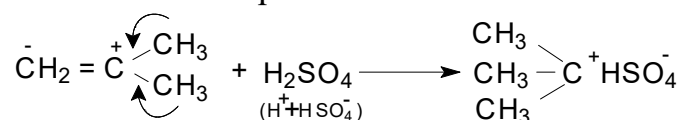
Monomerlarning ionli polimerlanish jarayoni katalizatorlar ishtirokida boradi. Ionli polimerlanish ham radikal polimerlanishga o'xshash zanjir reaksiyalardan iborat bo'lib, faqat o'sayotgan zanjir uchidagi radikal urnida kation yoki anion bo'ladi. O'sayotgan makromolekula o'zining musbat yoki manfiy zaryadlarini zanjir bo'ylab uzatishi orqali polimer zanjirining o'sishiga imkoniyat tug'iladi. Shu sababli o'sayotgan makroionning zanjir uchida hosil qilgan ionining zaryadiga qarab kationli va anionli polimerlanishi sodir bo'ladi.

Shunday qilib, ionli inisiatorlar yoki jarayon tezligini ionlar yordamida tezlashtiruvchi moddalar ishtirokida sodir bo'ladigan polimerlanish jarayoni **ionli polimerlanish** deyiladi.

Organik modda molekulasida tarkibidagi uglerod atomining zaryadlangan zarracha-ion holiday mavjud bo'lishini olimlar Balden 1903 yilda va Tang 1921 yilda ba'zi organik moddalarning eritmalarini elektr utkazuvchanlik xossalarini o'rganish natijasida aniqlagan edilar. Keyinchalik N.Berrum 1926 yilda kimyo faniga juft zaryadli ionlar tushunchasini kiritdi. Faynman naftalinning natriyli to'zining EPR spektrini o'rganib, organik anionlarning metal atomlari bilan ion jufti holiday mavjud bo'lishini fizikaviy usullar yordamida isbotladi. Shunday qilib, fanda yuqori reaksiya faollikka ega bo'lgan ionlar ta'sirida yuqori molekulyar birikmalar olish mumkin bo'ldi. Ionli polimerlanishning qulayliklaridan biri polimerlanish jarayonini nihoyatda past haroratda olib borish imkonini (-50dan-130 °S) beradi.

Kationli polimerlanish

1877 yilda A.M.Butlerov izobutelenni sulfat kislota ishtirokida birinchi marta polimerlab, poliizobutilen hosil qildi.

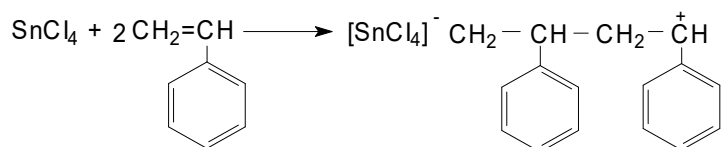


Keyinchalik izobutilen va boshqa monomerlarning polimerlanishini o'rganish kation polimerlanish uchun boshqa kislotalar, bor, alyuminiy, titan va qalay galogenidlari, ya'ni kuchli elektron akseptor (elektrofil reagentlar) xususiyatiga ega moddalar ham katalizatorlik vazifasini o'tay olishi aniqlandi.

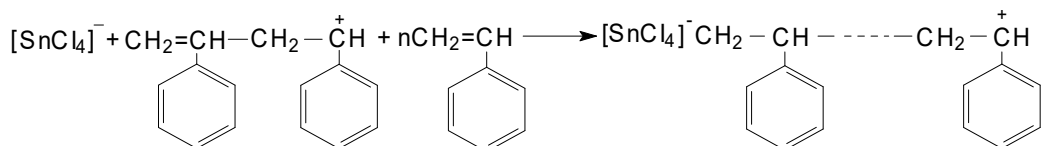
Bular ishtirokida ma'lum sharoitlarda juda yuqori molekulyar massali polimerlar olish mumkin.

Katalizator tabiati va monomerning nukleofilligi katta ahamiyatga ega. Masalan, izobutilenni BF_3 ishtirokida polimerlash hatto juda past haroratlarda ham deyarli portlash tezligida boradi va bir necha soniyada tugaydi; $AlBr_3$ ishtirokida esa reaksiya vaqti daqiqalar bilan, $TiCl_4$ - ishtirokida soatlar bilan o'lanadi.

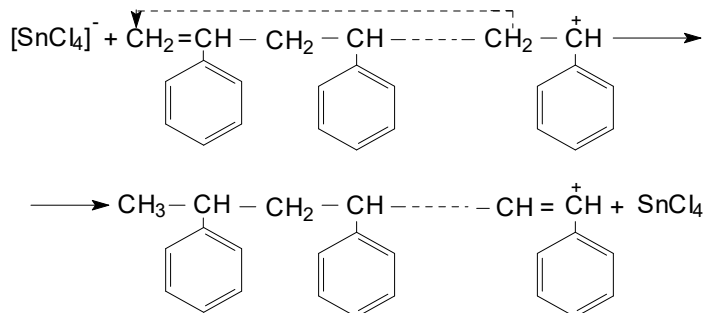
Olefinlarning metall galogenidlari ta'sirida polimerlanish mexanizmini stirolning qalay to'rtxlorid ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rish mumkin. Stirol $SnCl_4$ bilan ta'sirlashib, avvalo kompleks hosil qiladi va u navbatdagi stirol molekulasi bilan birikib faol markaz – karboniy ion hosil qiladi:



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:



Demak, kationli polimerlanish kuchli kislotalar va tuz ionlarga ajraluvchi ionli tezlashtirgichlar (katalizatorlar) ishtirokida olib boriladi, bunday ionli tezlashtirgichlar elektronlarning kuchli akseptorlari (yutuvchilari) hisoblanib, kimyoviy jihatdan barqaror moddalar hisoblanadi. Ionli tezlashtirgichlar sifatida kupincha Fridel-Krafts katalizatorlari ishlatiladi, ularni polimerlanish jarayonidagi nisbiy faolligi quyidagi tartibda o'zgarib boradi:

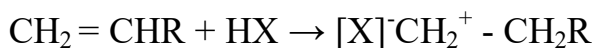


Kationli polimerlanish nazariy jihatdan birmuncha yaxshi o'rganilgan bo'lib, uning tezligi polimerlanish muhitining dielektrikdoimiyligiga, monomerlarning tuzilishiga va tabiatiga bogliq bo'ladi.

Kationli polimerlanishning asosiy xususiyatlaridan biri shundan iboratki, unda harorat pasayishi bilan jarayonning tezligi ortib boradi.

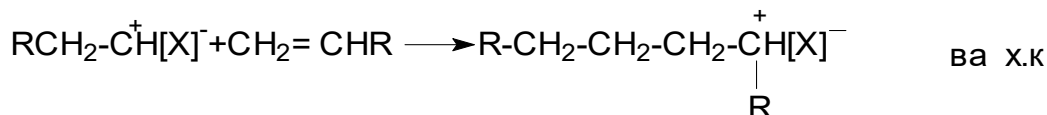
Kationli polimerlanishda faol markazning hosil bo'lishi uglerod atomining bir elektronini yuqotib karboniy ioniga aylanishiga asoslangandig.

Katalizatorlar sifatida kushli kislotalar ishlatilganda monomer molekulasining to'g'ridan to'g'ri protonlanishi natijasida karboniy ioni hosil bo'ladi:

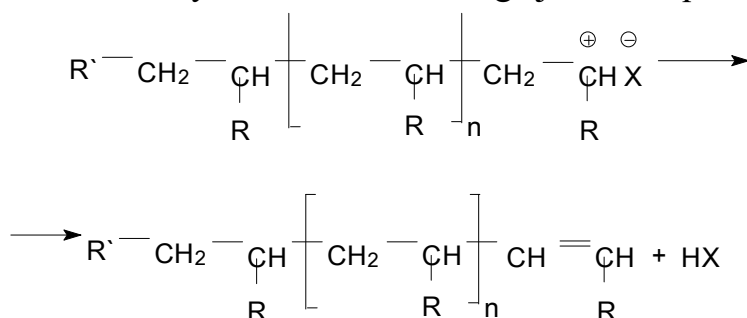


Bu yerda $\text{HX} = \text{H}_2\text{SO}_4; \text{KClO}_4; \text{H}_3\text{PO}_4$

Bunda hosil bo'lgan karboniyon monomer molekula bilan birikib, zanjirning o'sishini boshlab beradi va o'zining musbat zaryadini so'nggi birikkan monomer molekulasiga uzatadi.

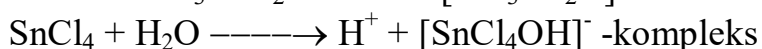
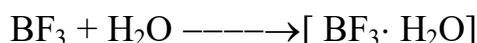


Reaksiyadan katalizatorning ajralib chiqishi natijasida zanjir uziladi:

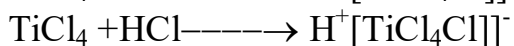


Kationli polimerlanishni past haroratda amalga oshirish uchun ba'zan monomerning faollanish energiyasini kamaytiruvchi moddalar sokatalizatorlar ishlatiladi. Protonga donor bo'lgan moddalar (suv, kislotalar) sokatalizatorlar deyiladi.

Masalan, izobutilen oddiy sharoitda va havosiz muhitda SnCl_4 katalizator ta'sirida polimerlanmaydi. Nam havo ta'sirida esa tezda polimerlanadi. Bu sistemada ham havo tarkibidagi suv zarrachalari sokatalizatorlik vazifasini utaydi va u katalizator molekula bilan birikib reaksiyaga faol bo'lgan kompleks hosil qiladi.



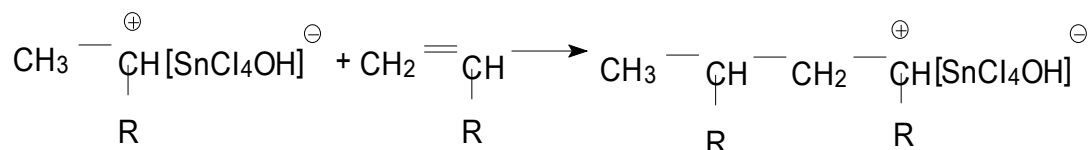
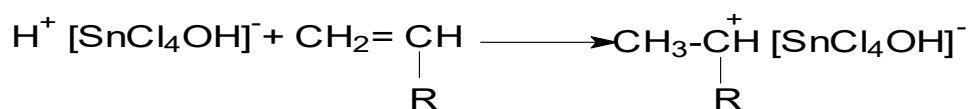
Shuningdek, mineral kislotalar ta'sirida ham faol kompleks birikmalar hosil bo'ladi: $\text{SnCl}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+[\text{SnCl}_4\text{Cl}]^-$



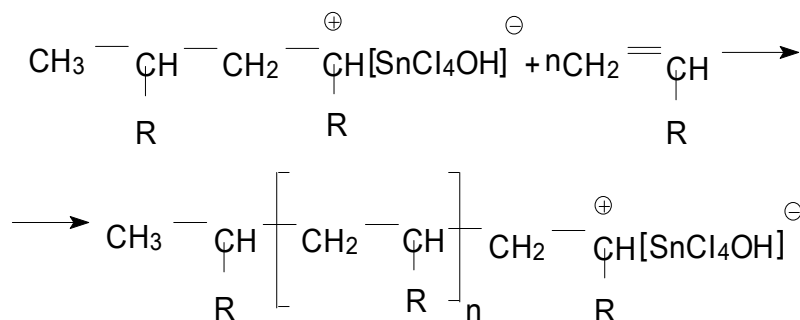
2. Kation polimerlanishda zanjir uzilishi. Kation polimerlanish kinetikasi.

Kation polimerlanish jarayoning mexanizmi quyidagi sxema orqali ifodalanadi.

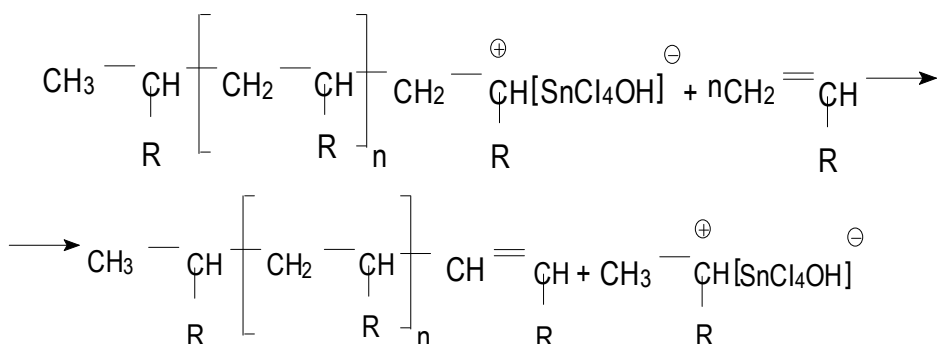
1. Jarayonning boshlang'ich paytida katalizatorlar va monomerdan hosil bo'lgan faol kompleks keyingi monomer molekula bilan birikib, molekulada faol markaz- karboniy kationni hosil qiladi:



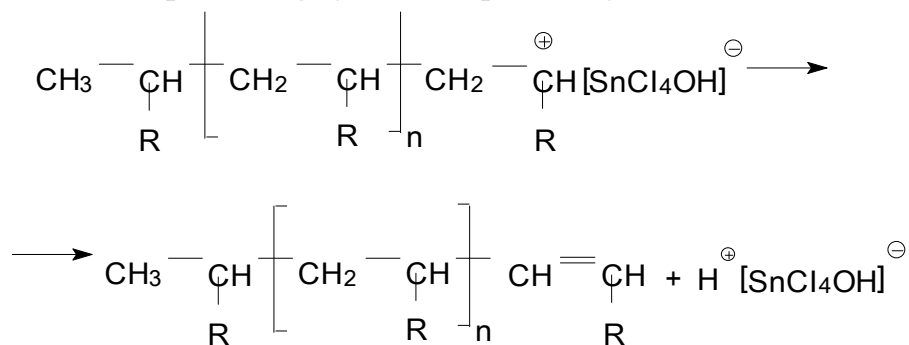
2) Zanjirning o'sishi



3) Zanjirning uzilishi faol markazning monomer molekulasiga uzatilishi natijasida sodir bo'ladi.



Shunday qilib kinitik zanjir shu tartibda davom etadi. Zanjirning uzilishi esa katalitik faol kompleksning ajralib chiqishi natijasida sodir bo'lishi mumkin:



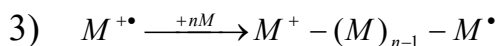
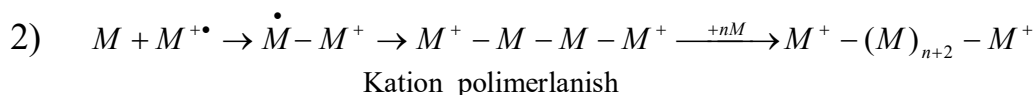
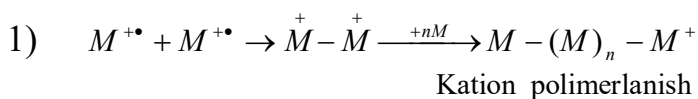
Keltirilgan polimerlanish jarayoni mexanizmining sxemasidan ko'rinib turibdiki, kationli polimerlanish davrida makrion zanjirining oxirgi monomer halqasidagi qo'shbogning elektron buluti bog' bo'ylab, uglerod atomidan siljishi natijasida bu uglerod atomi musbat zaryadlangan karboniyonga aylanadi. Bunday karbokation, electron zichligi ortiq bo'lgan qo'shbogning CN 2 –guruhisi bilan oson birikadi va natijada monomer molekulari usayotgan polimer zanjirida qat'iy tartib bilan “boshga - dum” holida birikib boradi.

Kationli polimerlanishda katalizator bilan sokatalizatorning miqdori stexiometrik nisbatda bo'lganda polimerlanish tezligi ortib, hosil bulayotgan

polimerning molekulyar massasining kamayishiga olib keladi. Bundan tashqari sokatalizatorning faolligi muhitning harakteriga bog'liq bo'ladi. Masalan, hlorid kislota qutbli erituvchilar muhitida polimerlanishni tezlashtirib yuboradi. Natijada makromolekula zanjiri yuqorida keltirilgan qonuniyat asosida o'sib boradi. Zanjirning uzilishi monomolekulyar mexanizm qonuniyatlari asosida boradi (va bu holat amaliy tajribalar yordamida isbotlangan).

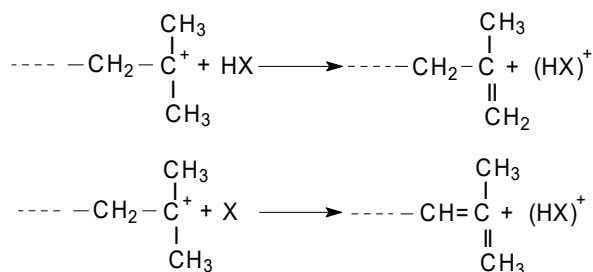
Stirolning SnCl_4 ishtirokida polimerlanishi misolida ko'rganimiz kabi polimerlanish tezligi katalizatorning miqdoriga tug'ri proporsional bulad. Urtacha polimerlanish darajasi esa katalizator miqdoriga bog'liq bo'lmay, monomer miqdoriga tug'ri proporsionaldir.

Kation-radikallar monomer tabiati va reaksiya sharoitiga ko'ra radikal yoki ionli polimerlanishni boshlaydi; ba'zan zanjir rivojlanishi baravariga ikkala mexanizmda ham boradi:



Radikal polimerlanish

Kationli polimerlanishda hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasini kamaytiruvchi zanjir uzatilish reaksiyasi ham sodir bo'lishi mumkin. Bu o'sayotgan makroiondan protonning qandaydir boshqa zarrachaga ko'chishi natijasida amalga oshadi:



Monomer va erituvchi molekulalari yoki anion x vazifasini bajarishi mumkin. Kationli polimerlanish tezligiga erituvchining tabiati kuchli ta'sir ko'rsatadi. Erituvchining dielektrik doimiyligi ortishi bilan kation polimerlanish tezligi ortadi. Buning asosiy sababi, ko'pincha kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasining manfiy qiymatga ega bo'lishidir. Demak, ionli polimerlanishning faollanish energiyasi radikal polimerlanish faollanish energiyasidan kam bo'ladi.

Radikal polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanar edi:

$$E = \frac{1}{2} E_{un} + (E_p - \frac{1}{2} E_{yz}) \quad (7.1)$$

Elementar reaksiyalar faollanish energiyalarining qiymatlari quyidagilardan iborat edi:

$$E_{un} = 30 \text{ ккал / моль} \quad E_p = 5 \text{ ккал / моль} \quad \text{va} \quad E_{yz} = 0,2 \text{ ккал / моль}$$

Ionli polimerlanishning faollanish energiyasi quyidagicha ifoda qilinadi:

$$E = E_{uh} + (E_p - E_{y3}) \quad (7.2)$$

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

Kation polimerlanish uchun faollanish energiyasining qiymati polimerlanish sharoitlariga bog'liq. Masalan, stirolni $NiCl_4 \cdot H_2O$ ishtirokida dixloretda polimerlaganda $E = -35,5$ kDj/mol ni, trixlorosirka kislotasi bilan xuddi shu erituvchi muhitida initsirlaganda $E = +33,5$ kDj/mol ni tashkil qiladi. Umuman, kation polimerlanishning umumiy faollanish energiyasi -30 dan +40 kDj/mol gacha bo'lgan keng oraliqda bo'ladi. Faollanish energiyasining musbat yoki manfiy bo'lishiga qarab haroratning pasayishi kation polimerlanish tezligini kamaytirishi yoki oshirishi mumkin.

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

$$\text{Faol markazning hosil bo'lishi:} \quad V_{uh} = K_{uh}[M][K] \quad (7.3)$$

$$\text{Zanjirning rivojlanishi:} \quad V_p = K_p[M][M_n^+] \quad (7.4)$$

$$\text{Zanjirning uzilishi:} \quad V_{y3} = K_{y3}[M_n^+] \quad (7.5)$$

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

Polimerlanish darajasi ($\bar{P}$) bilan monomer konsentratsiyasi orasida quyidagicha bog'lanish bor, ya'ni polimerlanish darajasi zanjirning o'sish va uzilish tezliklarining nisbatiga teng bo'ladi:

$$\bar{P} = \frac{V_p}{V_{y3}} = \frac{K_p[M][M_n^+]}{K_{y3}[M_n^+]} \quad \text{yoki} \quad \bar{P} = K[M] \quad (7.6)$$

Polimerlanish darajasi monomer miqdoriga proporsional bo'lib, katalizatorning miqdoriga bog'liq emas. Kation polimerlanish tezligi, har qanday ionli reaksiya tezligi kabi, muhitning qutblanganligiga bog'liq. Muhit qutblanganligi ortishi bilan polimerlanish tezligi va polimerning molekulyar massasi ortadi.

Kationli polimerlanish jarayonining faollanish energiyasi radikalli polimerlanish jarayonidagiga qaraganda kichik qiymatga ega. Ba'zan uning qiymati 63 kJ/mol ni tashkil etadi. Shuning uchun ham qat'iy tartibli tarmoqlanmagan yuqori molekulyar birikmalar kationli polimerlanish usuli bilan – 40-50°C da olinadi.

Kationli polimerlanishning umumiy tezligi.

$$v_{umumiy} = v_i P = k_1[M][Kat] \frac{k_2}{k_3}[M] = k_{um}[Kat][A]^2 \quad (7.4)$$

monomer miqdorining o'zgarishini e'tiborga olib,

$$v_{um} = k_{um}[Kat]$$

Demak, polimerlanish jarayonining tezligi katalizator miqdoriga proporsional bo'ladi.

3. Anion polimerlanish katalizatorlari. Anion polimerlanish kinetikasi va mexanizmi

To'yinmagan organik birikmalarning anionli polimerlanishini ilmiy jihatdan sistematik o'rganishga asrimizning 20-yillarida Sigler va S.B. Lebedov asos solishgan. Keyingi yillarda anion polimerlanishning amaliyot va nazariyasini ishlab chiqqan kimyogarlarning juda katta maktablari Rossiyada (S.S. Medvedev va V.V. Komarovlarning) va chet ellarda (AQSH da M. Martin, Germaniyada Shuls, Kern, Bayuoter, Konada) etishib chiqdi.

Faol markaz karboanion bilan monomerlarning birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni-anion polimerlanish deb ataladi. Anion polimerlanishga ko'p sonli, turli xil tuzilish va tartibga hamda xossalarga ega bo'lgan monomerlar uchraydi. Bunday monomerlardan eng muhimlari quyidagilar hisoblanadi:

a) To'yinmagan birikmalar $\text{CH}_2=\text{CX}'\text{Y}$

Y-vodorod, alqil.

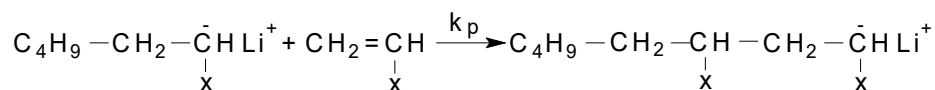
X- Qo'shbog'dagi electron bulutning zichligini kamaytiruvchi o'rinbosarlar ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}=\text{CH}_2$).

b) Tarkibida karbonil guruhi bo'lgan birikmalar.

v) Qator geterohalqali birikmalar -a, b va x, w -oksidlar, tioefirlar, laktonlar, laktamlar, siloksan va boshqa birikmalar.

Anionli polimerlanish katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar va ularning amidlari, metallorganik birikmalar, yuqori valentli metal oksidlari va elektrodonor xossasiga ega bo'lgan koordinatsion birikmalar ishlatiladi.

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:

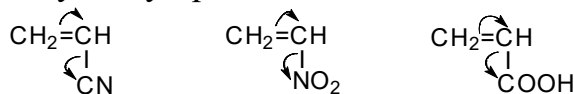


Anion polimerlanish I va II guruhlar metallari, ularning alkillari, arillari, amidlari, alkoksidlari, kuchsiz asoslar - gidroksidlar, aminlar va fosfinlar hamda ionlatuvchi nurlatish usuli bilan initsirlanadi.

Anion polimerlanish kation polimerlanishdan qator tomonlari bilan farqlansa ham juda ko'p o'xshashliklarni namoyon qiladi. Rivojlanayotgan anion, kation polimerlanishdagi kabi, erkin ion emas balki ion juftligidan iborat. Anion polimerlanish past haroratlarda katta tezlikda borsa ham haroratga aytarli sezgir emas. Ko'p hollarda anion polimerlanishning faollanish energiyasi musbat ishoraga ega, shu sababli jarayon xona harorati, hatto undan yuqorida ham oson kechadi.

Zanjir uzilishi odatda musbat zarracha, masalan erituvchi yoki qandaydir ko‘chiruvchi agentning ko‘chishi bilan sodir bo‘ladi.

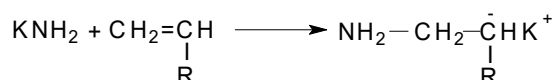
Qo‘shbog‘ni qutblantiruvchi elektronakseptor o‘rindoshli monomerlarda anion polimerlanishga moyillik yuqori bo‘ladi:



Bunda uning elektrofilligi kuchayishi oqibatida hosil bo‘layotgan anionlar barqarorlashadi.

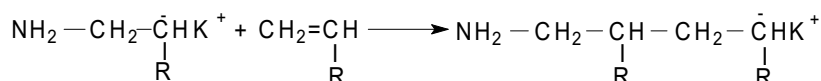
Ionli polimerlanish mexanizmini to‘yinmagan birikmalarning kaliy amidi (KNH_2) ammiak muhitida polimerlanishi misolida ko‘rish mumkin:

1. Faol markazning hosil bo‘lishi

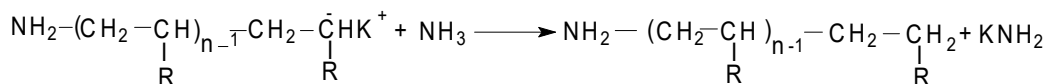


K^+ bu erda qarshiion vazifasini o‘taydi.

2. Zanjir rivojlanishi



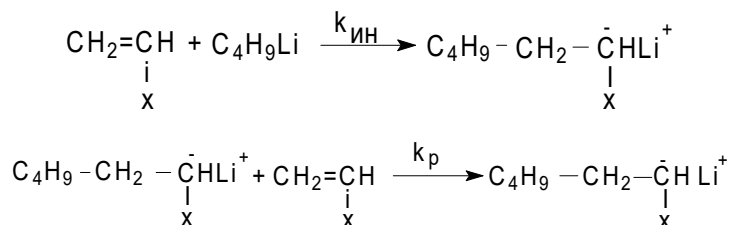
3. Zanjir uzilishi



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

Ishqoriy metallar amidlari bilan akril kislota hosilalari – akrilnitril, metakrilnitril, metilmetakrilat yaxshi polimerlanadi.

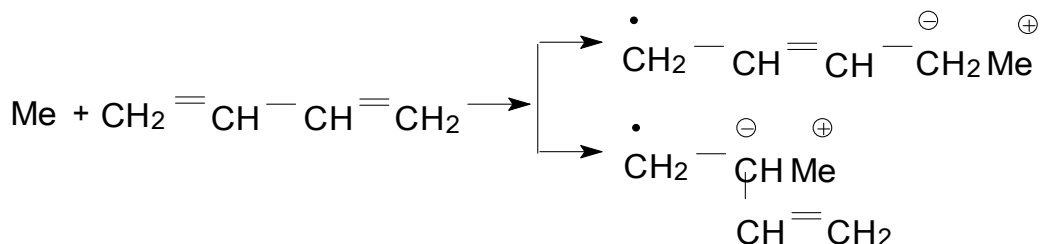
Ko‘pincha, ayniqsa, sanoatda anion polimerlanish katalizatorlari sifatida metallorganik birikmalar, masalan, n-butillitiydan foydalaniladi:



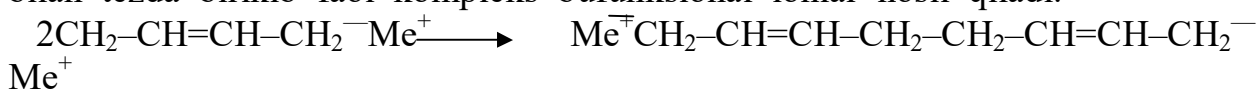
Polimerlanishning faol markaz hosil bo‘lishi bosqichida katalizator bilan monomer molekularining o‘zaro ta’siri natijasida monomer molekulasida tarkibidagi uglerod atomi karboanionga aylanadi. Sistemada faol markaz hosil bo‘lishining bu turi, polimerlanish jarayonini ishqoriy metallar va uning tuzlarini eritmasi yoki metallamidlar ishtirokida, suyuq ammiak muhitida olib borilganda kuzatiladi. Monomerlarning polimerlanishini qutbli erituvchilar

muhitida ishqoriy metallar yoki metallorganik birikmalar ta'sirida olib borilganda polimerlanish jarayonining dastlabki bosqichida ion juftlari – faol komplekslar hosil bo'ladi.

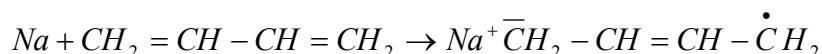
To'yinmagan birikmalarning metal atomlari bilan o'zaro ta'siri natijasida ion-radikallar hosil bo'ladi:



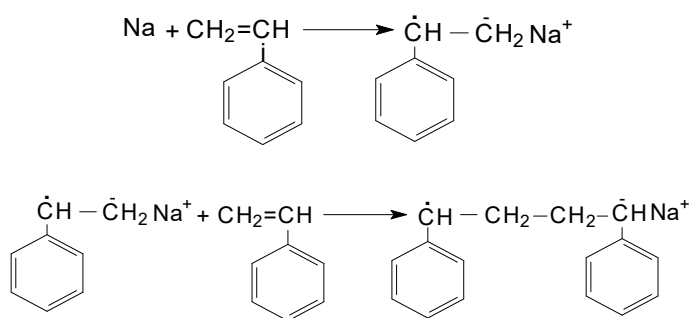
Hosil bo'lgan ion-radikallar monomerning bir yoki bir nechta molekulasini bilan tezda birikib faol kompleks–bifunksional ionlar hosil qiladi.



Bu reaksiyada metallorganik birikmalar hosil bo'lishi mumkin. Bu birikmalar anion polimerlanishni boshlab beruvchi initsiatorlar bo'lib qoladi.

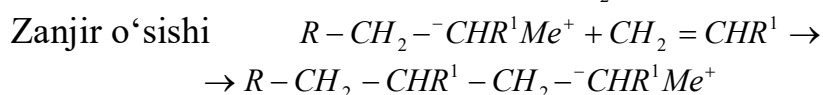
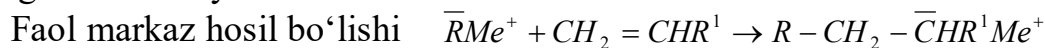


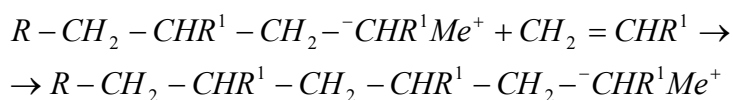
Bu reaksiyada ikki taraflama zanjir rivojlanishi kuzatiladi. Na metalli vinil monomerlarning ham polimerlanishini boshlay oladi va ion-radikal hosil qiladi:



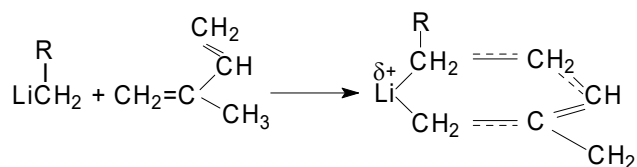
Bunda yuqori haroratlarda polimerlanish radikal mexanizmida borsa, past haroratlarda anion mexanizmida ketadi.

Ishqoriy metallarning metallorganik birikmalari ishtirokida polimerlanish o'ziga xos tarzda boradi. Bunda faol markaz hosil bo'lishi va so'ngra zanjir rivojlanishi monomerga metall-uglerod qutblangan bog'ga kirish yo'li bilan sodir bo'ladi va zanjir uzayishi erkin anion hosil bo'lishi bilan boradi. Bu jarayonni quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:





Metallorganik birikma molekulasi bilan katalizator kompleks hosil qiladi deb taxmin qilinadi. Masalan, litiyorganik birikma ishtirokida izoprenni polimerlashda quyidagicha kompleks hosil bo'ladi:



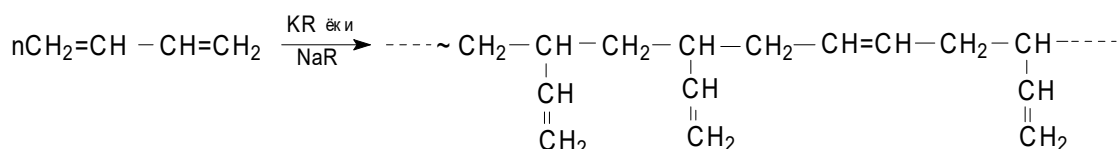
Bunday komplekslarda metall monomer bilan koordinatsion bog' orqali bog'lanadi va polimerlanish shu kompleks ishtirokida sodir bo'lgani uchun anion – koordinatsionli polimerlanish deyiladi.

Kompleksning tuzilishi va unda monomer molekulasi fazoviy joylashishi katalizatoridagi metall – uglerod bog'ining qutblanganligiga va polimerlanish boradigan muhitga bog'liq.

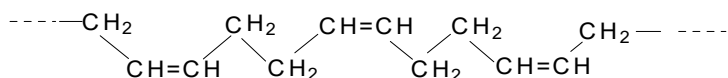
Ishqoriy metallarning organik birikmalaridan litiy-uglerod bog'i eng past qutblanganlikka ega:



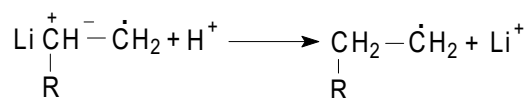
Polimerlanish litiy organik birikmalar ishtirokida inert erituvchilar (uglevodorodlar) muhitida anion – koordinatsionli mexanizm borib stereotartibli polimerlar hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, natriy yoki kaliyning organik birikmalari ishtirokida butadien polimerlansa, asosan, 1,2-strukturali polimer hosil bo'ladi:



Erituvchi sifatida uglevodorodlardan foydalanib litiyorganik birikmalar ishtirokida 90% 1,4-strukturadan iborat stereotartibli sis-1,4-butadien hosil qiladi:



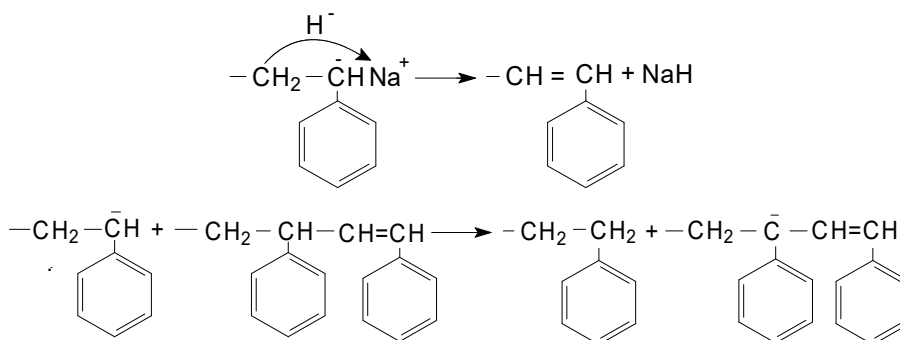
Proton donor hisoblangan erituvchilar yoki nordon xarakterli moddalar vodorodning litiyni siqib chiqarishi bilan faqat radikal polimerlanishni initsirlaydigan erkin radikallar hosil qilib anion polimerlanishni to'xtatadi.



SHunday qilib, harorat va erituvchini o'zgartirib reaksiyaning yo'nalishini o'zgartirish mumkin.

Ma'lum sharoitlarda, erituvchi yoki monomerga zanjir uzatilish bo'lmaganda va boshqa uzilish reaksiyalarida anion mexanizm polimerlanuvchi ba'zi sistemalarda "jonli" polimer zanjirlar hosil bo'ladi va ular uzoq vaqt (1 – 2 haftagacha) saqlanib polimerlashni boshlash xususiyatini saqlab turadi. Bu vaqt

davomida reaksiya muhitga monomerning yangi miqdorini qo'shib polimerlanishni yana tiklash mumkin. Faol markazlarning asta-sekin o'z faolligini yo'qotishi gidrid ionining qarshi ionga ko'chishi bilan boshlanadigan reaksiyalar bilan bog'liq deb hisoblanadi:



Oxirgi reaksiya natijasida hosil bo'lgan allil anioni anion polimerlanishni initsirlashga qodir emas.

Akrilatlar va metakrilatlar kabi qutbli monomerlarning "jonli" polimerlanishini qiyinlashtiruvchi sabablar juda ham aniq emas, ularni monomerlar funksional guruhlarining dastlabki metallorganik initsiator bilan ham, karbanion bilan ham reaksiyaga kirishadi deb taxmin qilinadi. Qutbli monomerlarning "jonli" polimerlanishida yuqoridagi reaksiyalar sodir bo'lmasligi uchun juda past haroratlar qo'llaniladi.

"Jonli" anion polimerlanish birinchi marta 1930 yillarda Abkin* va Medvedev tomonidan kuzatilgan va XX asrning 50-yillaridan bu jarayon SHvars tomonidan sistematik ravishda o'rganila boshlagan. Hozirda anion polimerlanish juda keng tarqalgan.

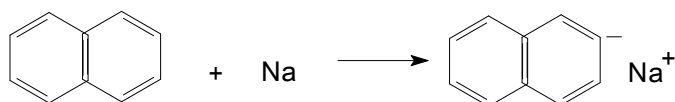
"Jonli" zanjirli polimerlanishning barcha asosiy belgilari – konversiya bilan molekulyar massaning chiziqli o'sishi, tor molekulyar-massaviy taqsimot, blok-sopolimerlar olish imkoniyati "jonli" anion polimerlanish uchun yaqqol ifodalanadi. Xususan, ana shu usul bilan amaliyotda gel-xromatografiyada standart sifatida foydalaniladigan monodispers polimer (odatda polistirol) olinadi. "Jonli" ion polimerlanishdan sanoatda blok-sopolimerlar olishda foydalaniladi. Bunda umumiy usul shundan iboratki, bitta monomerning polimerlanishi tugagach

*Abkin Abram Davыdovich (1903-1983 y.) – rus fizik-kimyogari.

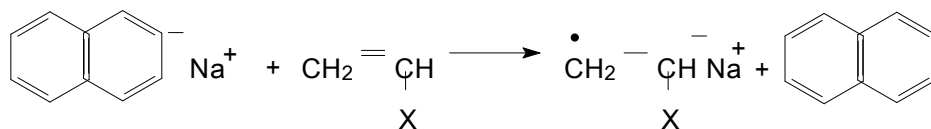
uning "jonli" zanjirlariga boshqa monomer qo'shiladi. Masalan, polistirolning "jonli" zanjiri metilmetakrilatning polimerlanishini initsirlashi mumkin. Umumiy holda turli xil monomerlarni ketma-ket "jonli" anion polimerlash usuli bilan turli xil bloklar tutgan multiblok sopolimerlar olish mumkin. Bulardan bitta bloki elastomerlarga, ikkinchisi – plastiklarga tegishli termoelastoplastlar deb nomlanuvchi blok- sopolimerlar ma'lum.

Termoelastoplastlar kauchuklar va plastiklar orasidagi noodatiy kompleks xossalarga ega. Termoplastiklar orasida stirolning butadien va izopren bilan blok-sopolimerlari eng ko'p tarqalgan.

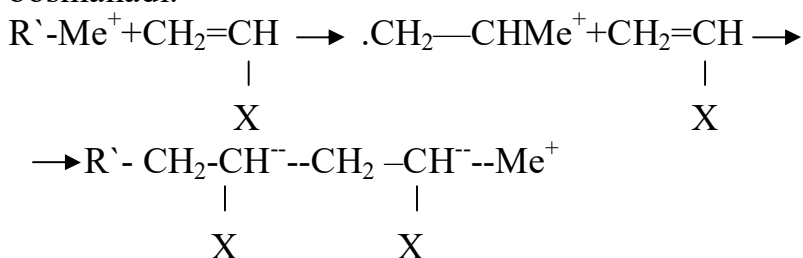
Bundan tashqari ishqoriy metallarning naftalin bilan hosil qilingan komplekslari ham anion polimerlanishning katalizatorlari sifatida ishlatiladi.



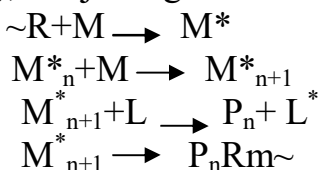
Hosil bo'lgan ion-radikal monomer molekulasini bilan birikib faol markaz hosil qiladi va naftalin molekulasini qayta regeneratsiyalanib ajralib chiqadi.



Polimer zanjirining o'sishi monomer molekulasining metall bilan birikishidan boshlanadi.



Anion polimerlanish jarayonining umumiy sxemasi ham boshqa turdagi polimerlanish jarayonlari kabi faol markazning hosil bo'lishi (2), zanjirning o'sishi (3), zanjirning uzatilishi (4) va uzilishi (5) kabi reaksiyalardan iborat bo'ladi:



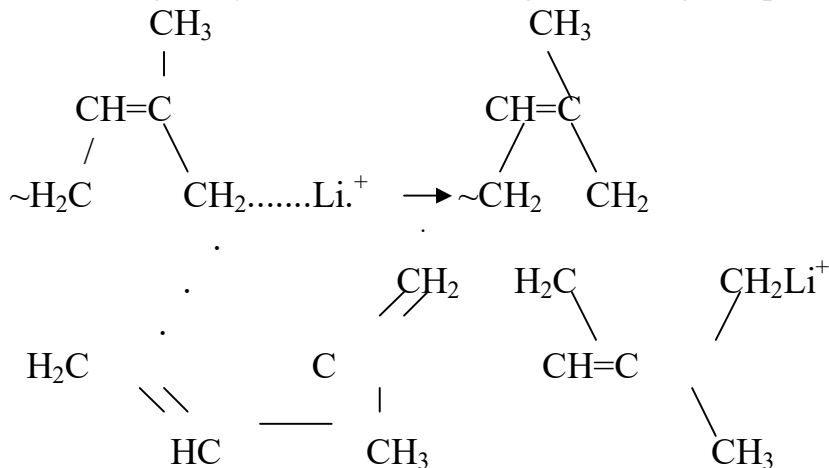
Jarayon davomida makroanion o'sayotgan polimer zanjirining oxirida manfiy zaryadni saqlab keladi, bu makroanion metallning musbat zaryadi bilan ion juftini hosil qiladi. O'sayotgan makromolekula zanjirining uchida joylashgan ion jufti o'z faolligini uzoq vaqtgacha yo'qotmaydi. Polimerlanuvchi sistemada makromolekula zanjirining o'sishi monomerning butun miqdori sarflanib bo'lguncha davom etib, qisqa vaznli yuqori molekulyar birikma hosil bo'ladi.

Bunday polimerlar makromolekulasini zanjirida polimerlanishni davom ettira oladigan juda faol "tirik" monomer bo'g'ini saqlanib qoladi.

Polimer zanjirining o'sish tezligi sistemaning haroratiga va ion juftlarning xarakteriga bog'liq: harorat ortishi bilan zanjirning o'sish tezligi ortib boradi. Makromolekula zanjiri uchidagi juftlar orasidagi bog'ning mustahkamligi ham ion radiusining o'lchami ortishi bilan o'zgarib boradi. Bir so'z bilan aytganda, ion jufti orasidagi bog'ning mustahkamligi metal ionning o'lchami ortishi va erituvchi molekulalarining solvatlanish xossalari o'zgarishi bilan pasayib boradi. Metallorganik birikmalarning ma'lum darajada erituvchi muhitida asotsilanishi tufayli polimerlanish jarayonida zanjirning o'sish tezligi katalizatorning miqdoriga proporsional bo'ladi.

Polimerlanish jarayonining tezligi katalizator tarkibidagi metallning ion radiusi o'lchami kattalashishi bilan ortib boradi. Masalan, dien

uglevodorodlarni litiy ta'sirida (1-4 ta'sirida) o'zarobirib, hosil bo'layotgan bir juft dimer monomer molekulasini bilan birikib yopiq halqali kompleks birikmaga aylantirish orqali bog'lash mumkin. Anion polimerlanish jarayonida bu kompleks kuchli koordinatsion ta'sirga ega bo'lmaydi. Natijada makromolekula zanjirida tsis-konfiguratsiyali monomer bo'g'inlarining miqdori kamayib, trans-konfiguratsiyali monomer bo'g'inlarining miqdori ortadi.



Qutbli erituvchilar muhitida esa o'sayotgan makroion bilan qarama-qarshi ionning o'zaro ta'siri kamayishi sababli sistemada erkin karboanionlar hosil bo'ladi va ular zanjir o'sishini tezlashtirib yuboradi.

Ko'pincha anion polimerlanish jarayonida o'sayotgan makromolekulalar miqdori kinetik zanjirning o'sishiga bog'liq bo'lmaydi. Shu sababdan ham reaksiya uchun olingan monomer miqdori butunlay sarf bo'lgandan keyin hosil bo'lgan makromolekula zanjirining uchida ion jufti saqlanib qoladi. Zanjirning uzilishi bilan boradigan jarayonlarda, faqat bitta o'sayotgan makromolekula qatnashadi. Zanjirning uzilishi zanjirning uchidagi monomer halqasidan gidrid ionining yoki anionning uzatilishi natijasida sodir bo'ladi. Shuningdek o'sayotgan zanjirning gidrid ionini yoki anionini tutib qolishi natijasida ham zanjir uziladi.

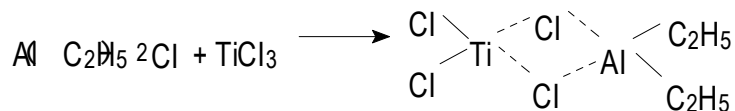
4. Koordinatsion- ionli polimerlanish. Sigler – Natta katalizatorlari

Ikki yoki uch komponentli ion komplekslar ta'sirida monomerlarning polimerlanib stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar hosil qilish jarayoni ion koordinatsion polimerlanish deyiladi. Ion-koordinatsion komplekslarning monomer molekulasini bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida qutblangan monomer geterolitik parchalanib faol markaz, qutblangan-monomer kompleksini hosil qiladi. Ion-koordinatsiyasi tuzilishiga ega bo'lgan yuqori darajada faol maxsus katalizatorlarni Tsigler va natta katalizatorlari deyiladi. Ular davriy sistemadagi I–III-guruh metallarining alqil hosilalari IV–VIII guruhlardagi d-metallarning hosilalari bilan hosil qilgan kompleks birikmalardir.

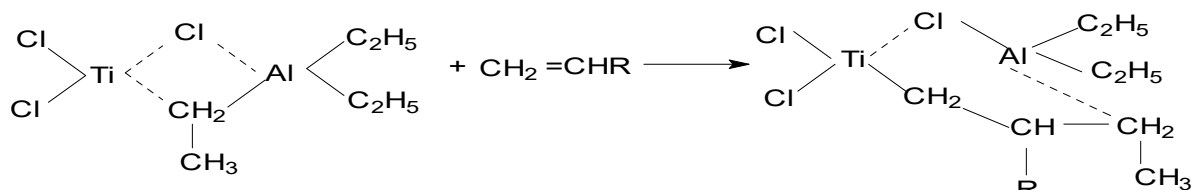
Bunday maxsus fazoviy tuzilishga ega bo'lgan katalizator ta'sirida dien uglevodorodlar va olifenlar past haroratda ham katta tezlikda polimerlanib,

makromolekula zanjiri qat'iy tartibli fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil qiladi.

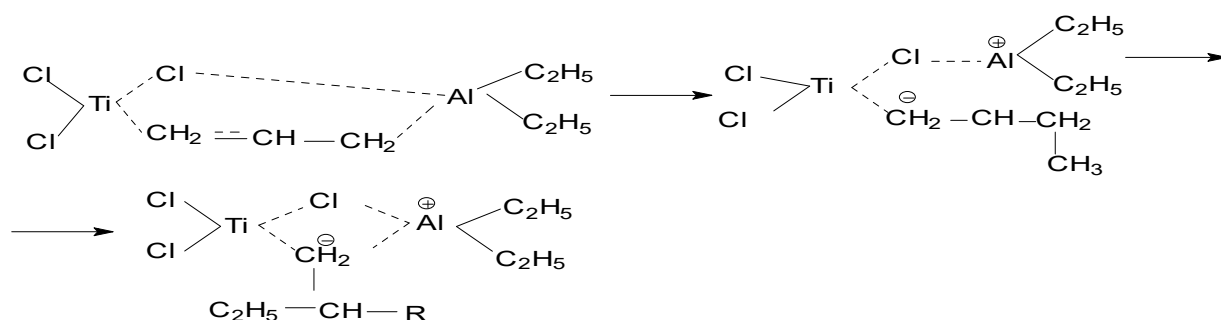
Sanoatda qo'llaniladigan bunday katalizatorlardan eng tarqalgani alyuminiy organik birikmasining titan xlorid bilan hosil qilgan kompleksidir; bu kompleks hosil bo'lishini quyidagi sxema bilan ifodalash mumkin:



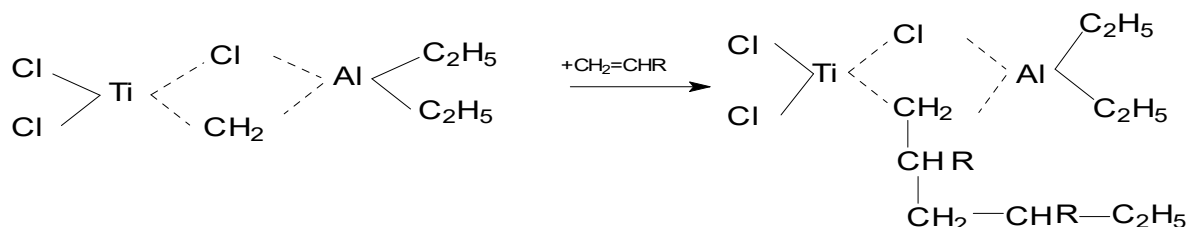
Olefinlarni polimerlanish jarayonida monomer titan atomi bilan koordinatsion bog' hosil qilib faol-markazga aylanadi va bu kompleks polimerlanishni boshlab beradi.



Monomer qo'shbog'laridagi l-bog'ning uzilishi bilan katalizatorning etil gupuhining uglerodi σ -bog' hosil qilib bog'lanish natijasida Al-C orasida yangi kordinasion metal-monomer kompilekis hosil bo'ladi.



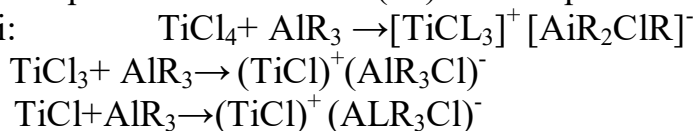
Bunday kompilekis polimerlanish jarayoni boshlab beruvchi faol markaz hisoblanadi. Katalitik kompilekis ionlar tasirida sodir bo'layotgan polimerlanishda monomer molikulalri katalizator sirtiga ma'lum tartibda fazoivy yo'nalgan holda joylashadi. Natijada o'sayotgan zanjirning fazoiiy yo'nalishi, o'zidan oldingi birikkan monomer bo'g'lar holatiga o'xshash holatda bo'ladi:



Bu mexanizm bo'yicha, polimerlanish tezligi o'sayotgan zanjirning fazoviy tuzilishiga, katalizator tarkibidagi TiCl_3 ning miqdoriga va katalizator sirtining fizikaviy va kimyoviy xossalriga bog'liq bo'ladi.

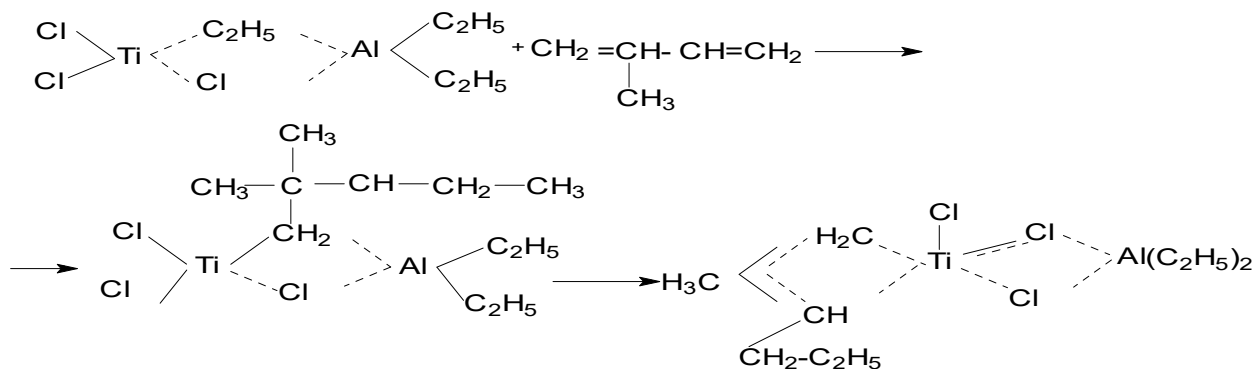
Faol metall komplekslar hosil bo'lish uchun avval trialkil alyuminiy bilan titan (IV) xlorid o'zaro reaksiyaga kirishib, uglevodorodlarga eriydigan

kompleks birikmalar hosil qiladi. Bunda titan (IV) ionlari qisman titan (III) va titan (II) qadar qaytariladi:



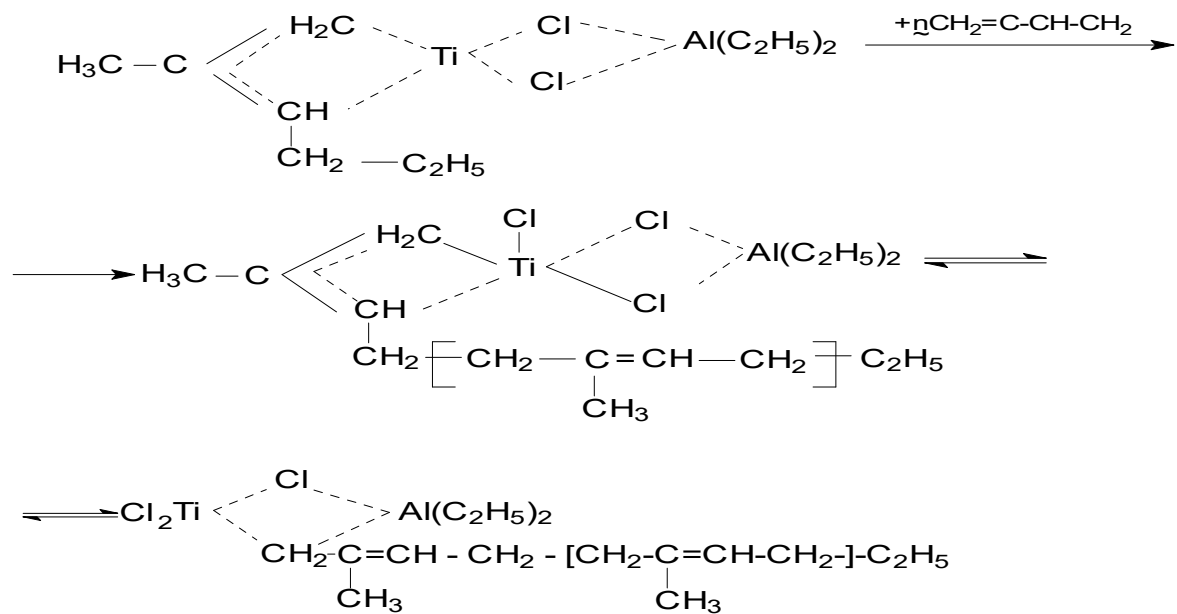
Yuqoridagi reaksiyalar natijasida hosil bo'lgan titan kationlari o'zlarining elektron konfiguratsiyasi va reaksiyon faolligi, monomer molekulasining π -elektronlariga nisbatan akseptorlik xossasi bilan bir-biridan farq qiladi. Bundan tashqari, titanning quyi valentli tuzlari erimasligi tufayli katalitik kompleks qattiq kristall fazodan iborat bo'ladi.

Titan kationlarining faolligi uning valentligi ortib borishi bilan kuchayib boradi. Chunki, metal ioni orbitalining birikmada oktet hosil qilib, elektronga to'yinish ehtimolligi ortib boradi. Demak, $(\text{TiCl}_3)^+$ ioni uchun ikkita elektron, $(\text{TiCl}_2)^+$ va $(\text{TiCl})^+$ ionlari uchun uchtdan va to'rttdan elektron yetishmaydi. Reaksiyon faolligi kam bo'lgan kation ta'sirida polimerlanish tezligi sust boradi. Shunday polimer zanjirining tuzilishi katalizatorning tarkibiga va fazoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Dien uglevodorodlarining $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+ [\text{TiCl}_4]^-$ kompleksi ishtirokida polimerlanishda katalizator monomerning birinchi molikulasi bilan reaksiyaga kirishib Π -alil tipidagi faol markaz-addukt hosil qiladi va u zanjir o'sishini boshlab beradi:

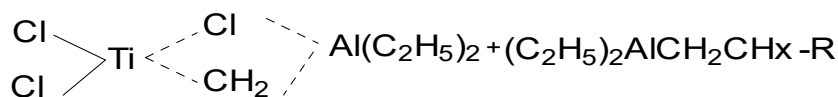
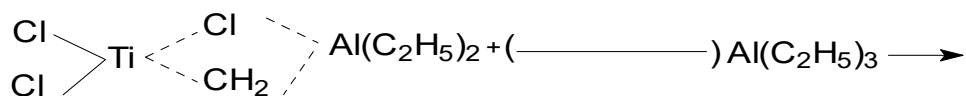


π- аллил комплекс

Zanjirning o'sishi hosil bo'lgan faol markaz π -kompleks ta'sirida monomer molekulalarining ko'p marta takroriy ravishda qayta koordinatsiyalanishi tufayli o'zaro birikishi natijasida sodir bo'ladi:

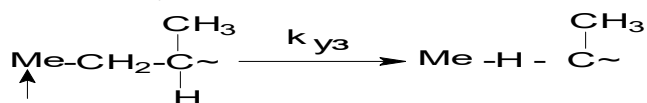


Zanjirning uzilishi shu o'sayotgan faol markazning π -kompleksdan ajralishi yoki zanjirning uzatilishi natijasida sodir bo'ladi. Zanjirning uzatilishi TiCl_4 yoki koordinatsion birkma hosil qilishga ulgurmay qolgan alyumeniyl alqil bilan o'sayotgan zanjirning faol π -kompleksning o'zaro ta'siri tufayli ham sodir bo'ladi.

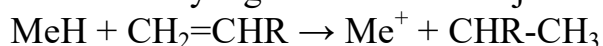


Zanjirning uzilishi quyidagi reaksiyalar natijasida kuzatiladi:

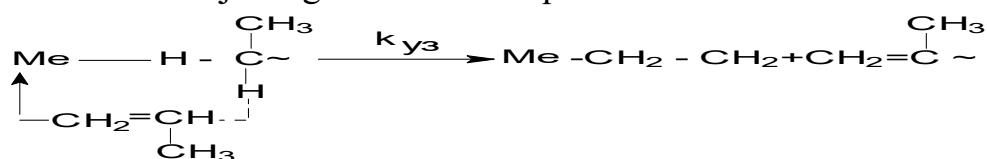
a) O'sayotgan zanjirdan faol metall kompleksning o'z-o'zidan birdaniga ajralish reaksiyasi:



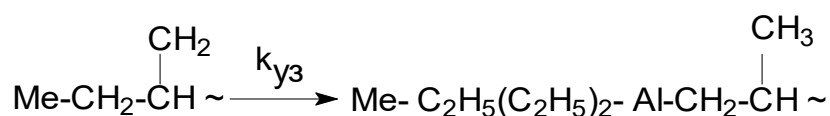
Hosil bo'lgan metall gidridning beqarorligi monomer molekulasiga bilan ta'sirlanib yangi o'suvchan zanjir boshlanadi.



b) Zanjirning monomer orqali uzatilishi:



Zanjirning trietil alyuminiyga uzatilishi tufayli



Shunday qilib, geterogen katalizatorlarga α -olefinlarning polimerlanish jarayoni quyidagi tenglik orqali ifodalanishi mumkin:

$$V = k_{o's} \delta_m [C_0]$$

Bu yerda $[C_0]$ - katalizator sirtida hosil bo'lgan faol markazning miqdori.

δ_m -monomer molekulari yutilgan katalizatorni sirtining kattaligi.

V —polimerlanish jarayonining umumiy tezligi.

δ_m —katalitik sirt kattaligi Lengmyur tenglamasiga binoan quyidagicha topiladi:

$$\delta_m = \frac{k_m [M]}{1 + k_m [M] + k_a [A]} \quad (7.5)$$

Bunda $[A]$ —metallalqilning miqdori, k_M —monomer sirtiga yutilish doimiyligi, k_a —metallalqil sirtining yutish doimiyligi.

Yuqorida keltirilgan o'sayotgan zanjirning uzilish reaksiyalari polimerlanishning faol markazlarini parchalanishga olib kelmasdan, balki molekulyar zanjir o'sishini chegaralaydi, xolos.

Shuning uchun ham polimerlanish darajasining o'rtacha qiymati statsionarlik holati uchun quyidagi tenglamaga ega bo'ladi.

$$\frac{1}{P} = \frac{k_1 + k_2 + k_3 [Al(C_2H_5)_3]^{0.5}}{k_{o's} [M]} \quad (7.6)$$

Ko'pchilik tadqiqotchilarning fikriga ko'ra, zanjirning o'sishi (monomerga va faol kompleksga nisbatan) birinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning faollanish energiyasi 48—60 kJ/mol atrofida bo'ladi. Zanjirning o'sishini tezligini doimiyligi, 30°Cda (Al—Ti ning o'zaro nisbati o'zgarmas bo'ganda) $k_{o's}=13,6$, 4l/mol.s.ga teng bo'ladi. $k_{o's}$ —ning qiymati Al:Ti o'zaro nisbatining ortishi bilan kamayadi. Shuningdek, zanjirning uzilishi faol—kompleksning miqdoriga nisbatan ikkinchi tartibli reaksiya bo'lib, uning faollanish energiyasining qiymati 65,5 kJ/mol ga teng bo'ladi.

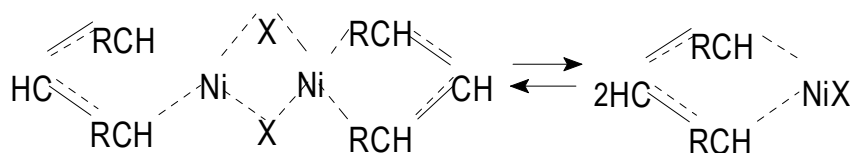
Shunday qilib, Sigler—Natta katalizatorlari ishtirokida olingan yuqori molekulyar massaviy taqsimlanish doirasiga ega bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan polimerlanish jarayonining ifodasi to'g'ridan-to'g'ri qat'iy tartibli polimerlar hosil bo'lish sabablarini tushuntirib bera olmaydi. Shu sababli dien uglevodorodlarning titan va alyuminiy birikmalari ishtirokida p-katalitik polimerlanishi dien uglevodlarning oraliq metallar bilan hosil qiladigan π —allil komplekslari ta'siridagi polimerlanish qonunlariga o'xshash bo'ladi. Barcha d—metallarning (ayniqsa nikel, xrom va kobaltning) π —allil komplekslari katalitik faollikka ega ekanligini aytib o'tamiz. Kompleks birikmalarning molekulyar tuzilishiga qarab, dien birikmalar polimerlanganda hosil bo'lganda polimerlardagi monomerlar 1,4—tsis, 1,4—trans yoki 1,2 fazoviy izomerlar holatida bo'ladi.

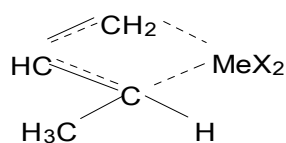
Ko'pgina ilmiy-tadqiqot ishlarining natijalariga ko'ra, hozirgi paytda Mendeleyev davriy sistemasidagi VIII guruh metallari (Co, Ni, Fe, Rh)ning (shuningdek, titan va vanadi) ishtirokida dien birikmalarning polimerlanish jarayoni davrida ko'pgina hollarda 1,4—tsis holatda birikkan bo'g'inlardan iborat polidienlar, V va VI guruh metallari (xrom, molibden, volfram,

niobid) ishtirokida esa 1,2 tartibda joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat polimerlar hosil bo'lishi qayd etilgan. Monomerlarning turli izomerlarga nisbatan, katalizator tanlash xususiyatini (faollik doirasini) shu katalitik kompleks birikma tarkibiga har xil ligandlar kiritish yo'li bilan o'zgartirish mumkin. Butadiene va izopren polimerlarning molekulyar tuzilishiga katalizator tarkibining ta'siri quyidagi jadvalda ko'rsatilgan.

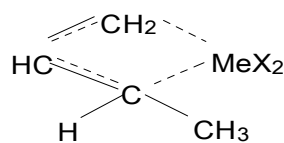
Katalitik kompleks birikmalarni chuqurroq, batafsilroq o'rganilganlari — nikel galogenidlari bilan allil birimlarining o'zaro ta'siridan hosil bo'lgan π -komplekslardir. π -allilmetallkomplekslarning dimerlari beqaror bo'lib, tezda monomer π -metallkomplekslarga aylanadi. Asosan ana shu hosil bo'lgan komplekslar katalitik faollikka ega bo'lib, polimerlanish jarayonini boshlab beradigan faol markaz bo'lib xizmat qiladi



(Bunda $R-H$, $-CH_3$; $X-Cl$, Br) Shunday qilib, o'sayotgan polimer zanjiridagi o'rinbosarlarning oraliq metallga nisbatan joylanishiga qarab, π -kompleksni sin va anti tarzga ajratiladi:



Син - тарзи



Анти - тарзи
(карама - карши тарзи)

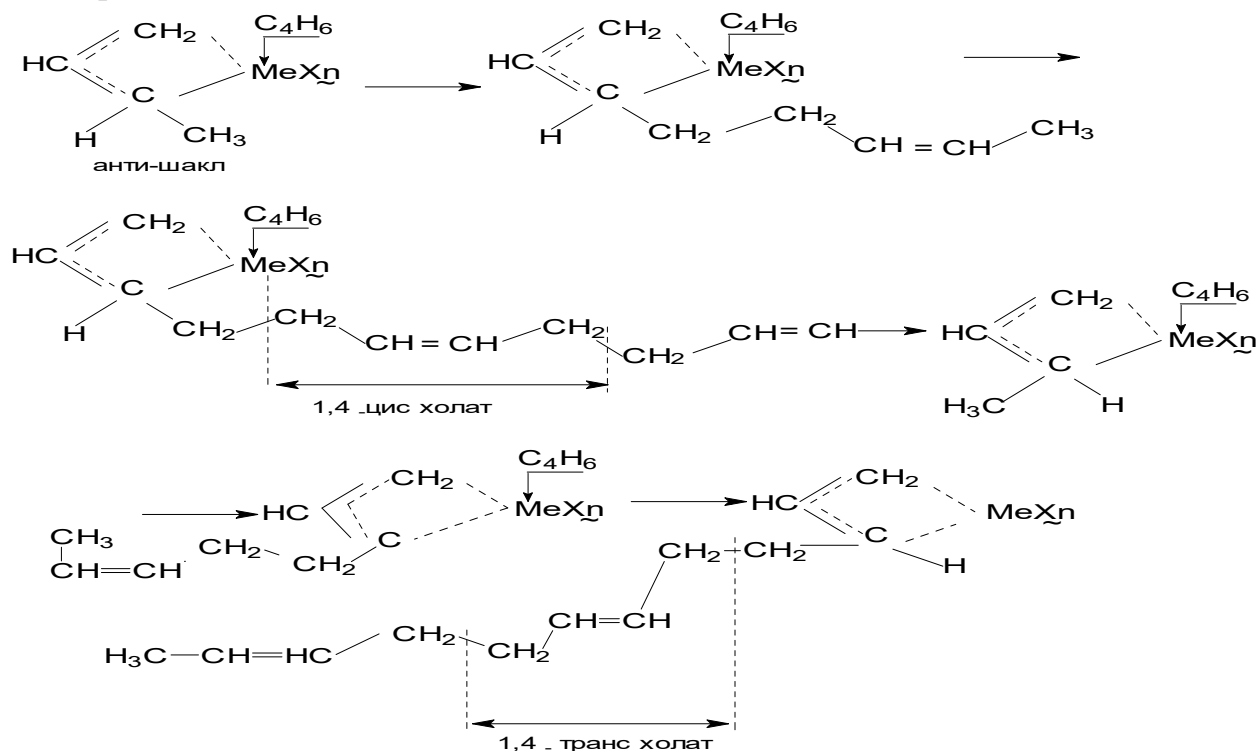
7.1 – jadval

Izopren va butadien polimerlarining tuzilishiga katalizator tarkibining ta'siri

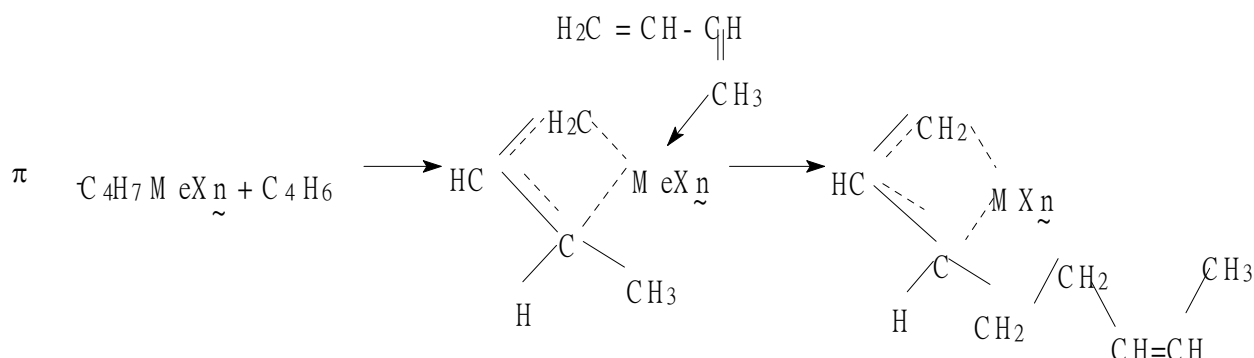
Katalizator	Monomer bo'g'inlarining miqdori			
	1,4-sis	1,4-trans	1,2	3,4
Polibutadien				
$TiCl_4-AlR_3$	7,8	21	1	-
$CoCl_2 \cdot X_n-AlCl(C_2H_5)_2$	96	2	2	-
$VCl-AlR_3$	0	97-98	2-3	-
$Co(C_5H_7O_2)_3-AlR_3$	1-2	1-10	88-98	-
Poliizopren				
$TiCl_4-Cd(C_2H_5)_2$	96	0	-	4
$TiCl_4-AlR_3$	98	-	-	-
$(\pi-C_3H_5)_2CrCl_2$	-	57	17	26
$(\pi-C_3H_5)_3Cr$	-	27	18	55

O'suvchi zanjir uchida monomer bo'g'inlarining hosil bo'lishi faol markaz, π -kompleksning fazoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Masalan, monomer molekulasida faol markaz tarkibida ikki xil yo'l bilan joylashishi mumkin. Birinchi yo'l bilan monomer molekulalarini kelib joylashishidan 1,4—sis fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimer zanjiri hosil bo'ladi.

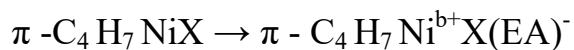
Agar π -ligand kompleksi anti tarzda bo'lsa, u holda monomer molekulasida o'suvchi zanjirga sis - 1,4 bo'g'inlar hosil qilib birikadi, sin— tarzida esa π -kompleksda monomer molekulasida 1,4-trans holatdagi bo'g'inlar hosil qilib birikadi:



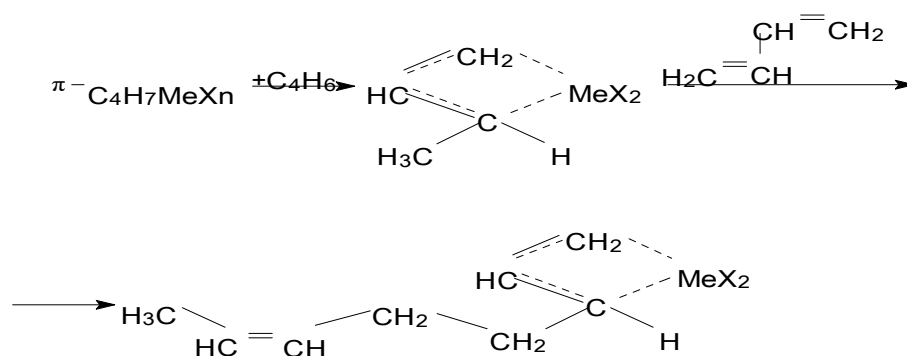
π -katalitik faol kompleks tarkibidagi metall atomining musbat zaryadining ortib borishi bilan 1,4-sis tuzilishga ega bo'lgan monomer halqalarning hosil bo'lish ehtimolligi kuchayadi. Chunki bunday holatda—sis tuzilishiga ega bo'lgan π -kompleks hosil bo'lish jarayonida monomer molekulasining har ikkala qo'shbog'i ham qatnashadi. Natijada o'suvchi zanjirda monomer halqalari sis-fazoviy tuzilishiga ega bo'lgan isomer hosil qilib bir-biri bilan birikadi:



Haqiqatdan X o'rnida elektron manfiyligi kuchliroq bo'lgan atomlar joylashgan bo'lsa, (shuningdek, katalitik sistemaga Lyuis kislotalari yoki elektronaktseptorlik xossalari kuchli bo'lgan qutblangan moddalar qo'shilsa) butadienda 1,4-halqali—sis tuzilishga ega bo'lgan moddalar π -kompleksidagi metall atomida musbat zaryadning ortishiga olib keladi.

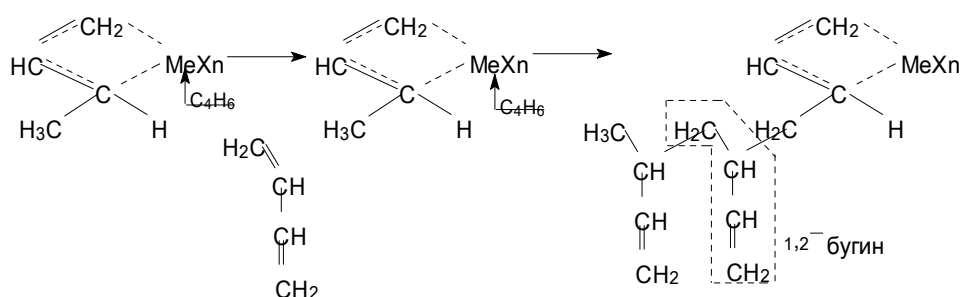


1,4-sis monomer bo'g'inlarining hosil bo'lishiga, katalizatorlarning samaradorligi, π -komplekslarning oksidlanishi tufayli ham ortib boradi. Katalitik sistemaga bir qator moddalar (masalan, suv, oddiy efirlar, sulfidlar, fosfidlar, aminlar va h.k.) qo'shganda oraliq metall atomidagi musbat zaryad miqdori kamayadi. Metall atomidagi musbat zaryadning kamayishi bilan monomerning mavjud ikki qo'shbo'g'i orasida koordinatsion bog'ning hosil bo'lishi ehtimolligi ham kamayib, faqat qo'shbo'g'ning bittasi bilan kordinatsiyalanishi ehtimolligi ortadi va monomer molekulasida—trans holdagi fazoviy tuzilishga ega bo'lgan bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Hosil bo'lgan kompleks bu holda—sin shaklga ega bo'ladi.

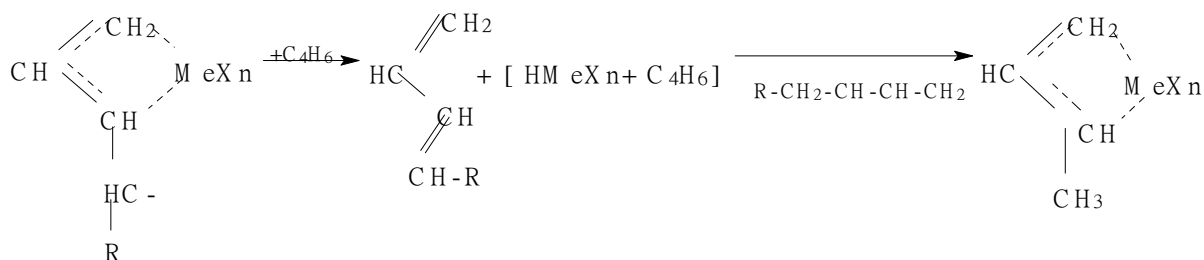


Anti—shaklga nisbatan π -kompleksning sin—shakli termodinamik jihatdan barqarorroq bo'lganligi uchun zanjirning o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda anti—shakldan sin—shaklga o'tish (izomerlanish) ham kuzatilishi mumkin. Bunday izomerlanish reaksiyalari, ayniqsa, sistemada monomer miqdori kamaygan sari yaqqolroq namyon bo'ladi. Chunki sistemada monomer miqdori kamayishi bilan zanjirning o'sish reaksiyasining tezligi ham kamayadi. Biroq sin—anti izomerlanish reaksiyasining tezligi o'zgarmay qoladi. Masalan, sistemada butadienning miqdori 4 dan 0,04mol/lga kamayishi natijasida hosil bo'layotgan polibutadien tarkibida 1,4-sis bo'g'inli tuzilishga ega bo'lgan zanjirning miqdori 94-95%gacha kamayadi.

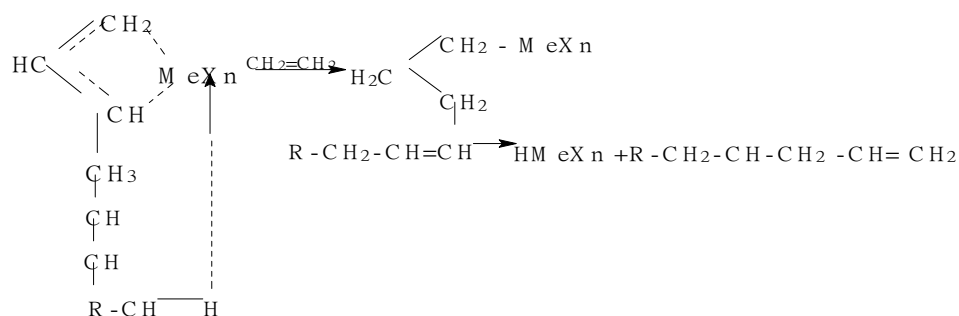
Bunday holda, faol markaz n—kompleks asosan sin—shakldagi tuzilishda bo'ladi.



Zanjirning uzilishi - polimerlanish jarayonida monomer molekulasidan o'sayotgan zanjirga vodorod atomining uzatilishi natijasida (ya'ni monomer molekulasida bilan birikkan oraliq metalning n—allil kompleksidagi gidrid ionining uzatilishi bilan boradigan reaksiya tufayli) sodir bo'ladi.

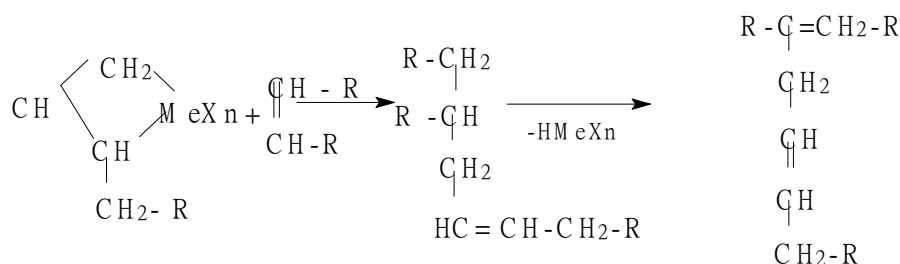


Olefinlar uglevodorodlarning faol markaz n- komplekslar ta'siridan polimerlanishida monomer molekulasidan vodorod atomining zanjirga uzatilish reaksiyasi osonlik bilan sodir bo'ladi. Chunki o'sayotgan zanjir uchidan monomer tutgan bo'gindan n-elektronlarning yo'qligi sababli faol markaz, monomerning keyingi molekulasida bilan birikish natijasida n-kompleks parchalanadi, hosil bo'lgan metall-organik birikma zanjir uchida monomer bo'gini bilan birlamchi σ -bog' hosil qilib bog'lanib qoladi:



Demak, etilen va uning gomologlarini ion-koordinasion polimerlanishni tartibga tushuruvchi moddalar (regulyatorlar) sifatida ishlatish mumkinligini ko'ramiz.

Darhaqiqat, 3%li etilen qo'shib 5°C haroratda butadienni {CoCl—AlCl (izo—C₄H₉)₂} katalizator ishtirokida polimerlanganda hosil bolgan polibutadienning molekulyar massasi 440 000 dan 208000 gacha kamayadi. Polimerlanish tezligi esa butun jarayon davrida deyarli o'zgarmaydi. Shuningdek, dien kauchugining monomeri bo'gini zanjirida etilenga o'hshash qo'shbog' tutganligi tufayli n-allil kompleks bilan reaksiyaga kirishib, tarmoqlangan zanjirli polimer hosil qiladi:

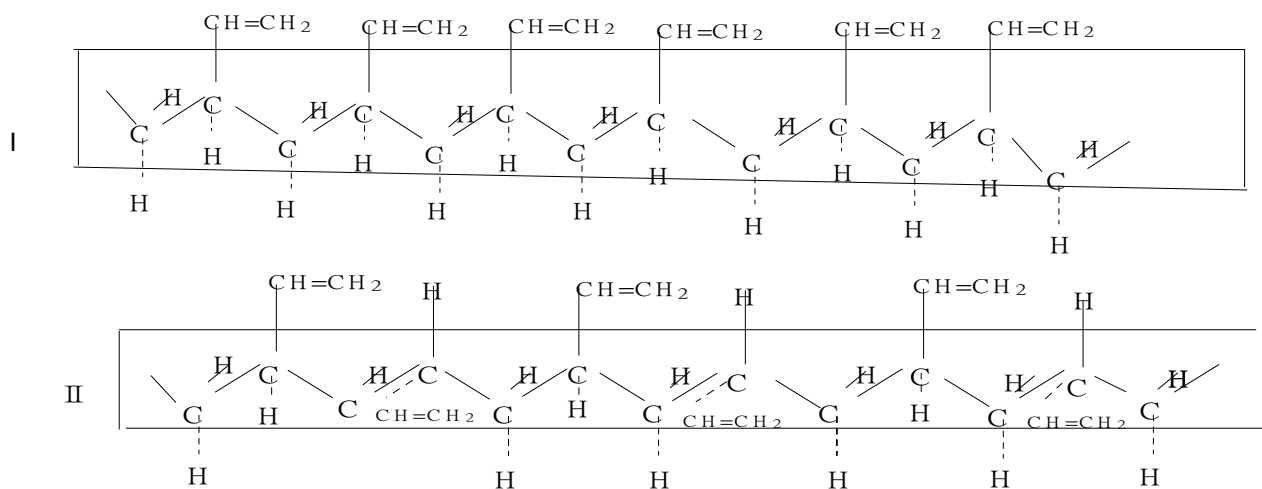


Monomerning polimerga aylanish darajasi ortib borgan sari bunday reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligi ham ortadi. O'z navbatida tarmoqlangan zanjirning kattaligi ham ortadi. Shu bilan bir qatorda hosil bo'lgan kauchukning molekulyar massasining taqsimlanish darajasi kengayadi. Ba'zi hollarda molekulyar massaning taqsimlanish diagrammasida ikkita maksimum qiymatlaridan iborat egri chiziqlar hosil bo'lib, bimodel xarakterga ega bo'lgan kauchuklar hosil bo'ladi.

Shuningdek, Sigler—Natta katalizatorlari ishtirokida ham izopren kauchugidan tashqari texnikaviy ahamiyatga ega bo'lgan muntazam tartibli—tsis- butadiene kauchuklari olinmoqda.

Molekulasi tarkibidagi qo'shbogda o'rinbosarlar tutgan monomerning Sigler—Natta katalizatorlari ishtirokida polimerlanishidan muntazam tartibli (stereoregulyar) polimerlar olish mumkin. Monomer qo'shbog'idagi uglerod atomi o'rinbosar tutganligi sababli, u assimetrik atomga aylanadi. Shu sababdan ham hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi uch hil fazoviy izomerga ega bo'ladi.

Agar molekulada monomer halqalari α va l shaklda polimer va o'rinbosarlar zanzirining faqat bir tomonida takrorlanib kelsa, bunday polimer izotaktik polimer deyiladi.



8.1.- rasm. 1,2-polibutadien molekulyar zanjirining tuzilishi

I - izotaktik, II - sindiotaktik

Agar molekulada monomer bo'g'inlari α va l shakilda ketma-ket birikib, uning o'rinbosarlari polimer zanzirining har tomonida joylashgan bo'lsa, bunday polimerlar sindiotaktik tuzilishli polimerlar deyiladi. (8.1- rasm) Agar polimer zanjirida monomer bo'gin o'rinbosarlari tartibsiz joylashgan bo'lsa, bunday polimer ataktik polimerlar deyiladi. (izos—bir hil, taktik—tartib)

Bundan tashqari molekulada monomer halqalari α va l shaklda polimer zanjirining alohida qismlarida ketma-ket takroriy ravishda (ya'ni blok shaklda) joylashgan polimerlar bo'lishi mumkin. Bunday polimerlar muntazam blok polimerlari deyiladi va quydagicha tuzilishga ega bo'ladi: ... - $\alpha\alpha\alpha lll\alpha\alpha\alpha lll$ - ... va h.k.

Polimerlar tuzilishidagi bunday xilma-xilliklar ularning xossalariga katta ta'sir ko'rsatadi.

Ataktik polimerlar boshqa tuzilishga ega polimerlarga qaraganda molekulari zich joylashgan bo'lib ular kristall fazalarga ega bo'lmaganligi sababli, cho'zilganda mo'rt bo'lganligi uchun tezda uziladi.

Ular izotaktik polimerlarga qaraganda yaxshi eruvchan bo'ladi. Izotaktik va sindiotaktik polimerlar ataktik polimerlarga qaraganda nisbatan molekulari zichroq joylashgan hamda cho'zilish mustahkamligi kuchliroq va tez

kristallanish xususiyatiga ega bo'ladi. Quyida har xil tuzilishga ega bo'lgan polibutadienning suyuqlanish va shishalanish harorati berigan.

Stereoizomer	Suyuqlanish harorati; T °C	Shishalanish harorati; T °C
Izotaktik—1,2 polibutadien---	120	(-)10
Sindotaktik polibutadien 1,2 ---	154	----
Trans—1,4---polibutadien ---	135	(-)—83
Tsis—1,4—polibutadien ---	10 dan +1 gacha	(--)-110

Keyingi paytlarda polimerlanish jarayonini faollashtirish uchun bir qator katalitik sistemalar topilgan bo'lib, ularning polimerlanishiga ta'sir mexanizmi ham Sigler - Natta katalizatori mexanizmi kabi bo'ladi. Bular nikel, kobalt, vannadiy, molibden oksidlarining alyuminiy oksidiga qo'shib tayyorlangan katalizatorlardir. Katalizatorlar tarkibiga ularni faollash uchun har xil promotorlar (metal alqillari) ham qo'shladi.

Katalizatorlar tarkibidagi faol birikmalar Sigler - Natta katalizatorlariga o'xshash faol markazlar, komplekslar hosil qiladi. Katalizatorlar ishtirokida polimerlanish jarayonlari 100—200°C harorat va ma'lum bosim ostida (3-3,5Mpa) eritmalarda olib boriladi. Tarkibi oksidli birikmalardan iborat katalizatorlar ta'sirida trans—1,4 tuzilishga ega bo'lgan stereoregulyar dien polimerlar olish mumkin. Ko'pchilik hollarda katalizator sifatida xrom oksidlari ishlatiladi. Masalan, olefinlarning bunday katalizatorlar ishtirokida polimerlanishdan stereoregulyar tuzilishga ega bo'lgan polimerlar - poliolefinlar olinadi. Katalizatorlarning katalitik ta'sirining samaradorligi xrom atomining valentlik holatini o'zgarishiga bog'liqdir. Shunday qilib, polimerizasiya jarayoning dastlabki bosqichi xrom (VI) valentli birikmasi ta'sirida borsa, makromolekulaning o'sish jarayoni esa xrom(II) va xrom (III) birikmalari ta'sirida boradi. Masalan, xromli katalizatorlar ta'sirida etilenni polimerlanish jarayoni tezligi, katalizator tarkibidagi xrom atomining qaytarilish tezligiga bog'liq ekanligi amaliy tajribalar natijasida aniqlandi. Polimerlanish jarayoning dastlabki bosqichida monomer bilan katalizator (xrom (VI) birikmasi) o'zaro birikib oraliq birikmani hosil qiladi va monomerning molekulasini ta'sirida oksidlanish—qaytarilish reaksiyasi sodir bo'lib, xromning quyi valentli birikmasi hosil bo'ladi. Sodir bo'lgan o'zaro ta'sir natijasida xrom monomer kompleksi asosida o'suvchi markaz hosil bo'lib, polimerlanish jarayoni sodir bo'ladi.

Tayanch so'zlar

Ionli polimerlanish, kation polimerlanish, anion polimerlanish, ion-koordinatsion polimerlanish, sokatalizatorlar, stereotartibli polimerlar, regulyatorlar, anion – koordinatsionli polimerlanish

Konseptual jadval

Polimerlanish reaksiyalari	belgilar	Tavsiflar, toifalar, ajralib turadigan	
		va shu kabilar	
	Reaksiya tezligi	Polimerlanishning borishi	Ajralib turadigan tomonlari
Kationli polimerlanish reaksiyalari			
Anionli polimerlanish reaksiyalari			
Ion – koordinatsion polimerlanish reaksiyalari			

Savollar

1. Polimerlanish tezligi harorat ko‘tarilishi bilan ortsa, jarayon radikal mexanizmda boradimi yoki ionli mexanizmda boradimi? Harorat ta’siridan tashqari initsirlash mexanizmini aniqlash uchun yana qaysi tajriba usullaridan foydalanish mumkin?

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

3. Ionli polimerlanish reaksiyalariga katalizator tanlash nimaga asoslangan?

4. Kation polimerlanish mexanizmi va uning qonuniyatlari.

5. Stirolning $SnCl_4$ ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

6. Akrilnitrilning $NaNH_2$ ishtirokida anion polimerlanish reaksiyasi mexanizmini yozing.

7. Ion-koordinatsion polimerlanish nima?

8. Butadienning butillitii ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

9. Initsirlash tezligi va uni aniqlash usullarini so‘zlang.

10. Zanjir o‘sish va uzilish tezliklari konstantalari va ularni aniqlash usullari nimadan iborat?

11. Stereotartibli polimerlarga misollar keltiring.

12. Na-naftalin bilan initsirlanadigan metilmetakrilatning polimerlanishi suvli, tetragidrofuranli va nitrobenzolini eritmalarida olib borilgan. Polimerlanish tezligi qaysi erituvchida maksimal bo‘ladi?

13. 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?

14. Katalizator sifatida $TiCl_4$ va sokatalizator sifatida N_2O ishtirokida izobutilenni benzolda kation polimerlash reaksiyasini ko'rib chiqing. Reaksiyaning ma'lum sharoitlarida aniqlanishicha polimerlanishning tajriba tezligi

$$V_p = [TiCl_4][изобутилен][H_2O]^o$$

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.

15. Reaksiyaning qaysi sharoitlarida polimerlanish tezligi quyidagi ifodalardan biriga ega bo'ladi?

- a) $[H_2O]$ bo'yicha birinchi tartibli;
- b) $[TiCl_4]$ bo'yicha nulinchi tartibli;
- v) $[Izobutilen]$ bo'yicha ikkinchi tartibli;
- g) $[H_2O]$ bo'yicha ikkinchi tartibli.

Test

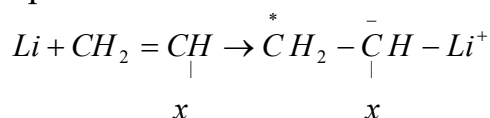
1. Sokatalizatorlar sifatida qaysi moddalar ishlatiladi?

- A) suv va mineral kislotalar
- B) suv
- C) mineral kislotalar
- D) ishqoriy metallar

2. Kompleks katalizatorlar kimlar tomonidan kashf qilingan?

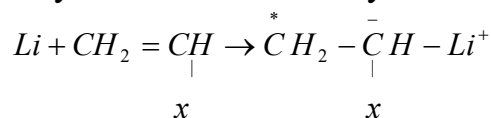
- A) Sigler va Natta
- B) Broun
- C) Broun va Degger
- D) Dagger va Deryagin

3. Kation mexanizimli polimerlanish reaksiyasida hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi qanday omillarga bog'liq bo'ladi?
- A) Monomer kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, katalizator kontsentratsiyasiga bog'liq emas
- B) Monomer kontsentratsiyasiga bog'liq bo'lmay, katalizator kontsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.
- C) Monomer bilan katalizator kontsentratsiyalariga bog'liq bo'ladi.
- D) Monomer va katalizator kontsentratsiyalariga bog'liq bo'lmaydi
4. Fredel Krafts katalizatorlarining aktivligi bo'yicha joylashtiring
- A) $\text{BF}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{TiBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{SnCl}_4$
- B) $\text{BF}_3 > \text{BCl}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{TiBr}_3 > \text{SnCl}_4$
- C) $\text{BCl}_3 > \text{BF}_3 > \text{AlBr}_3 > \text{TiBr}_3 > \text{SnCl}_4$
- D) $\text{AlBr}_3 > \text{BF}_3 > \text{TiBr}_3 > \text{BCl}_3 > \text{BBr}_3 > \text{SnCl}_4$
5. Anionli polimerlanish reaksiyasida katalizator sifatida qaysi moddalar ishlatiladi?
- A) barcha javoblar to'g'ri
- B) Metall organik birikmalar
- C) Ishqoriy metall amidlari
- D) yuqori valentli metall oksidlar
6. Kationli polimerlanish jarayoni qanday haroratda olib boriladi?
- A) $-40^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$
- B) $40^\circ\text{C} - 70^\circ\text{C}$
- C) $30^\circ\text{C} - 50^\circ\text{C}$
- D) $50^\circ\text{C} - 80^\circ\text{C}$
7. Sigler – Natta katalizatorlari sifatida qaysi moddalar ishlatiladi?
- A) to'g'ri javob yo'q
- B) Metall organik birikmalar
- C) IV, V, VI, guruh metallarining galogenli tuzlari
- D) metall amidlari, SnCl_4
8. Ionli polimerlanish reaksiyasi qanday harorat oralig'ida olib boriladi?
- A) -50°C dan -130°C gacha
- B) -30°C dan -150°C gacha
- C) -50°C dan -150°C gacha
- D) -30°C dan -130°C gacha
9. Quyidagi anion polimerlanish bosqichida qanday sharoitda yaratilsa, anion mexanizmida polimerlanish ketishi mumkin



- A) Past haroratda
- B) Katalizatoridan ko'p olinsa
- C) Yuqori haroratda
- D) Past konsentratsiyada

10. Anion polimerlanish reaksiyasida katalizator sifatida Li metali ishlatilganda quyidagicha reaksiya ketadi, agar reaksiyani kislotali sharoitda va yuqori haroratda olib borilsa, qanday mexanizimli reaksiya ketishi mumkin.



- A) Ion-koordinatsion
- B) Radikal
- C) Kation mexanizimli
- D) Anion mexanizimli

11. Agar anion polimerlanish reaksiyasi uchun olingan monomer va katalizator unchalik toza bo'lmasa, qaysi jarayonning sodir bo'lishi ko'proq amalga oshadi?

- A) Uzilish reaksiyasining tezligi ortib ketadi
- B) Aktiv markaz hosil bo'lish reaksiyasining tezligi ortib ketadi.
- C) Anion polimerlanishi ketmaydi
- D) Uzilish reaksiyasining tezligi kamayib ketadi.

12. Kation polimerlanish reaksiyasida zanjirning uzilishi qanday mexanizmida ketadi?

- A) Disproportsiya
- B) Rekombinatsiya
- C) Bimolekulyar
- D) Monomolekulyar

13. Qaysi katalizatorlar kation polimerlanish reaksiyasida qo'llaniladi? 1) SnCl₄ 2) AlF₃ 3) TiCl₄ 4) CuCl₂ 5) Li 6) Na

- A) 1,2,3
- B) 1,2,4
- C) 2,3,5
- D) 4,5,6

14. Kationli polimerlanishda ishlatiladigan katalizatorlarni ko'rsating

- A) BF₃ AlF₃ BCl₃
- B) BF₃, Na, K
- C) AlF₃, Li, BCl₃
- D) K, BCl₃ SnCl₄

15. Anionli polimerlanishda ishlatiladigan katalizatorlar katorini kursating

- A) Na, NaNH₂, Mn₂O₇

- B) Na, VF₃, KNH₂, SnCl₄
- C) VF₃, AlCl₃, SnCl₄
- D) Mn₂O₇, LiF, Na₂S

16. Fridel-Krafts katalizatorlari qanday polimerlanish reaksiyalarida ishlatiladi? 1) Ionli 2) Anionli 3) Kationli 4) Ion-koordinatsion

- A) 3
- B) 1,3,4
- C) 2
- D) 4

17. Ion polimerlanishning qanday turlari mavjud?

- A) anion va kation
- B) kation va radikal
- C) anion va radikal
- D) kation va neytral

18. Ion polimerlanishda odatda qanday moddalar katalizator bo'ladi?

- A) proton va va aproton kislotalar
- B) metallar
- C) metallar va ularning oksidlari
- D) metallmaslar

19. Polimerlanishning qaysi turi ko'proq stereospetsifik hisoblanadi?

- A) ion
- B) radikal
- C) sopolimerlanish
- D) gomopolimerlanish

20. Eng effektiv stereospetsifik katalizatorlarga qaysilari kiradi?

- A) Tsigler-Natta katalizatorlari
- B) Fridel-Krafts katalizatorlari
- C) Lyuis kislotalari
- D) proton kislotalar

21. Kation polimerlanishni past haroratda amalga oshirish uchun ba'zan monomerning aktivlanish energiyasini kamaytiruvchi qanday modda ishlatiladi ?

- A) Sokatalizatorlar
- B) Katalizatorlar
- C) Ingibitorlar
- D) Stabilizatorlar

22. Kationli polimerlanish jarayonining aktivlanish energiyasi radikalli polimerlanish jarayonidagiga qaraganda qanday qiymatga ega ?

- A) Kichik

- B) 1 dan kichik
- C) Katta
- D) 1 dan katta

23. SnCl_4 ishtirokida polimerlanganda vinil monomerlari qanday aktiv markaz hosil qiladi?

- A) Kation
- B) Anion
- C) Tsvitter-ion
- D) Erkin radikal

24. Qanday mexanizmda ionli polimerlanish reaksiyasi boradi?

- A) Zanjirli
- B) Bosqichli
- C) Uzlüksiz
- D) Uzilukli

25. Polimer molekulyar massasi kation polimerlanish reaksiyasida qanday omillarga bog'liq?

- A) Monomer konsentratsiyasiga
- B) Erituvchi tabiatiga
- C) Barchasiga
- D) Katalizator konsentratsiyasiga

26. Kationli polimerlanishning umumiy tezligini ifodalovchi formulani ko'rsating

- A) $v_{\text{um}} = k_{\text{um}}[\text{Kat}]$
- B) $v_{\text{um}} = K_1[\text{M}][\text{Kat}]$
- C) $v_{\text{um}} = 1 + K_m[\text{M}]$
- D) $v_{\text{um}} = \frac{k_2}{k_3}[\text{M}]$

27. Izotaktik polipropilen qaysi usulda olinadi?

- A) Ion-koordinatsion polimerlanishda
- B) Kation polimerlanishda
- C) Radikal polimerlanishda
- D) Yuqori bosim ostida radikal polimerlanishda

28. Sigler Natta katalizatori tarkibidagi oksidni aniqlang

- A) hammasi to'g'ri
- B) kobalt va alyuminiy oksidlari
- C) vanadiy (V) –oksidi
- D) nikel va molibden oksidlari

Adabiyotlar

1. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
2. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.
3. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –T.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
4. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Асадема 2005, 367 с.

Internet saytlari

5. <http://www.chem.msu.ru>.
6. <http://www.rushim.ru>