

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО МУХАНДИСЛИК – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

КИМЁВИЙ ТЕХНОЛОГИЯ ФАКУЛТЕТИ

Қўлёзма ҳуқукида

УДК 665.66

Орипов Азамат Ахатович

**ГЕТЕРОҲАЛҚАЛИ МЕТАКРИЛ МОНОМЕРЛАР
ВА МЕТИЛМЕТАКРИЛАТ СОПОЛИМЕРЛАНИШ
КИНЕТИКАСИНИ ЎРГАНИШ**

5А 321401 – кимёвий ва нефт-газ кимёвий технологиялар

МАГИСТР

академик даражасини олиш учун ёзилган

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:

к.ф.н., доцент

Б.А. Мавланов

БУХОРО 2015

Аннотация

Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва метилметакрилат сополимерлари синтез қилинди. Сополимерланиш жараёни кинетикасига турли омиллар : дастлабки мономерлар аралашмаси нисбати, инициатор ва эритувчи концентрацияси ва табиати, ҳарорат таъсири ўрганилди.

Сополимерлар таркиби элемент анализи ёрдамида тузилиши спектроскопик усулларда тасдиқланди.

Синтез қилинган сополимерлар дизель ёқилғисига турғунлаштирувчи қўндирма сифатида қўлланилганда музлаш ҳарорати сезиларли даражада пасайиши кузатилди.

Аннотация

В работе синтезированы сополимеров на основе гетероциклических метакриловых мономеров с метилметакрилатом .

Изучены влияния различных факторов на кинетику сополимеризации: соотношения смеси исходных мономеров, концентрация и природа инициатора и растворителя, и температура. Состав сополимеров были определены элементным анализом, а структура сополимеров подтверждены спектроскопическими методами.

Выявлено, что синтезированные сополимеры проявляются свойства присущие депрессорным присадкам используемых для дизельных топлив, что существенно уменьшается температура замерзания топлива.

Summary

The paper discusses sopolomers and monomers Geterolinking metacral monomers and sopolomers methylmetacrilated were synthesized. There are different causes in sopolomeration kinetics. Original monomers mixture, initiator and melter consentration and nature, temperature were learnt. The structure of sopolomers and the construction with the help element analysis were stated on spectroscopic ways .

If synthesized sopolomers are used as dizel firing stability convince ,we can see a lowering of freezing temperature.

МУНДАРИЖА

Кириш.....	3
I.Боб. Адабиётлар таҳлили.....	6
1.1. Сополимерланишнинг умумий қонуниятлари.....	6
1.2. Метакрил сополимерлар синтези ва уларнинг хоссалари.....	25
1.3. Метакрилат сополимерларнинг дизел ёқилғисига қўндирма сифатида ишлатилиши.....	35
2.Боб. 2.1. Дастлабки моддаларни тозалаш ва уларнинг тавсифи.....	46
2.2.Лаборатория услубиёти. Метилметакрилатни метакрил кислотаси билан сополимерланиши.....	50
3.Боб. 3.1. Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва этилметакрилат-нинг сополимерланиш кинетикасини ўрганиш.....	55
3.2. Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва метилметакрилат сополимерларининг дизел ёқилғиларини турғунлаштирувчи қўндирма хоссаларини ўрганиш.....	72
3.3. Метакрил мономерлар ва этилен асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш.....	74
Хулосалар.....	82
Фойдаланилган адабиётлар.....	83

КИРИШ

Магистрлик диссертацияси мавзусининг асосланиши ва унинг долзарблиги: Ўзбекистон Республикаси мустақиликка эришгандан кейин юқори молекуляр бирикмалар кимёси ва саноати соҳаси ҳам жадал суръатларда тараққий этиб, ишлаб чиқарилаётган полимер ва пластмасса маҳсулотлари нафақат миқдор жиҳатдан кўпайтириш, балки улар асосида юқори сифатли маҳсулотлар тайёрлашни тақазо қилади.

Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда ҳамма кўп тоннали полимер маҳсулотларининг турлари фақат барқарорлаштирувчилар кўшиб ишлатилади, улар полимер маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини сезиларли даражада яхшилайдди, ҳамда уларни эскиришини олдини олади ва хизмат қилиш муддатини оширади. Шу сабабли юқори барқарорликка эга бўлган полимерларни маҳаллий хом ашёлар ва уларнинг чиқиндилари асосида ишлаб чиқаришни йўлга қўйиш долзарб аҳамиятга эга.

Тадқиқот объекти ва предмети: Бугунги кунда полимерларни турли омилларга чидамлилигини оширишувчи барқарорлаштирувчилар чет давлатлардан валюта ҳисобига олиб келинмоқда, республикамизда мавжуд бўлган иккиламчи хом ашёлар ёки уларнинг чиқиндилари ҳисобига полиерларни барқарорлаштирувчилар олинса ҳам иқтисодий ҳам экологик самарадорликка эришилади. Метакрил кислотаси гетероҳалқали ҳосилалари ва метилметакрилат асосида термо ва нурга чидамли барқарорлаштирилган сополимерлар синтез қилинди.

Тадқиқот мақсади ва вазифалари: Маҳаллий иккиламчи хом ашё органик шиша ва уларнинг чиқиндилари деструкциялаш асосида бебаҳо хоссаларга эга бўлган мономерлар синтез қилиш ва уларнинг олиниш жараёни кинетикасини ўрганишдан иборатдир. Полиметилметакрилат чиқиндиларини деструкциялаш, унинг деструкцияланган маҳсулоти гетероҳалқали метакрилатлар билан сополимерлаб кўп функционалли полимер барқарорлаштирувчилар синтез қилинади ва уларнинг олиниш кинетикаси ўрганилади.

Ишнинг мақсадига қуйидаги вазифаларни ечиш билан эришилади:

- гетероҳалқали метакрилатлар синтез қилинди ва уларнинг таркиби ва тузилиши ўрганилди;
- органик шиша чиқиндисини деструкциялаб ва ҳосил бўлган мономер метилметакрилат хоссалари ўрганилди;
- гетероҳалқали метакрилатлар ва метилметакрилат сополимерланиш кинетикасига турли омиллар таъсирини ўрганилади;
- синтез қилинган сополимерларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганилади;
- дизель ёқилғисига синтез қилинган сополимер депрессор турғунлаштирувчиларни оз миқдорда қўшиб музлаш температурасини камайиши ўрганилади.
- депрессор турғунлаштирувчиларни олиниш технологияси яратилади;

Илмий янгилиги: Биринчи маратоба маҳаллий иккиламчи хом ашёлар асосида комплекс хоссаларга эга бўлган метилметакрилат сополимерлари синтез қилинди. Гетероҳалқали метакрилат бўғинларни полиметилметакрилат макромолекуласи занжирига киритилиши маҳсулотнинг термо- ва нурга барқарорлигини оширади. Синтез қилинган сополимерларни таркиби элемент анализи ва тузилиши спектроскопик усуллар ёрдамида ўрганилди.

Тадқиқотнинг асосий масалалари ва фаразлари: Изланиш объекти органик шиша синиқларини деструкциялаб олинган метилметакрилат ва у асосида олинган сополимерлар ҳисобланади.

Изланиш предмети янги синтез қилинган гетероҳалқали метакрилат мономерларни оз миқдорда асосий мономерга қўшиб сополимерлаш асосида юқори термобарқарор маҳсулотларни олиш натижасида иқтисодий ва экологик самарадорликка эришишдан иборатдир.

Тадқиқот қўлланилган методикасининг тавсифи: ИҚ-,УФ-, ЭПР-спектроскопик усуллар, масс-спектрометрия, вискозиметрия, оптик

микроскопия, физик-кимёвий ва механикавий анализларни ўтказишда ишлатиладиган давлат синов назорат стандартларида кўрсатилган усуллар.

Тадқиқот натижаларининг назарий ва амалий аҳамияти: Синтез қилинган сополимер кўндирмалар қўшилган дизел ёқилғилари ёнганида қолдиқ қолмаслиги, захарли эмаслиги, нефт маҳсулотларига кимёвий мойиллиги, кам учувчанлиги билан фарқ қилади. Бундан ташқари полиметилметакрилат кўндирмалар полимер кўндирмаларни бошқа турларидан тубдан фарқ қилиб полимеранологик ўзгаришлар синтезида кимёвий модификацияланишга енгил учрайди, бу ўз навбатида маҳсулотга янги бебаҳо физик-кимёвий хоссаларни беради.

Диссертация ҳажми: Диссертация иши бетдан иборат, биринчи бўлимда адабиётларнинг қиёсий таълили келтирилган, иккинчи бўлимда дастлабки моддаларни тавсифи ва уларни тозалаш усуллари ҳамда тажрибаларни бажариш услубиёти келтирилган, учунчи бўлимда метилметакрилат ва гетероҳалқали метакрилат мономерлар асосида сополимерлар олиниши, сополимерланиш кинетикасига турли омиллар таъсирини ўрганиб жараёнининги кинетик қонуниятларни аниқлаш натижалари келтирилган.

I - БОБ

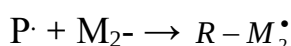
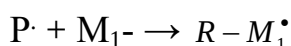
II. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ

1.1. Сополимерланишнинг умумий қонуниятлари

Маълумки, икки ёки ундан ортиқ тур мономерларнинг биргаликда полимерланиш жараёни сополимерланиш жараёни дейилади; ҳосил бўлган юқори молекуляр бирикмалар эса сополимерлар деб аталади. Сополимерлар макромолекуласининг таркиби реакция учун олинган мономерларнинг молекуляр - бўғинларидан ташкил топади. Макромолекуланинг таркиби фақат бир хил мономер молекула бўғинларидан ташкил топган полимерлар гомополимерлар дейилади. Гомополимерланиш жараёнида фақат бир турдаги ўсаётган занжирни ташкил этса, сополимерланиш эса бир неча хил кўринишдаги ўсаётган занжирлардан иборат бўлади. Ҳозирги пайтда икки мономердан ташкил топган бинар системаларнинг сополимерланиш жараёни анча яхши ўрганилган бўлиб, сополимерланиш қуйидаги схема тарзида ифодаланади:



Бу жараён умумий ҳолда M_1 ва M_2 мономерларнинг фаол радикал таъсирида ўзаро реакцияга киришиши натижасида янги фаол марказлар ҳосил қилиб, улардан бири M_1 – мономер бўғинларидан, иккинчиси эса M_2 – мономер бўғинларидан ҳосил бўлган радикаллардир. Демак:



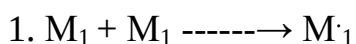
Бу ерда ўсаётган радикал $M_1\cdot$, M_1 - мономер қисмидан, $M_2\cdot$ эса M_2 мономер қисмидан иборат деб қаралади. Ҳосил бўлган фаол марказлар M_1 мономер молекуласи ва M_2 – мономер молекуласи билан ўзаро бирикиши мумкин. Бу реакцияларнинг содир бўлиш этимоллигини амалий тажрибалар ёрдамида аниқлаш мумкин.

Демак, полимерланиш хусусияти ҳар хил бўлган икки мономер аралашмасининг сополимерланишидан ҳосил бўлган макромолекулалар таркиби ҳар иккала мономер бўғинларидан иборат бўлади. Бу хилда ўсаётган макрорадикаллар полимерланишда иштирок этаётган мономерларнинг ҳар иккаласи билан ҳам реакцияга киришган бўлади. Демак, ўсаётган макрорадикалнинг характери асосан ўсаётган занжир учигаги мономер бўғин хоссасига боғлиқ бўлади.

Сополимерланиш жҳараёнида ўсаётган радикаллар билан мономерларнинг ўзаро таъсирлашуви натижасида тўрт турдаги реакция содир бўлади.

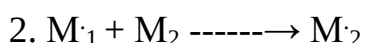
Агар M_1 ва M_2 мономерлардан фаол марказлар ҳосил бўлиш тезлигини $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ ва тезлик доимийликларини $k_{1,1}$ ва $k_{2,2}$ билан, орали реакциялар тезликларини $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ ва $k_{1,2}$, $k_{2,1}$ билан белгиласак, у ҳолда сополимерланиш жараёнлар куйидаги элементар реакциялардан иборат бўлади.

$$K_{1,1}$$



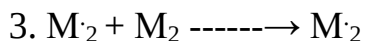
$$1. \vartheta_{1,1} = K_{1,1} [M_1^{\cdot}] [M_1]$$

$$K_{1,2}$$



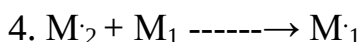
$$2. \vartheta_{1,2} = K_{1,2} [M_1^{\cdot}] [M_2]$$

$$K_{2,2}$$



$$3. \vartheta_{2,2} = K_{2,2} [M_2^{\cdot}] [M_2]$$

$$K_{2,1}$$



$$4. \vartheta_{2,1} = K_{2,1} [M_2^{\cdot}] [M_1]$$

Келтирилган реакциялардан қайси бирининг тезлиги каттароқ бўлса, ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркиби, ўша реакцияга мувофиқ бирикаётган мономер бўғинлари билан бойиган бўлади.

Демак, мана шу тўрт хил реакциялар ёрдамида мономерларнинг умумий сарф бўлиш тезлигини аниқлаш мумкин. Масалан, M_1 мономернинг сарф бўлиш тезлиги 1 ва 4 реакцияларда кузатилгани учун бу қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{1,1}[M^{\cdot}_1][M_1] + k_{2,1}[M^{\cdot}_2][M_1] \quad (1.1)$$

M_2 мономернинг сарф бўлиш тезлиги 1 ва 3 реакцияларда кузатилгани учун:

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{2,2}[M^{\cdot}_2][M_2] + k_{1,2}[M^{\cdot}_1][M_2] \quad (1.2)$$

(1) ва (2) тенгламани ўзаро бир-бирига бўлганимизда қуйидаги нисбатга эга бўламиз.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M^{\cdot}_1][M_1] + k_{2,1}[M^{\cdot}_2][M_1]}{k_{2,2}[M^{\cdot}_2][M_2] + k_{1,2}[M^{\cdot}_1][M_2]} \quad (1.3)$$

Макрорадикал M_2 радикалдан M_1 радикалга узатилиши, яъни 2 ва 4 элементар реакцияларнинг такрорланиши туфайли, бу реакциялар орасида мувозанат қарор топади:

$$k_{1,2}[M^{\cdot}_1][M_2] = k_{2,1}[M^{\cdot}_2][M_1]$$

бундан

$$[M^{\cdot}_2] = \frac{k_{1,2}[M^{\cdot}_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (1.4)$$

M_1 - M_2 - M_2 2 реакциянинг тезлиги M_2 - M_1 - M_1 4 реакцияниқига нисбатан ортироқ бўлса, реакция муҳитда M_2 радикалнинг миқдори ортади. Натижада 2 элементар реакция юқори тезликда боради. Яъни фаол марказнинг M_1 дан M_2 га, M_2 радикалдан M_1 радикалга узатилиш тезлиги M_1 ва M_2 мономерлардан фаол марказ ҳосил бўлиш тезлигига қараганда ортиқ бўлади. Натижада 2 ва 4 реакциялар ўртасида динамик мувозанат қарор топади. Шу сабабдан (3) тенгламадан $k_{2,1}[M^{\cdot}_2][M_1]$ нинг ўрнига $k_{1,2}[M_1][M_2]$

ни қўйиб, ҳосил бўлган тенгламани ҳақар икки томонини $\frac{[M_1]}{k_{2,2}}$ га бўлиб, соддалаштирамиз.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_1][M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} \cdot \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{1,2}[M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{k_{1,1}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_2][M_1]} \quad (1.5)$$

Бундан мономерларнинг нисбий фаоллигини, уларнинг ўзаро реакцияга киришиши тезлик константалари орасидаги нисбат орқали ифодалаш мумкин бўлади. M_1 мономернинг нисбий фаоллигини r_1 ва M_2 , мономерникини эса r_2 билан ишоралаймиз ва бу ифода сополимерланиш доимийлиги деб аталади. Уларнинг қийматини (5) тенгламадаги ўрнига қўйсақ, сополимерланиш жараёни учун дифференциал тенгламага эга бўламиз:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1.6)$$

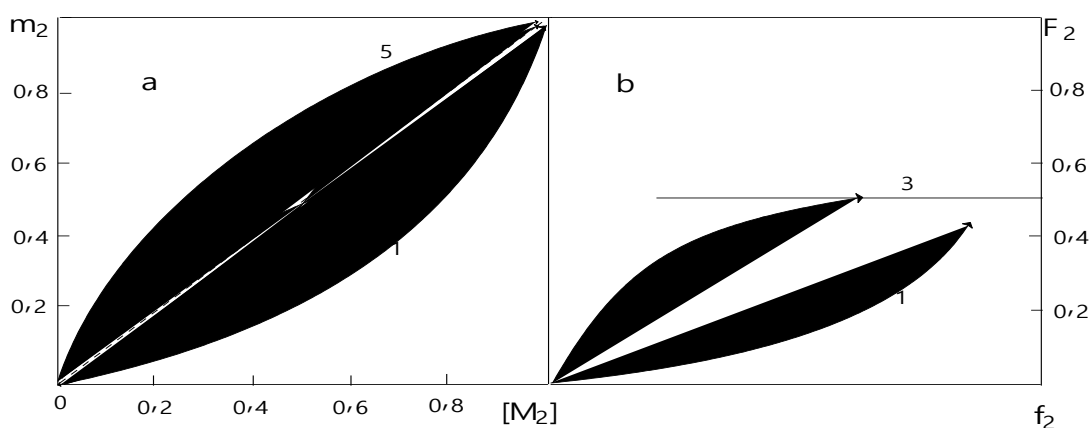
Бунда r_1 ва r_2 катталиклар мономерлар молекулаларининг бир-бири билан ўзаро бирика олиш имкониятининг тарибий қийматларини кўрсатади. Бу доимийликлар баъзи бир системалар учун ўзгармас қийматга эга бўлади. Бу тенглама Мао-Люиснинг сополимер таркибининг дифференциал тенгламаси деб юритилади. Шундай қилиб, юқоридаги тенглама жуда қисқа вақт ичида ҳосил бўлаётган сополимернинг дифференциал таркибини $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ифодалайди, яъни полимерланиш жараёнининг маълум пайтида ҳосил бўлаётган сополимернинг таркибини аниқлашга имкон яратади. Агар келтириб чиқарилган дифференциал тенглама (6) ни интегралласак:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (1.7)$$

Ифодага эга бўламиз. Тенгламадан кўриниб турибдики, ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркиби мономерларнинг дастлабки

аралашмаси таркиби билан фарқ қилади ва мономерларнинг реакцион фаолликларига (r_1 ва r_2 га) боғлиқ равишда ўзгаради.

Сополимерланиш доимийликларининг қийматини аниқлаш учун одатда M_1 ва M_2 мономерлар аралашмасидан ҳосил бўлган сополимер таркибини билиш кифоя қилади. Умумий ҳолда сополимернинг таркиби мономерлар аралашмасининг таркибидан анча фарқ қилади, яъни жараён давомида аралашманинг таркиби ўзгариб боради, чунки системада фаолроқ мономер миқдори камайиб, сустроқ мономер миқдори нисбатан ортиб боради. Полимерланиш даражасининг катта қийматларида ҳосил бўлаётган сополимернинг таркибини Мао-Люисъ тенгламаси ёрдамида аниқлаб бўлмайди.



1.1-расм. Сополимер таркибининг мономер аралашмаси таркибига боғлиқлик диаграммаси. f_2 - M_2 мономернинг сополимер ва мономер аралашмасидаги миқдори. (а – 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- $r_1 > 1$, $r_2 < 1$) (б- 1- $r_1 = 0$, $r_2 > 1$; $r_1 > 1$, $r_2 = 0$; 3- $r_1 = r_2 = 0$).

Шу сабабдан Абкин бу тенгламани соддалаштириб, полимерланиш жараёнининг катта қийматлари учун Мао-Люиснинг тўлиқ интеграл тенгламасини таклиф қилди:

(1.7) тенгламадан

$$r_1 = \frac{\lg \frac{M_1}{M_{01}}}{\lg \frac{M_2}{M_{02}}} \left[\frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right] - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \quad (1.8)$$

(1.8) интеграллагандан кейин Мао-Люис-Абкин тенгламаси ҳосил бўлади.

$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \frac{[M_1]}{[M_2]} - \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1} \quad (1.9)$$

Бу ерда $[M_{01}]$ ва $[M_{02}]$ M_1 ва M_2 мономерларнинг аралашмасидаги дастлабки моляр миқдорлари. Сополимер таркибини миқдорий ҳамда график усулда аниқлаш учун мономерларнинг абсолют моляр миқдорлари ўрнига уларнинг ҳаралашма таркибидаги дастлабки моляр миқдорларини (f_1, f_2 ни) ва сополимер таркибидаги миқдорлари (F_1 ва F_2) билан ифодалаймиз. Сополимер таркибидаги мономерларнинг моляр миқдорлари

$$F_1 = \frac{r_1 f_2^2 + f_2 f_1}{f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1.10)$$

$$F_1 = 1 - F_2 \frac{r_2 f_2^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (1.11)$$

Сополимер таркибининг мономер аралашмаси таркибига боғлиқлик диаграммаси-сополимер таркибининг эгри чизиклари деб юритилади. 1.1-расмдаги диаграммадан сополимер таркиби эгри чизикларининг кўриниши сополимерланиш доимийликларининг қийматларига боғлиқ эканлигини кўрамиз.

Қуйида r_1 ва r_2 ларнинг турли қийматларига болиқ бўлган 4 хил хусусий ҳолни кўриб чиқамиз.

1. ҳол. $r_1 = 1, r_2 = 1$. Бу олда ўсаётган макрорадикал ҳар икки мономер молекулаларини бир хил тезлик билан бириктириб олади. Демак, полимерланиш жараёни давомида ҳар бир мономернинг эркин радикали ўз

мономерини ҳам, “бегона” мономерни ҳам бир хил тезлик билан бириктиради. Натижада сополимернинг таркиби дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидан фарқ қилмайди ва азеотроп аралашма ҳосил бўлади. Системада азеотроп сополимерлар ҳосил бўлиши учун қуйидаги нисбатлар тенглиги қарор топиши керак:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]_n}{[M_2]_n} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{бўлса,} \quad \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = 1,$$

у ҳолда

$$[M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1)$$

бундан

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (1.12)$$

Агар $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ нисбат (1.12) тенгламадаги ролни қаноатлантирса, мономер таркиби сополимерланиш жараёни даврида ўзгармасдан олиб, дастлабки мономерлар аралашмасининг таркибига мос келади. У ҳолда (1.12) тенгламанинг ўнг томонининг физикавий маъноси:

$$\frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} > 0$$

нисбатан нолдан катта қийматлари учун азеотроп сополимерлар ҳосил бўлишини кўрсатади. Чунки мономерлар миқдорларининг ўзаро нисбати манфий қийматга эга бўлмаслиги керак. Демак, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ ёки $r_2 > 1$, $r_1 > 1$ ҳолатда ҳам ўсаётган макрорадикал “ўз” мономерини ҳам ($R_{1.1} > R_{1.2}$ ва $R_{2.2} > R_{2.1}$) “бегона” мономерни ҳам ($R_{1.1} < R_{1.2}$ ва $R_{2.2} < R_{2.1}$) бир хил тартибда бириктиради.

2. ҳол. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 < 1$ бўлганда ҳар иккала мономер фақат “бегона” мономер молекуласини осон бириктиради. Чунки бу ҳолатда сополимер занжирида M_1 ва M_2 мономер бўғинларининг сони бир хил бўлади.

Сополимернинг таркиби мономерларининг дастлабки аралашмаси таркибига боғлиқ бўлмайди. Натижада мономерларнинг молекулалари сополимер занжирида кетма-кет такрорланувчи қаторни ташкил этади.

3. ҳол. $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, яъни M_1 ва M_2 мономерлар бўғини билан туговчи ўсаётган макрорадикаллар фақатгина M_1 мономер молекулаларини бириктиради. Бу ҳолда мономерлар (дастлабки аралашмаси таркибидан катъий назар) сополимер занжири M_1 мономер бўғинлари билан бойиган бўлади.

4. ҳол. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, яъни ҳар иккала турдаги ўсаётган макрорадикал “бегона” мономер молекуласига қараганда “ўз” молекуласини тезроқ бириктириб олади. Бундай таркибли сополимерлар амалда кам учрайди. Шунингдек, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$ бўлганда ҳам регуляр кетма-кет жойлашган мономер бўғинларидан иборат эквимолекуляр таркибли азеотроп сополимерлар ҳосил бўлади. Бундай сополимерларнинг таркиби мономерларнинг дастлабки аралашмаси таркибига боғлиқ бўлмайди.

r_1 ва r_2 катталикларининг қиймати 1 дан юқори бўлганда ҳар иккала мономер ўзининг гомополимерларини ҳосил қилади ва сополимер иккала гомополимерларини ҳосил қилади ва сополимер иккала гомополимернинг оддий ҳаралашмасидан иборат бўлиб қолади. Сополимерланиш жараёнида ҳам мономерларнинг реакцияга киришиш мойиллиги гомополимерланиш жараёнидаги каби мономерларнинг кимёвий тузилишига ва унинг молекуласи таркибидаги ўринбосарлар ҳамда қўшбоғларнинг фаоллигига боғлиқ бўлади.

Баъзи мономерлар оддий шароитда ўз-ўзича полимерланмаса ҳам, сополимерланиш реакциясига кириша олади. Мисол учун, шу вақтга қадар малеин ангидриднинг оддий усулда олинган гомополимери маълум эмас, аммо у стирол билан сополимер ҳосил қила олади.

Қуйидаги жадвалда саноат аҳамиятига эга бўлган сополимерларнинг мономерлари учун r_1 ва r_2 нинг қийматлари келтирилган.

Сополимерланувчи мономерлар ва уларнинг сополимерланиш
доимийликлари

M ₁	M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ ·r ₂
стирол	Бутадиен	0,78	1,39	1,08
стирол	метилметакрилат	0,52	0,46	0,24
винилацетат	винилхлорид	0,23	1,68	0,39
малеин ангидрид	изопропинил	0,002	0,032	0,0006
метакрилат	ацетат	9,0	0,083	0,75
акрилонитрил	винилхлорид	0,05	0,35	0,0175
2-Хлоракрил кислота	бутадиен	0,17	0,18	0,03
стирол	акрилонитрил	0,20	9,0	1,8
винилбензил хлорид	п-винилкарбазол			
винилбензил хлорид	малеин ангидрид	1,08	0,002	0,0021
	акрилонитрил	0,05	2,7	0,135

1.1-жадвалдан кўриниб турибдики, турли хил системалар учун сополимерланиш доимийликлари ҳар хил қийматга эга. Сополимерланиш катталикларини (r₁ ва r₂) аниқлаш илмий ва амалий аҳамиятга эга бўлганлиги сабабли қуйида бу катталикларни анилаш усуллари билан танишиб ўтамиз.

1. Танланган эгри чизиқлар усули.

Бу усул ёрдамида сополимерларнинг дастлабки таркибини ифодаловчи назарий ва тажрибавий эгри чизиқларни ўзаро бир-бирига таққослаб r₁ ва r₂ энг яхши қийматлари аниқлаб топилади.

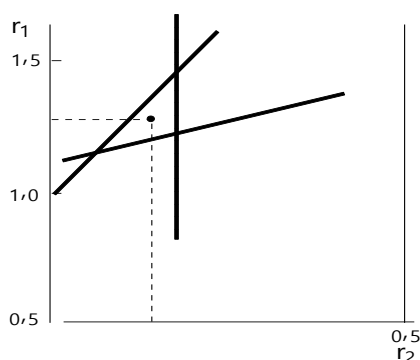
2. Майо–Люиснинг эгри чизиқларнинг ўзаро кесилишувига асосланган усули. Сополимер таркибининг дифференциал тенгламаси асосида r₁ ва r₂ катталиклар аниқланади:

$$r_1 = \left(\frac{f_1}{f_2} \right)^2 \frac{F_2}{F_1} r_1 + \left(\frac{F_2}{F_1} - 1 \right) \frac{f_1}{f_2} \quad \text{ёки} \quad r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[\frac{[M_2]_n}{[M_1]_n} \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} r_1 + 1 \right) - 1 \right] \quad (1.13)$$

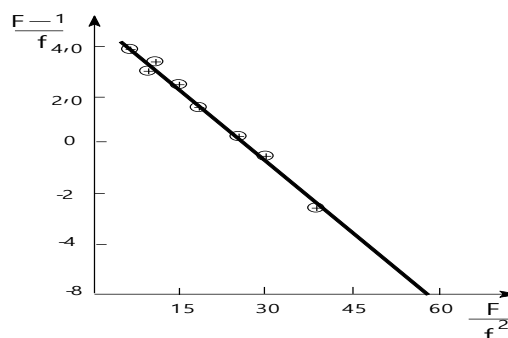
Биринчи усулга асосан ҳар бир $f_2(f_1)$ ва $F_2(F_1)$ нинг жуфт қийматлари $r_2 - r_1$ координата ўқларида тўғри чизикларни ҳосил қилади. Тўғри чизикларнинг сони таркибнинг эгрилигидан тажрибавий қийматларга тенг бўлади. Тўғри чизикларнинг кесишув чегараси эса қидирилаётган r_1 ва r_2 нинг қийматларини ифодалайди.

Бу ерда кесишув этимоллигининг чегараси r_1 ва r_2 ларни аниқланиш хатосига тенг бўлади (1.2-расм). Иккинчи усул билан таркибнинг қийматлари координата ўқларида $\frac{F-1}{f}; \frac{F}{f^2}$ тўғри чизиклар кўринишида

ифодаланади. $\left(\frac{F_2}{F_1}-1\right)\frac{f_1}{f^2}; \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^2 \frac{F_2}{F_1}$.



1.2-расм. r_1 ва r_2 нинг қийматларини график усулда аниқлаш системаси(Мао-Люис)



1.3-расм. Файнеман ва Росс усули этилметакрилат-винилхлорид учун r_1 ва r_2 қийматларини аниқлаш. $T=60^\circ\text{C}$

. Ордината ўқлари билан кесишган кесманинг қиймати r_2 га тенг, кесма бурчагининг қиймати эса r_1 қийматига тенг бўлади. Файнман ва Росс усули билан ҳам r_1 ва r_2 нинг қийматларини (1.13) тенглама ёрдамида аниқлаш мумкин. Бунинг учун (1.13) тенгламага баъзи ўзгартиришлар киритиш билан қуйидаги тенглама ҳосил қилинади:

$$F_2 = \frac{[M_1]^n}{[M_2]^n} \quad \text{ва} \quad f_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]}; r_2 = f \left[\frac{1}{F} (f_2 + 1) - 1 \right] \quad (1.14)$$

Ўзгаришлардан сўнг (1.14) тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\frac{F-1}{f} = r_1 - \frac{F}{f_2} r_2 \quad (1.15)$$

Бу тенгламанинг график кўриниши $\frac{F-1}{f_1}$ ва $\frac{F}{f_2^2}$ координаталарда тўғри чизикдан иборат (1.3-расм). Бунда ҳам координаталар ўқи билан тўғри чизикнинг кесишуvidан ҳосил қилган кесма r_2 қийматига тенг бўлади.

Юқорида келтирилган усуллар сополимерланиш жараёнининг унча чуқур бўлмаган босқичлари учун қўлланилади. Тўлиқ сополимерланиш жараёни Мао-Люис-Абкиннинг интеграл тенгламасидан фойдаланиб, ҳосил бўлган сополимер таркибини ва сополимерланиш катталикларини аниқлаш мумкин. Кейинги вақтларда r_1 ва r_2 катталиклар қийматини аниқ ҳисоблаб топиш учун янги мукамаллашган усуллар таклиф қилинган. Бундай усуллардан бири мавжуд усуллардан ЭВМ ёрдамида фойдаланишдир. Шунингдек, r_1 ва r_2 катталикларни аниқлаш пайтида шу нарсани таъкидлаш лозимки, баъзи мономерлар системаларига Мао-Люис тенгламаси мувофиқ келмайди. Натижада сополимернинг таркиби ҳам r_1 ва r_2 катталикларнинг қийматлари ҳам сополимерланиш вақтида ўзгариб туради ва ишнинг унуми назарий ҳисобга тўғри келмайди. Бундай четланишлар қуйидаги ҳолларда юз беради:

- 1) Мономерларнинг реакцияга мойиллиги занжир учидаги мономер бўғинига боғлиқ бўлади; (стирол-фумаронитрил системасида);
- 2) Жараён даврида системанинг бир жинслилиги (гомогенлиги) бузилганда (эмулсион ва суспензион ҳамда гетерофазали полимерланиш жараёнларида);
- 3) Мономерлар аралашмасининг электрик хоссаларини ўзгартира оладиган ионоген гуруҳлар тутган мономерлар системаси сополимерланганда юқоридаги чекланишлар кузатилади.

Сополимернинг муҳим хоссаларидан бири шундан иборатки, сополимер макромолекуласининг таркиби хилма-хил бўлади. Мао-Люис тенгламасини қаноатлантирадиган сополимер таркибий жиҳатдан жуда қисқа

тақсимланиш эгри чизигига эга бўлади. Мономерларнинг тўлиқ полимерланишидан ҳосил бўлаётган сополимерларнинг таркиби бундан мустасно бўлиб, унинг макромолекуласи тақсимланиш жиҳатдан хилма-хил таркибга эгадир. Шунинг учун сополимер макромолекуласининг таркибий хилма-хиллигини аниқлаш учун, сополимерланиш жараёни юқори қийматларгача олиб борилади ва айтиб бериладиган вақтдаги ҳосил бўлган сополимернинг таркибини сополимерланиш даражасига нисбати ҳисоблаб топилади. Яъни $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$, бу ерда $[M_0]$ ва $[M]$ - сополимерларнинг бошланғич ва кейинги йиғинди миқдорлари.

Агҳар M_0 ва M мономернинг дастлабки ва охири миқдорларини қиймати орқали ифодалаб, $F_2 > f_2$ учун Скейст тенгламаси

$$\ln \frac{[M]}{[M_0]} = \int_{f_1}^{f_2} \frac{df}{(F_2 - f_2)} \quad (1.16)$$

Бу тенгламани (1.15) тенглама ёрдамида интегралланса, Майо тенгламаси келиб чиқади:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left(\frac{f_1}{f_{01}}\right)^\alpha \left(\frac{f_2}{f_{02}}\right)^\beta \left(\frac{f_{01} - \delta}{f_1 - \delta}\right)^\gamma \quad (1.17)$$

Бу тенгламанинг чап томонидаги айирма $1 - \frac{[M]}{[M_0]}$ мономерларнинг сополимерга айланиш даражасини кўрсатади.

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2}; \quad \beta = \frac{r_1}{1 - r_1}; \quad \gamma = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)}; \quad \delta = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2};$$

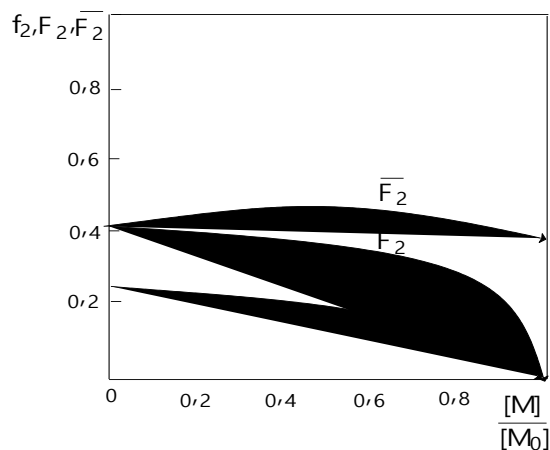
α , β , γ , ва δ - даражаларнинг қийматлари, уларни сополимерланиш катталикларини аниқлагандан сўнг ҳисоблаб топилади. Демак, (1.17) тенглама сополимерланиш даражаси билан дастлабки мономерлар харалашмаси таркиби ўртасидаги боғлиқликни ҳисоблаб топиш инкони беради. Натижада M_2 мономерга нисбатан сополимернинг ўртача таркибини F_1 ёки F_2 ҳисоблаш мумкин:

Демак,

$$F_2 = (f_{02} - f_2 \frac{[M]}{[M_0]}) / (1 - \frac{[M]}{[M_0]}) \quad (1.18)$$

1.4 - расмда M_2 мономернинг сополимер таркибидаги ва дастлабки мономерлар аралашмасидаги моляр қисмлари f_2 , F_2 , $\bar{F}_2$ нинг сополимерланиш даражасига боғлиқлик диаграммаси келтирилган.

Мономерлар бўғинларини сополимернинг молекуляр занжирида кетма-кет тақсимланишини ва жойлашиш тартибини r_1 ва r_2 катталиклар қийматини аниқлаш ёрдамида ҳисоблаб топишимиз мумкин.



1.4. – расм. Акрилонитрил(1) ва метилметакрилатнинг (2) полимерланиш даражаси билан мономер-аралашмасининг таркиби f_2 бошланғич дастлабки таркибини F_2 ва сополимердаги M_2 мономернинг ўртача моляр қисми билан $\bar{F}_2$ қийматлари ўртасидаги боғланиш эгрилиги. $r_1=0,15$, $r_2=1,22$. f_2, F_2 ва $\bar{F}_2$ – мономерларнинг моляр қисми. f_{02}, M_2 -мономернинг бошланғич моляр қисми

Агҳар n та мономер (M_1) бўғинининг сополимер занжирида кетма-кет жойлашишини n билан белгиласак, у ҳолда: $P_{1.1}^{n-1}$ – M_1 мономернинг полимерланиш даражаси.

$$n1 = P_{1.1}^{n-1} \cdot P_{1.2} \quad (1.19)$$

Бунда

$$P_{1.1} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_1]} + r_1 [M_1]$$

Бундан

$$P_{1.2} = 1 - P_{1.1}; P_{1.2} = \sum_1^{\infty} P_{1.1}^{n-1} = 1$$

Бўлгани учун n қиймати занжир узунлиги бўйлаб M_1 бўғинларининг кетма-кет тақсимланган қисмларига сон жиҳатдан тенг бўлади. У ҳолда сополимер занжирида M_1 мономер бўғинларининг кетма-кет тақсимланиши:

$$\frac{{}_n Q_m}{\sum_1^{\infty} {}_n Q_{n1}} = n P_{1.1}^{n-1} \cdot P_{1.2}^2 \quad \text{га тенг бўлади.} \quad (1.20)$$

Занжирнинг кетма-кетлик қисмидан M_1 мономернинг ўртача моляр миқдорини топамиз.

$$\overline{n_1} = \sum_1^{\infty} {}_n Q_{n1} / \sum_1^{\infty} Q_{n1} = \frac{1}{P_{1.2}}; \overline{n_1} = \frac{1}{P_{1.2}} \quad (1.21)$$

Сополимер занжиридаги M_2 мономернинг кетма-кетлиги учун

$$\overline{n_2} = \frac{1}{P_{2.1}} \quad (1.22)$$

билан ифодаланади.

Худди шу усул билан сополимер макромолекуласи занжирининг ҳар қандай узунликдаги хоҳлаган қисми таркибидаги кетма-кетликни аниқлаш мумкин. Харвуд юқоридаги усулни бирмунча соддалаштириб, занжирнинг ҳар 100 мономер бўғинидан иборат қисми учун қуйидаги ифодани таклиф этди (ҳар хил боғланишлар учун).

$$\%(M_1-M_2)=P/2;$$

$$\%(M_2-M_1)=P/2;$$

$$\%(M_1-M_1) = \%(M_1-P/2); \quad \%(M_1-M_2) = \%(M_2-P/2) \quad (1.23)$$

1.2-жадвал

Сополимернинг таркибида мономерлар бўғинларининг

кетма-кет жойлашиш тартиби

Диада ва триаданинг турлари	ҳосил бўлиш эҳтимоллиги	Триада диаданинг умумий сонига нисбатан қисми
M_1M_2 M_1M_2 M_2M_2 M_2M_2	$\left. \begin{matrix} P_{1.1} \\ P_{1.2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$ $\left. \begin{matrix} P_{2.2} \\ P_{2.1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F1\Pi_{1.1}$ $F1\Pi_{1.2}$ $F2\Pi_{2.2}$ $F2\Pi_{2.1}$
$M_1-M_1-M_1$ $M_1-M_1-M_2$ $M_1-M_2-M_1$ $M_1-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_2$ $M_2-M_2-M_1$ $M_2-M_1-M_2$ $M_2-M_1-M_1$	$\left. \begin{matrix} P_{1.1}P_{1.1} \\ P_{1.1}P_{1.2} \\ P_{1.2}P_{2.1} \\ P_{1.2}P_{2.2} \end{matrix} \right\} \sum = 1$ $\left. \begin{matrix} P_{2.2}P_{2.2} \\ P_{2.2}P_{2.1} \\ P_{2.1}P_{1.2} \\ P_{1.2}P_{1.1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$	$F1 \Pi_{1.1} \Pi_{1.1}$ $F1 \Pi_{1.1} \Pi_{1.2}$ $F1 \Pi_{1.2} \Pi_{2.1}$ $\Pi_1 \Pi_{1.2} \Pi_{2.2}$ $\left. \begin{matrix} F_2 P_{1.1} P_{2.2} \\ F_2 P_{2.2} P_{2.1} \\ F_2 P_{2.1} P_{1.2} \\ F_2 P_{2.1} P_{1.1} \end{matrix} \right\} \sum = 1$

Юқори келтирилган тенгламалар асосида ҳисоблашларга кўра сополимер занжирининг бирор кесмасида мономерлар қуйидагича тартибда ўзаро кетма-кет жойлашган бўлиши мумкин (1.2-жадвал).

Бу ерда $\%M_1$ ва $\%M_2$ сополимер таркибидаги M_1 ва M_2 мономерларнинг масса миқдори. P -сополимернинг тузилиши сон жиҳатдан бир хил таркибли мономер бўғинларининг кетма-кетлик сони.

Занжир кетма-кетлигининг ўртача узунлиги M_1 ва M_2 учун:

$$\overline{n_1} = \% \frac{2M_1}{R}; \overline{n_2} = \% \frac{2M_2}{R}$$

Диадаларнинг кетма-кетлик этимоллиги

$$P_{1,2} = \frac{R}{\%2M_1}; p_{1,1} = \left(\%M_1 - \frac{R}{2} \right) / \%M_1$$

$$P_{2,2} = \left(\%M_2 - \frac{R}{2} \right) / \%M_2; P_{2,1} = \frac{R}{\%2M_2} \quad (1.24)$$

$$P_{2,2} + R_{2,1} = 1 \text{ бўлади}$$

Худди шу усулда M_2 мономер бўғини учун занжирнинг хоҳлаган қисмидаги кетма-кетлик эҳтимоллиги ҳисоблаб топилади. Шундай қилиб, сополимер таркиби r_1 ва r_2 катталикларининг мономерлар ва ўзаётган макрорадикалларнинг хусусиятларига боғлиқ эканлигини кўрамиз. 1917 йилда Т.Алфрей ва К.Прайс сополимерланиш доимийликларини реакцияга киришаётган мономерларнинг тузилишига боғлиқлигини ўзлари ишлаб чиққан Q-е схемасида кўрсатиб бердилар. Бу схемада ҳар бир ўсувчи занжирнинг доимийлигини 4 та катталик орқали ифодаланади.

$$k_{1,1} = P_1 \cdot e_1 \cdot \exp[-e_1^2]$$

$$k_{1,2} = P_{12} \cdot \exp[-e_1 \cdot e_2]$$

Бу ерда P -ўсаётган радикалнинг реакцияга киришиш қобилияти; e -молекуладаги қўшбоғ қувватини кўрсатувчи катталик (умуман P ва мономер ва радикалнинг кучланганлигини кўрсатувчи катталикдир).

Мономер молекуласининг ва ўсаётган M_1 радикалнинг ўринбосарлар таъсирида кутбланишини кўрсатувчи катталиклар e_1 ва e_2 билан ишораланади. Уларнинг қиймати мусбат ва манфий бўлиши мумкин. $k_{1,1}$ ва $k_{1,2}$ нисбий қийматларини r_1 катталик орали ифодалаб, (1.24) тенгламани қуйидаги кўринишга келтирамыз:

$$r_1 = \frac{k_{1.1} P_1 Q_1 \exp[-e^2]}{k_{1.2} P_1 Q_2 \exp[-e_1 e_2]} = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1 (e_1 - e_2)] \quad (1.25)$$

шунингдек,

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2 (e_2 - e_1)] \quad (1.26)$$

Бу иккала тенгламанинг ўзаро кўпайтмасидан

$$r_1 r_2 = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad (1.27) \text{ ҳосил бўлади.}$$

Юқорида келтирилган эмпирик тенгламалар асосида мономерларнинг (Q-е схемаси ёрдамида) реакцияга киришиш қобилиятларини тажриба йўли билан аниқлаш мумкин.

Прайс ва бошқа тадиқиқотчилар стиролнинг нисбий реакцион фаоллигини эталон сифатида $Q=1$ ва қутбланишини $e = -0,8$ га тенг деб қабул қилиб, қатор мономерлар учун юқоридаги эмперик тенглама ёрдамида ва e нинг қийматларини ҳисоблаб чиқдилар.

Бу схеманинг назарий асосларини қониқарли деб бўлмайди, чунки (-е) схемаси асосан эмперик ва тахминий характерга эга бўлгани учун назарий асосга эга эмас. Шунга қарамай, амалий тажрибалар асосида бу схемадан фойдаланиб сополимерланиш катталикларининг қийматларини изоҳлаб бериш мумкин. Кейинги вақтларда ва e нинг қийматларини мономерларнинг физикавий хоссаларини ўрганиш ёрдамида аниқлашга уринишлар бўлди. Натижада бу усул ёрдамида мономерлар таркибидаги қўшбоғнинг УФ- нур ютишини ўрганиш билан мономернинг нур ютиш максимуми λ_{n-1} билан боғлиқлиги орасидаги чизикли коррелятив боғланиш аниқланди. Бундан ташқари ЯМР усули ёрдамида ҳамқўшбонинг қутбланиши e билан $^{13}_6\text{C}$ атомининг кимёвий силжиши ўртасидаги боғланиш аниқланди. Шундай қилиб, ва e нинг қийматларини аниқлаш билан ҳали ўрганилмаган мономерлар системаси учун r_1 ва r_2 қийматларини ҳисоблаб чиқиб, уларнинг нисбий реакцияга фаоллиги ҳақида мулоҳаза юритиш мумкин бўлди.

Сополимерланиш жараёнига ҳароратнинг таъсири яққол кўзга ташланади. Бундай ҳолатда сополимерланиш реакциясининг механизми ҳам ўзгаради. Радикал сополимерланиш жараёнининг характерли асосларидан бири r_1 ва r_2 қийматларига эритувчи табиатининг амалда таъсир қилмаслигидир. Сополимерланиш даврида полимер фазасининг ажралиши гетерофазали сополимерланишга олиб келади. Натижада ҳосил бўлаётган сополимернинг таркиби бир жинсли фазада ҳосил бўлган сополимер таркибидан фарқ қилади. Бу чекланишлар сополимерланиш жараёнини бирор муҳитда, чўктирувчи моддалар иштирокида ёки инерт эритувчиларда олиб борилганда деярли кузатилмайди. Сополимер қутбсиз муҳитда қўшимча равишда қутбланган мономер молекуласи билан, қутбли муҳитда эса камқутбланган мономер билан бойийди. Гетерофазали сополимерланишда ҳар хил фазада бир вақтда турли хил реакцияларнинг бориши натижасида сополимер ҳар хил композициялардан таркиб топган бўлади. Сополимерланиш жараёнини суспензияда ёки эмулсияда олиб борилганда, мономерларнинг сув фазасидаги эрувчанлиги ва мицеллада мономер молекуласининг ҳар хил тезликларида диффузияланишида ҳосил бўлаётган полимер заррачаларни танлаб ютиши натижасида сополимерларнинг таркиби ҳар хил бўлади. Айниса радикал сополимерланиш жараёнига реакцион муҳитнинг табиати ҳам катта таъсир кўрсатади бу таъсир мономерларнинг функционал фаол гуруҳлари билан фаол марказлар ўртасида донор акцептор боланишлар ҳосил бўлиши натижасида рўй беради. Бу боғланишлар асосида реакцияга киришаётган мономерларнинг функционал гуруҳи билан фаол марказлар кучланганлигига боғлиқ ички молекуляр комплекслар ҳосил қилади. Бу комплексларнинг мономер молекулалари билан бирикиши натижасида сополимер таркиби ўзгаради.

Молекуласи таркибида асосли хосаси бўлган функционал гуруҳларга эга мономерлардан ҳосил бўлган сополимерлар таркибига Люис кислоталари катта рол кўрсатади. Радикал сополимерланиш жараёнига муҳитнинг таъсирини ўрганиш ҳам катта аҳамиятга эга. Сополимерларнинг

композицион бир хиллик таркибини ошириш ва занжирдаги мономер бўғинларнинг қатъий тартибда жойлашиш кетма-кет даражасини бошқариш ва фаол мономерлар билан пассив мономерлар асосида масадга мувофик сополимерлар олиш учун сополимерланиш жараёни ўзига хос хусусиятга эга бўлган махсус фаол муҳитлар таъсирида олиб борилади.

Радикал сополимерланиш жараёнининг кинетик қонуниятлари ифодасини келтириб чиқариш учун фақат занжирнинг ўсиш реакциялари асосида эмас, балки занжирнинг узилиши ва иницирланиш фаол марказ ҳосил бўлиш тезликларини ҳисобга олишга тўғри келади. Эркин радикалларнинг умумий миқдорини ўзгармас деб, занжирнинг узилиши қуйида келтирилган 3 турдаги реакцияларнинг тезликларидан иборат бўлади деб фараз қиламиз:

$$K_{1,1}$$

$\sim M_1 + M_1 \sim \rightarrow \sim M_1-M_1 \sim$ бир типдаги узилиш реакциялари

$$K_{2,2}$$

$\sim M_2 + M_2 \sim \rightarrow \sim M_2-M_2 \sim$ бир типдаги узилиш реакциялари

$$K_{1,2}$$

$\sim M_1 + M_2 \sim \rightarrow \sim M_1-M_2 \sim$ қарама-қарши типдаги узилиш реакциялари

$v_{ин} = v_{уз} = k[M]^2$ стационар ҳолат учун фаол марказ ҳосил бўлиш реакциясининг тезлиги:

$$v_{ин} = (k_{уз})_{1,1}[M_1]^2 + (k_{уз})_{1,2}[M_1][M_2] + (k_{уз})_{2,2}[M_2]^2 \quad (1.28)$$

Занжир ўсишининг умумий тезлиги эса қуйидагича тенг бўлади:

$$-\frac{d[M_1] + d[M_2]}{dt} = k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1] + k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]$$

Сополимерланиш жараёнининг умумий тезлиги эса занжирнинг узилиш реакцияларини ҳисобга олган ҳолда қуйидагича ифодаланади:

$$v_{\text{сop}} = \frac{r_1[M]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2[M_2] \cdot \sqrt{v_{in}}}{\sqrt{r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\varphi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2 \delta_2^2 [M]^2}} \quad (1.29)$$

бундан

$$\delta_1 = \sqrt{\frac{(k_{uz})_{1.1}}{k_{1.1}^2}}; \quad \delta_2 = \sqrt{\frac{(2k_{ux})_{2.2}}{k_{2.2}^2}} \varphi$$

$$\varphi = \frac{(k_{uz})_{2.2}}{2(k_{uz})_{1.1}(k_{uz})_{2.2}}; \quad \text{бу ерда} \quad (k_{yz})_{1.2}; (k_{yz})_{2.2};$$

$(k_{yz})_{1.1}$ - занжирнинг узилиш тезликларининг доимийликлари.

карама-қарши занжирнинг узилиш катталигининг қиймати $\varphi \geq 1$ бўлади. Демак, мономер бўғинларининг сополимер занжирида кетма кетлиги ортиши билан яъни, $r_1 r_2 \leq 1$ нинг камайиши билан φ қиймати ортиб боради. Демак, занжирнинг узилишида қутбланиш эффекти е донор-акцептор ўзаро таъсир кўринишида (худди занжирнинг ўсиши давридагидек) керакли омил ҳисобланади. Масалан, винилацетат-стирол системасида пасив мономернинг фаол мономер билан сополимерланиш жараёнида мўл микдор стирол таъсирида винилацетатнинг полимерланиши тўхтайди. Яъни “фаол” стирол винилацетат радикали билан бирикиб, унинг фаоллигини сусайтиради. Натижада макромолекула занжири винилацетат ва стирол бўғинларидан иборат сополимер ҳосил бўлади.

Шундай қилиб, турли хил фаолликка эга бўлган мономерларнинг ўзаро сополимерланишидан саноат талабларига жавоб берадиган юқори техникавий ва амалий хоссаларга эга бўлган полимерлар яратиш мумкин.

Маълум мақсадли хусусиятларга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар яратишда, кимё саноатида синтетик каучуклар, пластмассалар, ионитлар, синтетик толалар ишлаб чиқаришда сополимерланиш жараёнидан кенг фойдаланилади.

1.2. Метакрил сополимерлар синтези ва уларнинг хоссалари

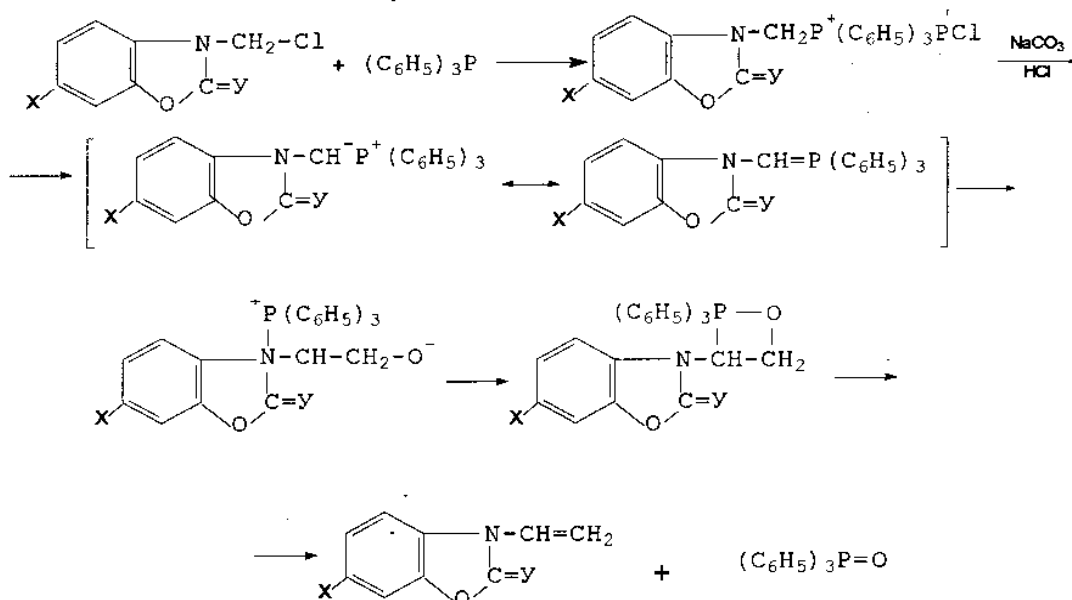
Илмий-техник тараққиёт тезлашуви фақат саноат ўсиши билан эмас, полимер материаллар ва улардан тайёрланган буюмлар хизмат қилиш муддати ва сифати ортиши билан ҳам белгиланади. Бу вазифа жуда долзарб бўлиб кўп тоннали полимерлар: полиметилметакрилат, полистирол, поливинилхлорид ва полиакрилонитрилларнинг саноатда кенг қўлланилиши уларнинг бебаҳо комплекс хоссаларига боғлиқдир, лекин уларнинг турли аномал ҳолатларга барқарорлиги пастдир. Бундан келиб чиққан ҳолда полимер тизимлар учун самарали юқори молекуляр барқарорлаштирувчиларни синтез қилиш имкониятларини излаш муҳимдир.

Полимер материалларни барқарорлаштиришнинг бир неча усуллари мавжуд, биринчиси полимерга қуйи молекуляр барқарорлаштирувчи қўшиши, иккинчиси юқори молекулали барқарорлаштирувчи қўшиш, учинчиси кимёвий барқарорлаштириш, яъни асосий мономерга оз миқдорда барқарорлаштирувчи гуруҳ сақлаган мономердан қўшиб сополимерлаштиради. Полимер макромолекуляр занжирига барқарорлаштирувчи молекуласини киритиш барқарорлаштирувчи гуруҳни макромолекулада текис тақсимланиши, органик эритувчи муҳитида ютилмаслигини, юқори ҳароратда учиб чиқмаслигини, уларнинг хизмат қилиш муддатини узайтириш имкониятини беради [19-21].

Қатор ишлардан кўриниб турибдики, макромолекуланинг асосий ёки ён занжирига барқарорлаштирувчи бўғинни киритиш ҳисобига акрил полимерларни кимёвий барқарорлаштириш ўз-ўзини барқарорлаштирувчи полимер тизимлар ҳосил бўлишига олиб келади [22-25]. Муаллифларнинг фикрича, кимёвий боғланган барқарорлаштирувчи қуйи молекулали аналогига нисбатан самаралироқдир.

Муаллифлар 2-меркаптобензтиазолнинг аллил аналогини уни ацетилен билан виниллаб синтез қилдилар. Синтез жараёни босим остида, катализатор ўючи калийни диоксандаги эритмаси иштирокида олиб борилди. Автоклавда ацетиленнинг бензоксазолинтон билан реакцияси КОН иштирокида олиб

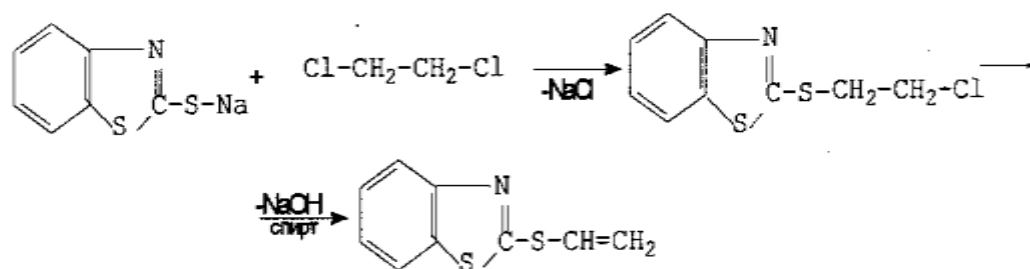
борилганда фақат N-винилтиобензоксазол ҳосил бўлади. 3-хлорметилбензоксазолон ва 3-хлорметилбензоксазолинтионларга учфенилфосфин таъсир қилдириб 3-винилбензоксазолинон ва 3-винилбензоксазолинтионлар юқори чиқимда ҳосил қилинди. Ушбу ишларда синтез қилинган мономерларнинг полимерланиши ва сополимерланиши келтирилмаган.



Бу ерда $X = -H$ ёки $-Cl$, $Y = C$.

2-меркаптобензтиазол ҳосилаларининг ҳарорат ва ёруғликка барқарорлигини ўрганиш масадида метилметакрилатнинг 2-меркаптобензтиазолни C- ва N- аллил ҳосилалари билан сополимерлари синтез қилинган, улар ультрагунафша нур ва иссилик таъсирига барқарордир [38].

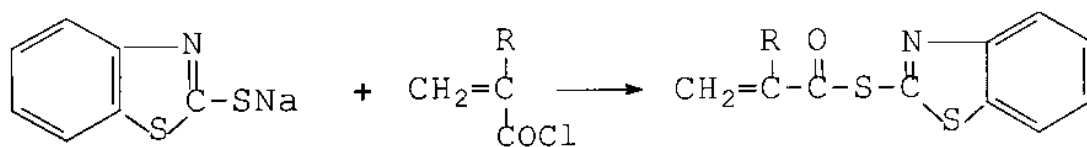
Илмий изланувчилар 2-винилтиобензтиазолни 2-меркаптобензтиазолни ишорий-металли тузига 1,2-дихлоретан таъсир қилдириб, сўнгра ҳосил бўлган хлорметилмеркаптобензтиазолни ишқорнинг спиртли эритмасида дегидрохлорлаб қуйидаги схема бўйича олинди.



Ҳосил бўлган бензтиазолтионнинг С-винил ҳосиласи радикалли инициаторлар иштирокида яхши полимерланади.

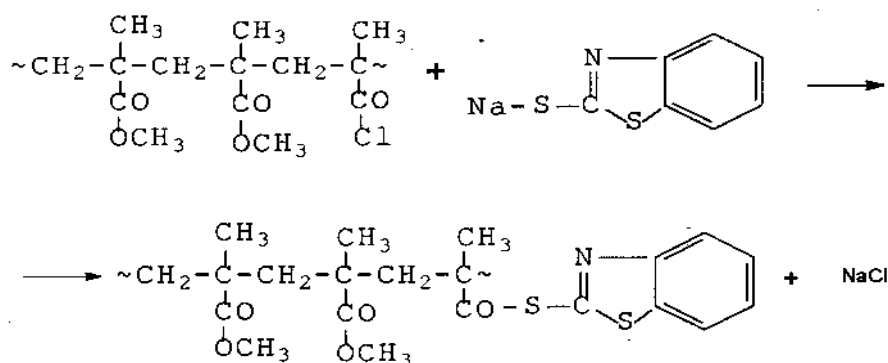
Полимерларнинг термо- ва нурга барқарорлиги метиленхлорид эритмасида ультрабинафша нур таъсирида ўрганилди. Макромолекула асосий занжири таркибида меркаптобензтиазолни С- ва N- аллил ҳосилалари бўғини миқдори ортиши билан полимерларнинг термо- ва нурга барқарорлиги самарали ортади. Аниқландики, полиметилметакрилатни бензолдаги эритмаси 8 соат ультрабинафша нур таъсир қилдирилганда тавсифий қовушоқлиги 120 мартага камаяди, 3,0 масс.% N- аллил-меркаптобензтиазол сақлаган сополимери метиленхлориддаги эритмаси 12 соат нурлантирилганда қовушоқлик 4,7 маратоба камайган. Динамик термогравиметрия усулини кўрсатишича, кам миқдорда (0,1-3,0 масс.%) меркаптобензтиазолни С- ва N - аллил ҳосилалари сақлаган сополимерлар полиметилметакрилатга нисбатан ҳароратга барқарордир. Полиметилметакрилатни 643 К ҳароратда массаси камайиши 97,5% га тенг, 3,0 ва 4,5 масс.% N- аллилмеркаптобензтиазол сақлаган сополимерларида масса камайиши тегишлича 86,0% ва 70,0% ни ташкил этади.

Муаллифлар 2-меркаптобензтиазол ва метакрилилхлорид асосида олинган барқарорлаштирувчи гуруларни сақлаган мономерларни синтез қилдилар. 2-тиобензтиазолметилметакрилат мономерни органик эритувчи муҳитида 2-меркаптобензтиазолнинг ишорий металли тузига метакрилилхлорид таъсир қилдириб олинди. Реакция схемаси қуйидагича [23,24]:

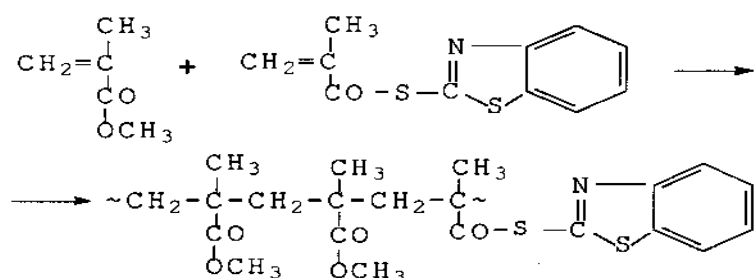


Бу мономер кутбли ва кутбсиз органик эритувчи муҳитида радикаллы инициаторлар иштирокида енгил полимерланади. Мономер ва инициатор бўйича реакция тартиби, ҳамда фаолланиш энергияси аниқланган. Тажрибалар кўрсатишича 2-тиобензтиазолметилметакрилат метилметакрилат ва стирол билан осон сополимерланади. Дастлабки мономерлар аралашмасида олтингугурт сақлаган мономер миқдори ортиши билан сополимерланиш тезлиги ортади, сополимерлар эритмалари қовушқоқлиги эса камаяди. Бу ҳодиса тиазол гуруҳини занжирнинг узатилиш реакциясида иштирок этиши билан изоҳланади. Метилметакрилат ва 2-тиобензтиазолметилметакрилат системаси учун сополимерланиш доимийликлари Файнман-Росс усулида аниқланди, уларнинг қийматлари $r_1=7,4$ ва $r_2=0,04$ га тенг. Олинган натижаларга асосланиб 2-тиобензтиазолметилметакрилат сополимерланиш жараёнини ингибирламайди ва ўзи сополимерланиш реакциясига енгил киришади.

Кимёвий барқарорлаштирилган метилметакрилат полимерлари синтезини ўрганишни давом эттириш шуни кўрсатдики, метилметакрилат оз миқдордаги метакрил кислотаси хлорангидриди билан сополимерланиши амалга оширилди, сўнгра унга 2-маркаптобензтиазол ишорий металли тузи таъсир эттириб барқарорлаштирувчи бўғини сақлаган метилметакрилат сополимери қуйидаги схема бўйича олинди:



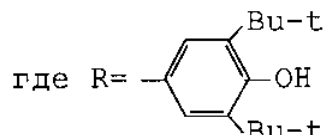
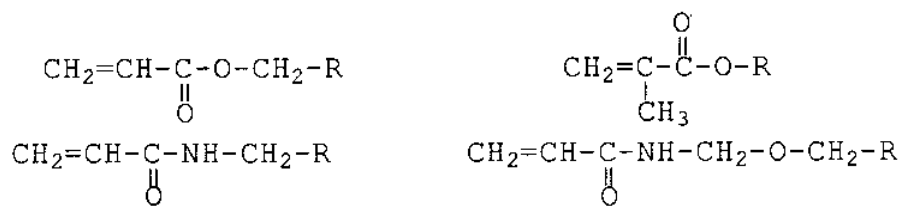
Муаллифлар анологик структурали сополимерни метилметакрилат ва 2-тиобензтиазолметилметакрилатни сополимерлаб синтез қилдилар.



Аниландики, дастлабки мономерлар аралашмасида 2-тиобензтиазолметилметакрилатни миқдори ортиши билан ҳосил бўлаётган сополимер молекуляр массаси камаёди. Молекуляр массанинг камайиши тиобензтиазол гуруҳини занжирнинг узатилиш реакциясида қатнашиши билан тушинтирилади [22].

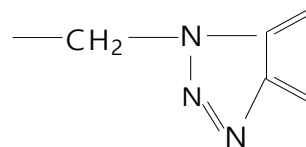
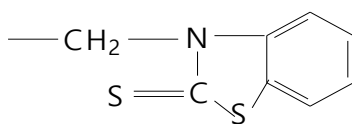
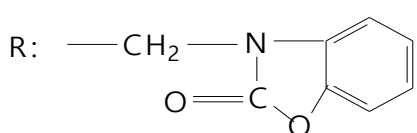
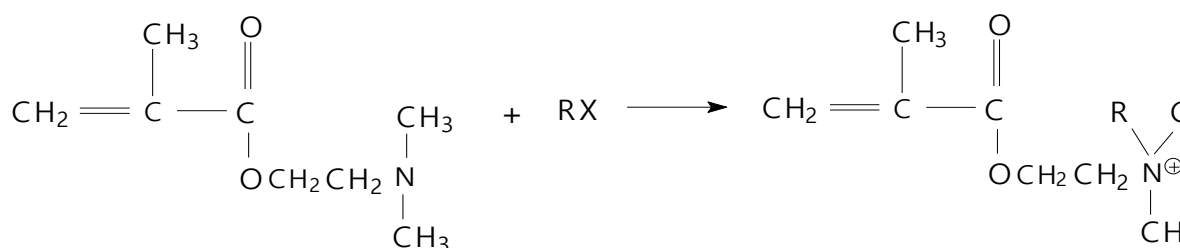
Акрил кислотаси хлорангидридига актсептор учламчи аминлар иштирокида бензоксазолинон таъсир қилдириш йўли билан акрилоилбензоксазолинон синтез қилинди. Бу мономерлар радикалли инициаторлар иштирокида енгил полимерланади. Сополимер чиқими акрилоилбензоксазолинон билан акрил ва метакрил кислотаси, винилпирролидон, винилацетат сополимерланишида сомономерлар нисбати 0,5:0,5 молъ.% ва сополимерланиш вақти 8 соат, ҳарорат 358 К, инициатор концентратсияси 0,5 масс.% бўлганда тегишлича 43,5; 46,5; 50,8 ва 30,6% га тенг бўлди.

Илмий изланувчилар иккиучламчи бутил-4- гидроксibenзол спирти асосида бир қатор акрил ва метакрил мономерларни синтез қилдилар ва уларнинг стирол билан сополимерланишини ўрганиб барқарорлаштирувчи гуруҳли сополимерларни синтез қилдилар.



Бу муалифлар фенол турдаги винил мономерларни ва уларнинг радикал полимерланишини ҳамда стирол ва малеин ангидрид билан сополимерларини синтез қилдилар. Синтез қилинган сополимерлар термооксидланиш деструкциясига юқори барқарорликни намоён қилди.

А.Т. Жалилов ва унинг шогиртлари N,N-диметиламиноэтил-метакрилатга таркибида азот-, кислород- ва олтингугурт сақлаган гетероҳалқали бирикмаларни таъсир қилдириб тўртламчи мономер тузларни синтез қилдилар ва уларнинг радикал полимерланишини ўргандилар.



X: Cl; Br.

Инициирловчи тизим сифатида бензоил пероксиди – таркибида азот ва кислород сақлаган гетероароматик бискарбон кислоталар ишлатилди, ҳамда ДАК иштирокида полиметилметакрилат синтез қилинди. Оксидланиш – қайтарилиш инициирлаш тизими иштирокида олинган полиметилметакрилат

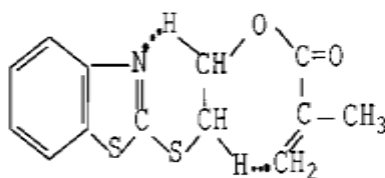
термобарқарорлиги ортди. Азот сақлаган бирикмаларга нисбатан олтингутурт сақлаган бирикмалар термобарқарорлиги юқори бўлди. Ҳарорат 523-573 К дан ортганда полиметилметакрилат радикалли билан деполимерланади, реакция занжирнинг диспропорцияланиш босқичида ҳосил бўлган структурасида “нуқсон” бўлган жойидан деструкцияланиш кетади. Полимернинг термо барқарорлигини ошириш учун занжир охирида жойлашган “нуқсон” ли гуруҳни химоя қилиш ва тизимга инициирлаш босқичида радикалли ингибиторларни киритиш лозим.

Метилметакрилат полимерланиши дициклогексилпероксидикарбонат инициатори ҳамда α,β -тўйинмаган альдегидлар, кетонлар (1,0 мол.%) ва учламчи бутилбор (0,8 моль.%) иштирокида олиб борилганда термооксидланиш деструкциясига чидамлилиги юқори куйи молекуляр полиметилметакрилат олинди. Молекуляр массани таркибига келтириш тўйинмаган карбонил бирикмани ўсаётган полимер занжирига оз-оздан қўшиб C_{N2} – алмашиниш натижасида охирида бор сақлаган гуруҳ ҳосил бўлиши билан амалга оширилади. Аниқландики, гидрохинонни (1,5 масс.% гача) тизимга ўшимча киритиш полимер молекуляр массаси ўзгариши, айниса полиметилметакрилатни термооксидланиш деструкциясига барқарорлиги ортишига ва жараён кинетик кўрсаткичлари ўзгаришига олиб келади [27,36].

Муаллифлар фталимид, сукцинимид ва нафтилимид асосида метакрил ҳосилаларни синтез қилдилар. Уларнинг метилметакрилат ва стирол билан радикал полимерланиш ва сополимерланиш қонуниятлари ўрганилган. Кўриниб турибдики, нисбатан оз миқдорда (0,5-3,0 масс.%) имид гуруҳини сақлаган мономер асосий макромолекула занжирига киритилса, термооксидланиш ва фотооксидланишга барқарорлиги сезиларли даражада ортади. Барқарорлаштирилмаган гомополимерга нисбатан барқарорлаштирилган полимер намуналарида бошланғич парчаланиш ҳароратни ва юқори парчаланиш тезлиги юқори ҳарорат соҳаси томонга силжийди. Аниқландики, полимерларнинг юқори термобарқарорлик эффекти 0,5-3,0

масс.% барқарорлаштирувчи қўшилганда кузатилди, бу ички молекуляр барқарорлаштиришни юқори самарали эканлигини кўрсатади. Ушбу ишларда имид гуруҳини сақлаган метакрил сополимерлар термооксидланиш деструкциясини механизми келтирилмаган.

Муаллифлар метилметакрилат билан 2-меркаптобензтиазолнинг тўйинмаган ҳосилалари: 2-винилбензтиазол, 3-винилбензтиазолтион ва 2-тиобензтиазолилэтилметакрилатлар сополимерланиш реакциялари ўрганилди. Меркаптобензтиазолнинг С- ва N-винил ҳосилалари реакция қобулиятини тушинтириш мақсадида сополимерланиш реакцияси юқори ҳосил бўлиш даражасида ўрганилди. Бу маълум бўлдики, 2-тиобензтиазолил-этилметакрилат секинлаштирувчи таъсири юқори конверсияда кузатилди, бу тизим қовушқоқлиги ортиши билан боғлиқ бўлиб, юқори даражада полимерлашда иккинчи мономер занжир узатилиш реакциясида қатнашади. Шундан келиб чиққан ҳолда, муаллифларнинг фикрича, тиобензтиазол гуруҳи томонидан ҳосил бўладиган фазовий қийинчилик полимерланиш жараёни тезлигига ўз таъсирини кўрсатади. ЯМР спектроскопия натижасига кўра тиобензтиазилэтилметакрилат олти аъзоли ҳосил бўлишига мойилдир.



Бундай ҳалқалар ҳосил бўлиши мономерлар молекуласини кейинги бирикишини фазовий қийинлаштиради. Метилметакрилат ва 2-тиобензтиазолилэтилметакрилат тизими учун Файнман-Росс усулида сополимерланиш константалари аниқланди: $r_1 = 1,05$ ва $r_2 = 0,5$ тенг экан.

Илмий изланувчилар полиметилметакрилат термобарқарорлигига инициирловчи тизим “бензоил пероксид-ферроцен” таъсирини ўргандилар. Ферроцен иштирокида олинган полиметилметакрилат парчаланиш ҳарорати нисбатан юори, 303 К да синтез илинган полиметилметакрилатни ферроцен

($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) иштирокида бошланғич парчаланиш ҳарорати 551 К га тенг, 333 К ҳароратда синтез қилинганники тегишлича 530 К га тенгдир. Масса ортиши дифференциал эгри чизикларидан аниқланишича, ферроцен иштирокида полимерланиш олиб борилганда паст ҳароратда (503 К) парчаланиш кескин камаяди, бу охирдаги тўйинмаган гуруҳнинг деполимерланишни инициирлаши билан боғлиқ. Бу ерда полимерларни кимёвий барқарорлаштириш масаласи ечимлари етарлича ўрганилмаган. Бу таркибида гетеро ҳалқа ва акрил гуруҳи сақлаган барқарорлаштирувчиларни синтез қилишнинг қийинлиги билан боғлиқдир. Таркибида барқарорлаштирувчи сақлаган мономерлар сополимерланиш жараёнида занжирнинг узатилиш босиқчида иштирок этиши, натижада ҳосил бўлаётган сополимернинг молекуляр массаси камаяди.

Акрил ва метакрил кислотаси асосида олинган олигомерлар ва полимерлар ёки полиэлектролитлар техникада ва саноатда кенг қўлланилмоқда. Айниқса буларга полиакрилатлар ва полиметакрилатлар киради, улар юқори ҳароратга ва қуёш нурига барқарорлиги, шаффофлиги ва физик – кимёвий, механик хоссалари яхшилиги, осон буюм ясаш мумкинлиги билан бошқа полимерлардан фарқ қилди.

Акрил ва метакрил кислотаси гомополимерлар ва боша мономерлар стирол, винилхлорид, акрилонитрил, винилиденхлоридлар билан олинган сополимерлари катта амалий аамиятга эга, масалан, метилметакрилат билан акрил ва метакрил кислота сополимери – эмульгатор, метилметакрилат билан бутилакрилат сополимери – мастика, бўёқ, органик шиша, метилметакрилат билан акрилонитрил ва стирол сополимери – қуйма материаллар олишда ишлатилади.

Илмий изланувчилар акрил ва метакрил кислотаси асосида полимерларни қайта ишлашни синчиклаб ўргандилар. Акрил, метакрил кислота ва юори спиртлар полиэфирлари спирт радикали тузилишига қўра турли консистенцияга эга. Спирт радикалидаги углерод атоми сони ортиши билан улар асосидаги полимерлар юмшаш ҳарорати пасаяди, октил эфирли

полимерлари қовушок суюқликлардир. Акрил кислота полиэфирлари юмшаш ҳарорати, полиметилакрилат $+3^{\circ}\text{C}$, полиэтилакрилат -25°C , полибутилакрилат -45°C , тегишли метакрил кислотси полиефири полиметилметакрилат $+100^{\circ}\text{C}$, полиэтилметакрилат $+65^{\circ}\text{C}$ ва полибутилметакрилат 33°C га тенг. Метакрил ва акрил полимерлар орасида уларнинг кимёвий ва термик барқарорлиги бўйича фарқ юзага келади. Полиметакрилатлар полиакрилатларга нисбатан сувга барқарордир. Полиметакрилатлар мономергача деполимерланади, полиакрилатлар еса атига 1,0% мономер ҳосил бўлади, кўп миқдорда занжирли кислоталар спиртлар ажралиб чиқади.

Акрил ва метакрил кислотаси ҳамда уларнинг сувдаги эритмасининг полимеризацияланишини ўрганиш жараёнида уларнинг п кўрсаткичи ҳар хил эканлиги, п кўрсаткичи 6-7 гача кўтарилиши билан реакция тезлиги тез пасаяди, ушбу олат системада кам реакцияга киришувчи фаол кислота анионларининг кўпайиши натижасидир. Кейинги п кўрсаткичи кўтарилиши билан полимеризация тезлиги ва полимерларнинг молекуляр массалари метакрил кислотасида п 7-12, акрил кислотасида п 7-11 бўлганда кўтарилади. Полимеризация тезлиги ортиши билан H^{+} иони билан ионланган радикални ошириш керак, бунинг натижасида реакция тезлиги занжирнинг узайишига сабаб бўлади.

Акрил ва метакрил кислоталар сувли эритмаларда кислород, пероксидлар, персульфатлар ёрдамида полимерланади. Метакрил кислотаси α -ҳолатдаги метил гуруҳи борлиги учун акрил кислотасига нисбатан реакцион қобилияти яхшироқ. Полимерлар сувда эрийди, органик эритувчиларда эримади. Тоза акрил кислотасининг эфири хона ҳароратида осон полимерланади; ноқулай шароитда улар ҳарорат 5°C дан ошмаган ҳолатда сақланиши керак, акс ҳолда портлаши мумкин. Полиметилметакрилат эфири полиакрил эфирига нисбатан юқори ҳароратга чидамли. Метакрил полимерини мақсадли ишларга тиниқ том ёпичлар ва шишали материаллар тайёрланади. Шундай экан нима учун

юмшоқ акрил полимерларидан паст ҳароратга чидамли материаллар олинади, шишаланиш ҳарорати нормал ҳароратга нисбатан паст. Метакрил полимерлар акрил полимерларга нисбатан кимёвий, ҳамда иссиқликка ва сувга барқарордир.

Полиакрилатларнинг бебаҳо техник хоссаси шаффофлиги ва рангсизлиги, шунингдек ультрабинафша нурни ўтказиш қобулиятидир. Полиметилметакрилат силикат шиша каби 99,0% нурни ўтказди. Акрил кислота полимерлари ва сополимерлари қоғознинг махсус навларига ютқизиш ва флокулянт сифатида ишлатилади. Дивинилбензол билан чокланган сополимери ион алмаштиргич қатрон сифатида ишлатилади. Полиакрил кислота тузлари эмульгаторлар ва қуюқлаштирувчи сифатида қўлланилади. Метакрил кислотасини бутадиең ва винилацетат билан сополимерлари, шунингдек, стирол ва метилметакрилат билан учламчи сополимери елим сифатида ишлатилди. Метакрил кислотаси сополимер сифатида каучуклар, органик шиша, ион алмаштирувчи қатронлар олишда ишлатилмоқда.

Поли(мет)акрил кислотаси сувли эмульцияли полимерланишда эмульгаторлар ва диспергаторлар сифатида қўлланилди. Уларнинг эритмалари эмульгатор хоссани намоён қилади. Поликислота тузлари қуюлаштирувчи сифатида қўлланилди. Метакрил кислотаси эфирлари асосида саноатда бир неча турдаги полимерлар асбобсозликда ва шишасозликда ёки материаллар сифатида қўлланилади. Силикат шиша орасида блок полимерлаб синмайдиган ёки материаллар олинди. Органик шиша листларидан шакллаш усулида сферик шаклдаги катта ҳажмдаги кўрғазмали материаллар тайёрланди. Техникада С.Н.Ушаков биринчи таклиф қилган вакуумли шакллаш усули кенг қўлланилди. Дастлаб пластик қават 120-150⁰ С гача қиздирилади ва металл шаклга бириктирилади, сўнгра вакуумга улаб шакл қайрилади ва совутилади, бунда буюмнинг текис юзаси саланеди. Кичкина буюмларни мураккаб бўлмаган шакллариини пресс-формада листниқ издириб тайёрлаш мумкин. Трубалар ва бошқа мураккаб

буюмлар полимернинг мономерда тайёрланган қовушоқ эритмаси марказдан очма куч таъсирида тайёрланади. Полиметилметакрилат пресс- кукунларни пресслаш усулида босим остида қуйиш, полистирол ва боша полимерларга нисбатан юори температурада тайёрлаш қийин. Суюланмаларнинг юқори қовушоқлиги полиметилметакрилат пресс – материалнинг юқори молекуляр массага эга эканлиги билан тушинтирилади. Шишаланиш ҳароратига якин ҳароратда шакли ва ўлчамини узок ватқ давомида сақлайдиган юқори барқарорлик номаён қиладиган буюм олиш учун масса қовушоқ оқувчанлиги қайтмас жараёнида преслаш билан содир бўлади. Сунинг учун полиметилметакрилатни ҳамда боша чизисимон полимерларни айта ишлаш материални пластик оқувчанлигини таъминлайдиган юқори ҳароратда, яъни 200-220⁰С амалга оширилади.

Юқоридаги адабиётлар таълилидан келиб чиққан ҳолда хулоса қилиш мумкинки полимерларни барқарорлаштиришнинг энг самарали усулларида бири кимёвий барқарорлаштиришдир.

1.3. Метакрилат сополимерларнинг дизел ёқилғисига қўндирма сифатида ишлатилиши

Нефтдан олинадиган ёқилғи сурков материалларни рационал ишлатиш, уларнинг сифатини яхшилаш ва ресурсларни кенгайтириш ҳозирги замон нефтни қайта ишлаш ва нефткимёвий саноатларнинг асосий масалалари бўлиб ҳисобланади. Шимолий давлатлар учун ёқилғи сурков материалларининг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш муаммоси жуда муҳим ва долзарбдир. Бу муаммонинг қийин ечилишига нефтларнинг парафинли эканлиги яъни ўзининг таркибида сезиларли даражада нормал ва кам тармоқланган тузилишли алканларни сақланганлиги сабаб бўлади.

Нефт, ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хоссаларини самара ва иқтисод жиҳатидан яхшилаш усули бўлиб депрессорли присадкаларни қўллаш ҳисобланади. Бу моддалар жуда кам миқдорда (одатда 0,05 – 0,10%)

киритилганда паст ҳароратларда қотиш ҳароратининг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яхшиланиши кузатилади. Бошқа барча усуллардан фарқли ўлароқ бу йўналиш нефт ресурсларидан рационал фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳарорали хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

1937 йилда мойларга депрессорли присадка сифатида полиалкилметакрилатнинг қўлланилишига патент берилиб, сўнгра эса савдодаги номи акрилоид бўлган бу присадканинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши йўлга қўйилган. Шу лаҳзадан бошлаб депрессорли присадкаларни олиш учун полимерлар негиз сифатида ишлатилиши бошланди. 1938 йилда полибутен (савдодаги номи паратон) ишлаб чиқилди, 40 – чи йилларда полиакриламид ва полиалкилстирол, 50-чи йилларда карбон кислоталар тўйинмаган эфирларнинг полимер ва сополимерлари, 60 – чи йилларда этиленнинг турли мономерлари билан сополимерлари ва бошқалар таклиф қилинган эди. Кейинги йиллар ва ҳозирги вақтгача нефт маҳсулотларига депрессорли присадкалар сифатида таклиф қилинган ва саноатда ишлатиладиган кўпчилик турли – туман кимёвий моддалар орасида синтетик полимер моддалар устун туради [3,4]. Бу полимерли присадкаларнингбир қатор афзалликлари билан тушунтирилади: самарадорлиги анча юқори, хлор ва бошқа коррозияловчи – агрессив моддаларнинг йўқлиги, қўлланишни оширувчи металлларнинг йўқлиги, тежамлилиги ва энг муҳими уларни синтез қилиш жараёнида хоссаларини ўзгартириш имконияти кенглиги. Эҳтимол депрессорли присадкаларнинг ривожланишига таъсир кўрсатувчи полимер кимёси ва технологиясининг ривожи ҳамда охири 30 – 40 йил ичида тегишли равишда полимер материалларнингсаноат миқёсида ишлаб чиқарилиши бўлса керак. Бу сезиларли даражада нефт ва нефт маҳсулотларининг нафақат паст ҳароратли хоссаларини яхшилашда балки яна бошқа мақсадлар учун полимерларнинг кенг қўлланишида ўз таъсирини кўрсатади [3].

Турғунлаштирувчи кўндирмалар синфланишга кўра турли кимёвий табиатга эга бўлган моддаларнинг кенг тўплами турғунлаштирувчи хусусиятини намоён қилади. Лекин уларни турли – туманлигига қарамасдан учта умумий хоссани кўрсатиш мумкин.

-Биринчидан уларнинг ҳаммаси ҳатто ўша полимер бўлмаган кўндирмалар ҳам анча катта молекуляр масса (500 – 10000 оралиғи)га эга. Бу эса нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларини вужудга келтирувчи оғир *n*-алканларнинг молекуляр массасидан бир неча марта ортиқдир.

-Иккинчидан, турғунлаштирувчи кўндирмаларнинг молекулаларида полиметилен занжирнинг кутбли гуруҳлари бирикмасидан иборат: этиленнинг сополимерлари кутбли гуруҳлар билан ажратилган полиэтилен фрагментларини ўзида сақлайди. Полиметакрилатли кўндирмалар эфир гуруҳлари билан боғланганларида углевод атомли 10 тадан кўп бўлган алкил гуруҳлар эгаллайди; полимер бўлмаган кўндирмаларда турли хил функционал гуруҳлар билан бир қаторда одатда юқори алкиллар ҳам мавжуд бўлади.

- Учинчидан, ҳамма моддалар, ҳатто полимер бўлмаганлари ҳам, молекуляр массаси ҳамда таркиби бўйича полидисперсдир. Бошқача қилиб айтганда, кўндирма алоҳида модда эмас балки турли ҳил таркиб ва молекуляр массага эга бўлган молекулаларнинг аралашмасидан иборатдир.

Сополимернинг молекуляр структурасини асосий характеристикаси бўлиб мономер звеноларининг полимер занжири бўйлаб алмашилиб келиш даражаси ҳисобланади, бу даража сополимерланадиган мономерларнинг кимёвий табиати ва синтез шароити билан аниқланади. Этиленнинг винилацетат билан сополимери макромолекулада мономер звеноларининг статик тақсимланиши билан характерланади, бу тақсимланиш сополимерланишдаги мономерларнинг деярли бирга тенг бўлган нисбий фаолликлари билан белгиланади. Бу ҳол сополимерларининг молекуляр тузулишини ЯМР ва ИК – спектр усули билан бевосита текшириш

натижасида тасдиқланган. Турли таркибли сополимерлардаги мономер звеноларининг бундай характердаги тақсимланиши миқдоран 5.3 ва 5.4 расмларда ифодаланган [5, 6]. Кўриниб турибдики, сополимерлар таркибида винилацетат звеноларининг миқдори 30 % ёки 12 % (мол.) бўлса этилен звеноларидан ўртача ҳисобланган кетмакетлик узунлиги тахминан 7 бўлади.

Полиалкилметакрилатли депрессор ҳам н-алканларнинг кристалланишида кристалл ҳосил қилувчи бўлиб ҳисобланади. Депрессорнинг макромолекуллари даст аввал юпқа мембраналар ҳолида кристалланади. Бу мембраналарнинг бир томони эфир гуруҳларидан тузилган, алкил гуруҳлари эса гексагонал шакли кристалларни ҳосил қилади. Мембрани бошқа томони эса охири метилли гуруҳлардан тузилган. Бу мембраналарнинг гуруҳланиши натижасида цилиндр ёки ўткир учли конус ҳолидаги шаклни ҳосил қилади. н-алканлар эпитация тамойили бўйича бу шаклларда кристалланиб охирги метил гуруҳлари жойлашган четни ўстириб туради. Натижада бурчак туйнуғи 60; баландлиги 25 мкм атрофида ва қалинлиги 2-3 мкм бўлган ўткир учли конус шаклидаги ҳажмли структуралар шаклланади.

Полиалкилметакрилатнинг депрессорли фаоллигининг алкил гуруҳи узунлигига боғлиқлиги депрессорнинг мойдаги эрувчанлиги билан боғлиқ бўлиши мумкин. Нисбатан қисқа н-алкил гуруҳли ($C_{12} - C_{14}$) полиалкилметакрилатлар паст ҳароратда қотадиған мойларда самаралидир, анча узун бўлганлари билан ($C_{16} - C_{18}$) эса қотиш ҳарорати юқори бўлган мойларда самаралидир. Полиалкилметакрилатларнинг суюқланиш ҳарорати алкил гуруҳлари узунлигининг ошиши билан ошади; худди шундай ўхшашлик н-алканлар учун ҳам маълумдир. Нисбатан паст суюқланиш ва эриш (яхши эрувчанлик) ҳароратларга эга бўлган қисқа н-алкилли полиалкилметакрилатлар эритмадан мойда сақланган н-алканларга қараганда кечроқ ажралиб чиқади. Натижада депрессор н-алканлар билан бирга кристаллана олмайди ва мойнинг қотиш ҳароратини ўзгартирмайди. Жуда узун алкилли гуруҳларни сақлаган полиалкилметакрилат мойдан н-

алканларга қараганда анча олдин ажралиб чиқса, худди шундай ҳодиса содир бўлади. Полиалкилметакрилатлар ароматик углеводородларнинг миқдори кўп бўлган муҳитда уларнинг н-алканларга қараганда қутбилиги катта бўлганлиги сабабли кучсиз депрессорли фаолликка эга. Нефт ва нефт маҳсулотларида сақланган смолали моддалар табиий депрессорлар бўлиб ҳисобланади, аммо уларнинг борлиги ҳамма вақт ҳам паст ҳароратли ҳоссаларнинг яхшиланишига ёрдам бермайди. Бу нефт смолалари таркибининг бир жинсли эмаслиги билан тушунтирилади.

Алкилакрилатлар ва алкилметакрилатларнинг сополимерларига асосланган юқори қовушқоқли ДН-1 нефтларга депрессорли присадканинг таъсир этиш механизми ўрганилган [44]. Манғишлоқ нефтининг 350-400 °C ва 400-450 °C ҳароратларида қайнайдиган фракцияларидан жратиб олинган н-алканлар томонларининг ўлчамларнинг тегишли равишда 5-50 ва 30-90 мкм бўлган ромблар шаклида кристалланади. Депрессорнинг киритилиши н-алканларнинг ромб шаклини сақлаган ҳолда микрокристалларнинг дисперслиги ошишига олиб келади. Н-алканлар кристалларининг ўлчамлари 350-400 °C фракцияси учун 4-5 мартага, 450 °C фракцияси учун 8-9 мартага камаяди, яъни присадканинг қўшилиши ҳосил бўладиган кристаллар ўлчамларининг ўртача бўлишига олиб келади. Н-алканлар кристалларининг дисперслиги ошиши натижасида нефтларнинг реологик характеристикалари яхшиланади.

Шу билан бирга присадка таъсирининг самарадорлиги н-алкан узунлиги ошиши билан ошади. Аниқлашларича манғишлоқ нефтидан ажратиб олинган изоалканларга присадканинг қўшилиши улардаги кристалларнинг морфологияси ва ўлчамларини ўзгартирмайди, яъни бу ҳолда присадканинг қўшилиши самарадорли эмас.

Н-алкан кристаллари структуралари билан сополимердаги алкил гуруҳларининг катталиги ҳамда уларнинг самарадорлиги орасида ўзаро боғлиқлик аниқлагнган. Олинган микросуратларга асосан C₁₈ дан C₂₂ бўлган алкил гуруҳлари узунлигининг ошиши билан н-алкан кристаллари анча аниқ

шаклга эга бўладилар: C_{18} алкилда шаклсиз кристаллар C_{20} да – натўғри шаклдаги тўрт қирраликлар ва C_{22} да – ромб шаклдаги кристаллар кузатилади. Н-алкан кристаллари структурасининг бундай ўзгаришларига биноан депрессорли присадкалардаги алкил гуруҳларнинг узунлиги ошиши билан нефтнинг реологик хоссаларни яхшилашдаги унинг таъсири самарадорлиги кучаяди.

Ромб шаклдаги алкан эритмаларига смолалардан 1 % киритилса н-алкан кристаллари ҳалқа шаклдаги кристалларга ёки нотўғри шаклдаги кўп қирралика модификацияланади. Фараз қилишларича, н-алкан кристалланишида бошлангич кристалл ҳосил сифатида таъсир этадиган сополимерли депрессордан фарқли ўлароқ смолалар кристалларнинг ўсаётган қирраларини қуршаб олади, бу эса ўсиб бораётган парафин кристалларига диффузияни қийинлаштиради ва шу туфайли кристалларни ўлчамлари кичраяди ва уларнинг шакллари ўзгаради [44]. Турли депрессорлар (полиметакрилатли турдаги, этилен ва винилацетатнинг икки қаррали ва уч қарали сополимерлари) иштиракида юқори парафинли Қўтир – тепа нефттида ҳосил бўладиган кристаллар юзаси хоссаларнинг ўзгариши электрокинетик ҳодисалар бўйича ўрганилган [45]. Дастлабки нефт қаттиқ зарачаларнинг заряди жуда кам ёки умуман йўқ. Депрессор қиритилгандан кейин кузатиладиган электрофорез кристалларда катта бўлмаган электр заряднинг пайдо бўлишидан далолат беради. Н-алкан кристаллари юзасида ва депрессорда адсорбцияланадиган нефтнинг кутбли компонентлари (смолали-асфалтен моддалар)дан ҳосил бўладиган фазаларнинг ажралиш чегарасида кўш электр қатлами мавжудлигини фараз қиладилар. Бунда кристаллар атрофида ҳосил бўладиган солватли қобиқ асосия стабиллаштирувчи (барқарорлаштирувчи) омил бўлиб ҳисобланади, чунки у зарачаларни яқинлашганда бирлашишига тўсқинлик қилади.

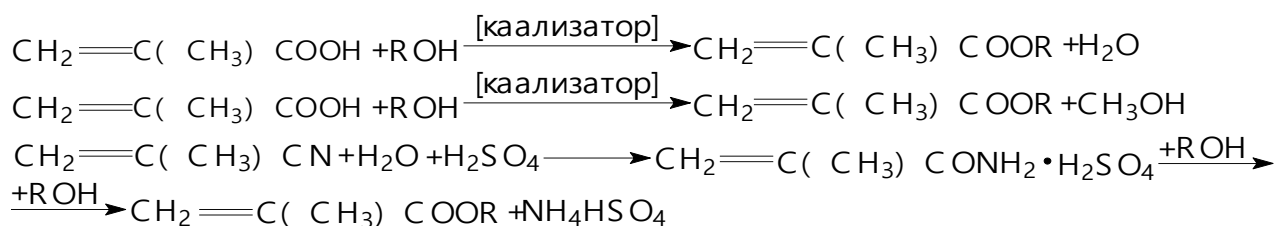
Полимерли депрессорли присадкаларнинг юқори парафинли нефтларнинг табиий ҳамда нефтни тайёрлаш жараёнда киритиладиган силт-фаол моддалар билан ўзаро таъсири аниқланган [46]. Присадкалар

киритилганда манғиўлоқ нефтининг сув билан чегарасида сирт таранлиги ошади, бу ҳол нефтнинг смолали асфалтен моддаларнинг депрессор молекулалари боғланганлиги ва нефт – сув чегараси юзасида уларнинг камайиши билан тушунтирилади.

Юқори алкилметакрилатларнинг винилацетат билан сополимерларининг эритмаларни оқимда нурни икки каррали синдириш, электрон микроскопия ва вискозиметрия усуллари билан текшириш натижалари шуни кўрсатдики [50] дизел ёқилғисининг эритмасида бу сополимерлар солватларни ҳосил қилади; бунда ҳосил бўладиган паст молекулали бирикмалар тартибли характерга эга.

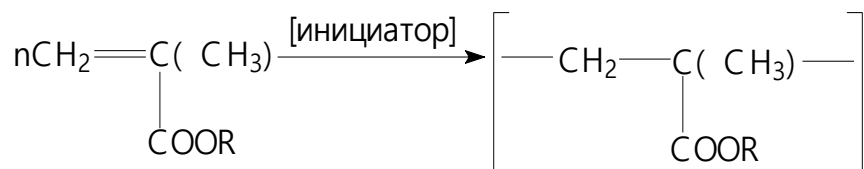
Полиметакрилатли присадкаларнинг синтези саноатда аллақачон ўрганиб олинган. Аммо бу йўналиш олинadиган маҳсулотларнинг юқори самарадорлиги туфайли алкилметакрилатларнинг сополимерларниши ва ишлаб чиқариш технологиясининг мукаммаллаштириш йўли билан ривожланиб бормоқда. Бу турдаги депрессорлар синтезининг асосида алкилметакрилатларнинг атмосфера босимида радикали полимерлаш реакцияси ётади.

Полиметакрилатли присадкаларнинг синтези икки босқичда амалга оширилади. Биринчи босқич – метакрил кислота эфирларини олиш. Унда иккита асосий компонент қатнашади: метакрилли компонент ва молекуласида 12дан кам бўлмаган углерод атомини сақлаган юқори алифатик спиртлар (депрессорли присадкалар варианты учун; қовушқоқлилар ҳолида эса – C₇ – C₁₂). Метакрилли компоненти сифатида метакрилл кислота, метилметакрилат ёки метакрилонитрилларни қўллайдилар. Алкилметакрилатларнинг синтези қуйидаги реакциялар асосида амалга ошади:



Этерификация ёки қайта этирификациялаш реакцияларнинг катализатори бўлиб сульфат кислота, бензол – ёки толуолсулфокислоталар хизмат қилади.

Иккинчи босқич алкилметакрилатларнинг поимерланиши (ёки сополимерланиши)дан иборат:



Бу реакция унча юқори бўлмаган ҳарорат (80-130 °C) шароитида пероксидли инициаторлар иштирокида амалга ошади.

Алкилметакрилатларнинг гомополимерланишда эришилмайдиган хоссаларни полиметакрилатли присадкаларга бериш учун алкилметакрилатли сополимерларнинг синтездан фойдаланадилар. Бунда нафақат мойларга балки ёқилғи ва нефтларга ҳам самарали депрессорли присадкаларни олишига ҳамда мойлар полиметакрилатли присадкаларига полифункционалли хоссаларни беришига ҳаракат қиладилар.

Алкилметакрилатлар радикалли полимерланишига мойил бўлган мономерлар билан осон сополимерланади. Сополимерларнинг синтези алкилметакрилатларнинг гомополимерланиши ўтказиладиган шароитда ўтказилади. Олдинги бўлимда баён этилган алкилметакрилатларнинг гомополимерланиш қонуниятлари алкилметакрилатларнинг миқдори одатда кўпроқ бўлган шароитда ўтказиладиган уларнинг сополимерланиши учун ҳам ҳақиқий бўлади. аммо сополимерланишнинг кинетик схемаси қўшимча чап-ростли ўсиш узатиш ва занжирни узиш элементар реакциялари билан мураккаблашади. Полиметакрилатарга хос бўлган қуюқлаштирувчи ва депрессорли хоссалардан ташқари эскиришга қарши, тирналишга қарши, антикоррозион ва бошқа хоссаларга эга бўлган алкилметакрилатлар асосида мойлар учун сополимерли присадкалар синтез қилинган [54, 55]. С₁₂ - С₁₆

спиртлар метакрилатлари ва аллил спиртининг сополимерланиши алкилметакрилатларнинг одатдаги полимерланиш шароитларида дибензоилпероксид шароитида амалга оширилади [54]. Молекулада бўлган реакцион қобилиятли гидроксил гуруҳларни сақлаган олинган сополимерлар уч валентли фосфорланади, сўнгра эса сополимерга органик эритувчи муҳитида иситиб туриб кукун ҳолидаги олтингугурт билан ишлов берилади. Фосфорлайдиган реагент сифатида гексаэтилтриамидофосфат қўлланилади. Реакциянинг бориши ИҚ-спектроскопия усули билан Р-ОН гуруҳланишлар соҳасида ютиш полосасининг йўқолиши билан назорат қилинади, ютиш полосасининг йўқолиши реакциянинг тугаши тўғрисида далолат беради. Синтез қилинган модификацияланган сополимерли присадкаларнинг макромолекуласида 5,0-6,2 % фосфор, 3,5-8,5 % азот ва 2,0-7,4 % олтингугурт бор. Бу присадкаларни синаш натижалари шуни кўрсатдики улар депрессорли хоссалари жиҳатидан ПМА-Д даражасида бўлади, аммо эскиришга қарши, тирналишга қарши ва антикоррозион хоссалари бўйича ундан юқори туради.

Худди шу мақсадга эришиш учун сулфобирикмалар билан модификацияланган алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилатдан сополимер синтез қилинган [55]. 5:1 молли нисбатда олинган тилга олинган мономерларнинг сополимерланиши гептан муҳитида γ -нурланиш таъсирида ўтказилади. Сополимер спиртбензоли аралашмада (1:1) эрийди ва изобутанолдаги сулфоэтиллаурат билан нейтраланади. Реакция охири потенциометрик усул билан аниқланади. Синтез қилинган модификацияланган сополимер алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилат звеносини 5:15 молли нисбатда ҳамда 1,1 % азот ва 2,6 % олтингугуртни сақлайди. Ҳосил қилинган присадка ПМА-Д присадкага ва модификацияланмаган сополимерга нисбатан мойларда юқорироқ депрессорли самарадорликни кўрсатиб антиоксидловчи ювувчи – диспергилайдиган ва солубилирлайдиган хоссаларга эга бўлади.

Мойлар учун депрессорни [Пат. ПНР 140924, 1987й.] 0,10-15 % метилметакрилат ва 85,0-99,9 % алкил ($C_6 - C_{22}$) метакрилатлардан таркиб топган 75,0-99,8 % алкилметакрилатларнинг метилметакрилатнинг стиролга массали нисбати 1дан кам бўлган 0,2-2,5 % стирол билан вазелинли мой муҳитида 77-80 °C да азоизомой кислота динитрили иштирокида 6-10 соат давомида сополимерланиши илан оладилар. Ҳосил бўладиган сополимернинг молекуляр массаси $(50-90) \cdot 10^3$ га тенг.

Депрессорли ва қуюқлаштирувчи хоссалар билан бир қаторда юқори термooксидловчилик барқарорликга эга бўлган алкилметакрилатларнинг азот-ёки кислород саақлаган мономерлар билан сополимерларнинг синтези қуйидагича амалга оширилади. Алкилли ўринбосарда 7дан 20гача углерод атомини сақлаган алкилметакрилатларнинг аралашмасини толуолда 85-95 °C гача иситадилар, инициатор (дибензоилпероксид)ни киритадилар ва улуш билан мономерлардан бирини –2-метил-5-винилпиридинни, винил-пиридинни, полиэтиленгликолметакрилат ёки тетрагидрофурил-метакрилатни қўшадилар.

ИХП-605 присадкаси децилметакрилатнинг 10 % малеин ангидриди билан сополимер бўлиб (молекуляр массаси 10^4 атрофида) моноэтаноламин билан ишланганда [56] депрессорли хоссаларни намоён қилади (4.2 бўлимга қаранг). Сополимернинг синтези толуол муҳитида (барча реакцион аралашмадан 50 %) малеин ангидридининг мономерлар аралашмасидаги миқдори 10 % бўлганда, 80 °C ҳароратда, 0,5 % дибензоилпероксид иштиркида 3 соат давомида амалга оширилиди. Сополимерланиш давомийлиги 1 соатдан 3 соатгача оширилса сополимернинг чиқиши 60 дан 93,5 % гача ошади, давомийликнинг кейинчалик оширилиши чиқишга жуда кам таъсир кўрсатади (95,2 %). Инициатор концентрациясининг 0,1 дан 0,7 % гача оширилиши сополимер чиқишининг 15 дан 97,5 % гача ошишига олиб келади, бунда сополимернинг молекуляр массаси $10 \cdot 10^3$ дан $7 \cdot 10^3$ гача пасаяди. Реакция ҳароратининг 70 дан 90 °C гача кўтариши сополимер чиқишининг 80 дан 90 % гача ошишини белгилайди, молекуляр масса эса

$9 \cdot 10^3$ дан $6 \cdot 10^3$ гача пасаяди [57]. Мономерларнинг берилган жуфти учун сополимерланиш константалари аниқланган: децилметакрилат учун $r_1=1,75$ ва малеин ангидрид учун $r_2=0$. Бу сополимер децилметакрилат звенолари билан бойитилганлигини ва макромолекулада малеин ангидридининг якка звеноларини сақлаганини билдиради. Сополимерланиш маҳсулотларини фракциялаш малеин ангидридининг якка звеноларини сақлаганини билдиради. Сополимерланиш маҳсулотларини фракциялаш малеин ангидриди звеноларини сақламайдиган фракцияларнинг йўқлигини кўрсатади; сополимер таркиби бўйича тор тақсимланиш билан характерланади. Мономерли аралашмада малеин ангидриди миқдорининг 10 дан 40 % гача ошиши сополимернинг чиқши ва молекуляр массасининг камайишини келтириб чиқаради [57].

Юқори парафинли нефтларнинг қовушқоқлигини пасайтирадиган депрессорли присадкани тегишли равишда массали нисбати 2:1 дан 5:1 гача бўлган C_{11} - C_{29} алкилли ўринбосарларни сақлаган алкилакрилат ва алкилметакрилатларнинг сополимерланиши билан оладилар [58]. Синтезни енгил индустриал мой муҳитида $95-110^\circ\text{C}$ ҳароратда ва атмосфера босими остида пероксидли инициаторлар, хусусан 1 % (мономерлар массасидан) дилауроилпероксид иштирокида ўтказадилар; реакциянинг давомийлиги 1-5 с ташкил қилади. олинган сополимернинг молекуляр массаси $(5-9) \cdot 10^3$ га тенг. Аниқлашларича, бундай вазифадаги присадкалар учун C_{20} - C_{26} таркибли нормал тузилишли юқори ёғ спиртлар зарур. Шу билан бирга дастлабки эфирларни олиш учун спиртларнинг кислоталар билан тўғридан-тўғри этерификацияланиши афзалроқдир. Ҳисобланишларича тўғридан-тўғри этерификацияланишнинг афзалликлари бўлиб жараёни спирт ва кислоталарнинг $1:1,03 \div 1,08$ дан юқори бўлмаган деярли стехиометрик нисбатларда (перезетерификациялаш учун спирт ва қуйи эфирларнинг нисбати 1:5 дан кам бўлмаслиги керак) штказиш мумкинлиги ҳамда олинадиган эфирларни тозалашнинг нисбати осонлиги ҳисобланади. Дастлабки кислоталарнинг қабул қилинган нисбатларда бираллашиб

этирификацияланиши ҳам мумкин, бу ҳолда биргалашиб этирификацияланиш шароитида эфирларнинг чиқиши ўртача 5-7 % га ошади; агар мустақил этириқикацияланишда акрил кислота эфирларининг чиқиши 90-92 % ни ташкил қилса, метакрил кислота эфирларнинг чиқиши эса 80 % дан юқори бўлмайди. Биргалашиб этириқикацияланишда эфирларнинг умумий чиқишининг ошишини қуйидагича тушунтириш мумкин: метакрил кислотанинг этификацияси ортиқча миқдордаги анча кучли бўлган акрил кислота иштирокида чуқурроқ боради, яъни акрил кислота каталитик функцияларни ҳам намаён қилади.

Дизел ёқилғилар учун депрессорли присадкалар сифатида мўлжалланган алкилметакрилат ($C_{12}-C_{16}$ ва $C_{16}-C_{20}$)ларнинг винилацетат билан сополимерлари синтез қилинган [59]. Сополимерланиш органик эритувчи эритмасида 60 дан 120 $^{\circ}C$ гача бўлган ҳароратда инициатор – азоизомой кислота динитрили иштирокида амалга оширилади. Индивидуал алкилметакрилат (метил-, бутил-, ва бошқалар)нинг винилацетат билан сополимерланиш константалари ўзаро жуда катта фарқ қилади: алкилметакрилат учун $r_1 \gg 1$, винилацетат учун $r_2 \ll 1$. н-Бутилметакрилат – винилацетат мономерлар системаси учун 60 $^{\circ}C$ ҳароратда $r_1=28,8$ ва $r_2=0,023$ [60]. Ҳисоблаш мумкинки мономерлар нисбий фаолликларидаги бундай тартиб юқори алкилметакрилатлар аралашмаларининг винилацетат билан сополимерланишда ҳам сақланиб қолинади. Бу шуни кўрсатадики метакрилатли ёки винилацетатли звено билан тугайдиган сополимерланиш жараёнида ҳосил бўладиган макрорадикаллар винилацетатга қараганда алкилметакрилатлар молекулаларини анча тезроқ бириктириб олади. Демак сополимерда винилацетат звеноларининг миқдори мономерлар аралашмасидаги унинг миқдордан ҳамма вақт қамроқ бўлади.

Юқори алкилметакрилатларнинг сополимерланиш кинетикасига, ҳосил бўлаётган сополимерларнинг тузилиши ва хоссаларига реакцион муҳитнинг табиати анча таъсир кўрсатади [61].

2-BOB

2.1. Dastlabki moddalarni tozalash va ularning tavsifi

Fosfor (III)-bromid (RBr_3) – atmosfera bosimida azot oqimida haydab tozalandi.

Fosfor (V)-xlorid- sariq-oq kristall, $M = 208,24$; $\rho = 2,11 \text{ g/l}$; $T_{\text{suyuq}} = 166,8$ S. uglerod (IV)-xloridda yaxshi eriydi.

Vodorod xlorid – $M = 36,46$. Rangsiz gaz, $\rho = 1,639 \text{ g/l}$; $T_{\text{suyuq}} = -114,2$ °S. Spirtida, benzolda, efirda yaxshi eriydi.

Erituvchilar - sifatida atseton, benzol, dioksan, dimetilformamid, dimetilsul'foksid, tetragidro furan, dixlormetan, xloroform, uglerod (IV)-xlorid, dietil efiri, metil-, etil- va izopropil spirtlari, geksan ishlatildi. erituvchilar adabiyotlarda ma'lum metodika asosida tozalandi [199].

Akril kislota – atmosfera bosimida mis bo'lakchalari ishtirokida haydaldi. 413-414 K haroratdagi fraktsiya yig'ib olindi. $n_D^{20} = 1,4224$.

Natriy metakrilat – toza haydalgan metakril kislotasiga sovutilgan natriy gidroksidni etanoldagi kontsentrlangan eritmasi neytral reaksiyagacha qo'shiladi. Kislotani ozgina ortiqcha olib (10,0%) atseton yoki efir yordamida tuz cho'ktiriladi va fil'trlanadi. Cho'kma metanolda qayta eritilib efir bilan cho'ktiriladi, atseton bilan yuvib vakuum quritgichda quritiladi va havo atmosferasida saqlanadi. Natriy metakrilat 493 K dan yuqori haroratda parchalanadi. To'yinmaganlik brom bo'yicha 99,2-99,4 % ga teng.

Benztiazolion (2-merkaptobenztiazol, kaptaks)- Qaynoq distillangan suvda eritib fil'trlandi, fil'trat bir kun qoldirilgandan so'ng yana fil'terlanib cho'kma quritish shkafida quritildi. $T_{\text{suyuq}} = 412 \text{ K}$.

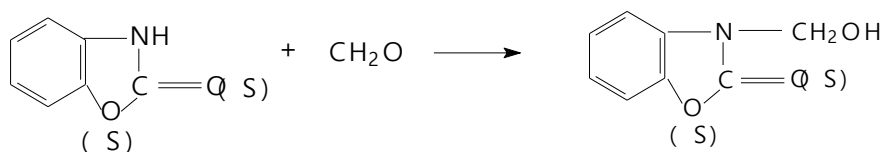
Bentiazolon – kaliy benztiazolsul'fokislotani kislotali gidrolizlab olindi. $T_{\text{suyuq}} = 408 \text{ K}$.

Benzoksazoltion (2-merkaptobenzoksazol)- tozalash ishiorli eritmasidan ikki maratoba kislota yordamida cho`ktirish yordamida amalga oshirildi. Qaynoq suvda eritib fil'tlandi, bir kun xona haroratida qoldirildi. So`ngra tushgan oppoq kristallar fil'trlanib hona haroratida quritildi.

Benzoksazolon- iflos qattiq kukunsimon oq rangli modda, faollashtirilgan ko`mir ishtirokida suvli eritmada qaynatish yuli bilan tozalanadi. $T_{\text{suyq}} = 414-415 \text{ K}$.

Geterohalqali birikmalarning gidroksimetil hosilasini sintezi

Reaktsiya sxemasi:



N-gidroksimetilbenztiazoltion- 16,7 g benztiazoltion qaynoq spirda eritildi va uning ustiga 20 ml 38,0 % li formalin solindi. Sariq rangli kristallar hosil buldi, uni fil'trlab quritildi. CHiqim 19,0 (96,5 %). $T_{\text{suyq}} = 399-400 \text{ K}$.

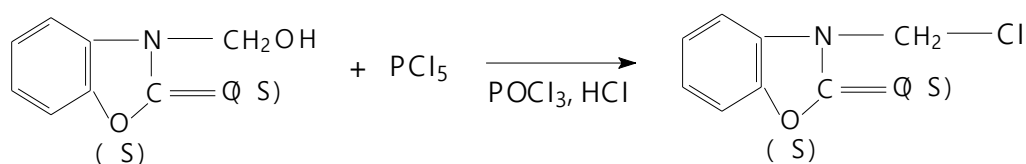
N-gidroksimetilbenztiazolon- 15,1 g kukunsimon benztiazolonni 1 l li konussimon kolbaga solib 800 ml distillangan suvda kaynatildi, so`ngra 20 ml 40,0 % li formalin solindi, bentiazolon to`liq erigandan so`ng qaynoq eritma fil'terlandi va xona haroratida sovutildi. Ignasimon oq kristallar fil'trlandi, bir necha marta sovuq suvda yuvildi, havoda quritildi. CHiqim 13,5 g (96,4 %). $T_{\text{suyq}} = 398-401 \text{ K}$.

N-gidroksimetilbenzoksazoltion - 15,1 g kukun qilib maydalangan benzoksazoltion 800 ml qaynoq distillangan suvda eritildi, so`ngra 20 ml 40,0 % li formalin bilan aralashtirildi, qaynoq eritma fil'trlandi va xona haroratida bir kecha qoldirildi. Ignasimon kristallar Byuxner voronkasida Byunzen kolbasi va suv nasosi yordamida fil'trlandi, bir nacha marta suv bilan yuvilgandan so`ng havoda quritildi. CHiqim 17,8 g (98,28 %). $T_{\text{suyq}} = 399-400 \text{ K}$.

N-gidroksimetilbenzoksazolon- 13,5 g kukunsimon benzoksazolon 250 ml suvda 85 S da qaynatildi va 14 ml 33,0 % li formalin solindi, benzoksazolon to'liq erigandan so'ng tezda fil'trlandi va 20 soat davomida xona haroratda qoldirildi. Hosil bo'lgan kristallar Byuxer varonkasida fil'trlandi va bir necha marta sovuq suvda yuvib xona haroratida quritildi. CHiqim 82,0 %. $T_{\text{suyuq}} = 396-397 \text{ K}$.

Geterohalqali birikmalarning galogenmetil hosilasini sintezi

Reaksiya sxemasi:



N-xlormetilbenztiazolon- 905 g kukun qilingan N-gidroksimetilbenztiazolon kolbaga solib unga 60 ml 45,0 % li xlorid kislotasi qo'shildi. Reaktsion aralashma 10 minut davomida aralashtirildi. Hosil bo'lgan oq kristallar fil'trlandi va neytral muhitgacha sovuq distillangan suv bilan yuvildi. CHiqim 9,4 g (94,6 %). Xloroformda kayta kristallangandan so'ng $T_{\text{suyuq}} = 370-372 \text{ K}$.

N-xlormetilbenzoksazoltion- Uch bo'g'izli 500 ml li kolbaga 36,2 g N-gidroksimetilbenzoksazoltion solib 150 ml xloroformda 313 K haroratda eritildi va 6 ml tionilxlorid qo'shildi. Reaktsion aralashma 40 minut davomida qoldirildi. So'ngra quruq muz va atseton aralashmasi yordamida sovutib aralashmada hosil bo'lgan kristallar fil'trlandi va vakuum eksikatorida KON ostida quritildi. CHiqim 24,6 g (62,5 %). $T_{\text{suyuq}} = 415-417 \text{ K}$.

N-xlormetilbenzoksazolon – 4,95 g maydalangan N-gidroksimetilbenzoksazolon va 45 % li xlorid kislota aralashtirildi va 10 minut davomida qizdirildi. Hosil bo'lgan ma'sulot fil'trlandi, neytral muhitgacha sovuq suvda yuvildi. CHiqim 5,0 g (91,0 %). $T_{\text{suyuq}} = 475 \text{ K}$.

N-brommetilbenztiазoltion- Hajmi 500 ml li uch og'izli kolbaga aralashtirgich, teskari sovutgich, tomchilatgich varonka o'rnatildi. Kolbaga 19,7 g N-gidroksimetilbenztiазoltion solib 200 ml xloroformda eritildi. Reaktsion aralashmani qizdirib aralashtirib turgan holda 54,g RBr₃ solindi. Reaktsiya 1,5 soat davom etgandan so'ng, kontsentrlangan eritma hosil bo'lguncha xloroform haydaldi. Hosil bo'lgan kristallar Byuxner varonkasida fil'trlandi va sovuq etanol bilan yuvildi. Vakuum eksikatorida KON ostida quritildi. CHiqim 18,7 g (72,0 %).

2.2.Лаборатория услуги

Метилметакрилатни метакрил кислотаси билан сополимерланиши

Тоза 4 та куритилган ампулаларга 0,005 г дан инициатор солинади ва 5 мл дан метилметакрилат ва метакрил кислотасининг куйидаги моляр нисбатларида куйилади (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Аралашмалар тўла эриб кетгунча кутилади ва ампулаларни оғзи кавшарланиб ёки шлифли пробкалар билан беркитилиб 60°C ли термостатга ўрнатилади. Сополимерланиш реакцияси 5 - 10% полимер ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Кейин ампулалар совутилиб, ундаги эритмалар стакандаги чўктирувчига (НС1 нинг 5% эритмаси) секин аста томизилади, ҳосил бўлган чўкма ажратилиб, ювилади ва куритилади.

Карбоксил гуруҳнинг миқдори, МАК нинг миқдори ва бошқа ҳисоблашлар бажарилади.

Метилметакрилат билан метакрил кислотасини турли даражада сополимерланиши

Қопқоқли стаканда 0,1 моль ММА ва 0,1 моль МАК аралаштирилиб, уларнинг умумий оғирлигига нисбатан 0,2 % миқдорда инициатор эритилади. Ҳосил қилинган эритмадан 6 та ампулаларга 3 мл дан куйилади. Ампулалардан инерт газ ўтказилади ва уларнинг оғизлари беркитилади. Ампулалар 60°C ли термостатга ўрнатилиб ҳар 30 минутда

термостатдан битта ампула олинади. Ампула уй ҳароратигача совутилиб оғзи аста очилади ва ундаги аралашма ДМФ эритилади. Ҳосил бўлган эритмадан полимер гептан ёки петролей эфирида стаканларда чўктирилади, Чўкма ажратиб олинади, тортилган соат ойнасига қуйиб 30—40 °С ларда оғирлиги ўзгармай қолгунча кузтилади.

Сополимер таркиби карбоксил гуруҳни титрлаш орқали топилади.

Стиролни метакрил кислотаси билан сополимерланиши

Учта тоза ампулага 0,015 г дан инициатор солинади ва улардан биринчисига 4 мл стирол (СТ) ва 1 мл метакрил кислотаси (МАК) қўйилади. Иккинчи ампулага 2,5 мл СТ ва 2,5 мл МАК, учинчи ампулага эса 1 мл СТ ва 4 мл МАК қўйилади. Хар бир ампулага 5 мл дан ДМФ ёки толуол қўйилади. Суюқликлар инициатор эриб кетгунча аралаштирилади ва ампулалар оғзи беркитилади (газ билан кавшарланади ёки шлифли пробка билан беркитилади). Ампулалар термостатга ўрнатилиб 60°С да 20-30 минут ушлаб турилади. Реакция ўтказилгач эритмалар стаканлардаги чўктирувчи (гептан) устига томчилатиб қўйилади. Чўкма филтрланади, ювилади ва т куригилади. Ҳосил бўлган сополимерларда карбоксил гуруҳни миқдори ва ундан фойдаланиб сополимер таркиби топилади. Карбоксил гуруҳларни миқдорини топиш учун сополимер ДМФ эритилиб КОН нинг спиртдаги 0,1 М эритмаси билан титрланади:

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

а - карбоксил гуруҳнинг миқдори, %

V₁ ва V₂ —полимер эритмасини ва назорат эритмани гитрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг миқдори, мл.; g —полимерни оғирлиги.

Карбоксил гуруҳнинг миқдоридан фойдаланиб МАКнинг сополимердаги миқдори топилади:

$$X_2 = \frac{\alpha \cdot M_{\text{МАК}}}{M_{\text{ф.г.}}}$$

X_2 — МАК нинг сополимердаги миқдори, %, мМАК-МАК нинг молекуляр массаси, $M_{\text{ф.г.}}$ — функционал гуруҳнинг молекуляр массаси;

Стиролнинг сополимердаги миқдори $X_1 = 100 - X_2$ дан топилади. Юқоридаги кайд зтилган мономерларнинг дастлабки аралашмадаги миқдоридан ва МАК нинг сополимер таркибидаги миқдоридан фойдаланиб M_1, M_2, m_1, m_2 яъни дастлабки аралашмадаги мономерларнинг моляр қисми ва сополимер таркибидаги мономер бўғинларининг моляр қисмлари ҳисобланиб жадвалга ёзилади.

M_1 ва M_2 ларни концентрациясини моляр қисмга ўтказиш учун реакцияга олинган ҳажмий нисбатларни аввало зичлиги орқали оғирлик қисми ўтказилади. m_1 ва m_2 лар эса қуйидагича топилади:

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

X_1, X_2 —лар мономерларнинг сополимердаги миқдори % (оғирл.), A_1, A_2 —лар эса M_1 ва M_2 мономерларнинг молекуляр массаси

Стирол билан метакрил кислотасини турли эритувчиларда сополимерланиши

Сифими 100 мл стаканда 30 мл 2:1 моляр нисбатда тайёрланган стирол билан метакрил кислотасининг аралашмаси қўйилади. Мономер аралашмасининг оғирлигига нисбатан 0,5 % миқдорда инициатор тортиб олиб, унга қўшилади. Инициатор эриб кетгандан сўнг 5 та ампулага шу эритмадан ташқари қолган ампулаларга 5 мл дан толуол, диоксан, диметилформаид ва пиридин қўйилади. Ампулалар инерт газ билан

пуфлаб юборилади ва оғизлари беркитилиб 60°C ли термостатга ўрнатилади. Ампулалардаги эритмалар бироз қуюқлашгунча сополимерланиш реакциясини давом эттирилади. Сўнгра ампулалар совутилиб реакцион аралашмалардан бирма - бир алоҳида стаканларда ҳосил бўлган сополимер чўктириб олинади. Диоксан ва диметилформамидли эритмалар учун чўктирувчи сифатида сув олинади. Толуол ва пиридинли эритмаларга эса петролей эфири чўктирувчи қилиб олинади. Чўкмалар ажратиб олинади, ювилади ва Петри косачаларида ва оғирлиги ўзгармай қолгунча вакуумли шкафда қурилади. Сополимерларнинг таркиби карбоксил гуруҳни титрлаш орқали топилади.

M_1 , M_2 —стирол ва метакрил кислотасининг дастлабки аралашмадаги концентрацияси, моляр %, m_1 , m_2 - стирол ва метакрил кислотасини сополимердаги миқдори, моляр %;

Таркиби бўйича бир жинсли сополимерларнинг олиниши

Аввало берилган мономерлар учун турли хил нисбатда сополимерланиш реакциясини бошланғич босқичларда олиб борилади ва Γ_1 ҳамда Γ_2 ларни қийматлари топилади. Берилган таркиб учун сополимерланиш тезлиги аниқланади.

Компенсацион усул билан таркиби бўйича бир жинсли бўлган сополимерни олиш сополимерланишда фаолроқ реакцияга киришадиган мономерни вақти - вақти билан (ёки узлуксиз) реакцион аралашмага қўшиб туришга асосланган. Натижада реакция давомида мономер концентрацияларини нисбати турғунликка эришилади. Бу эса сополимер таркиби бир хил бўлишига олиб келади.

Бунинг учун мономерларни берилган нисбатда уч оғизли колбага қўйилади, мономерларнинг оғирлигига нисбатан 1 % миқдорда инициаторни эритувчида эритилиб колбага қўйилади. Колбага совутгич, термометр, аралаштиргич ўрнатилиб уни термостатга жойлаштирилади.

Берилган ҳароратда сополимерланиш реакцияси олиб борилади. Реакция давомида маълум вақт оралиғида (масалан, реакция унуми ҳар 10% га ошганда) фаолроқ, мономернинг ҳисобланган миқдори қўшиб борилади. Реакция давомида реакцион аралашмадан маълум миқдорда олиниб, ҳосил бўлаётган сополимерни чўктириб олинади. Намуна қуритилиб, ҳар бир система учун ўзига хос усул билан сополимернинг таркиби топилади.

Қўшиладиган мономерни миқдори қуйидаги тенглама билан ҳисобланади:

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

Бу ерда Q — реакция унуми, % да, M_1 — фаолроқ, мономернинг дастлабки аралашмадаги миқдори, г; M_2 — иккинчи мономернинг миқдори, г; C —ни қиймати қуйидаги формула билан топилади:

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

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

Бу тенгламаларда $[M_1]$, $[M_2]$ —лар дастлабки аралашмадаги мономерларнинг концентрацияси (моляр қисмда), $A = [m_1]/[m_2]$ бўлиб, m_1 ва m_2 - сополимер таркибидаги мономерларни концентрацияси (моляр қисмда).

Бензоксазолтионметилметакрилатнинг метилметакрилат билан сополимерланиши

Янги мономер БТОММА ва ММА дан маълум нисбатда 1 : 9,5 : 5,7 : 3,9:1 олиб пробиркага солиб, уларга 0,1% миқдорда ДАК инициатори ва 5 мл дан бензол солинади. Ҳар бир нисбатдан 3 та пробиркага олиб, термостатга 30; 60 ва 90 минутда 60°C да қўйилади. Сўнгра аралашма совутилиб, чўктирувчи изопропил спирт ёрдамида чўктирилади ва сополимер чиқими ўлчанади.

III БОБ

3.1. Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва метилметакрилатнинг сополимерланиш кинетикасини ўрганиш

Метакрил мономерлар гетероҳалқали ҳосилалари билан метилметакрилат ва стиролнинг сополимерланишидан бебаҳо физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган янги полимерларни синтез қилиш мумкин. Бу термо- ва светобарқарор полимерлар синтезида макромолекуладаги гетероҳалқали фрагмент азот-, кислород-, галоген- ва олтингугурти ҳисобига йўналтирилган кимёвий модификациялашни амалга оширишга имкон беради [1-3].

Турли гетероҳалқали гуруҳ сақлаган термо- ва нурга барқарор, дизел ёқилғиларини турғунлаштирувчи полимер қўндирмаларни синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг муҳим йўналишларидан бири ҳисобланади.

Антиоксидант гуруҳли (мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари бўғинларини сополимер макромолекуласига киритиш уларни сополимерлаш йўли билан комплекс хоссали экологик тоза полимерларни олишга, ҳамда енгил саноат, тиббиёт, халқ ва қишлоқ хўжалиги каби қатор саноат тармоқларида илмий-амалий муаммоларни ечишга имкон беради.

(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол асосида сополимерларни олиш илмий ва амалий нуктаи назардан муҳим аҳамиятга эга бўлиб, бу ҳозирги вақтда етарлича ўрганилмаган.

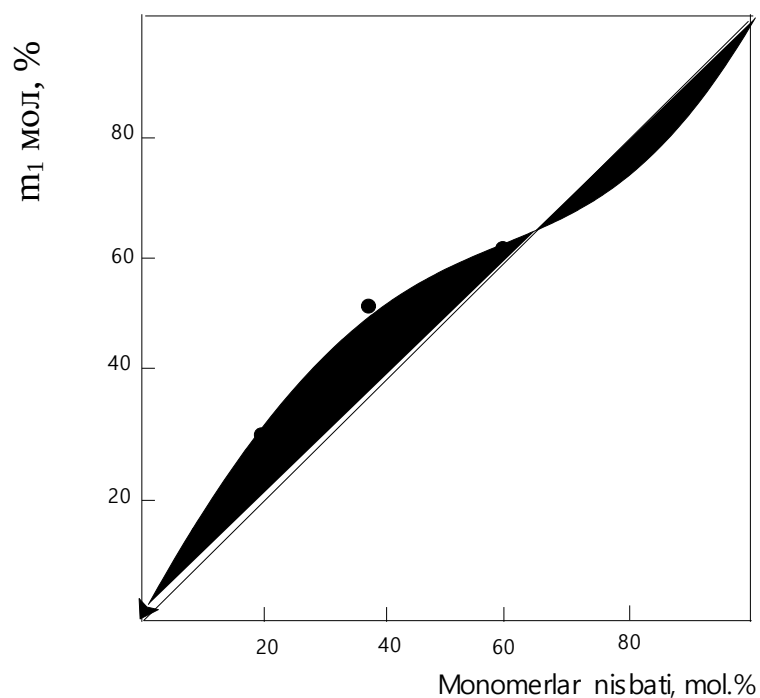
(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стиролнинг радикал сополимерланиши ўзига хос хусусиятга эга [3, 4, 5].

Сополимерланиш учун дастлабки компонент сифатида қуйидаги мономер синтез қилинди: акрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири (БОТМЭАК), метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири (БОТМЭМАК), метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (БОМЭМАК), метилметакрилат.

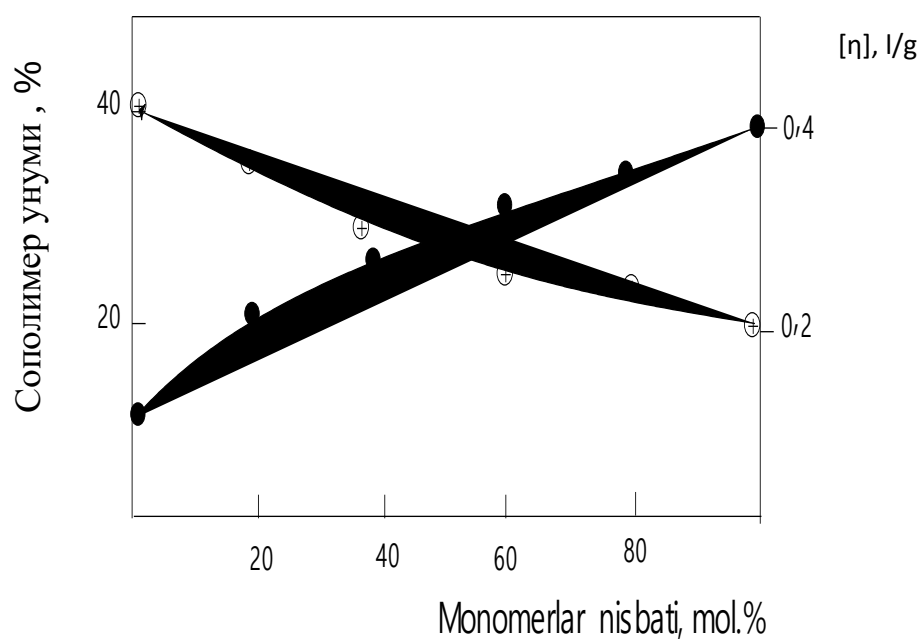
(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стиролнинг радикал сополимерланишини ўрганиш шуни кўрсатдики, полимер унумининг дастлабки мономерлар концентрацияси нисбатига, ҳароратга, эритувчи табиати ва реакция давомийлигига боғлиқлиги жараённинг миқдорий қонуниятларини аниқлашга имкон берди.

Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибининг сополимер таркибига таъсирини аниқлаш мақсадида мономерлар концентрацияси йиғиндиси 0,8 моль/л турли моляр нисбатларида ва инициатор $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрацияси бўлганда реакция амалга оширилди. Сополимер таркиби ва мономерлар нисбий фаоллик константалари қуйи конверсия даражасида аниқланди, азот миқдори эса элемент анализи ёрдамида топилди. Расм 15 дан кўриниб турибдики, азеотроп сополимер ҳосил бўлиши метакрил кислотаси бензоксазолтионметилен эфири бўғинлари миқдори 59 моль %, метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири бўғинлари миқдори 54,8 моль.% бўлганда кузатилди, сўнгра сополимер таркибида метилметакрилат миқдори ортди. Бу сополимерланишда метилметакрилат молекуласига нисбатан (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекулалари катта фаолликка эга эканлиги билан изоҳланади. Стирол ҳолида азеотроп нукта ҳосил бўлиши кузатилмайди.

Бунга (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекулаларидан ҳосил бўлган радикал стирол радикалига нисбатан юқори фаоллиги сабаб бўлади. Расм 15 дан кўриниб турибдики, акрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири ва бензоксазолтионилметилен эфирини стирол билан сополимерлари таркиб диаграммаси тегишли эгри чизиги азеотроп чизигидан юқоридан ўтади, бунда ҳамма орликдаги дастлабки мономерлар аралашмаси нисбатида сополимер таркиби (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўғини билан бойиган бўлади.



1- расм. Дастлабки мономерлар нисбатининг сополимер таркибига боғлиқлиги.



2-расм. Дастлабки мономерлар аралашмасида БОТММА концентрациясига сополимер унуми ва сополимер эритмасини тавсифий қовушқоқлигини боғлиқлиги. Эритувчи бензол. Сополимерланиш вақти 60 минут.

(Мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат сополимерлар таркибини дастлабки мономерлар нисбатига боғлиқлиги

$C_M=0,8$ моль/л , $C_I=0,005$ моль/л, $T=343K$

Мономерлар дастлабки нисбати, %		Сополимер унуми, %	Азот миқдори, % Кельдал бўйича	Сополимер таркиби моль, %	
M ₁	M ₂			m ₁	m ₂
метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири – метилметакрилат					
10	90	6,5	1,63	14,55	85,45
20	80	6,8	2,75	28,53	70,47
30	70	7,4	3,26	37,43	62,57
50	50	7,2	4,26	56,71	43,29
70	30	6,4	4,58	66,45	33,55
90	10	7,5	5,25	86,74	14,26
метакрил кислотси бензоксазолонилметилен эфири – метилметакрилат					
10	90	7,75	1,73	14,79	85,21
20	80	8,03	2,79	27,01	72,99
30	70	9,44	3,56	38,41	61,59
50	50	9,71	4,47	56,60	43,39
70	30	7,13	4,84	81,10	18,90
90	10	10,7	5,54	83,53	16,47

Бу шу билан изоҳланадики, стиролга нисбатан (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи анча фаол бўлгани учун ўсаётган кинетик занжир охиридаги мономер бўғини “ўз” радикалини ва “бегона” радикални, айниқса фақат “ўз” радикалини бириктиради.

Сополимерланиш константаларини ҳисоблаш Майо-Льюиса дифференциал тенгламаси [6,7] ва Езриелев и Роскин аналитик усулида [8,9]

ҳисобланди. Келтирилган сополимерланиш константалари МКГЭ ва метилметакрилат ҳолида бирдан кичик, бу азеотроп ҳосил бўлишидан далолат беради (8-жадвал). Сополимерланиш константалари қиймати икки турдаги ҳосил бўлаётган радикал ўз мономерига нисбатан бегона мономер билан тез таъсирлашади, сополимерда мономер бўғинлари алмашилиши эффекти кузатилади. Бундай ҳодисанинг сабабларидан бири мономерлар ва радикаллар кутубланганлиги турлича эканлигидир. Маълумки, сополимерланиш реакциясида қайси ҳолда занжир ўсиши кузатилади, фақат ҳосил бўлган охириги радикал фақат ўз мономер билан таъсирлашмасдан, балки бегона мономер билан ҳам таъсирлашади.

МКГЭ ва стирол учун топилган сополимерланиш константалари қиймати шуни кўрсатдики, сополимерланиш реакциясида нисбатан фаол компонент (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари ҳисобланади (9-жадвал). Шунинг учун, сополимер таркибини аниқлайдиган омил биринчи навбатда, мономерлар ва улар радикаларининг реакцион қобулиятидир.

Мономер тузилиши ва реакцион қобулияти орасидаги боғланиш стеретик, резонанс ва кутубланиш эффектлари билан аниқланади [10]. Резонанс ва кутубланиш эффектлари баҳолаш учун нисбатан кенг тарқалган Алфрей и Прайс тақриф қилган ярим миқдорий схема Q-е ишлатилади [11, 12]. Сополимерларнинг таркиби ва тузилишини баҳолаш учун мономерларни нисбий фаоллик константалари, r_1 и r_2 ҳисобланган қийматлари, ҳамда солиштирма фаоллик ва кутубланганлик кўрсаткичлари аниқланди (10-жадвал). Ҳисобланган сополимерланиш константалари қиймати шунга гувоҳлик берадики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўғини билан тугайдиган макрорадикал, метилметакрилат ва стиролга нисбатан ўз мономер билан фаол таъсирлашади $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ ($r_1 \cdot r_2 < 1$), бу сополимер занжирида мономер бўғинлари кетма-кет такрорланишга мойил эканлигини билдиради.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва
стиролнинг сополимерланиш кўрсаткичлари

Мономерлар	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1
БОТМЭМАК-ММА	0,82	0,51	0,420	1,220	1,960	0,9900	-0,530
БОМЭМАК-ММА	0,85	0,49	0,420	1,180	2,040	0,6000	1,3400

Олинган сополимерланиш константалар асосида ушбу схема ёрдамида солиштирма фаоллик омили (Q_1) ва радикалга бириккан маҳсулот қутубланганлиги (e_1) ҳисобланди. Метилметакрилат учун Q_2 ва e_2 қийматлари стирол билан сополимерланиш натижасидан олинди, улар тегишлича 0,74 ва 0,40 қийматларга тенг. Жадвал 8 дан кўриниб турибдики, полиметилметакрилат структурасига метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирларини киритилиши билан Q ва e қийматлари ортади. Қутубланувчанлик ортиши, гетероҳалқали гуруҳни электродонор тавсифи ва мономердаги қўш боғ қутубланганлигини ортиши билан аниқланади.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерлари интеграл таркиби Абкин тенгламаси асосида ҳисобланди [13,14].

$$M_1 / M_1^0 = (M_2 / M_2^0)^K$$

$$K = r_1 M_1^0 / M_2^0 + 1 / r_2 + M_1^0 / M_2^0$$

M_1 , M_2 , K қийматларини билган ҳолда M_2 га қийматлар бериб M_1 ни тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин. Сополимердаги M_1^1 мономернинг моляр қисми қуйидаги формула бўйича ҳисобланди:

$$M_1^1 = M_1^0 - M_2 / (M_1^0 - M_1) \cdot (M_2^0 - M_2)$$

Сополимернинг ҳисобланган интеграл таркиби 18-19 расмларда тасвирланган, ундан кўриниб турибдики, дастлабки аралашманинг ҳамма мономерлар нисбатида сополимер таркибида чуқур ўзгаришлар кўпайди, у сополимерланиш давомида бир неча бор ўзгарди. Дастлабки аралашма

таркиби азеотроп нуктада сополимер таркибига яқинлашиши сополимер ҳосил бўлиш юқори конверсиясида ҳам ўзгармади.

11- жадвал

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари (M_1) билан метилметакрилат (M_2) сополимерида структураларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги

Сополимер таркиби моль, %		Диадалар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги, моль, %			Кетма-кетликни ўртача узунлиги	
m_1	m_2	M_1-M_1	M_1-M_2 ; M_2-M_1	M_2-M_2	L_{M_1}	L_{M_2}
1	2	3	4	5	6	7
метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири – метилметакрилат						
14,55	85,45	2,56	19,05	59,32	1,13	4,11
28,76	70,47	8,57	27,30	36,61	1,31	2,34
37,43	62,57	13,33	29,59	27,46	1,45	1,93
45,38	54,62	20,72	30,34	18,58	1,68	1,61
56,1	43,29	29,94	29,11	11,83	2,03	1,41
57,33	42,67	34,12	28,10	9,67	2,21	1,34
66,45	34,55	38,72	26,76	7,73	2,45	1,28
72,83	21,17	49,27	23,09	4,52	2,75	1,16
86,74	14,26	68,65	14,82	1,33	5,63	1,09
метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири – метилметакрилат						
14,79	85,21	3,11	21,10	54,68	1,15	3,59
27,01	72,99	4,92	29,57	35,95	1,17	2,22
38,41	61,59	16,31	30,75	22,19	1,53	1,72
56,61	43,49	30,20	26,24	9,40	2,08	1,35
81,10	18,90	33,02	17,38	1,82	2,98	1,10
83,53	16,47	67,37	15,63	1,39	5,31	1,00

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари (M_1) билан метилметакрилат (M_2) сополимери азеотроп структураси

Структураси	F_n	Структура- си	F_1 моль, %	F_n	Структураси	F_2 моль, %
БОТМЭМАК- ММА	1	$-M_1-$	12,69	1	$-M_2-$	20,9
	2	$-M_1-M_1-$	13,91	2	$-M_2- -M_2-$	10,7
	3	$-(M_1)_3-$	11,43	3	$-(M_2)_3-$	4,11
	4	$-(M_1)_4-$	8,37	4	$-(M_2)_4-$	1,40
	5	$-(M_1)_5-$	5,73	5	$-(M_2)_5-$	1,05
	6	$-(M_1)_6-$	3,77	Қолгани		2,84
	7	$-(M_1)_7-$	2,41	Ҳамма структураси		41
	8	$-(M_1)_8-$	0,50			
	Қолгани		0,29			
	Ҳамма структураси		59			
БОМЭМАК- ММА	1	$-M_1-$	12,89	1	$-M_2-$	20,93
	2	$-M_1-M_1-$	13,99	2	$-M_2-M_2-$	10,49
	3	$-(M_1)_3-$	11,44	3	$-(M_2)_3-$	4,05
	4	$-(M_1)_4-$	8,31	4	$-(M_2)_4-$	1,40
	Қолгани		11,94	Қолгани		3,63
	Ҳамма структураси		58,5	Ҳамма структураси		41,5

Занжир бўйлаб элементар бўғинларнинг тарқалиш тартиби сополимер хоссаларига катта таъсир кўрсатади. Сополимерланиш константалари кўпайтмаси қиймати тартибли таррорланган бўғинга эга маҳсулотлар ҳосил бўлишида мономерлар мойиллигини кўрсатади. Бинар тизимда мономерлар сополимерланишида бинар маҳсулот полимер занжири қуйидаги $-M_1-M_1-$; $-M_1-M_2$ ва $-M_2-M_1-$; $-M_2-M_2-$ боғларга эга бўлади.

Макромолекуладаги ҳар бир боғнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги жараёндаги занжир ўсиши умумий тезлиги ифодаловчи тегишли элементар реакциялар солиштира оғирлиги билан аниқланади. Топилган сополимерланиш константалари қийматидан келиб чиққан ҳолда Уолл [15] ва Медведев [16] формулаларидан сополимернинг бошланғич ва азеотроп таркиби учун макромолекулада иккила мономер бўғинларининг тақсимланишини ҳисоблаш мумкин.

Сополимерланиш жараёнида азеотроп сополимер учун ҳар бир боғнинг эҳтимоллик қиймати ўзгармайди. Медведев ва Абкин [186] формуласидан МКГЭ билан метилметакрилат азеотроп сополимери структураси ҳисобланди (13-жадвал).

Боғларнинг фоизини билган ҳолда L_{M_1} ва L_{M_2} бўғинлар узунлиги топилди. 13 ва 14 – жадваллардан кўриниб турибдики, реакцион аралашмада МКГЭ миқдори ортиши билан $-M_1-M_2-$ ва $-M_2-M_1-$ боғлар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги дастлаб ортади сўнгра камаёди. Энг кўп юқори такрорланиш сополимер таркиби тегишлича 45, 54, 56 моль % бўлганда кузатилди. “ККИ-1” даструридан фойдаланиб “оний” ва “ўртача” сополимер таркиби ўзгариши тўғрисидаги маълумотлар 20-21 расмда келтирилди.

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланишида “оний” ва “ўртача” сополимер таркиби ўзгаришида конверсия учламчи графикда ҳосил бўлиш даражаси ва дастлабки мономерлар аралашмаси функцияси (M_2) га боғлиқ ҳолда ўзгаради. Бунда жараён бошида макромолекула метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғинлари билан бойийди. Юқори конверсияда метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғинлари улуши макрозанжирда “оний” сополимер таркиби камаёди ва юқори ҳосил бўлиш даражасида занжир асосан иккинчи компонентдан ташкил топади. “ММК-1” дастури бўйича Монте-Карло усулида сополимер макромолекула тузилишини

модиллаштириш натижалари яхши тасвирий ифодаланади, бунда “ўртача” таркиби (F) дастлабки мономерлар араламаси таркиби қийматига ҳамда бошлангич “оний” сополимер таркибига қўпроқ яқинлашади.

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат тизими учун азеотроп аралашмани “оний” сополимер таркибига боғлиқлигини учта соҳага бўлиш мумкин:

I - $0 < M_1 < M_1^*$ (M_1^* - азеотроп таркиб); $m_1 = f(M_1 W)$ боғлиқлик тавсифи метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат тизими учун;

II – $M_1^* < M_1 < 1$, жараён бошида $m_1 < M_1$ ва аксинча, бу кўрсаткич W ортиши билан симбат равишда ортади;

III – $M_1 = M_1^* = m_1 = m_1^*$ конверсияланиш мономерлар миқдорига боғлиқ эмас.

Бу сополимерлар занжири тузилиши “оний” мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқ ҳолда ўзгаради, занжирда мономерлар бўғини тарқалиши метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерларига нисбатан тартибдир. Мономерлар аралашмаси эквимолекуляр соҳасида метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғилари такрорланиши занжирда тарқалиши “АВА” турдаги тавсифга эга ва у сополимер ҳосил бўлиш даражасига боғлиқ эмас. Агар сополимер таркиби ва мономерларнинг бирикиш эҳтимоллиги қиймати маълум бўлса, занжирда бўғинлар кетма-кетлигини амалга ошириш эҳтимоллигини аниқлаш мумкин.

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерлари учун диадалар кетма-кетлигини дастлабки мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқлиги 20-расмдан кўриниб турибдики, сополимерланиш “идеал” тизимда боради, бунда ҳамма диад бўғинлар улиши тахминан $AA(P_{11}) \approx BB(P_{22}) \approx AB(P_{12}) \approx BA(P_{21}) = 0,25$ га тенг. Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат сополимер-

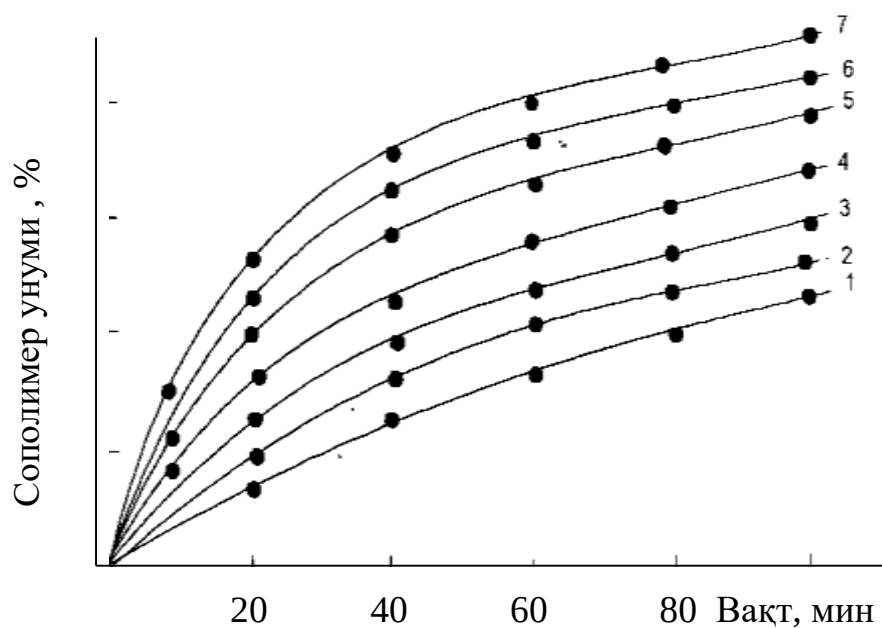
ланишида ($r_1 \cdot r_2$ тегишлича 0,420; 0,615 и 0,608), мономерлар аралашмаси таркиби кенг оралиғида алмашилишга мойилдир. Мономерларнинг асосий қисми (65% га яқини) шу бўғинлар аралашмасидан ташкил топган, бунда триадалар кетма-кетлигидан кўриниб турибдики (21-расм), асосий функция мономерлар аралашмаси таркиби ҳисобланади. Бу сополимерларда мономерлар аралашмасида метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари миқдори 10 – 90 моль.% бўлганда АВА ва ВАВ кетма-кетлиги триадалар умумий миқдори 0,6 дан ортмайди. Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерлари учун гомотриада кўплиги асосан МКГЭ миқдорига боғлиқ. Бу МКГЭ ни юқори фаоллиги ҳамда метилметакрилат ва стирол билан сополимерланишга мойил эканлигидадир. Келтирилган ўртача блоклар узунлигининг (n_1) дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидаги МКГЭ бўғинлар миқдорига боғлиқлигидан сополимер макрозанжири нисбатан узун блок ҳосил бўлишини кўриш мумкин. Шундай қилиб, мономерлар аралашмасида МКГЭ миқдори ≤ 90 моль.% бўлса, тегишли сополимерда метилметакрилат ва стирол (n_2) блоклари ўртача узунлиги $n \leq 2$, бунда мономер бўғини (n_1) етарлича узун блок ҳосил қилади. Сополимер “оний” таркиби, ҳатто у композицион бир жинсли бўлса ҳам макрозанжирда сополимер бўғинлари нотекис тақсимланади. Бу ҳол МКГЭ билан стирол сополимерларида яққол кузатилади (22 расм).

Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибининг метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланиш тезлигига таъсирини аниқлаш мақсадида реакция 343 ва 353 К ҳароратларда (23-27 расмлар) олиб борилди. Расмлардан кўриниб турибдики, ҳарорат ортиши билан сополимер унуми ортади. Олинган экспериментал тажрибалар асосида аниқландики, дастлабки мономерлар аралашмасида МКГЭ миқдори ортиши билан сополимерланиш тезлиги ортади. Сополимерланиш тезлиги ортишига сабаб, гетероҳалқали гуруҳ инициирлаш актида ва занжир узатилиш босқичида қатнашади, у

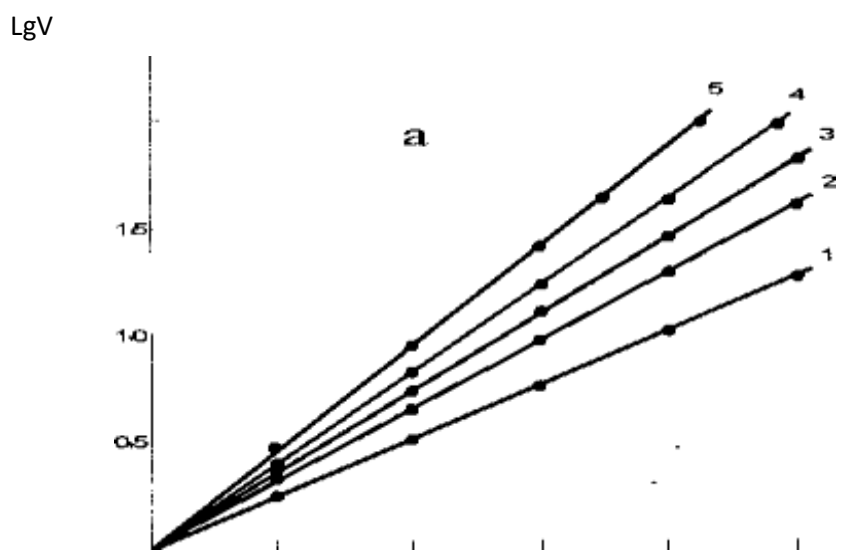
радикаллар ҳосил бўлишини енгиллаштириш қобулиятига эга. Шундай қилиб, фаол марказлар миқдори ортиши билан сополимерланиш тезлиги ҳам ортади. Бунда сополимер эритмаларининг тавсифий қовушқоқлиги камаяди (29 расм). Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибида МКГЭ миқдори ортиши билан сополимерлар эритмаси тавсифий қовушқоқлиги камайиши МКГЭ молекуласи орқали занжир узатилиши ва узилиш билан тушинтирилади.

Сополимерланиш кинетикасига эритувчилар табиатини аниқлаш мақсадида реакция 333-353 К ҳароратлар оралиғида, 0,5:0,5 дастлабки мономерлар мол нисбатида олиб борилди (27 расм). Бунда шу кўриндики, ҳарорат ва муҳит қутубланганлиги ортиши билан жараён тезлиги ва сополимер унуми ортади (14-жадвал). Бу боғлиқликнинг чизиқли характери шундан далолат берадики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланиш реакцияси мономер бўйича иккинчи тартибли кинетик тенглама асосида боради. Расмлар 30 ларда $\lg K$ нинг $1/T$ га боғлиқлиги келтирилган, шу асосида турли эритувчилар иштирокида сополимерланиш жараёнининг бошланғич босқичи фаолланиш энергияси аниқланди, у метилметакрилат учун 42, 77 – 63,81 кДж/моль, стирол учун 43,91 – 56,31 кДж/моль га тенг бўлиб, бу метакрил мономерлар радикал сополимерланиш фаолланиш энергиясига мос келади. Сополимер унуми қуйидаги эритувчилар қатори бўйича ортади: диоксан, бензол, диметилформаид, диметилсульфоксид. Шубҳасиз, бу қаторда бу водород боғи ҳосил бўлиши ҳисобига ўзига хос сольватланиш эҳтимоллиги ортиши билан боғлиқ.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланишининг фаолланиш энергияси қиймати нисбатан юқорилиги, чамаси жараён боришида қутубли эритувчи молекуласи билан мономер оралиқ комплекс ҳосил қилишига боғлиқ бўлиб, бу занжир ўсиш реакцияси тезлигини ортишига олиб келади. Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи сополимерланишда занжир узатилиш



3-расм. Турли дастлабки мономерлар аралашмасида сополимер унумининг вақтга боғлиқлиги. 1- 0,0:10; 2- 10:90; 3- 30:70; 4- 50:50; 5- 70:30; 6- 90:10; 7- 10:0,0. Мономерлар концентрацияси 0,8 мол/л, [ДАК] = $3,5 \cdot 10^{-3}$ мол/л. Эритувчи бензол. $T = 343K$



4-расм. Сополимерланиш тезлигининг вақтга боғлиқлиги. Эритувчи диоксан. Ҳарорат, К: 1- 333; 2- 238; 3- 343; 4- 348; 5- 353.

Эритувчилар табиатини метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен
эфири билан метилметакрилат сополимерланиш тезлик константасига ва
сополимерлар эритмаси тавсифий қовушқоқлигига таъсири

Сополимерланиш вақти 10 мин, дастлабки мономерлар нисбати 50:50

$$[\text{ДАК}] = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Эритувчи- лар	Ҳарорат, К	Сополи мер унуми, %	$[\eta]$, дл/г	$K \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$	E_f , КДж/моль
Бензол	333	4,2	0,28	6,01	78,96
	338	5,3	0,26	7,54	
	343	5,9	0,25	8,60	
	348	6,7	0,22	9,93	
	353	9,1	0,20	13,92	
Диоксан	333	2,9	0,27	3,91	69,12
	338	4,1	0,25	5,68	
	343	5,2	0,24	7,84	
	348	6,8	0,23	10,11	
	353	8,9	0,21	13,88	
ДМФА	333	4,4	0,26	6,22	57,23
	338	6,2	0,24	10,32	
	343	7,1	0,23	11,65	
	348	7,8	0,20	11,85	
	353	10,3	0,17	16,51	
ДМСО	333	5,4	0,24	7,78	49,85
	338	7,7	0,22	11,59	
	343	9,3	0,20	14,54	
	348	10,1	0,18	16,10	
	353	11,3	0,16	18,69	

Бу натижалар асосида конверсиянинг $\lg x/a(a-x)$ вақтга боғлиқлиги ўрганилди, бу ерда a - реакцияга киришувчи модданинг бошланғич концентрацияси; x - реакцияга киришган мономер концентрацияси.

актида қатнашишини аниқлаш учун метилметакрилат ва стирол сополимерланиши массада 1,0 масс.% иштирокида юқори бўлмаган конверсияда олиб борилди.

Сополимер эритмалари тавсифий қовушқоқлигини ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди (29 расм). унда гомополимерланишдаги каби температура ортиши билан тавсифий қовушқоқлик камайиши кузатилди. Бу ҳодиса ҳамма қутубли ва қутубсиз эритувчиларда борадиган жараёнлар учун ҳосил, бу ҳарорат ортиши, шунингдек, инициирлаш тезлиги ортиши билан боғлиқ. Анча қизиқарлироқ ҳодиса шундаки, қутубсиз эритувчидан қутубли эритувчига ўтган сайин тавсифий қовушқоқлик ортиб боради. Бу эффектни икки ёқлама тушинтириш мумкин. Бир томондан, полимерларнинг молекуляр массаси ортиши, занжир ўсиш константаси ортишига мос келади ва бу умумий қабул қилинган комплекс-радикал сополимерланиш қонуниятларига мосдир.

Иккинчи томондан, эритувчи табиати ўзгариши билан мономер нисбий фаоллиги ўзгаради (15,16 - жадваллар). Бунда инициатор бўйича занжир узатилиш актига эҳтибор бермаслик лозим, чунки у жуда кичик миқдорни $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ташкил этади.

Ҳосил бўлган полимер молекуляр массаси Марк – Хувинк тенгламаси ёрдамида аниқланди, у бензол эритмасида полиметилметакрилат учун $[\eta] = 0,47 \cdot 10^4 \cdot M^{0,77}$ га тенг.

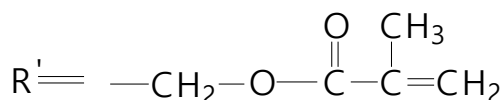
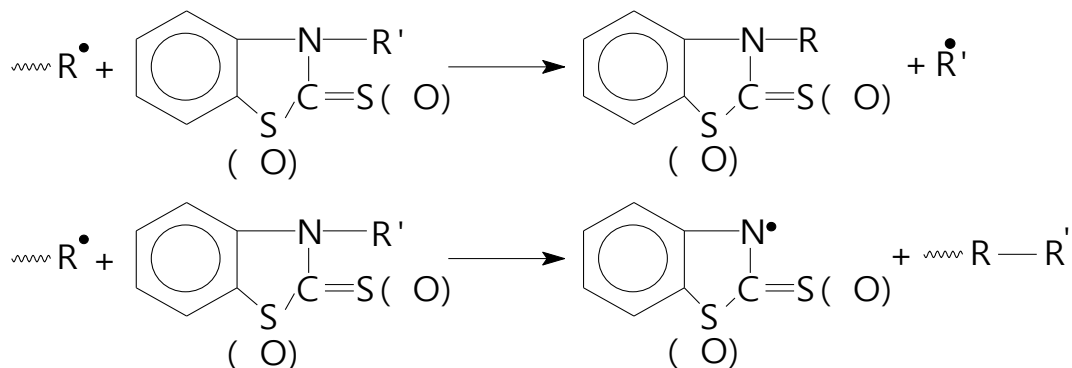
Шу аниқландики, озгина миқдордаги метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари метилметакрилат ва стирол полимерланиши бошланғич тезлигига таъсир этмайди, бу мономер бўғини орқали занжир узатилиш константасини ҳисоблаш учун Майо тенгламасини ишлатишга

имкон беради [17]. Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўйича занжир узатилиш константасини ҳисоблаш энг кичик квадратлар усулида амалга оширилди [18]. Қуйидаги ифодадан:

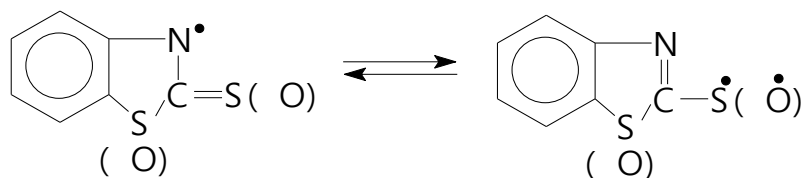
$$1/P = 1/P_0 + C_M \cdot M_1/M_2,$$

бу ерда, P_0^{-1} , P^{-1} – тегишлича узатувчи иштирокида ва иштирокисиз полимерланиш даражаси; M_1 и M_2 - мономер ва узатувчи концентрацияси; C_M – занжир узатилиш константаси.

Метилметакрилат полимерланиш тескари даражасини узатувчи концентрациясига боғлиқлиги мономер орқали тўғри чизиқли кўринишга эга бўлиб, у бензоксазолтионилметилметакрилата, бензоксазолонилметилметакрилата учун, тегишлича 0,046; 0,040 га тенг. Эҳтимол, бу қиймат C_M мономер метилен гуруҳи водороди орқали занжир узатилиш элементар константаси ўз ичига олади. Кўринишича, занжир узатилиш реакциясида метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари иштироки қуйидагича амалга ошади:



Шунингдек, муаллифлар кўрсатишича [19,20], ҳосил бўлган бензоксазолтион гуруҳи нафақат полимер радикалига рекомбинацияланиб қолмасдан, балки занжирнинг ўсиш реакциясида ҳам қатнашади:



УБ – спектрда бензоксазолтион гуруҳи учун 320 нм да қўшимча юқори ютилиш соҳаси кузатилди, бу полимерда мономер конверсияси ортиши билан ютилиш соҳаси жадаллиги ортиб борди. Шунингдек, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат сополимерлари УБ- спектрида 274 нм ютилиш соҳаси кузатилди, бу бензоксазолинон гуруҳига тегишлидир.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерлари оқ рангли кукун бўлиб, улар диоксан, бензол ДМФА, ДМСО да ҳамда хлорли углеводородларда яхши эрийди, сувда, қуйи спиртлар ва алифатик углеводородларда эримайди.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан стирол сополимери ИҚ- спектрида 1740 ва 1045 см^{-1} ютилиш соҳалари карбонил ва оддий эфир гуруҳлари тегишлидир, шунингдек 1595 ва 1575 см^{-1} ютилиш соҳаси конденсирланган ароматик ҳалқали бензоксазолтион гуруҳига тегишлидир (39расм) [21,22].

Шундай қилиб, тажриба натижалари шуни кўрсатдики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи сополимерланиш реакциясини ингибирламайди, аксинча унга фаол киришиб, дастлабки мономерлар аралашмасининг кенг оралиғида комплекс бебаҳо хоссаларга эга бўлган сополимерларни олишга имкон беради.

3.2. Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва метилметакрилат сополимерларининг дизел ёқилғиларини турғунлаштирувчи қўндирма хоссаларини ўрганиш

Поли(мет)акрилат қўндирмалар полимер қўндирмаларнинг бошқа турларидан тубдан фарқ қилиб полимеранологик ўзгаришлар синтезида кимёвий модификацияланишга енгил учрайди, бу ўз навбатида маҳсулотга янги бебаҳо физик-кимёвий хоссаларни беради.

Поли(мет)акрилатлар таркибига гетероҳалқали фрагментлар киритилганда уларнинг дизел ёқилғиларини қуйи ҳароратда турғунлаштириш хосси янада ортади.

Гетероҳалқали метакрил мономерлар ва метилметакрилатни турли мол нисбатларда радикалли инициаторлар иштирокида органик эритувчилар муҳитида сополимерлаш натижасида турғунлаштирувчи қўндирмалар синтез қилинди.

16-жадвал

Сополимерлар асосида олинган турғунлаштирувчи қўндирмалар қўшилган дизел ёқилғиларини физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Дизел ёқилғиси	БОО+ ММА	БОТ+ ММА	БТО+ ММА	БТТ+ ММА
Цетан сони	45	53	55	57	59
Кинематик қовушқоқлиги 20 °C: кВ.мм/с (сСТ) да	3,0-6,0	4,7	4,5	4,3	4,1
Музлаш ҳарорати, °C дан юқори бўлмаган	-10	-25	-26	-27	-28
Хираланиш ҳарорати, °C					

Ўртача климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-8	-10	-12	-13
Ёқилғида олтингугуртни масса улуши : % юқори бўлмаслиги керак	0,2	0,13	0,14	0,16	0,32
100 см ³ ёқилғида мавжуд смолани концентрацияси мг	40	34	29	28	27
Йод сони 100 г ёқилғида	6,0	4,2	4,0	3,8	3,6
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,016	0,014	0,012	0,010
Филтрланиш коэффиценти	3,0	2,1	1,7	1,5	1,4
Зичлиги 20 °С: кг/м ³ , да	860	841	836	831	827

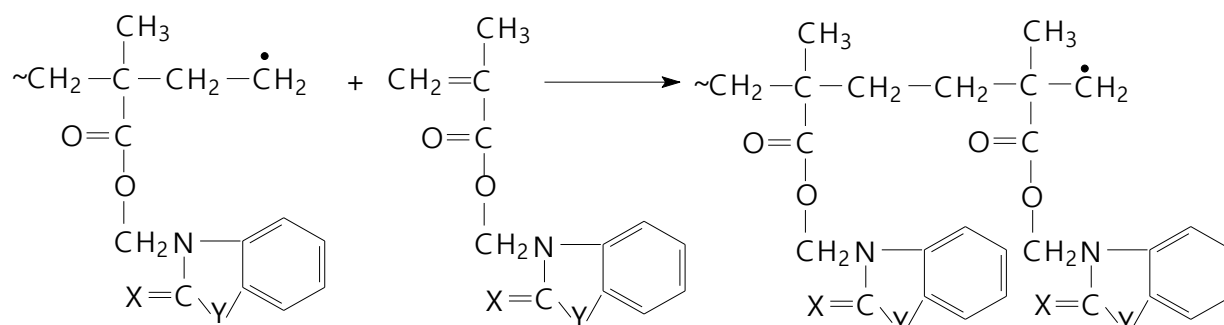
Баъзи полиметакрилатли қўндирмаларнинг саноат синтези йўлга қўйилган. Аммо бу йўналиш олинadиган маҳсулотларнинг юқори самарадорлиги туфайли алкилметакрилатларнинг сополимерларниши ва ишлаб чиқариш технологиясининг мукаммаллаштириш йўли билан ривожланиб бормоқда. Бу турдаги қўндирмалар синтезининг асосида алкилметакрилатларнинг атмосфера босимида радикалли сополимерлаш реакцияси ётади.

3.3. Метакрил мономерлар ва этилен асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш

Ҳозирги вақтда кенг қўлланиладиган қўндирмалар қаторига босим остида этиленни радикалли сополимерланиши билан олинадиган этиленнинг кутбли мономерлар билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар киради.

Этиленнинг гетероҳалқали метакрилатлар билан сополимерланиши занжирли эркин радикалли статистик сополимерланиш механизми билан содир бўлади, бу механизм инициирлаш, занжир ўсиши, занжир узатилиши ва занжирнинг узилиши элементлар реакциялар босқичларини ўз ичига олади.

Этиленнинг гетероҳалқали метакрилатлар билан сополимерланиш механизмининг иккита хусусияти аниқланди. Биринчиси гетероҳалқали метакрилатлар бўғини билан тугайдиган метакрилат молекулаларининг макрорадикалга аномал бирикишининг қисман содир бўлишидан иборат [8], яъни одатдагидай “боши – думи” эмас балки “боши – боши” тамойили бўйича бирикади. Гетероҳалқали метакрилатлар аномал бирикишининг эҳтимоллиги сополимерларда этилен бўғинларининг 10 дан 45 % гача бўлган миқдорда ошиши билан 3 дан 15 % гача ортади, бу этилен бўғини билан тугайдиган макрорадикалга гетероҳалқали метакрилатлар бирикишининг катта мойиллиги билан изоҳланади.



Этиленнинг 70%(мол.) гетероҳалқали метакрилатлар билан сополимерларини ишқорий муҳитда гидролизлаш йўли билан синтез қилинган этиленнинг метакрил кислотаси билан сополимерларининг

молекуляр структураси ўрганилди. Аниқландики, метакрилатли радикалга метакрилатнинг аномал бирикишида ҳосил бўладиган 1,2 – карбоксилли структураларнинг миқдори 0,35-0,43 % (мол.)га тенг ва бу сополимерда этилен бўғинларининг миқдори ўсиши билан камаяди. Этилен радикалига метакрилатнинг аномал бирикишида ҳосил бўладиган 1,4-карбоксилли структураларнинг миқдори эмулсион сополимерланиш ҳолида 3,2 - 4,1 %(мол.) ни, эритмада сополимерланганда 1,1 % (мол.) дан камни ташкил қилади. Шундай қилиб, метакрилатнинг аномал бирикишининг содир бўлиш тавсифи мономерли аралашманинг таркибига ва сополимерланишни амалга ошириш усулига боғлиқ бўлади.

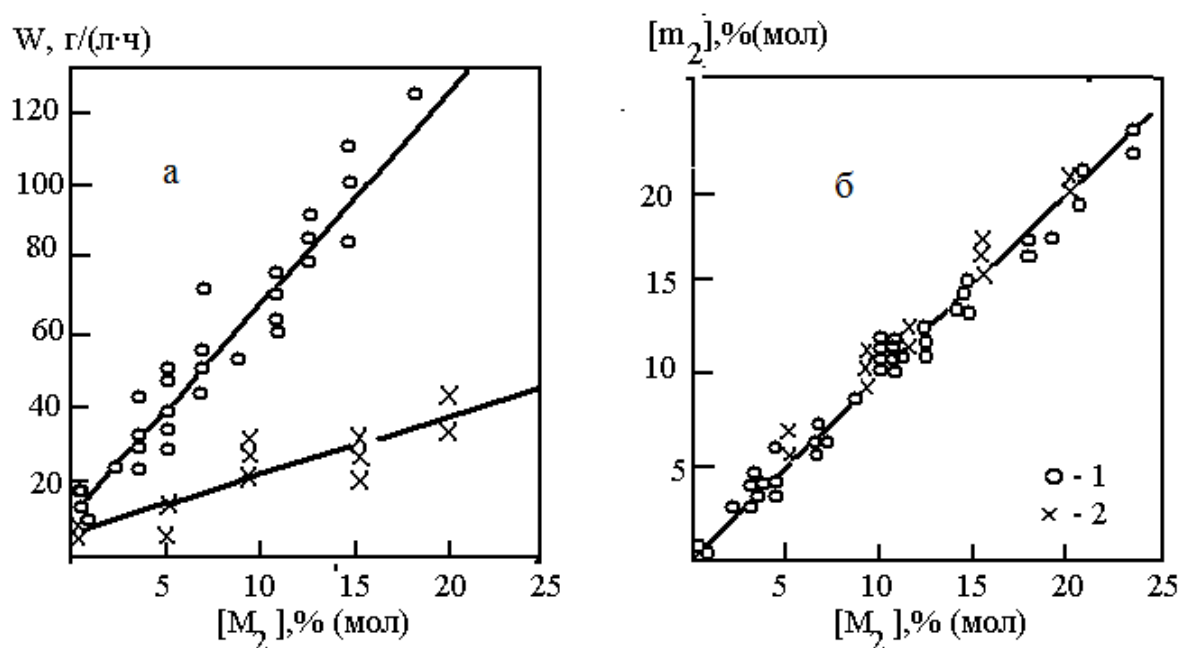
Этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланиши механизмининг иккинчи хусусияти тармоқланиш реакциялари билан боғлиқ.

Этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланиш константасини аниқланди. Босим 10 МПа дан юқори ва ҳарорат 100 °С дан юқори бўлган шароитда этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланишнинг константалари бирга тенг, яъни мономерларнинг барча нисбатларида сополимерларнинг таркиби мономерлар аралашманинг реакцион таркибига тенгдир (3.3.2-расм, б). Бу жараённинг афзалликлари бўлиб сополимерланишда мономерларнинг бир меъёрда сарфи ва реакция нақадар чуқур боришига қарамасдан композицион бир жинсли сополимерларнинг ҳосил бўлиши ҳисобланади. Бундай сополимер макромолекулада мономер звеноларининг типик статистик тақсимланиши билан характерланади.

Босим 40 МПа да этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланиши қуйидаги константалар билан характерланади: 70 °С да r_1 (этилен)=0,78 ва $r_2=1,03$; 130 °С да $r_1=0,95$ ва $r_2=1,04$ га тенг. Реакцияни 3,5 МПа босим остида ва 62 °С ҳароратда ўтказганда сополимерланиш константалари учун қуйидаги қийматлар олинди: этилен учун – 0,74 дан 0,92 гача; гетероҳалқали метакрилат учун 1,50 дан 1,13 гача. Буни водород боғларнинг ҳосил бўлиши ёки метакрилатнинг карбонил гуруҳи ва эритувчи

(учламчи-бутанол, изопропанол, диметилформаид, бензол) орасида дипол – диполли ўзаро таъсири билан тушунтирилади, бу хол метакрил гуруҳида электрон зичлигини камайшини келтириб чиқаради ва метакрилатнинг реакцион қобилятининг пасайишига олиб келади.

Реакция тезлигининг мономерлар нисбатига боғлиқлигини текширишда мономерлар нисбатининг барча ораликда реакцион аралашмада метакрилатнинг концентрацияси ошиши билан (бензол эритмасида 40 мПа босимда) сополимерланиш умумий тезлигининг бир тарзда (монотон) ўсиши аниқланди.

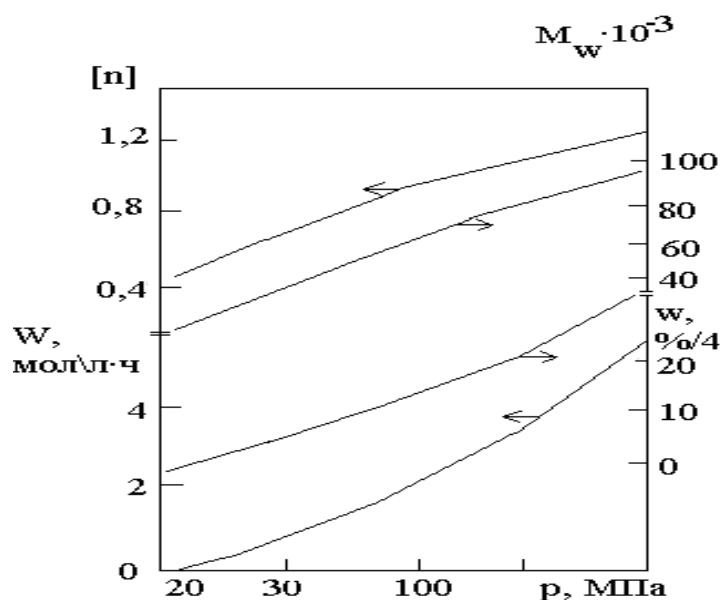


3.3.2-расм. Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибининг сополимер таркибига (б) ва 100 МПа босимда W сополимерланиш тезлигига (а) боғлиқлиги.

Мономерлар нисбатининг ўзгаришида сополимерланиш тезлигининг бундай характердаги ўзгариши бошқа шароитларда ҳам кузатилди, хусусан 100 мПа босимда массада сополимерланишда (3.3.2- расмга қаранг). Модомики бунда сополимерланишнинг иккала константаси бирга тенг, винилацетат концентрациясининг ошиши билан реакция тезлигининг ошиши гетероҳалқали метакрилат бўғини билан тугайдиган макрорадикал этиленли

макрорадикалга қараганда фаолроқ эканлиги билан тушунтирилди. Этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланишида инициатор сифатида асосан органик пероксидлар ва азобирикмалар қўлланилади.

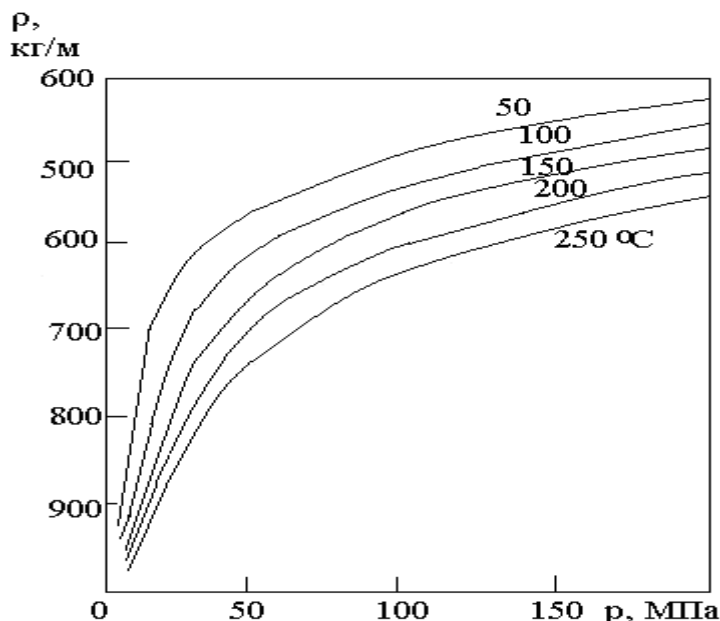
Инициаторлар турли парчаланиш кинетикасига эга, бу эса сополимерланиш танлаб олинган ҳарорати ва давомийлигига биноан қулай инициаторни танлашга имкон беради. Бу ҳолда сополимерланишнинг берилган ҳароратидаги тўлиқ парчаланиш даври реакция давомийлиги билан деярли тўғри келадиган инициатор қулай инициатор ҳисобланади.



3.3.3-расм. Диучламчи-бутилпероксид иштироқида 140 °С ҳароратда этиленнинг 28 % гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланишнинг тезлиги w га ва даражасига босимнинг таъсири. $[\eta]$ – сополимернинг ксиллол эритмасида 85 °С да характеристик қовушқоқлиги; M_w – вискозиметрик усул билан аниқланган.

Этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланиш жараёнларида босимнинг роли жуда каттадир. Кўриниб турганидек, 3.3.4-расмдан этиленнинг 28 % метакрилат билан сополимерланишда босимни 30 дан 160 МПа гача ошириш массасининг анча ошишига олиб келади. Босим

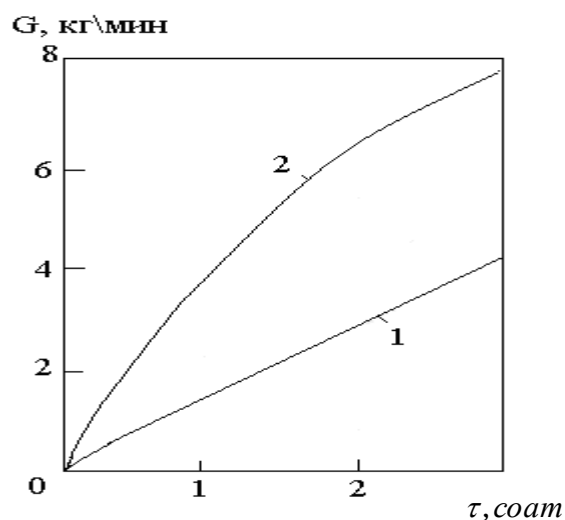
эффекти мономерлар концентрацияси ошиши ва сополимерланиш тезлигининг умумий константаси эффектларидан тузилган.



3.3.4-расм. Турли ҳароратларда босимнинг p этилен зичлигига ρ таъсири. 1- 50; 2- 100; 3-150; 4- 200 ва 5- 250 °C.

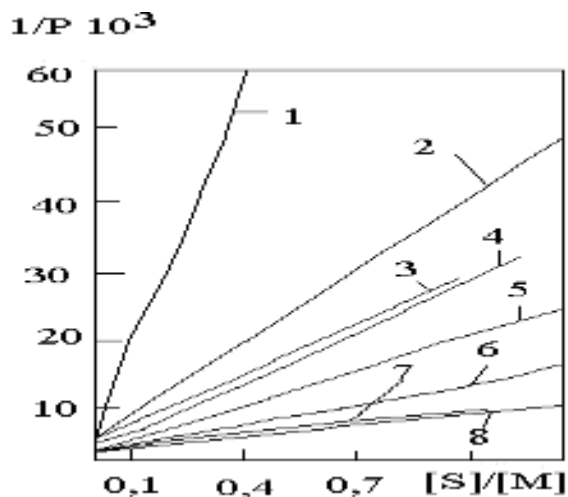
Булардан биринчиси – концентрацион эффект 30-40 МПа гача бўлган босимда намоён бўлади, модомики этиленнинг метакрилат билан сополимерланиши одатда газ фаза содир бўлганлиги учун босимни ҳосил қилиш реакция тизимда этилен етарли концентрацияда бўлиши учун зарурдир (3.3.4-расм.). Жараён ҳарорати оширилганда сополимерланиш тезлигининг ортиши ва сополимерлар молекуляр массасининг камайиши кузатилади (3.3.5 расм).

Ди-учламчи-бутилпероксид билан инициирланган жараённинг умумий фаолланиш энергияси $E_{\phi}=117$ кДж/мол, дилауроилпероксид таъсирида эса $E_{\phi}= 92$ кДж/молга тенг. Кўрсатилган инициаторлар иштирокида сополимерланишнинг фаолланиш энергиясидаги бундай фарқ, уларнинг парчаланишдаги фаолланиш энергияси ҳар хиллиги билан белгиланади: ди-учламчи-бутилпероксид учун 143 кДж/мол ва дилауроилпероксид учун 118 кДж/молга тенг.



3.3.6-расм. Бензол (1) ва циклогексан (2) эритмасида этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланишининг кинетикаси. τ – реакция давомийлиги; G – сополимер чиқими.

Этиленнинг 40 % метакрилат билан 10-25 МПа босим ва 65-85 °С ҳарорат интервалида бензол эритмасида азоизомой кислота динитрили иштирокида сополимерланишнинг фаолланиш энергияси 90 кДж/молга тенг.



3.3.7- расм. Реакцион аралашмада эритувчилар нисбий концентрациясининг этиленнинг метакрилат билан сополимерланиш даражаси ρ га таъсири. $[S]$ ва $[M]$ – эритувчи ва мономернинг моляр концентрациялари (босим 25 МПа, ҳарорат 110 °С, дилауроилпероксид); 1 –метилэтилкетон; 2-изопропанол; 3–этилцеллозольв; 4–толуол; 5 – диоксан; 6 – циклогексан; 7 – этилацетат; 8 – гептан.

Азоизомой кислота динитрили ва ди-учламчи–бутилпероксид концентрациясини мономерларнинг массада ва бензолда нисбати турлича бўлганда сополимерланиш тезлигига таъсири ўрганилди. Иккала инициаторлар учун инициаторнинг концентрациясига нисбатан реакция тезлиги кўрсатилган инициаторлар концентрациясининг квадрат илдиз остидагисига пропорционал эканлиги назарда тутилса, унда инициатор бўйича бундай тартиб мономерларнинг нисбатининг барча интервалида сақланади.

Этиленнинг метакрилат билан эритмада сополимерланишда (одатда 50 МПа гача бўлган босимда) жараён кинетикаси қўлланиладиган эритувчининг табиатига анча боғлиқ бўлади. Бу ҳолда жараённинг кинетик схемасида элементар реакцияларга эритувчи орқали занжирни узатилиши константаларининг тезлиги ва даражаси турлича ўзгаради. Тўйинган углеводородлар (циклогексан, гексан, гептан) занжирни етказиб беришнинг юқори константаларига эга ва фаол алкил радикаллари ҳосил қиладилар, бу эса жараённинг юқори тезлигини сақлаб қолган ҳолда молекуляр массаси паст бўлган сополимер ҳосил бўлишига олиб келади. Толуол ҳам занжирни етказиб беришнинг катта константасига эга, аммо фаоллиги кам бўлган бензил радикалини ҳосил қилади ва сополимерланиш тезлигини секинлаштиради.

Бензол занжир узатилишнинг жуда кичик константасига эга, аммо инициатор радикаллари билан фаол бўлмаган комплексларни бериши мумкин, уларнинг ҳосил бўлиши эса жараён тезлигининг пасайишига ва юқори молекулали сополимер ҳосил бўлишига олиб келади. Бензол ўсиб бораётган макрорадикаллар билан реакция қобиляти камроқ бўлган комплексларнинг ҳосил бўлиш имкони мавжуд. Расм 3.3.6-расмда этиленнинг бензол ва циклогексан муҳитида сополимерланиш кинетикаси келтирилган, циклогексан сополимерларнинг максимал чиқимини таъминлайди [23].

Этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланишнинг кинетикаси турли эритувчиларнинг: учламчи бутанол, изопропанол, ацетон, диметилформамид ва бензол муҳотида ўрганилди. Сополимерланиш тезлиги барча ҳолларда юқорида кўрсатилган гетероҳалқали метакрилатнинг концентрациясига боғлиқлик характериini сақлаб қолган ҳолда эритувчининг табиати ўзгариш билан қуйидагича ўзгаради:

бензол→ ацетон→ деметилформамид→ изопропанол→ учламчи бутанол

Мономерларнинг нисбати бир хил бўлганда сополимерланиш даражаси жараён тезлиги билан симбат равишда эритувчиларнинг диметилформамид→ изопропанол→ учламчи бутанол қаторида ошади.

Этиленли макрорадикал занжирни узатилишида ҳар қандай эритувчидан гетероҳалқали метакрилат радикалга қараганда водород атомини осон узади. Шу вақтнинг ўзида занжирни узатиш натижасида вужудга келган янги радикал ҳисобига реиницирлаш занжирни ўсиш реакциясига қараганда кичикроқ тезлик билан содир бўлади.

Турли эритувчиларнинг этиленнинг гетероҳалқали метакрилат билан сополимерланиш даражасига таъсирини аниқлашга имкон беради, унга биноан сополимер молекуляр массасининг энг катта пасайишига метилэтилкетон муҳотида, энг кичигига эса гептан, этилацетат ва циклогексан муҳотида эришилади. Бунда эритувчининг табиати ва концентрацияси реакцион тизимнинг ва унинг концентрацияси реакцион тизимнинг фазали ҳолатига катта таъсир кўрсатади, яъни реакцион тизим сополимер ҳосил бўлиши билан кўпгина ҳолларда гомофазалидан гетерофазалига ўтади. Гетерофазали сополимерланишда занжирнинг ўсиши бир вақтнинг ўзида иккала фазада ҳамда улар орасидаги ажралиш чегарасида ўсиши мумкин бўлганлиги сабабли ҳосил бўладиган сополимерлар молекуляр – массали тақсимланиши ва композицион бир жинсли эмаслиги бўйича фарқ қилади, эритувчилар концентрацияси ошиб бориши сари 25 МПа босимда сополимерланиш тезлиги ўзгариши билан белгиланади.

Хулосалар:

1. Таркибида азот-, олтингугурт- ва кислород сақлаган гетероҳалқали мономерлар билан метилметакрилатнинг сополимерланиши турли инициаторлар ДПДК, ДАК, БП иштирокида ўрганилди. Бунда сополимерланиш тезлиги ДПДК, ДАК, БП қатор бўйича камайиб, полимер эритмалари тавсифий қовушқоқлиги ортиб боради.

2. (Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат радикал сополимерланишини ўрганиш шуни кўрсатдики, полимер унумининг дастлабки мономерлар концентрацияси нисбатига, ҳароратга, эритувчи табиати ва реакция давомийлигига боғлиқлиги жараённинг миқдорий қонуниятларини аниқлашга имкон берди.

3. Сополимер таркиби ва мономерлар нисбий фаоллик константалари қуйи конверсияда аниқланди, элемент анализи ёрдамида азот миқдори топилди. Сополимер структураси ИҚ- спектроскопия ёрдамида тасдиқланди.

4. Сополимерланиш константаларини ҳисоблаш Майо-Льюиса дифференциал тенгламаси ва Езриелев и Роскин аналитик усулида ҳисобланди. Келтирилган сополимерланиш константалари бензоксазолтионилметилметакрилат ва метилметакрилат ҳолида бирдан кичик, бу азеотроп ҳосил бўлишидан dalolat беради.

5. (Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат асосидаги олинган сополимерларнинг дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссалари ўрганилди. Гетероҳалқали мономер таркибида олтингугурт миқдори ортиши билан депрессор хоссаси ортиб боради.

6. Метакирил мономерлар ва этилен сополимерланиш кинетикасига турли омиллар таъсири ўрганилди. Шунингдек, бу сополимерларнинг турғунлаштирувчи хусусиятлари ўрганилганда, шу маълум бўлдики, sanoatда кенг ишлатиладиган ПМД қўндирмаларга қараганда самарали натижаларни кўрсатди.

Фойдаланилган адабиётлар:

1. Президент Ислом Каримовнинг «Ўрта асрлар шарқ алломалари ва мутафаккирларининг тарихий мероси, унинг замонавий цивилизация ривожига roli ва аҳамияти» мавзусидаги халқаро конференциянинг очилиш маросимидаги нутқи. Adolat. Ijtimoiy-siyosiy gazeta. -2014. 16 may. №20(980).
2. Karimov I.A. Uzbekistan on the threshold of XXI century. Threat of security and guaranties of progress. – Tashkent: “Uzbekistan”, 1998,-p.244.
3. М. Асқаров., О Ёриев., Н Ёдгоров. Полимерлар физикаси ва химияси. –Т.: Ўқитувчи.-1993. -350 б.
4. Асқаров М.А., Ойхўжаев Б.И., Авловиддинов А.Б. Полимерлар химияси. -Т.: Ўқитувчи.-1981.-470 б.
5. Кучанов С.И. Количественная теория радикальной сополимеризации с участием инициаторов.// Высокомолек.соед.-1993.-т.35.-№2.-с.199-205.
6. Кинетическая модель радикальной сополимеризации/ Литвиненко Г.И., Брун Е.Н., Каминский В.А., Иванов В.А.// Высокомолек.соед.-1992. –т.34.№9.- с.22-33.
7. Мавлонов Б.А. Назаров.И.И. Синтез и исследование полимеризации и сополимеризации мономеров со стабилизирующими звеньями.//Тез.докл. Рес.науч.прак.конф. молодых ученых и специалистов «Совершенствование и управление производством-технологическими процессами и оборудованием в региональных межотраслевых комплексах» -Т.: -1989. –Ч.2. –С.84.
8. 6-бром, 2-оксо-3-бензоксазолилметилметакрилат ва метилметакрилатнинг куш полимерланишини урганиш/ Мустафоев Х.М., Ёриев О.М., Кодиров Т.Ж., Мавлонов Б.А. // Узбекистон Республикаси ФА маърузалари. –1994. -№5.
9. Мавлонов Б.А., Худойназарова Г.А.,Казаков А.С. Стирол ва бензоксазолтионилметилакрилат асосида сополимерлар синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини урганиш // Бухоро Давлат университети илмий ахборотлари. -2000. -№1.-С.69-73.

10. Copolymerization comparig the behavior of monomers in copolymerization of styrene and methylmetacrylate / Mayo F.R., Lewis F.M., J.Amer. chemson. -1944. –Vol.66. –P.596.-Англ.

11. Чернобай А.В. Модернизированная схема расчета параметров сополимеризации.// Изв ВУЗов. Химия и хим.технология.-1982.-Т.30.-№7. -с.868-872

12. Хем Д. Сополимеризация.-М.: Химия.-1971. –506 с.

13. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации.-Ленинград. -1986.-70с.

14. Майо Г. Образования статических сополимеров./Химия и технология полимеров.-М.:-Мир.-1967.-№5.-с.3-25.

15. Глущенко И.Н. Универсальный метод расчета констант сополимеризации/ ЛТИ им Ленсовета.-Л.: -1975.-17с.

16. Об определении истинных величин относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации./ Ю.Д.Семчиков, В.В.Изволенский, Л.А. Смирнова. и др.//Высокомолек.соед.-1993.-т.35.№5. -с.495-498.

17. Кучанов С.И.Методы кинетических расчетов в химии полимеров. -М.: Химия,-1978.-336с.

18. Езриелев А.И.,Брохина Э.Л., Роскин Е.С. Аналитический метод вычисления констант сополимеризации./ Высокомол.соед.-1969.А.11.-№8. -с.1670-1680.

19. Гиндин А.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. Некоторые вопросы бинарной сополимеризации.// ДАН СССР. –1947.-т.56.-№2.-С.177-182.

20. Коршак В.В. Разнозвенность полимеров.-М.: Наук.-1977.-С.197.

21. Исследования конверсионно – композиционной неоднородности сополимеров на основе гетероциклических эфиров метакриловых кислот / Мавлонов Б.А., Хайдаров А.А.,Худойназарова Г.А., Идиева Л.Б.//Бухоро университети илмий ахборотлари.-2001.-№2-3.-С.38-41.

22. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. –М.: Ин.лит. - 1959. – 164с.
23. Зденберг Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. –М.: Мир. – 1966. -210 с.
24. Химическая энциклопедия.Т.1.-М.: Советская энциклопедия.1988.-с.71-72.
25. Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Ёриев О.М., Амонов М.Р., Музаффаров Д.Ч. Стиролларнинг сополимерлари. Ўзбекистон Республикаси давлат патенти №6037.1999. Расмий ахборотнома. -1999. -№4.-б.44.
26. Мавлянов Х.Н., Мавлонов Б.А., Яриев О.М., Курбанбаева Т.К. Химическая модификация гомо- и сополимеров N-фталимидометил-(мет)акрилата и их антибактериальные свойства.// Сбор.науч.трудов ест.наук. –Бухара. Изд.БухГУ.-1997.-вып.1.-С.179-184.
- 27.Платэ Н.А. Кинетика и механизм образования и превращения макромолекул. – М.: Наука. – 1968. -№1. – 250 – 265.
28. Синтез и исследование термостабильных сополимеров метил-метакрилата с 2-тионбензтиазолметакрилатом./ Яриев О.М., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А., Едгоров Н.// Высокомолек.соед. – 1976. –т. 18.-№7. – С. 530 – 532.
29. Банк А.С., Ким А.А. Синтез термостабильных сополимеров метилметакрилата с 2-тиобензтиазолметилметакрилатом.// Узб.хим.журнал (Ташкент). – 1975. -№ 4. –С. 33-35.
30. Яриев О.М. Синтез, свойства полимеров и сополимеров на основе акриловых мономеров содержащих гетероциклические группы.// Автореф.дисс... докт.хим.наук. –Ташкент. – 1991. -50 с.
31. Практикум по химии и физике полимеров: Учеб./ Н.И. Авакумова, Л.А.Бударина, С.М.Дивгун и др.; Под ред. В.Ф.Куренкова.-М.: Химия-1990.-С.250-263.

32. Кинетическая модель радикальной сополимеризации/ Литвиненко Г.И., Брун Е.Н., Каминский В.А., Иванов В.А.// Высокомолек.соед.-1992.-т.34.№9.-с. 22-33.

33. 6-бром, 2-оксо-3-бензоксазолилметилметакрилат ва метилметакрилатнинг куш полимерланишини урганиш/ Мустафоев Х.М., Ёриев О.М., Кодиров Т.Ж., Мавлонов Б.А. // Узбекистон Республикаси ФА маърузалари.-1994.- №5.-С.41-45

34. Чернобай А.В. Модернизированная схема расчета параметров сополимеризации.// Изв ВУЗов. Химия и хим.технология.-1982.-Т.30.-№7.-с.868-872

35. Хем Д. Соплимеризация.-М.: Химия.-1971. –506 с.

36. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации. -Ленинград.-1986.-70 с.

37. Майо Г. Образования статических сополимеров./Химия и технология полимеров.-М.:Мир.-1967.-№5.-с.3-25.

38. Глущенко И.Н. Универсальный метод расчета констант сополимеризации/ ЛТИ им Ленсовета.-Л.:1975.-17с.

39. Об определении истинных величин относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации./ Ю.Д.Семчиков, В.В. Изволенский, Л.А. Смирнова. и.др. //Высокомолек.соед.-1993.-т.35.№5. -с.495-498.

40. Кучанов С.И.Методы кинетических расчетов в химии полимеров.-М.:Химия,-1978.-336 с.

41. Альфрей А., Борер Дж., Марк Г. Соплимеризация/ Пер.с англ. Под ред. В.В.Коршака.-М.: ИЛ.—1953.-265 с.

42. Альфрей А., Борер Дж., Марк Г. Соплимеризация/ Пер.с англ. Под ред. В.В.Коршака.-М.: ИЛ.—1953.-265с.

43. Мавлонов Б.А., Чориев И.К., Фозилов С.Ф., Худойназарова Г.А. Исследование термостойкости сополимеров метилметакрилата с бензокса-

золтионметилметакрилатом./ Межд.науч.конф. Инновация-2000. -Бухоро. -С.148-149.

44. Орипов А.А., Мавланов Б.А., Фозилов С.Ф. Гетерохалкали метакрил мономерлар ва метилметакрилатнинг сополимерланиш кинетикаси ўрганиш. «АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ» Материалы республиканской научно-практической конференции.–Бухара. -2014, 8-9 апреля. –С.155-103.

45. Мавланов Б.А., Фозилов С.Ф., Орипов А.А., Норова М.С. Поглощение кислорода при высокотемпературном окислении стабилизированных сополимеров метилметакрилата и стирола. Научный журнал Молодой учёный. -2015, Часть 1, №8.-С.55-59.

46. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения, Учебник, М. Академия, 2003

47. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения, Учебник М.: Высшая Школа, 1992

48. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров: Учебник М.: КолосС, 2007

49.А.М. Музафаров, А.А. Кузнецов, М.Ю.Заремский, А.Н. Зеленецкий. Введение в химию высокомолекулярных соединений.-Москва.-2010.-47 с.

50. <http://cnit.ssau.ru/organics/chem6/index.htm>

52. WWW: <http://cnit.ssau.ru>.

53. www.e-lib.qmii.uz

54. www.ngv.ru

55. www.gubkin.ru

56. www.usgs.gov

57. www.usjobs.gov

58. www.mop.ru

59. www.goldenpages.ru

60. www.sibneft.ru

61. www.openmarket.ru
62. www.tgngu.tyumen.ru
63. www.web.ru
64. www.town.samara.ru
65. www.gisa.ru
66. www.oil-gas.ru
67. www.yukos.ru
68. www.lukoil.ru
69. www.lukoil-masla.ru
70. www.oil-book.ru
71. www.korroziya.ru
72. www.metall.ru
73. www.oilKOR.ru

ИЛОВАЛАР