

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIY VA O'RTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
FARG'ONA DAVLAT UNIVERSITETI

Qo'lyozma huquqida

UDK : 54-124.541.6

Hayitqulov Diyor Xoshimovich

“Organik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlarini o'rganish”

mavzusidagi

5A 440403 Organik kimyo mutaxassisligi bo'yicha magistr akademik
darajasini olish uchun

MAGISTRLIK
DISSERTATSIYASI

Ilmiy rahbar:

Kimyo fanlari nomzodi

dotsent: I.L.Ismoilov

Farg'ona-2012

Mundarija

Kirish.....	
I. Adabiyot tahlili.....	
I. 1. Organik monomerlarni polimerlanish reaksiyalari.....	
I. 2. Organik monomerlarning sopolimerlanish reaksiyalari.....	
I. 3. Organik monomerlarni polikondensatlanish reaksiyalarini borish qonuniyatlari.....	
II. Asosiy qism.....	
II.1. Organik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlari va sharoitlari.....	
II.2. Fosfor-organik monomerlar polimerlanish sharoiti.....	
II.3. Kremniy-organik birikmalar va ularning polimerlanish qonuniyatlari.....	
II.4. Polisiloksanlarni olish sharoitlari	
II.5. Polikarbonsilon va polikarbonsiloksan birikmalarni olish.....	
II.6. Titanorganik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlari.....	
II.7. Alyuminiy-organik birikmalarning polimerlarni olish.....	
II.8. Perftororganik monomerlarni polimerlanishi	
III. Xulosa	
IV. Foydalanilgan adabiyotlar.....	

KIRISH

Kundan-kunga o'sib borayotgan xalq xo'jaligi issiqqa chidamli, kimyoviy barqaror va mexanik jihatdan mustahkam, suv shimmaydigan, elektr tokini o'tkazmaydigan va xakozo zarur xossalarga ega bo'lgan materiallar yaratishni talab qilmoqda. Bu talabni qondirish maqsadida yuqori molekulyar birikmalar tarkibiga uglerod, vodorod, azot elementlaridan tashqari boshqa elementlar ham kiritiladi. Bunday yuqori molekulyar sintetik moddalar element-organik organik polimerlar deyiladi. Bu moddalar anorganik birikmalar kabi issiqqa chidamlilik, yonmaslik, kimyoviy barqarorlik, mexanik jihatdan mustahkamlik, suv shimmaslik, elektr tokini o'tkazmaslik xossalariga ega bo'ladi. Ular cho'ziluvchanligi, termoplastikligi va eruvchaligi kabi xossalari bilan organik polimerlardan farq qiladi.

O'zbekiston Respublikasi Prezidenti I.A.Karimov mustaqilligimizning dastlabki yillaridanoq mamalakatimizni ijtimoiy – iqtisodiy rivojlantirishga, aholining turmush darajasini yanada yaxshilashga alohida e'tibor berib kelmoqdalar. Buning uchun ishlab chiqarishni, kichik biznes va tadbirkorlikni rivojlantirish muhimligini alohida ta'kidlamoqdalar. Bular orasida oilaviy tadbirkorlik alohida o'rin tutishini doim uqtirib keladilar.⁴

Prezidentimiz Islom Karimovning 2011 yilda mamlakatimizni ijtimoiy–iqtisodiy rivojlantirish yakunlari va 2012 yilga mujallangan eng muhim ustivor yo'nalishlarga bag'ishlangan O'zbekiston Respublikasi Vazirlar Mahkamasining majlisidagi “Barcha reja va dasturlarimiz vatanimiz taraqqiyotini yuksaltirish, xalqimiz farovonligini oshirishga xizmat qiladi” mavzusidagi ma'ruzasida ham oilaviy tadbirkorlikni rivojlantirish, qishloq xo'jaligi maxsulotlari, paxta, bug'doy, meva-sabzavot maxsulotlarni yetishtirishni yanada ko'paytirish zarurligini alohida ta'kidlab, neft va gaz kimyosi sanoatini rivojlantirishga alohida e'tibor qaratilishi lozimligini aytdilar.

4. I.A.Karimov “Barkamol avlod - O'zbekiston taraqqiyotining poydevori” Toshkent “O'zbekiston” 1997.78-80bet

Davlatimiz rahbari I.A.Karimov ta'kidlaganlaridek "Mamlakatimizda va mintaqamizdagi mavjud sharoitdan kelib chiqqan holda gazni qayta ishlash, neft–kimyo, kimyo sanoati energetika avtomobilsozlik, elektrotexnika sanoati, mashinasozlik, farmatsevtika kabi zamonaviy sohalar va ishlab chiqarish tarmoqlarini va albatta axborot texnologiyalari va telekommunikatsiya tizimlarini jadal rivojlantirishga alohida ahamiyat berish yaqin kelajakda raqamli va keng formatli televideniya o'tish haqida so'z bermoqda.

Shular qatorida, birinchi navbatda, yengil to'qimachilik va oziq – ovqat sanoatida paxta tolasi, boshqa qishloq xo'jaligi mahsulotlari va xom ashyo resurslarini chuqur qayta ishlash bo'yicha ishlab chiqarishni qurilish metallari sanoatini yanada rivojlantirish, sifatli va barqaror talabga ega bo'lgan tayyor mahsulotlar tayyorlaydigan korxona tashkil etishga alohida e'tibor qaratish darkor"

Shu nuqtai nazaridan olganda yuqori molekulyar birikmalarni olish, ularning xossalarini atroflicha o'rganish va ishlatish sohalarini aniq belgilash hozirgi davrning dolzarb muammolaridan biridir¹ (Xalq so'zi gazetasi 2010 y 30 yanvar).

"Ta'lim – tarbiya tizimidagi islohotlar boshlangan dastlabki yillarda men jahon tajribasi va hayotda o'zini ko'p bor oqlagan haqiqatdan kelib chiqib, agar bu maqsadlarimizni muvaffaqiyatli ravishda amalga oshira olsak, tez orada hayotimizda ijobiy ma'nodagi "portlash effekti"ga , ya'ni, yangi ta'lim modelining kuchli samarasiga erishamiz, degan fikrni bildirgan edim.

Darhaqiqat , istiqlol davrida barpo etilgan, barcha shart – sharoitlarga ega bo'lgan akademik litsey va kasb- hunar kollejlari, oliy o'quv yurtlarida tahsil olayotgan , zamonaviy kasb – hunar va ilm – ma'rifat sirlarini o'rganayotgan hozirdanoq ikki – uch tilda bimalol gaplasha oladigan ming-minglab o'quvchilar katta hayotga kirib kelayotgan, o'z iste'dodi va salohiyatini yorqin namoyon etayotgan yosh

¹. Karimov I.A (Xalq so'zi gazetasi 2010 y 30 yanvar)

kadrlarimiz misolida ana shunday orzu – intilishlarimiz bugunning o'zida o'z hosilini berayotganini guvohi bo'lmoqdamiz".²

Bugungi kunda Respublikamizda hayotning barcha sohalarida bo'lganidek ta'lim tizimida ham tub islohotlar olib borilmoqda. Kadrlar tayyorlash milliy dasturining qabul qilinishi, Davlat ta'lim standartlarining ishlab chiqilishi va Oliy ta'lim tizimida olib borilayotgan islohotlar bunga yorqin misol bo'ladi. Ayniqsa yangi tipdagi o'rta maxsus va kasb-hunar ta'limining vujudga kelishi oldimizda yangi vazifalarni ko'ndalang qilib qo'ydi. Xalq xo'jaligini hozirgi zamon talablariga javob beradigan malakali mutaxassislar bilan ta'minlash ushbu ta'lim tizimining zimmasiga yuklatilgan muhim va ma'suliyatli vazifadir. Bu esa o'z navbatida ushbu ta'lim tizimini ilg'or ta'lim texnologiyalari bilan qurollangan malakali o'qituvchi kadrlar bilan ta'minlashni talab qiladi. Ta'lim jarayonining asosiy tashkil etuvchilaridan bo'lmish zamonaviy didaktik vositalarni o'zlashtirib olish bu vazifalarni amalga oshirishda hal qiluvchi rol o'ynaydi. Bugungi kunda ta'lim sohasida fan va texnikaning so'nggi yutuqlari asosida ishlab chiqilgan audiovideo, telekommunikatsiya va informatsion texnika va texnologiyalarning qo'llanilishi katta ahamiyat kasb etmoqda. Shuning uchun ularning didaktik imkoniyatlari bilan tanishib chiqish va mashg'ulotlarda ularni qo'llashni o'rganish bo'lajak o'qituvchilar uchun, ularning kelajak faoliyatida katta yordam beradi.³

1.Mavzuning dolzarbligi. Kundan kunga o'sib borayotgan xalq xo'jaligi issiqqa chidamli, kimyoviy barqaror va mexanik jihatdan mustaxkam, suv shimmaydigan, elektr tokini o'tkazmaydigan va xakozo zarur xossalarga ega bo'lgan materiallar yaratishni talab qilmoqda, shu nuqtaiy nazardan olganda ushbu mavzu dolzarb hisoblanadi

2.Mavzuni o'rganilish darajasi. Mavzuga tegishli mavjud adabiyotlar atroflicha taxlil etildi,laboratoriya sharoitida organik moddalarni polimerlanishi

2. I.A.Karimov "Yuksak manaviyat yengilmas kuch" Toshkent "Ma'naviyat" 2008. 56-59 bet.

3. I.A.Karimov "O'zbekiston XXI – asrga intilmoqda" Toshkent "O'zbekiston" 1999.33-35 bet.

hamda ushbu moddalarni boshqa polimerlarning mustaxkamligiga ta'siri yetarli o'rganilgan emas.

3.Adabiyot taxlili. Ushbu mavzuga ta'luqli ilmiy ish va adabiyotlardan 52 tasi atroflicha o'rganildi va taxlil qilindi. SHular bilan bir qatorda ushbu mavzuga tegishli internet ma'lumotlari ham chuqur o'rganib chiqildi.

4.O'rganishning ahamiyati. Organik birikmalarning polimerlanish jarayoni, hamda ushbu birikmalar ta'sirida boshqa polimerlarni barqarorligini oshirish iqtisodiy samara beradi.

5.Tadbiq etish darajasi Olib borilgan ilmiy tadqiqot ishlaridan olingan natijalarga asoslanib Respublika ilmiy amaliy anjumanlarida ma'ruza bilan ishtirok etildi hamda tezislar to'plamida 4 ta maqola e'lon qilindi.

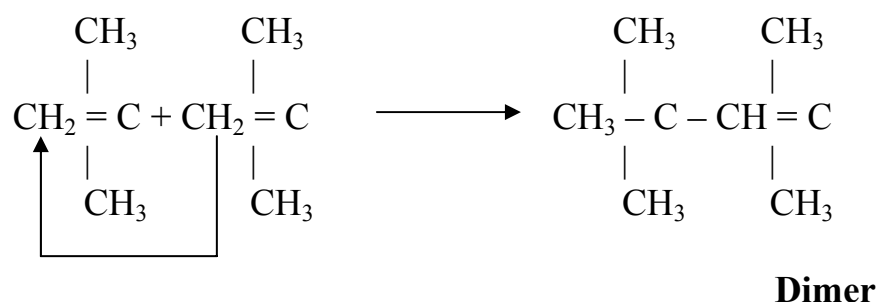
I. ADABIYOT TAHLILI

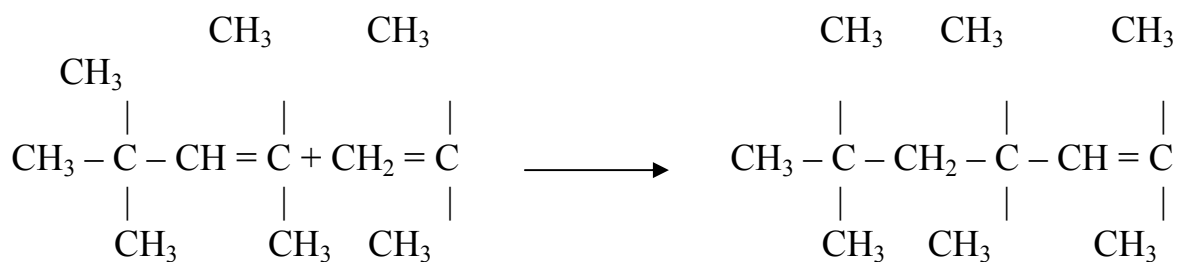
I. 1. Organik monomerlarni polimerlanish reaksiyalari

To'yingan uglevodorodlarni polimerlash orqali karbozanjirli polimerlar olinadi. Bular orasida sanoat ahamiyatiga ega bo'lganlaridan poetlen, polipropilen, polibutelen, polivinilhlrid, polivinildenhlorid, polistirol, poliakrilatlar, polivinilatsetat, polizobutilen, polibutadien, polihloropren, poliizopren va ularning o'zaro hosil qilgan sopolimerlari ko'plab ishlab chiqariladi. Polimerlanish protsessi reaksiya tezligiga qarab zanjirsimon va bosqichli bo'ladi. Bosqichli polimerlanish reaksiyasida monomer molekulalarning o'zaro birikishi asta-sekin davom etadi. Bunday reaksiyani istalgan vaqtda to'htatish va hosil bo'lgan dimer, trimer va tetramer kabi birikmalarni sof holda ajratib olish mumkin.[9]

To'yingan moddalardan tsiklik tuzilishiga ega bo'lgan ba'zi birimlaridagina polimerlanishi mumkin. Kislorod, azot, oltingugurt atomlari orqali bog'langan tsiklik birikmalar polimerlanganda geterozanjirli polimerlar hosil bo'ladi. Etilen oksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam olinishi bunga misol bo'la oladi:

Bunda boshlang'ich monomer va oraliq moddalarning o'zaro reaksiyaga kirishishi qobiliyati deyarli teng bo'lib, yana yangi birikish reaksiyasining borishi uchun talaygina aktivlashtirish energiyasi talab qilinadi. Monomer molekulalarining o'zaro va oraliq moddalar bilan birikishi biror atomning tezda boshqa molekulaga ko'chib o'tishi, ya'ni migratsion harakati natijasida sodir bo'ladi. Polimerlanishning bu turiga izobutilenni sulfat kislota ta'sirida polimerlash misol bo'la oladi:





Trimer

Ammo shuni ham aytish kerakki, bu usul bilan olingan polimerlarning o'rtacha molekulyar og'irligi kichik bo'ladi. Demak, bosqichli yoki migratsion polimerlanish protsessi sodir bo'lishi uchun monomer tarkibida oson harakatlanuvchi vodorod atomlari bo'lishi lozim. Olefinlar va ularning hosilalari orasida shunday talablarga javob beradigan monomerlar deyarli yo'q., shuning uchun ham polimerlanishning bu turi kam qo'llaniladi.[6]

Hozirgi vaqtda sanoat ahamiyatiga ega bo'lgan polimerlarning deyarli hammasi zanjirsimon polimerlanish reaksiyasi orqali olinadi. Bunday reaksiya yordamida olingan polimer molekulalari juda ham uzun, ularning molekulyar og'irligi bir necha ming va hatto millionlarga teng bo'ladi. Shunday uzun molekulalarning hosil bo'lishi juda tez – sekundning milliondan bir ulushi qadar vaqt ichida sodir bo'ladi. Har qanday zanjirsimon polimerlanish protsessi uch elementar reaksiyadan: aktiv markazning paydo bo'lishi zanjirni o'sishi va zanjirning uzilishidan iborat.

1. Aktiv markazning paydo bo'lishi anchagina energiya talab qiladi va sekinlik bilan boradi. Tashqaridan beriladigan energiya yordamida aktivlashtirilgan monomerlardan bir qismi o'sish qobiliyatiga ega bo'ladi, bir qismi esa boshlang'ich holatga qaytadi:



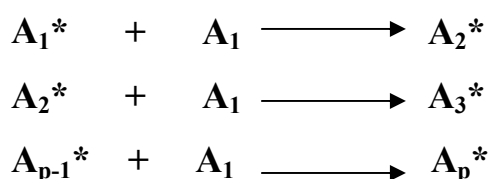
Zanjirsimon polimerlanishning boshlanish davrida erkin radikallar yoki musbat va manfiy zaryadlangan zarrachalar aktiv markaz hosil qiladi. Shuning

uchun ham aktiv markazning kelib chiqishiga qarib, reaksiyalar radikalli va ionli polimerlanish reaksiyalariga bo'linadi. Issiqlik yorug'lik, ultrabinafsha, rentgen va radiatsion nurlar, perioksid moddalar hamda azo va diazobirikmalar ta'sirida boshlangan reaksiyalar erkin radikalli polimerlanish reaksiyalari jumlasiga kiradi. Katalizatorlar – tuzlar, ishqoriy metallar va ularning organik birikmalari, jumladan:



ishtirokida boshlangan reaksiyalar ionli polimerlanish reaksiyalari jumlasiga kiradi. Bu turlagi reaksiyalar katalizator ishtirokida borganligi uchun katalik polimerlanish ham deyiladi.[7]

2. Polimer zanjirning usishi juda ham oz aktivlashtirish energiyasi talab qiladi va juda katta tezlik bilan boradi.



Bu yerda:

A_1 - monomer molekulasi:

A^* - monomerning aktiv markazi:

$\text{A}_2^*; \text{A}_3^*$ - o'sayotgan radikallar:

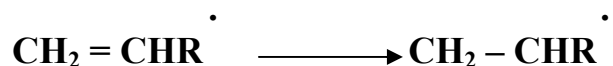
A_p^* - polimer molekulasi:

3. Polimer zanjirining uzilishi katta aktivlashtirish energiyasi talab qilmay va anchagina tez boradi. Demak, polimer zanjirning o'sish tezligi uzilish tezligidan qanchalik katta bo'lsa, hosil bo'lgan polimer molekulasi ham shunchalik uzun bo'ladi. Ya'ni polimer molekulasi uzunligi ikila reaksiyaning tezlik nisbatlariga bog'liq.

Radikalli polimerlanishda aktiv markaz juftlanmagan bir yoki ikki elektron, ya'ni erkin radikal ta'sirida vujudga keladi. Erkin radikallarda juftlanmagan elektron boriligi tufayli ular har hil monomerlar bilan reaksiyaga shiddatli kirishadi va natijada o'sish qobiliyatiga ega bo'lgan aktiv markaz hosil bo'ladi:



Polimerlanish reaksiyasi qizdirish yo'li bilan olib borilganda aktiv markazning paydo bo'lishi asosan quyidagicha bo'ladi:

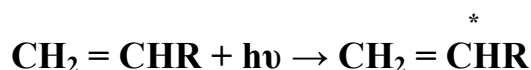


Buning natijasida monomer molekulasida biradikalga aylanib, o'sish reaksiyasi biradikalning ikkala tomoni bo'ylab davom etadi:

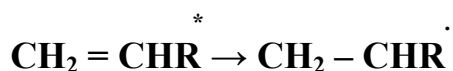


Biroq, bunday termik polimerlanish reaksiyasi avval juda sust borib, temperatura ko'tarilishi birdan ancha tezlashadi. Ba'zi monomerlar esa, jumladan, vinilatsetat, vinilidenglorid, akrilonitril va shunga o'xshashlar issiqlik ta'sirida mutlaqo polimerlanmaydi. Stirol, metilmetakrilat va ularning hosilalari qizdirilganda ancha tez polimerlanadi.[7]

Nur energiyasi ta'sirida polimerlanish fotohimiyaviy polimerlanish deyilib, bunda monomer molekulariga nur kvant energiyasi yutilishi natijasida erkin radikal hosil bo'ladi. Bunda bir kvant energiya yutilishi natijasida monomer molekulasida avval aktiv holatga o'tadi:



Bunday ta'sir natijasida ham aktivlashgan monomer biradikal holga o'tib, so'ngra monoradikal hosil qiladi:



Tarkibida galoid atomi bo'lgan monomerlardan ushbu usul bilan aktiv markazlar hosil qilish mumkin. Masalan: issiqlik ta'sirida mutlaqo polimerlanmaydigan vinilglorid ultrabinafsha nur ta'sirida 35°C da ham

⁷ Veselovskaya ye.V.Severova N.N i dr.Sopolimeri etilena Leningrad.Ximiya 1993 g 221 st.

polivinilxlorid hosil qiladi.

Yuqorida aytib o'tilganidek polimerlanish reaksiyasiga kiruvchi moddalar tarkibida, albatta qo'sh bog'li yoki tsikllar bo'lishi shart. Tarkibida bitta qo'sh bog' bo'lgan moddalarga barcha vinil birikmalar, aldegidlar, ketonlar, atsetilin va uning hosilalari misol bo'la oladi. Bu birikmalarda polimerlanishga moyil quyidagi bog'lar bo'ladi:



Tarkibida ikkita qo'sh bog' bo'lgan moddalarga divinil birikmalar (butadiyen, izopren, hloropren), vinilaldegid, vinilketon, dialdegid, diketonlar va shunga o'hshashalar kiradi. Bunday moddalar tarkibida quyidagicha ikkita qo'sh bog' bo'ladi:



Siklik tuzilishiga ega bo'lgan monomerlar jumlasiga laktamlar, laktonlar-kaprolaktom, enantlaktam, etilen oqsil, propilen oksid va boshqalar kiradi. Biroq, bir yoki ikki qo'sh bog' va tsiklik tuzilishga ega bo'lgan organik moddalarining hammasi ham polimerlanish reaksiyasiga kirishavermaydi, ya'ni moddalarda qo'sh bog'borligi va tsiklik tuzilganligi ularni monomerlarga yaqinlashtiradigan asosan shartlardan biridir, holos.[8]

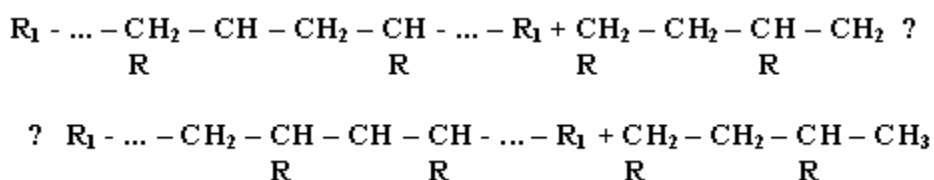
Monomerlarning polimerlanish qobiliyati, asosan ulardagi qo'sh bog'larning joylashishi yoki holatiga, ularni tashkil etuvchi atom gruppasi va ularning bog'laridagi elektron bulutlarning taqsimlanishiga bog'liqdir. Monomerlarning tuzilishi hamda polimerlanish qobiliyati umumiy nazariy organik himiyaning eng muhim problemalari qatoriga kiradi va shu nuqtai nazardan katta ahamiyatga ega. To'yinmagan birikmalarning polimerlanish qobiliyatini dastlab S.V.Lebedev tekshirgan. Hozirgi vaqtda organik himiyaning bu sohasida shunchalik ko'p eksperimental ma'lumotlar yig'ilganki, ularning nazariy jihatdan analiz qilib, moddalarning polimerlanish yoki polimerlanmaslik xususiyatlarini oldindan aytib borish mumkin.[9]

Termodinamik nuqtai nazardan qaraganda polimerlanish protsessi monomerning erkin energiyasi kamayadi:

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S$$

Zanjirning uzatilishi tarkibida oson quchuvchi atom va gruppalar bo'lgan monomerlarning polimerlanishiga hamda erituvchi modda ishtirokida polimerlanish protsesslariga hos hususiyatdair. Bu protsesslarda o'suvchi makroradikal monomer yoki polimer zanjirining oson quchuvchi atom va gruppasining o'ziga biriktirib olib to'yinadi. Natijada to'yingan polimer makromolekulasi va ediga o'sishga boshlovchi yangi erkin radikal hosil qiladi.[10]

Demak, zanjirning uzatilishida makromolekulaning o'sishdan to'htashi, o'suvchi ginetik zanjirni butunlay yo'qotib yubormaydi. Zanjir uzatilishidan hosil bo'lgan erkin radikalni reaksiyaga kirishish qobiliyati dastlabki erkin radikalning aktivligidan qolishmaydi va huddi ular kabi polimerlanish reaksiyasini boshlay oladi. Agar zanjirning uzatilishida ilgariroq hosil bo'lgan makromolekulalar qatnashsa, ularning ayrim zvenolaridan vodorod va goloid atomlar ajraladi va o'suvchi makroradikal shu atomlarni biriktirib olib to'yinadi. Natijada makromolekula qaytadan makroradikalga aylanib, uning juftlanmagan elektronli uglerod atomi zanjir zvenolarining birida bo'ladi, ya'ni:



Odatda, bunday makromolekula makroradikallarning o'sishi natijasida tarmoqlangan tuzilishdagi polimer zanjiri hosil bo'ladi.[11]

Initiator ishtirokida boruvchi polimerlanish protsessini umumiy aktivlanish energiyasi 20-22 kkal/mol atrofida bo'lib, bunday reaksiya temperaturisini 10⁰C ga oshirish polimerlanish tezligini 2-3 baravar ko'paytiradi.

Polimerlanish protsessida temperaturaning ko'tarilishi, polimerning o'rtacha molekulyar og'irligini kamaytiribgina qolmay, undagi past molekulyar birikmalar fraktsiyasi miqdorini ham ko'paytirib yuboradi. Polimerlanishni yuqori temperaturada olib borish, zanjirda monomer zvenolarining tartibsiz joylashishiga, ya'ni bitta makromolekulaning o'zida monomerlar "dumi-dumiga" va "boshi-dumiga" tartibi bilan brikishiga sabab bo'ladi.[12]

Ikki va undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish reaksiyasi sopolimerlanish reaksiyasi deb, hosil bo'lgan polimer esa sopolimer deb ataladi. Sopolimerlanish reaksiyasi istalgan talablarga javob bera oluvchi polimerlar sintez vilishda eng asosiy usul hisoblanadi, chunki bunda monomerlarning son va hillarini, miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish orqali turli hossalarga ega bo'lgan sopolimer olish mumkin. Sopolimerlanish reaksiyasida har qanday monomer ikkinchi komponent sifatida qatnashib, hosil bo'ladigan polimerni o'ziga hos yangi xususiyatlar bilan boyitadi va polimerning fizik-kimyoviy hossalarni o'zgartiradi. Polimerlanish qobiliyati har hil bo'lgan ikki monomer aralashmasini initsiator ishtirokida sopolimerlash natijasida hosil bo'lgan makromolekulalarining tarkibida har ikkala monomer zvenolarini ham uchratish mumkin.

I. 2. Organik monomerlarning sopolimerlanish reaksiyalari

Sopolimerlanishda A va B monomerlardan erkin radikal hosil bo'lish tezligi K_a va K_b bilan belgilanadi. Ularning qiymati A va B monomerlarning tashabbuslanish tezligiga bog'liq bo'ladi.

Sopolimerlanishdagi zanjirning o'sishi, oddiy polimerlanishdagidan farq qilib, 4 ta reaksiya bilan, bu reaksiyalarning har biri esa o'ziga hos yangi xususiyatlar bilan boyitadi va polimerning fizikaviy-himiyaviy hossalarni o'zgartiradi. Zanjirning bunday o'sish reaksiyalarini quyidagi shemalar orqali ifodalaymiz:



III. ... – A – A – B – A – A – B + B

... – A – A – B – A – A – B – B

IV. ... – A – A – B – A – A – B + A

... – A – A – B – A – A – B – A

Bu sxemalarda sistemada sodir bo'ladigan har bir reaksiyaning tezlik konstantasi "K" harfi bilan belgilangan. Jumladan, ko'pchilik monomerlar o'zaro sopolimerlanmay, balki alohida–alohida polimerlanishi va polimerlar aralashmasini hosil qilishi mumkin. Bunday polimerlar aralashmasini sopolimerdan farq qila olish muhim ahamiyatga egadar. Sopolimer hosil bo'lganligini tekshirish usullaridan biri sopolimerni erituvchi moddalarda tekshirishdan iborat.

Agar sopolimerlanishda hosil bo'lgan modda polimerga qaraganda ko'pchilik erituvchilarda erisa, bunda sopolimerlanish reaksiyasi borganligidan darak beradi. Ammo sopolimerni eritmadan fraksion cho'ktirish usuli eng muhim ahamiyatga egadir. Bu usul bilan ikki hil polimerni toza holda ajratib olish mumkin. Umuman sopolimerni oddiy polimer aralashmasidan farqlanishning yana bir qancha usullari bor. [13]

Masalan, stirol va butadien sopolimerlanganda tursimon tuzilishdagi makromolekulalar hosil bo'lishi sopolimer hosil bo'lganligini bildiradi. Chunki stirol va butadien ayrim hollarda polimerlangan tursimon makromolekulalar hosil qilmaydi.

Sopolimerlanish reaksiyasida monomerlarning reaksiyasi qobiliyati gomopolimerlanishdagi kabi monomerlarning himiyaviy tuzilishiga, undagi o'rinbosarlar va qo'sh bog'larning qutublinish ta'siriga bog'liqdir. Sopolimerlanish reaksiyasidan foydalanib, fazoviy tuzilmshdagi tursimon sopolimerlar hosil qilish mumkin. Buning uchun reaksiyaga kirishuvchi monomerlarning birida ikkita qo'sh bog' buzilishi lozim.

Zanjirsimon polimerlanish jarayoni uch yelementar reaksiyadan iborat bo'ladi:

A) aktiv markazni paydo bo'lishi

B) zanjirni o'sishi

V) Zanjirni uzilishi

A) aktiv markazni paydo bo'lishi ancha vaqtni talab etadi va sekin boradi.

$A_1-----A_1$

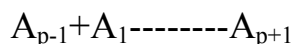
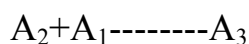
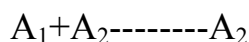
Zanjirsimon polimerlanishda aktiv maraz sifatida radikal yoki ion hosil bo'lishi mumkin. Shunga muvofik polimerlanish ikki turga ajratilishi mumkin.

1) radikal polimerlanish

2) Ionli polimerlanish

Issiqlik, yorug'lik , ultrabinafsha, rentgen va radiasion nurlar, peroksid moddalar , azo va diazibirikmalar ta'sirida boruvchi reaksiyalar radikalli polimerlanish jumlasiga kiradi. Katalizator tuzlar ishqoriy metallar va ularning organik birikmalari jumladan, $AlCl_3$, BF , $CHCl_4$, Na , K , Li , $Al(C_2H_5)_3LiC_4H_9$ ishtirokida boruvchi reaksiyalar ionli polimerlanishga misol bo'ladi.

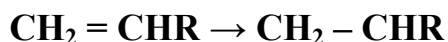
2. Polimer zanjirini o'sishi juda kam energiya talab etadi va juda tez boradi.



3. Polimer zanjirining uzilishi katta aktivlashtirish energiyasi talab qilmaydi va ancha tez boradi.[14]

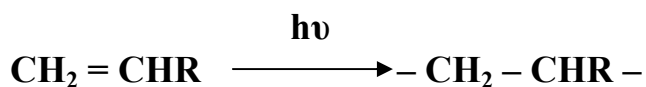
Radikalli polimerlanish erkin radikal hosil bo'lishiga asoslangan Erkin radikal turli ta'sirlar natijasida hosil bo'ladi.

Termik polimerlanish: bunda erkin radikallar qizdirish natijasida hosil bo'ladi:

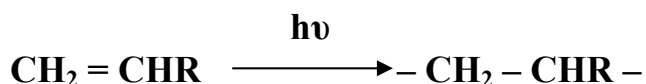


Natijada monomer molekulasi radikalga aylanadi va zanjirni o'sishi ikki tomondan davom etadi. Termik polimerlanishda avval reaksiya ancha sust boradi, ammo temperature ko'tarilishi bilan tezlik oshib boradi. Vinilatseto, vinilxlorid, akrilonitril kabi monomerlar issiqlik ta'sirida polimerlanmaydi.

Stirol metil meta akrilat va ularning hosilalari qizdirilganda ancha tez polimerlanadi. Nur energiyasi ta'sirida polimerlanish fotokimyoviy polimerlanish deyiladi:



Aktivlangan monomer radikalga aylanadi va polimerlanish boshlanadi:

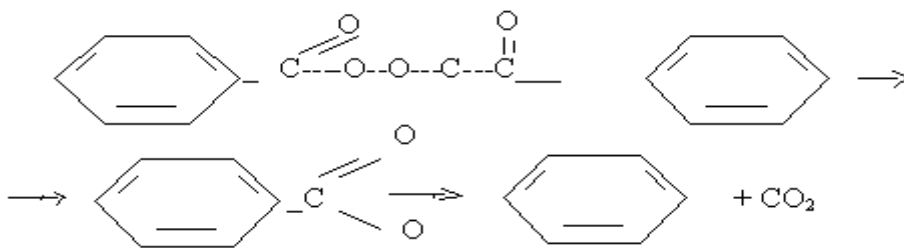


Bu usul bilan tarkibiga galoid bor monomerlar polimerlanadi . issiqlik tasirida mutloqo polimerlanmaydigan vinilhlorid yorug'lik ta'sirida 35⁰S da ham polimerlanishga uchraydi.

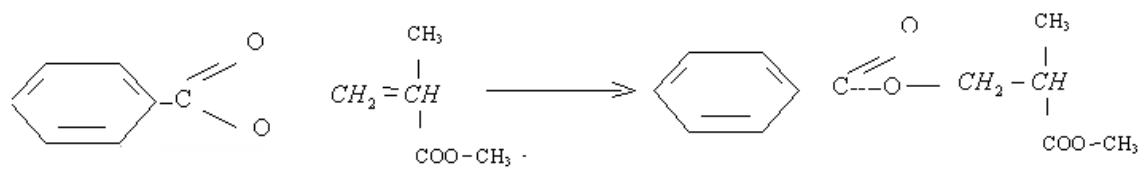
Fotokimyoviy polimerlanishning nurning intensivligiga bog'liq bo'ladi . isiqlik zanjirning o'sish tezligini oshiradi ammo aktiv markazni hosil bo'lishi tezligini oshirmaydi monomerning erkin radikalga aylanishi uchun 3000A⁰ to'lqin uzunlagidagi nur zarur . monomer molekulasini α β γ narlari rentgen nurlari , tezashtirilgan yelektronlar yordamida radikalga aylantirib polimerlash radiaksion polimerlanish deiladi.[15]

Radikal polimerlanish boshlang'ich davrida fotokimyoviy polimerlanishga o'hshab ketadi, ammo keyinchalik nurning intensivligi katta bo'lganligi sababli murakkab mehanizmda boradi , natijada tikilgan va tarmoqlangan polimer hosil bo'ladi.

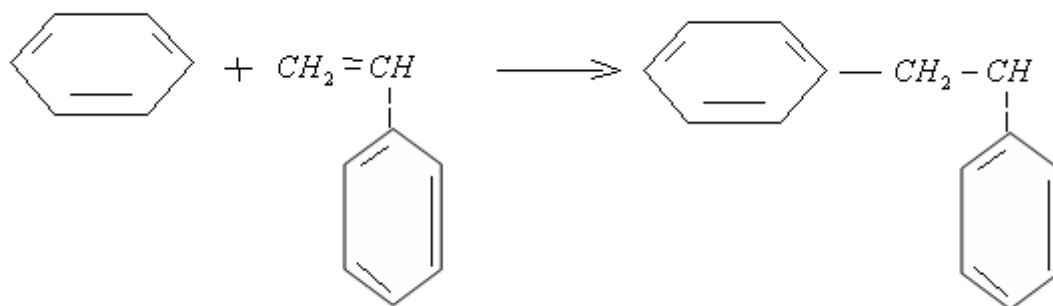
Yuqorida aytilgandek issiqlik tasirida boruvchi reaksiyalar tezligini ortirish uchun temperaturani ko'tarish zarur. Shuning uchun bunda ko'proq oson radikalga aylanuvchi moddalardan foydalanishga to'g'ri keladi .bunda moddalarning intsiatorlar deiladi



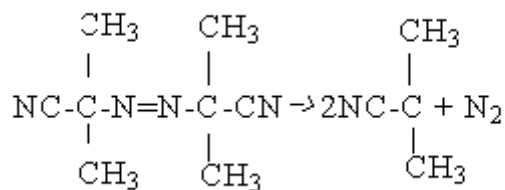
Bu radikallar monomer bilan oson birikib polimerlanish zanjirini boshlaydi.



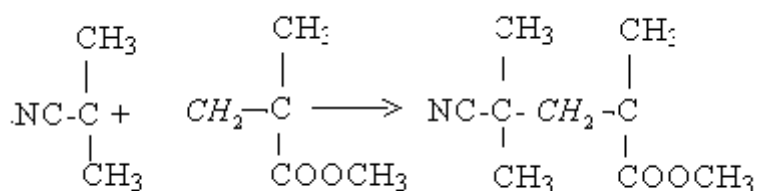
yoki



Azo, bis-izobutironitril ham o'zidan bir molekula azot ajratib ikki erkin radikal hosil qiladi:



Hosil bo'lgan radikal vinil manomeriga polimerlanish reaksiyasini boshlab beradi.



Polimerlanish reaksiyalari qanchalik past temperaturada olib borilsa polimer sifati shuncha yahshi bo'ladi . chunki qo'shimcha reaksiya shuncha kam boradi

Monomer molekulasidagi biror vodorod yoki boshqa atom ikkinchi molekulaga siljishi natijasida monomer molekulari o'zaro birikib, polimer hosil qilish protsessi bosqichli polimerlanish deyiladi.[16]

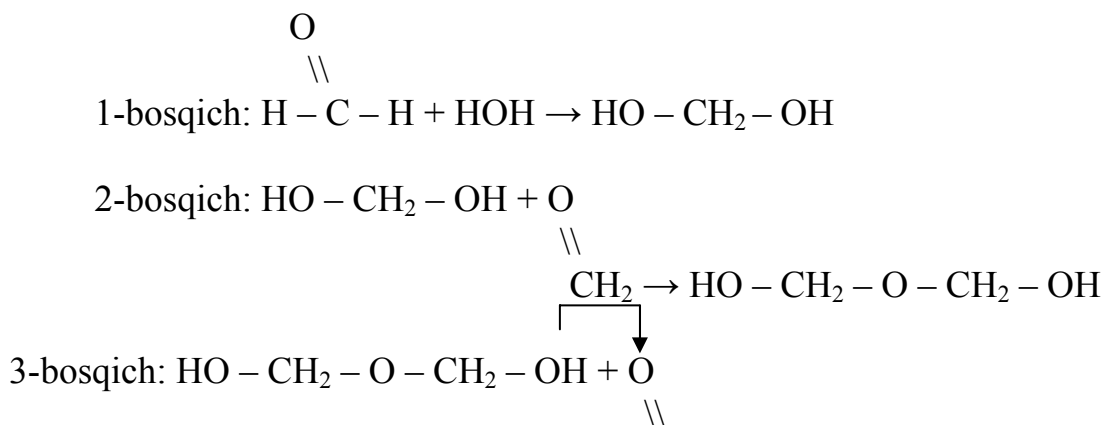
Migratsion polimerlanish deb ham ataladigan bosqichli polimerlanish o'zining sodir bo'lish qonuniyatlari jihatidan polikondensatlanish reaksiyalariga o'xshab ketadi.

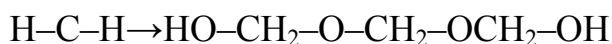
Shu sababli ba'zi olimlar bosqichli polimerlanish protsessini polikondensatlanish protsessi deb ham qaraydilar ammo bosqichli polimerlanish polikondensatlanish protsessidan anchagina farq qiladi.[17]

Masalan: bosqichli polimerlanish reaksiyaning bosqichli borishi va hosil bo'lgan polimerning molekulyar og'irligi har bir bosqichdan kegin ortib borishi jihatidan polikondensatlanish protsessiga o'xshasa ham undagi dimer, trimer va tetramerlari deyarli ajratib olib bo'lmaydi.

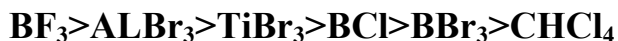
Bosqichli polimerlanish ko'proq polifunksional moddalar orasida vujudga kelib, ularning birida oson ko'chuvchi vodorod atomi ikkinchisida esa uni biriktirib oluvchi gruppalar bo'lishi shart. Bunday reaksiyalarda suv, tuz, kislota va ishqorlar katalizator sifatida qatnashadi. Polimerlanish protsesi qanchalik ko'p davom ettirilsa, hosil bo'layotgan polimerning o'rtacha molekulyar og'irligi shunchalik katta bo'ladi.[18]

Misol tariqasida formaldegiddan poli oksimetilen hosil bo'lishini ko'rib chiqaylik. Reaksiyaning birinchi bosqichida formaldegid bir molekula suv birikadi, keyingi bosqichlarida esa vodorod atomi birin-ketin formaldegid molekulariga quyidagi tartibda o'tadi:





Kationli polimerlanish kuchli kislotalar va Fridel Krafts katalizatori ishtirokida boradi, bunday katalizatorlar elektronlarning kuchli aktseptorlari hisoblanadi. Fridel-Krafts katalizatorlarining polimerlanish protsessidagi nisbiy aktivligini quyidagicha ifodalash mumkin.[19]

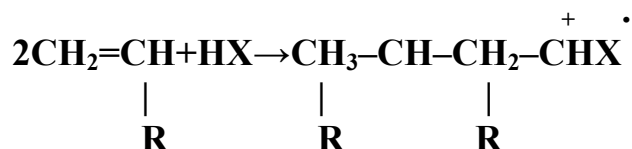


Kationli polimerlanish reaksiyasiga kirisha oladigan monomerlarning biror uglerod atomi elektrondonor hususiyatli o'rinbosar atomlari yoki gruppalar bilan bog'langan bo'ladi. Bunday monomerlarga misol qilib izobutilen, oddiy vinil efirlari, stirol kabilarni ko'rsatish mumkin:

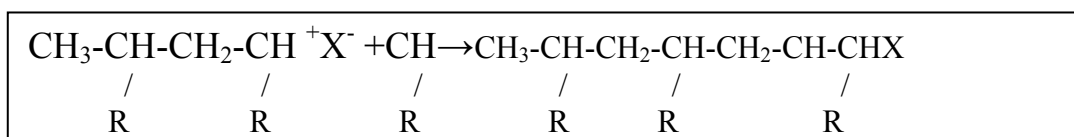
Kationli polimerlanish protsessining nazariy qonunlari birmuncha yahshi o'rganilgan. Reaksiyaning tezligi polimerlanish muhitining dielektrik doimiysiga bog'liq bo'ladi.[20]

Kationli polimerlanishning asosiy hususiyatlaridan biri shuki, temperatura pasayishi bilan reaksiyaning tezligi ortib boradi.

Mineral kislotalar va ularning elektron-aktseptor tuzlari ishtirokida sodir bo'luvchi kationli polimerlanish reaksiyasini quyidagi umumiy formula bilan ifodalash mumkin:

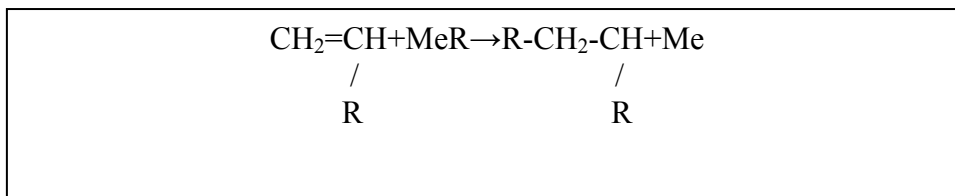


Bunda hosil bo'lgan kation monomer molekulasi bilan birikib, zanjirni uzunlashtiradi va o'zining musbat zaryadini keyingi birikkan monomer molekulasiga uzatadi:

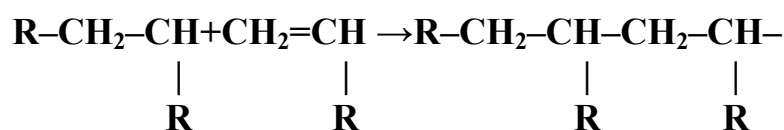


Anionli polimerlanish katalizatorlari sifatida ishqoriy metallar va ularning amidlari, metall-organik birikmalar yuqori valentli metall oksidlari va

elektronodonor hossalarga ega bo'lgan boshqa moddalar ishlatiladi. Katalizator va monomer molekulari o'zaro reaksiyaga kirishib anion kompleksini hosil qiladi.[21]



Bu anion kompleksi yangi monomer molekulari bilan birikib, o'zining manfiy zaryadini ana shu monomer molekulasiga uzatadi.



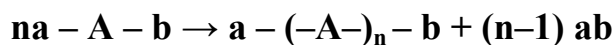
Bu reaksiyada zanjirning uzilishi biror vodorod atomining makroionga birikishi natijasida sodir bo'ladi. Anionli polimerlanishning o'ziga hos xususiyati shundaki, u past temperaturada ham katta tezlik bilan davom etadi. Temperaturaning pasayishi bilan anionli polimerlanish reaksiyasining tezligi ortib boradi. SHuning uchun ham reaksiyani ba'zi vaqtlarda 50° S va 190° S oralig'ida olib boradi.[22]

I. 3. Organik monomerlarni polikondensatlanish reaksiyalarini borish qonuniyatlari

Reaksiyada suv, spirt, ammiak, hlorid kislota va shunga o'hshash kichik molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boradigan polimerlanish reaksiyalari polikondensatlanish reaksiyalari deyiladi.

Polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'lgan polimerlarning elementar tarkibi kichik molekulyar moddalar ajralgani sababli reaksiya uchun olingan monomerlar tarkibidan farq qiladi. Bunday reaksiyaga kirisha oladigan monomerlar tarkibida ikki hil funktsional gruppalar o'zaro reaksiyaga kirishib, molekula qoldiqlarini o'zaro bir-biriga "tikadi". Polikondensatlanish reaksiyasiga tarkibida ikki yoki undan ortiq turli funktsional gruppalar tutgan moddalar kirisha oladi.[23]

Agar bir moddaning ikki hil funktsional gruppalari o'zaro reaksiyaga krishib, polimer hosil qilsa, bunday reaksiya gamopolikondensatlanish deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin:

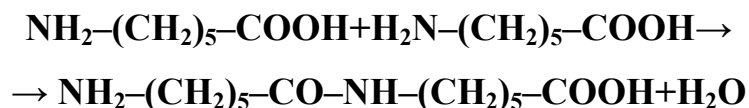


Bu yerda: $a - A - b$ – monomer zvenosi;

a va b - monomer zvenosining funktsional gruppalari;

ab - reaksiyada ajralib chiqqan qo'shicha oddiy modda-kondensat.

Bunday reaksiyaga aminokislotalar, aminospirotlar va oksikislotalarning polikondensatlanish reaksiyalariga misol bo'la oladi. Masalan: aminokopron kislotadan polikaprolaktam hosil bo'lishi quyidagicha boradi:

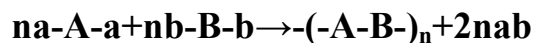


Umumiy holda:

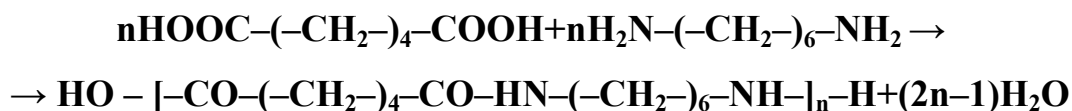


Har qaysi elementlar reaksiya natijasida ikki hil funktsional gruppali va barqaror oraliq moddalar hosil bo'ladi. Bu oraliq moddalarni reaksiya muhitidan ajratib olish mumkin. Polimer molekulasining o'sishi, yuqorida ko'rsatilganidek yangi monomer molekulalarining birikishi hisobigagina emas, balki trimer, tetromer va polimer molekulalarining o'zaro birikishi orqali ham borishi mumkin.[24]

Agar reaksiyada funktsional gruppalar bir hil bo'lgan bifunktsional gruppali ikki modda qatnashsa, bu reaksiya geteropolikondensatlanish deyiladi:

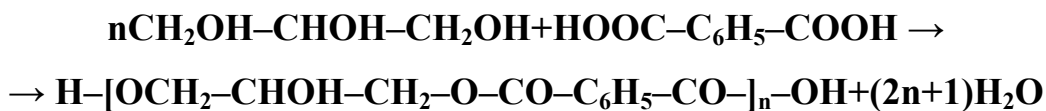


Bunga geksametilendiamin va adipin kislotadan poligeksametilenadapinamid hosil bo'lishi reaksiyasini misol qilib ko'rsatish mumkin:



Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'ladi. Bunday protsess chiziqsimon polikondensatlanish deyiladi.[25]

Reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning birida uch va undan ortiq funksional gruppalarining bo'lishi polikondensatlanish reaksiyasini murakkablashtiradi va to'rsimon hamda fazoviy tuzilishga ega bo'lgan makromolekulalar hosil qiladi va bu protsess fazoviy polikondensatlanish deb ataladi. SHunday protsessga misol tariqasida glitserin va ftal kislotaning o'zaro polimerlanishini ko'rsatish mumkin. Bu reaksiyada avval glitserin funksional gruppali modda sifatida qatnashib, chiziqsimon polimer-glifal samolalar hosil bo'ladi:



Pirovardi esa yuqoriroq temperaturada glitserinning uchuni funksional gruppasi ham reaksiyaga kirishib, fazoviy tuzilishiga ega bo'lgan polimer hosil qiladi.[26]

Moddalar tarkibidagi funksional gruppalar miqdorining polikondensatlanish protsessiga ta'sirini quyidagicha izohlash mumkin:

Agar funksionalik, ya'ni molekula tarkibidagi funksional gruppalar sonini f boshlang'ich modda molekulalarining sonini N_0 bilan belgilasak, reaksiyaga kirishuvchi moddadagi funksional gruppalarining umumiy soni Nf bo'ladi. Reaksiyaga kirishmagan molekulalar sonini N bilan belgilasak, reaksiyaning tugallanish darajasi (R) quyidagicha ifodalanadi:

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} \quad (1)$$

O'rtacha polikondensatlanish koeffitsienti N_0 / N ni p bilan belgilasak, tenglama quyidagi holga keladi:

$$P = \frac{2}{f} - \frac{2}{nf} \quad (2)$$

Bu tenglama polikondensatlanish koeffitsienti p ning qiymati juda katta bo'lsa,

$$P = \frac{2}{f} \quad (3) \text{ bo'ladi.}$$

Dmak, moddning funktsionalligi $f=2$ bo'lsa, $R=1$, ya'ni bu holda faqat chiziqsimon makromolekula hosil bo'lishi mumkin. Moddaning funktsionalligi $f=3$ yoki $f=4$ bo'lganda, tugallanish darajasining qiymati $R < 1$ bo'lib, uch o'lchamli makromolekula hosil bo'ladi.

Ammo yuqorida aytilganidek, ba'zi 3 funktsional gruppali moddalar reaksiyada o'zini 2 ta funktsional gruppasi bilan qatnashadi. Bunga misol qilib yuqorida gletsirin bilan ftal kislota o'rtasidagi polikondensatlanish reaksiyasi keltiriladi.[27]

Moddalarning funktsionalligi bilan uning molekulyar massasi o'rtasidagi bog'lanishni ifodalash uchun "solishtirma funktsionallik" tushunchasi kiritilgan. Bunga binoan solishtirma funktsionallik, funktsional gruppalar soni moddaning molekulyar og'irligi nisbatiga teng. SHunday qilib, solishtirma funktsionallik moddaning reaksiyasiga kirishish qobiliyatini ifodalab, uning qiymati qanchalik katta bo'lsa, moddaning reaksiyaga kirishish tezligi shunchalik yuqori bo'ladi.

Polikondensatlanish reaksiyasi a'lo sifatli polimerlar sintez qilishga imkon beradi, shuning uchun uning sanoatdagi ahamiyati tobora o'sib bormoqda. Hozirgi vaqtda ko'pchilik polimer materiallar shu usulda olinmoqda va keng ko'lamda ishlatilmoqda. [28]

Masalan: poliamitlar, poliefirlar, mochevina – formaldegid, fenol – formaldegid smolalar faqatgina polikondensatlanish yo'li bilan olinadi. Bundan tashqari alifatik va aromatik diaminlarni ikki negizli kislotalar bilan polikondensatlanish natijasida sintetik tola va plastmassalar sanoatida muhim ahamiyatga ega bo'lgan poliamidlar sintez qilinmoqda.

Ko'p atomli spirtlar bilan ikki negizli kislotalardan sintez qilingan ba'zi poliefirlar reaksiyaga kirishuvchi moddalarning o'zaro ma'lum nisbatda olinishiga qarab, chiziqsimon yoki fazoviy tuzilishda bo'lishi mumkin. Ammo bunday protsesslar natijasida barcha funktsional gruppalar sarflanmaydi.

Shuning uchun ham bunday chiziqsimon polimerlar ishlatilishdan oldin, mahsus usul va reagentlar bilan fazoviy tuzilishga aylantiriladi.

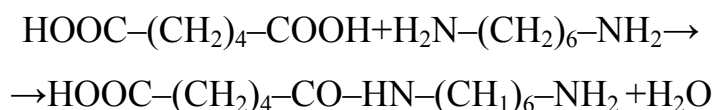
Shuni ham aytish kerakki, reaksiyaga kirishuvchi moddalar qanday tuzilganligiga qarab, tsiklik tuzilishga ega bo'lgan kichik molekulyar moddalar hosil bo'lishi ham mumkin. Demak, bu reaksiyalarda shakillanish va chiziqsimon polimerlar hosil bo'lish bir vaqtda davom etish mumkin. Ko'p funktsionalli moddalarda bu ikki reaksiyaning tezligi asosan, monomerlarning tuzilishiga, ularning konsentratsiyasiga hamda temperaturaga bog'liqdir.

Sikllanish reaksiyasi ayniqsa aminokislotalar va aminokislotalarning polikondensatlanishida sodir bo'ladi. Shuning uchun ham gruppalarining soni 5 tadan kam bo'lsa, reaksiya natijasida tsiklik tuzilishdagi past molekulyar moddalar hosil bo'ladi. Etilen gruppalar soni 5 ga teng bo'lganda, masalan, aminokapron kislota polikondensatlanganda yetti burchakli tsikllar va polikaprolaktam molekullari hosil bo'lishi kuzatilgan. Agar metilen gruppaning soni 6 ta yoki undan ko'p bo'lsa, faqat yuqori molekulyar moddalar hosil bo'ladi. Moddalarni tsikllanish xususiyati ulardagi valent burchakning qiymatiga bog'liqdir.

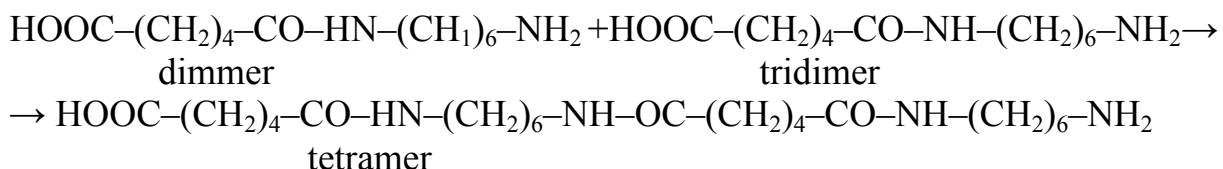
Ma'lumki to'yingan uglevodorodlarda uglerod atomi atrofidagi valent burchak $109^{\circ}28'$ ga teng. Ammo 3 va 4 tomonli tsikllarda burchaklar bundan anchagina kam bo'ladi va shu tufayli ular uzilishga hamda normal qiymatga ($109^{\circ}28'$) ega bo'lishga intiladi. 5-6 tomonli tsikllardagi burchaklarning qiymati uglerod atomi valent burchagi qiymatiga juda yaqin bo'lganligi uchun bunday tsikllar barqaror bo'ladi. [29]

Haqiqatdan ham bunday tsiklik moddalar yuqori temperaturada ham chiziqsimon molekullarga aylanmaydi. 7-8 va undan ortiq tomonli tsikllarda valent burchaklari $109^{\circ}28'$ dan ortiq tufayli, ular yuqoriroq chiziqsimon makromolekulalarga aylanadi. Bunga kaprolaktamdan – polikaprolaktamning olinishi misol bo'la oladi. Shunday qilib, bifunktsional monomerlarning tsikllanish xususiyatlari funktsional gruppalar orasidagi masofaga yoki metilen gruppalarining soniga bog'liq.

Chiziqsimon polikondensatlanishning eng muhim hususiyatlaridan biri, reaksiyaning muvozanat holatiga kelishidir. Masalan, neylon tolasining olinishini ko'rsak: reaksiyaning boshlanish paytida adipin kislotadagi korboksil gruppalar miqdori geksametilen diamindagi aminogruppalar soniga teng bo'ladi, ya'ni polikondensatlanishning muhim shartlaridan biri – ekvimolekulyarlik bajariladi. Reaksiya boshlanganda dastlab bir molekula adipin kislota bir molekula geksametilendiamin bilan birikadi va natijada dimer va suv hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan dimerda 2 funktsional gruppaga bo'lib, ular o'zaro reaksiyaga kirishadi va dimmer tetramerga aylanadi:



Hosil bo'lgan tetramerda ham 2 funktsional gruppaga bor. Ikkita tetramer reaksiyaga kirishganda ulardagi funktsional gruppalar o'zaro brikib oktomer hosil bo'ladi. Oktomer ham shu yo'sinda o'sishni davom ettiradi. Agar shu tariqa reaksiya davom etaversa polikondensatlanish ohirida faqat bitta gigant makromolekula hosil bo'lib, unda ham atiga ikkita funktsional gruppaga bo'lar edi. Biroq polikondensatlanish reaksiyasi natijasida bunday gigant molekula paydo bo'lmaydi, balki molekulyar og'irligi 30000-50000 atrofida bo'lgan makromolekulalar hosil bo'ladi. Gigant makromolekulalar hosil bo'lmasligiga sabab shuki, bunday reaksiyada o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda uzilish reaksiyasi ham sodir bo'ladi. O'sish va uzilish reaksiyalarining tezligi o'zaro tezlashganda muvozanat qaror topadi.

Polikondensatlanish temperaturaga bog'liq bo'lib, muvozanat holatida polimerning molekulyar massasi deyarli o'zgarmaydi, chunki bunda molekulaning ma'lum vaqt orlig'idagi o'sish tezligi, uning o'sha vaqt oralg'idagi uzilish tezligiga teng bo'ladi. Shuning uchun ham muvozanat

holatiga keladigan reaksiyalar qarama-qarshi tomonga yo'nalgan strelkalar bilan ifodalanadi.

Demak, polikondensatlanish natijasida hosil bo'ladigan polimerning molekulyar massasi unchalik katta bo'lmasligiga sabab, bu reaksiyaning qaytarligidir.[30]

Umuman, polikondensatlanish ko'p bosqichli reaksiya bo'lib, har qaysi bosqichda hosil bo'lgan moddani sof holda ajratib olish mumkin. Har qaysi bosqichdagi reaksiyaning tezligi muvozanat konstantasining o'zgarishiga bog'liq. Temperaturaning ko'tarilishi bilan muvozanat o'ng tomonga, temperatura pasayganda esa chap tomonga siljiydi. Shuning uchun ham ko'pchilik polikondensatlanish reaksiyalari polimerlanish protsessiga qaraganda yuqoriroq temperaturada olib boriladi. Masalan, poliamid 260 – 270⁰ C da, poliefirlar esa 180 - 240⁰ S da sintez qilinadi. Ajralib chiquvchi yoki boshqa kichik molekulyar moddaning miqdori himiyaviy muvozanat holatida o'zgarmay qoladi.

Reaksiya muhitidan suvni yo'qotish va shu yo'l bilan polimerning molekulyar massasini orttirish usuli amalda ko'p ishlatiladi. Buning uchun reaksiyaning so'nggi bosqichini 1-5 mm simob ustuniga teng bosimda boriladi, ya'ni hosil bo'ladigan suv bug'i reaksion muhitdan yo'qotib turiladi va natijada muvozanat o'ngga siljiydi. Aks holda, polikondensatlanish reaksiyasida ajralib chiqqan suv qaytadan gidrolizlanish reaksiyasiga kirishib, polimerning molekulyar og'irligini kamaytirib yuboradi.

Polikondensatlanish protsessida temperaturani oshirish yoki katalizator ishlatish faqat reaksiyaning tezligini oshiradi va tezroq himiyaviy muvozanat qaror topishiga olib keladi. Katalizator sifatida mineral kislotalar, tuzlar, metall oksidlari ishlatiladi.

Polikondensatlanish reaksiyasining har bir bosqichi bir tartibdagi o'rin almashinish reaksiyasidan iborat bo'lib, har bir bosqichning sodir bo'lishida bir hil miqdorda energiya sarf qilinadi. Har bir bosqich uchun lozim bo'lgan energiya shu bosqichdan ilgari va keyingi bosqichlardagi reaksiyalarga

bog'liq emas. Shuning uchun ham reaksiya tezligini reaksion muhit temperaturasi oshirish yoki kamaytirish orqali o'zgartirish mumkin. Istalgan bosqichda reaksiyani sekinlatish uchun reaksion idishni (reaktorni) sovitish kifoya. Bunda polimerlar tehnologiyasida foydalaniladi. Ayniqsa tehnologik jarayonning birinchi qismida past temperaturada chiziqsimon polimer olinib, uni yuqori temperaturada erimaydigan va suyuqlanmaydigan uch o'lchamli holatga keltiriladi.

Monomer moddalarning funktsional gruppallari oraliq protsesslarga qatnashmay, balki faqat polikondensatlanish reaksiyasi uchun sarflanadi, hamda reaksiyaning tezligi hosil bo'lgan makromolekulani o'lchamlariga bog'liq emas, deb faraz qilib, polikondensatlanish protsessining tezligini ifodalovchi ikkinchi tartibli reaksiya tenglamasini tuzish mumkin:

$$V_1 = Kn(1 - Pt)^2$$

Bunda: K_n – polikondensatlanish reaksiyasining tezlik konstantasi.

R - vaqt ichida reaksiyaga kirishgan moddaning funktsional gruppallari miqdori.

Polikondensatlanish reaksiyalarida makromolekulalarning uzunlashishi bilan reaksion muhitning qovushqoqligi ortadi va makromolekulalarning harakatchanligi kamayadi, binobarin, bularning o'zaro to'qnashishi ham kamayadi. Bunday vaqtda reaksiya butunlay to'htab qolmasligi uchun reaksion muhitning temperaturasi oshirish zarur. Polikondensatlanish protsessining barcha oraliq davrlarda reaksion aralashmaning tarkibi reaksiyaga kirishayotgan monomerlar, reaksiyada hosil bo'lgan polimer molekulalari va ozroq miqdordagi past molekulyar moddalar yig'indisidan iborat bo'ladi.

Polikondensatlanish protsessida yuqori temperaturaning qo'llanilishi reaksiya mahsulotlarining qisman destruksiyanishiga sabab bo'ladi, natijada makromolekulalarda yangi funktsional gruppalar hosil bo'lishi mumkin. Makromolekula tarkibidagi bunday o'zgarishlar polikondensatlanish protsessini to'htatib qo'yadi. [31]

Shunday qilib, polikondensatlanish protsessining to'rtashiga muvozanat holatining o'rnatilishi, funktsional gruppalar nisbiy tenglik shartining (ekvivalentligining) buzilishi, reaksiyon aralashma qovushqoqligining ortishi va makromolekula harakatchanligining sustlashishi sabab bo'ladi.

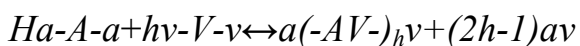
Polikondensatlanishda hosil bo'lgan mahsulot murakkab aralashmalardan iborat bo'lib, uning tarkibida polimer fraktsiyalari, kichik molekulyar moddalar va qisman boshlang'ich monomer molekulalari bo'lishi mumkin.

Polikondensatlanishda hosil bo'lgan mahsulotlarni tekshirish natijasida ularning tarkibida kichik molekulyar fraktsiyalarining og'irlik miqdori yuqori molekulyar fraktsiyalarning og'irlik miqdoridan juda kamligi aniqlangan. Ammo shuni ham qayd qilib o'tish kerakki, polikondensatlanish usulida eng yahshi sharoitlarida olingan polimerlarning molekulyar og'irligi, odatda 300 mingdan ortmaydi. Polikondensatlanish reaksiyasini oddiygina qaytar reaksiya deb qarash mumkin emas. Bunda murakkab protsess boradi. O'tkazilgan ko'pdan-ko'p tajribalar va tekshirishlar natijasida polikondensatlanish vaqtida molekulalarning destruktivlanish protsesi ham sodir bo'lishi kuzatilgan.

Polimerlarning destruktivlanish protsesslari polikondensatlanish protsessida ishlatiladigan monomerlar tarkibiga qarab, kislota (atsedoliz), aminlar (aminoliz), suv (gidroliz), spirtlar (alkogoliz) va hokozolar ta'sirida sodir bo'lishi mumkin.

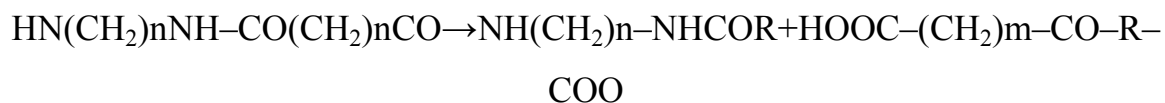
Polikondensatlanish protsesslari, asosan yuqori temperatura va ba'zan katalizator ishtirokida borib, bunday sharoitda monomer, polimer, oraliq moddalar, katalizator molekulalari juda aktiv holatda bo'ladi. SHu sababli ularning bir qancha destruktiv protsesslarda ishtirok etish ham kuzatiladi.

Bunday destruktiv protsesslar, asosan reaksiya vaqtida ajralib chiquvchi kichik molekulyar birikmalar (suv spirt, amiak, kislotalar) ta'sirida borib, ular ma'lum sharoitlarda reaksiyani muvozanat holatiga keltiradi:



Ayniqsa sistemada bifunktsional monomerlar bilan birga monofunktsional moddalarning mavjudligi destruktiv reaksiyalarni kuchaytirib yuboradi.

Poliamit va poliefirlar bir negizli karbon kislotalar ta'sirida atsedoliz reaksiyasiga uchraydi:



Xuddi shunga o'xshash poliefirlar bir atomli spirtlar ta'sirida alkogoliz reaksiyasiga uchraydi:



Demak, bunday reaksiyalar natijasida polimerning molekulyar og'irligi kamayib ketadi.

Destruktiv protseslar fenol-formaldegid smolalar olishda muhim rol o'ynaydi. Masalan, rezol yoki rezitol holatdagi fenol – formaldegid smolalarni ko'proq, fenol ta'sir ettirish yo'li bilan novalak holatiga o'tkazish va aksincha novalak smolaga formaldegid ta'sir ettirib, rezol va rezitollarga aylantirish mumkin.

Kondensatlanish vaqtida sodir bo'ladigan destruktiv protsesslarning ahamiyati shundaki, bunday protsesslar natijasida, avvalo eng uzun makromolekulalar uziladi. Uzun molekulalarning kichik makromolekulalariga qaraganda oson destruktiviyaga uchrashini termodinamik va himiyaviy yo'llar bilan izohlash mumkin.

V.V.Korshak /13 / poliefirlarning atsidoliz va alkogoliz reaksiyalari hamda poliamidlarning atsidoliz va aminoliz protsesslarini mukammal o'rganib, quyidagi hulosaga keldi: destruktiv protsesslar natijasida polimer o'rtacha molekulyar og'irligining kamayishi uning dastlabki qiymatiga va podispersligiga bog'liqdir. Yuqori molekulyar poliefirlar va poliamidlar past molekulyar poliefir va poliamidlarga qaraganda tezroq destruktiviyaga uchraydi.

Tarkibida uch va undan ko'p funktsional gruppaga bo'lgan moddalar polikondensatlanganda fazoviy polimerlar hosil bo'ladi va bunday reaksiyalar fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Bu holda chiziqsimon makromolekulalarni o'zaro ko'ndalang zvenolar bilan biriktiruvchi bog'lar paydo bo'ladi, ya'ni makromolekula uch o'lcham bilan ifodalanadi. Uch o'lchamli polimerlarning

chiziqsimon polimerlardan asosiy farqi shundaki, ular yuqori temperaturada yumshamaydi va suyuqliklarda erimaydi. Shuning uchun ham bunday polimerlarni tekshirish qiyin va ba'zan mutlaqo tekshirib bo'lmaydi. Ammo bunday polimerlarning sanoatda ahamiyati katta va ular ko'plab ishlab chiqariladi.

Fazoviy polimerlar jumlasiga kiruvchi fenol-formaldegid, anilin-formaldegid, malein-formaldegid va griftal smolalari ko'p vaqtdan beri ho'jalikning barcha tarmoqlarida qo'llanilib kelmoqda. Bunday polimerlarni hosil qiluvchi ikki komponentdan birida 3 yoki 4 ta funktsional grupp bo'ladi.[32]

II. ASOSIY QISM

II.1. Organik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlari va sharoitlari

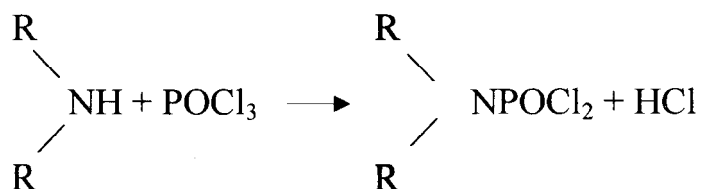
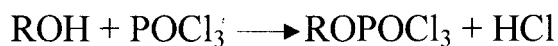
Kundan kunga o'sib borayotgan xalq xo'jaligi issiqqa chidamli, kimyoviy barqaror va mexanik jihatdan mustahkam, suv shimmaydigan, elektr tokini o'tkazmaydigan va xakozo zarur xossalarga ega bo'lgan materiallar yaratishni talab qilmoqda. Bu talabni qondirish maqsadida yuqori molekulyar birikmalar tarkibiga uglerod, vodorod, azot elementlaridan tashqari boshqa elementlar ham kiritiladi. Bunday yuqori molekulyar sintetik moddalar element-organik organik polimerlar deyiladi. Bu moddalar anorganik birikmalar kabi issiqqa chidamlik, yonmaslik, kimyoviy barqarorlik, mexanik jihatdan mustahkamlik, suv shimmaslik, elektr tokini o'tkazmaslik xossalariga ega bo'ladi. Ular cho'ziluvchanligi, termoplastikligi va eruvchaligi kabi xossalari bilan organik polimerlardan farq qiladi.

Hozirgi vaqtda ko'pchilik element-organik birikmalar jumladan, kremniy, fosforli, titanli, alyuminiyli, borli, qo'rg'oshinli qalayli birikmalar mintez qilish usullari ishlab chiqildi. Element-organik polimerlar polikondeksatlanish, polimerlanish reaksiyalari orqali olinadi. Ammo element-organik past molekulyar moddalarning polimerlanish, polikondeksatlanish reaksiyalari xali yaxshi o'rganilgan emas. Kremniyli va fosforli organik birikmalargina yaxshi o'rganilgan. Bu bobda ana shu element-organik birikmalar ustida mukammal to'xtalib o'tamiz.

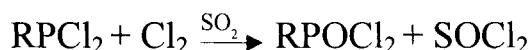
Hozirgi vaqtda fosfor-organik birikmalarga va ularning polimerlariga katta ahamiyat berilmoqda, chunki ularning bir qancha nomoyondalari ximiyaviy reaksiyalarda monomer, katalizator, ingibator, plastifikator sifatida ishlatiladi. Ularning polimerlari esa issiqqa chidamli materiallar bo'lib, sanoatda keng ishlatiladi.

II.2. Fosfor-organik monomerlar polimerlanish sharoiti

Fosfor-organik monomerlar orasida eng muxim o'rinni ularning xlorangidlari, ayniqsa dixlorangidlari egallaydi. Chunki ular ko'pgina boshqa xil monomerlarning past va yuqori molekulyar moddalarning olinishq uchun xom yoshyo hisoblanadi. Bunday xlorangidlar olishda fosfor xloridlari va oksidlari asosiy xom ashyo bo'ladi. Fosfor oksixlorid (POCl) ekvimolekulyar miqdordagi spirt, fenol, birlamchi yoki ikkilamchi amin bilan aralashtirilsa, bir atom xlor alkoksi, aroksi yoki amid guruhga alamashadi, natijada, fosfor kislotaning amil, oril yoki dialkil amiddixlorongidridlari xosil bo'ladi:



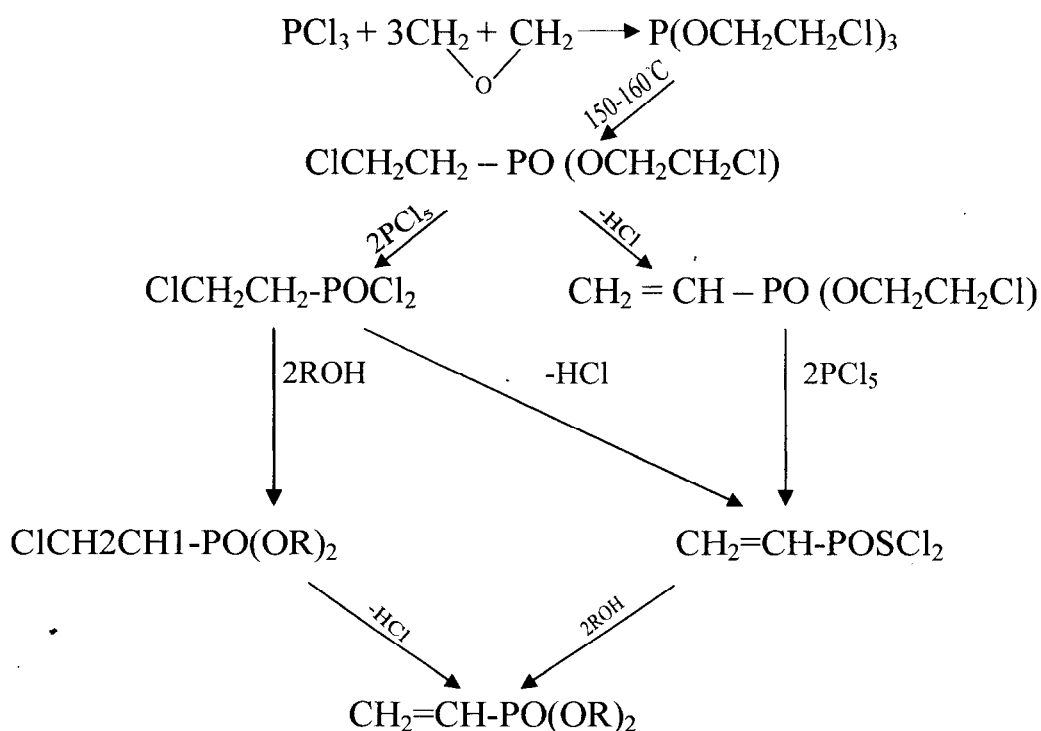
Bu reaksiyalarda R alkil yoki oril radikaldir. Fosfin kislotaning dixlorongidlari RPOCl₂ umumiy ko'rinishga ega bo'lib, fosfit kislotaning dixlorongidridiga xlor va oltingugurt (U)-oksid ta'sir ettirib olinadi:



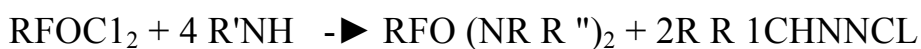
Fosfin kislotaning dixlorongidridi fosfin kislotaga yoki uning diefiriga fosfor (U)-xlorid ta'sir ettirib ham olinadi:



Sanoatda olina boshlagan fosfor-organik monomerlarning olinishi reaksiyalari:



Fosfin kislolaning diomidlari shu kislolaning dixlorangidridiga ammiak yoki amin ta'sir ettirib olinadi:



Bu reaksiyada R, R' va R^l alkil, alkilen yoki aril radikaldir, R'' va R''vodorod atomi ham bo'lishi mumkin.

Fosfin kislota efirlari turli usullar bilan olinadi. Bu usullar ichida umumiy fosfin kislolaning dixlorangidridiga ekvimolekulyar miqdorda turli spirt yoki fenol ta'sir ettirib olishdir:



R'' alkil, alkilen va aril radikallar bo'lishi mumkin. Reaksiya natijasida ajralib chiqayotgan vodorod xlorid quritilgan azot gazi vositasida reaksiyon aralashmadanchiqarib yuboriladi yoki organik asoslar bilan bog'lab tuz holatiga o'tkaziladi.

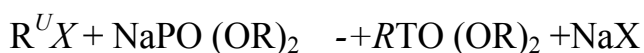
Fosfin kislota efirlaniri olishda fosfor-organik birikmalarga xos bo'lgan A. ye. Arbuzov peregruppirovkasidan ba'zan esa M. Bekker reaksiyasidan foydalaniladi.

Uch valentli fosforning organik birikmalari galoid alkillar (arillar) ta'sirida besh valentli fosforning organik birikmasiga o'tkazish Arbuzov peregruppirovkasi deyiladi va quyidagicha ifodalanadi:

R, R" alkil, alkilen va aril radikallaridir.

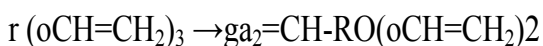
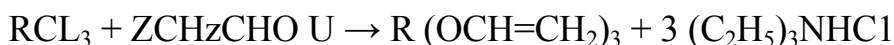
So'ngi vaqtlarda bunday reaksiyaning faqatgina galoid alkillar vositasidagina emas, balki aldegid, keton, xinon va xakazolar ta'sirida ham sodir bo'lishi tasdiqlandi.

Mexaelis Bekker reaksiyasida fosforning natriyli tuziga galoid alkil ta'sir ettiriladi:

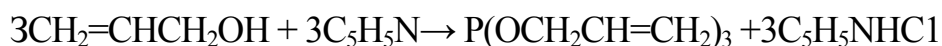


A. E. Arbuzov peregruppirovkasida ham Mixaelis Bekker reaksiyasida ham besh valentli fosfor birikmasi hosil bo'lib, bitta S-R bog' paydo bo'ladi. Fosfor kislotaning to'yingan alkil va aril efirlari polimerlar olishda unsalik ahamiyatga ega emas. Uning to'yinmagan efirlari, xar xil fosfor-organik polimerlar va sopolimerlar olishda keng ishlatiladi.

Fosfin kislotaning to'yinmagan birikmalari quyidagi usullar bilan olinadi:



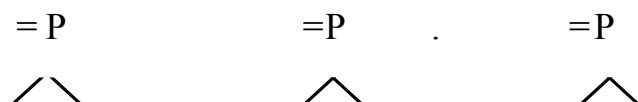
R alkil, alkilen, alkolen va aroksi radikallardir. Fosfor kislotaning to'yinmagan birikmalarining eng oddiysi triallifosfatdir. Bu birikma fosfor xloroksidga organik asoslar ishtirokida, masalan, piridin ishtirokida amil spirt ta'sir ettirib olinadi:



Triamilfosfit oksidlanganda triamilfosfat hosilbo'ladi:

$P(OCH_2CH=CH_2)_3 + \% O_2 \rightarrow PO(OCH_2CH=CH_2)_3$ Fosfor-organik monomerlar yanaboshqa usullar bilan ham olinadi. Fosfor-organik birikmalarning polimerlari Fosfor atomining makromolekulada tutgan o'rniga qarab, fosfor – organik birikmalarning polimerlari karbonzanjirli va giterozanjirli bo'ladi.

Karbonzanjirli polimerlarning asosiy zanjirlari faqat uglerod atomlaridan tuziladi, fosfor atomlari zanjirning tarmoqangan qismida bo'ladi.



Geterozanzirli fosfor-organik birikmalarning asosiy zanjirida albatta fosfor atomi bo'ladi. Bundan tashqari uglerod, kislorod, azot bor va boshqa elementlar ham bo'lishi mumkin:



Karbonzanjirli fosfor-organik polimerlar asosanto'yinmagan fosfor-organik birikmalarning initsiatorlar ta'sirida polimerlanish natijasida hosil bo'ladi. Agar fosfor-organik birikma tarkibida faqatgina qo'sh bog' bo'lsa, u polimerlanish reaksiyasiga deyarli uchramaydi. Agar monopolimerda ikkita yoki uchta qo'sh bog' bo'lsa, u polimerlanish reaksiyasiga tez uchraydi va to'rsimon strukturali polimer hosil qiladi.

Ba'zi fosfor-organik monomerlarning polimerlanish sharoiti va ulardan olingan nopolimerlarning xossalari 53-jadvalda berilgan.

Fosfor-organik birikmalar ichida ko'proq o'rganilmagani

dialmilfenilfofinat bo'lib, undan olingan polimerlarning ba'zi xossalari 54-jadvalda berilgan.

Diallifenilfofinat polimerlarning ba'zi xossalari

Cho'zilishga mustaxkamligi, kg/sm^2 : 3,71

Siqilishga mustahkamligi, kg/sm : 1470

Egilishga mustahkamligi, kg/sm^2 : 420

Solishtirma zarbiy qovushqoqligi, Izoda bo'yicha kg/sm : 1.308

Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/mm^2 : 15-20

Yumshash temperaturasi, $^{\circ}\text{S}$: 102

Suvni shimishi, %: 0,66

Parchalanish temperaturasi, $^{\circ}\text{S}$: 240-260

Issiqqa chidamligi, Vika bo'yicha, $^{\circ}\text{S}$: 120-140

Diallifenilfofinat bir qancha to'yinmagan organik birikmalar bilan sopolimerlanish qobiliyatiga ham ega. Uning vinilatsetat bilan hosil qilgan sopolimerlarining muxim xususiyatlari 55 - jadvalda berilgan. 55-jadval Tarkibida 40 protsent diallifenilfosfinat va 60 protsent vinilatsetat bo'lgan sopolimerlarning ba'zi xossalari

Cho'zilishga mustaxkamligi, kg/sm^2 : 735

Siqilishga mustahkamligi, kg/sm^2 : 1057

Egilishga mustahkamligi, kg/sm^2 : 1043

Solishtirma zarbiy qovushqoqligi, Izoda bo'yicha kg/sm : 1.5805

Qattiqligi, Brinel bo'yicha, kg/mm^2 : 12-18

Yumshash temperaturasi, $^{\circ}\text{S}$: 64,5

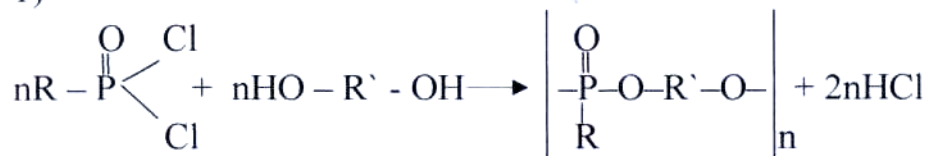
Suvni shimishi, %: 0,71

Issiqqa chidamligi, Vika bo'yicha, $^{\circ}\text{S}$: 100-101

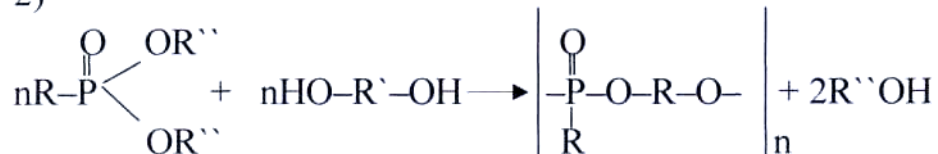
Fosfor-organik geterozanjirli polimerlar
asosan,

polikondetsatlanish yoki polietifilatsiya reaksiyalari yordamida olinadi. Xlorongidridlar, efirlar ularning monomerlari sifatida ko'proq ishlatiladi. Fosfor-organik polimerlarning hosil bo'lishi reaksiyalari umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:

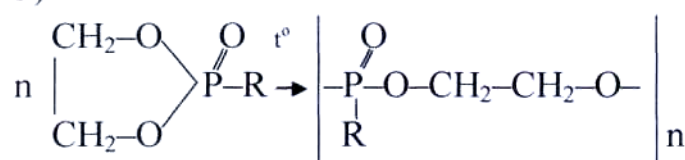
1)



2)



3)



Bu reaksiyalarda R alkil, oril, alkilen, alkoksi yoki aroksi radikal, R^A alkilen, yoki arilen, R^I esa alkil yoki oril bo'lishi mumkin.

Fosfor-organik geterozanjirli polimerlar olishda ham odatdagi polikondetsatlanish protsessidek, reaksiyaga kirishuvchi Komponentlar ekvimolekulyar miqdorda olinadi. Bunday usul bilan amalda polimer olish ancha qiyin. Fosfor-organik polimerlar xozirgi vaqtda boshqacha ya'ni gomopolikondetsatlanish reaksiyasi natijasida hosil qilinadi. Bunday reaksiya quyidagicha ifodalanadi:

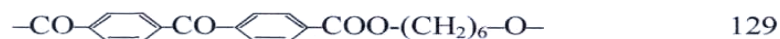
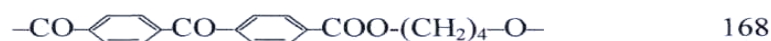


Bu reaksiyalarda R alkil, oril, yoki alkilen bo'lishi mumkin.

Olingan polimerlar chiziqsimon tuzilishga ega bo'lib, turli organik eritmalarda yaxshi eriydi. Agar olingan chiziqsimon polimer molekulada to'yinmagan bog'lar mavjud bo'lsa, initsiatorlar ta'sirida polimerlar erimaydigan va suyuqlanmaydigan holatga o'tadi.

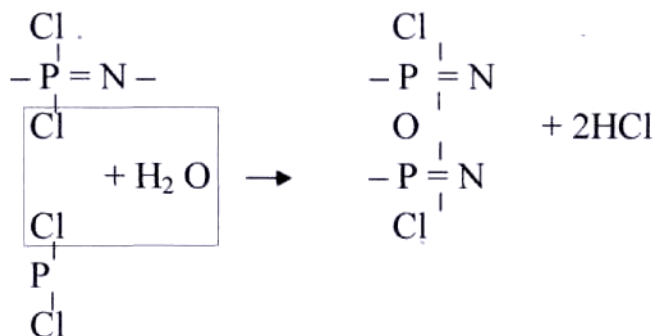
Fosfor-organik poliefirlar dikarbon kislotalardan hosil qilingan poliefirlarga qaraganda elastik bo'lib, bir oz pastroq temperaturada yumshaydi:

<i>Polimerning elementar zvenosi</i>	<i>YUmshashish °S temperaturasi</i>
--	---



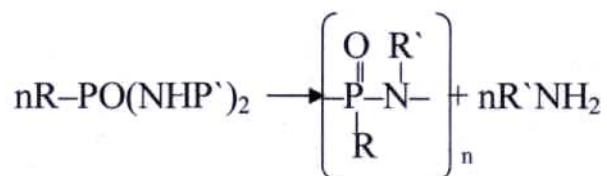
Asosiy zanjirda fosfor va azot tutuvchi geterozanjirli polimerlar xozirga qadar kam o'rganilgan. Bunday polimerlar ichida yaxshiroq o'rganilgan polifosfonitrilxlorid bo'lib, u ba'zi plastmassalar singari mustaxkam va

kauchuklar singari yuqori elastikdir. SHundaki u havodagi namni tortib olib gidrolizlanishi natijasida to'rsimon tuzilishga o'tadi:

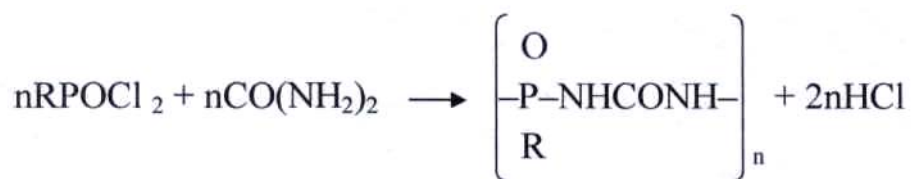


Bu polimerning havo nomi ta'sirida gidrolizlanishi uchun tarkibidagi xlor atomlari alkil, aril, aloksi yoki aril gruppalariga almashtiriladi.

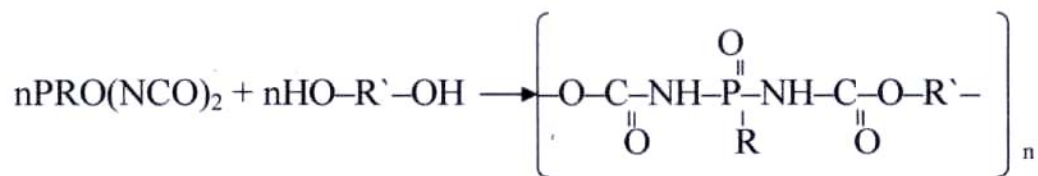
Asosiy zanjirda fosfor bilan azot tutuvchi geterozanjirli polimer 200-300 °S da fosfin kislota diamidi inert gaz ishtirokida polikondetsatlanish orqali olinadi. Bu protsess natijasida ammiak yoki amin ajralib chiqadi:



R- alkil, aril, alkoksi yoki aroksi bo'lishi mumkin. R- alkil, aril radikali yoki vodorod atomi bo'lishi mumkin. Fosfin kislota diamidi yoki xlorangidridiga 100-160 °S da mochevina, tiomochevina yoki ularning hosilalarini ta'sir ettirish bilan asosiy zanjirida fosfor, azot va uglerod tutuvchi polimer hosil qilinadi.



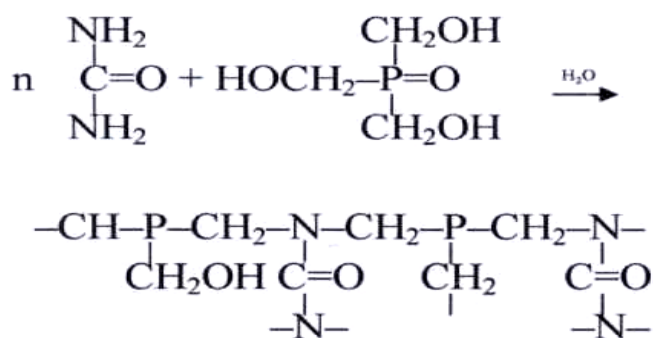
Bunday tuzilishdagi polimerlar fosfinolsidining dikarbon kislotasiga diamin yoki fosfin kislotasining diizotsionatiga ikki atomli spirt ta'sir ettirish bilan olinadi:



Bu chiziqsimon polimerlar oddiy organik erituvchilarda yaxshi eriydi va 175-300 °S atrofida suyuqlanadi. Ular suvga chidamli, ishqor va kislota eritmasida qiyin gidrolizlanadi.

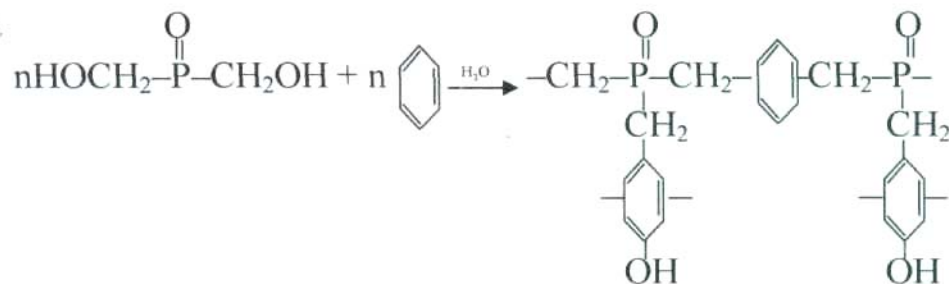
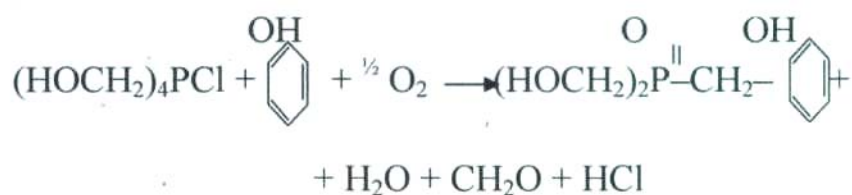
Geterozanjirli polimerlar tetrometilfosfinxlorid (TMFX) va trimetilfosfinoksid (TMFO)ga organik kislotalar, kislota angidridlari, fenollar, aminlar, melamin, mochevina va xakazolar ta'sir ettirib ham olinadi.

TMFX va TMFO ximiyaviy xossalari bilan formaldegidning suvli eritmasiga o'xshaydi va ko'pgina reaksiyaga uy temperaturasida ham kirishadi. Masalan, TMFX va TMFO mochevina bilan oson reaksiyaga kirishib, erimaydigan shishasimon polimer hosil qiladi. Bu polimer tashqi ko'rinishi bilan mochevina va formaldegiddan olingan polimerga o'xshaydi:



Bu reaksiya kichsiz kislotali muhit ($rN=3-6$) da $100\text{ }^{\circ}\text{S}$ da bir soat, $140-160\text{ }^{\circ}\text{S}$ da bir necha minut davom etadi.

TMFX va TMFO melamin bilan ham yuqoridagiga o'xshash reaksiyaga kirishadi. TMFX va TMFO fenol bilan biriktirilsa, bu moddalarning gidroksil gruppalari bilan fenolning orto va para holatidagi aktiv vodorodlaridan suv hosil bo'ladi. Bunda xosil bo'lgan polimer fenol bilan formaldegiddan olingan polimerga o'xshaydi.



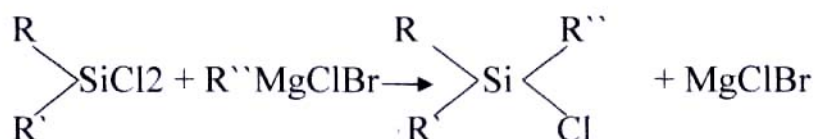
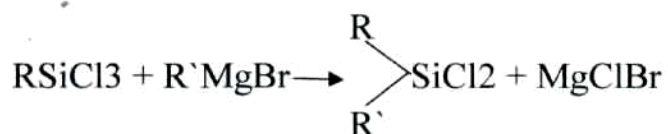
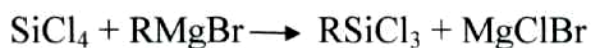
Fosfor-organik polimerlarning eng muxim xossasi ularning olovga chidamligidir. SHuning uchun ham fosfor-organik polimerlar issiqlikka chidamli plastmassalar, plastifikatorlar, yuqori temperaturada ishlatiladigan moy, kley, moy almashuvchi moddalar tayyorlashda ishlatiladi.

II.3.Kremniy-organik birikmalar va ularning polimerlanish qonuniyatlari.

Kremniy-organik polimerlar issiq va sovuqqa chidamli, elektr tokini o'tkazmaydigan, suvni shimmasligi kabi xossalarga ega. SHuning uchun ham ulardan sovuq va issiqqa chidamli moylar, kauchuklar, plastmassalar, suvni shimmaydigan moddalar tayyorlanadi. Kremniy-organik monomerlar asosan kremniy organik birikmalardan, ya'ni silon va uning galoid birikmalaridan, ortokremniy kislotaning efirlaridan sintez qilinadi. Kremniy

elementining uglerod atomi bilan bog'langan xar qanday birikmasi kremniy-organik birikma deyiladi. Kremniy-organik birikmalar quyidagi reaksiyalar orqali sintez qilinadi:

a) silon, galoidsilon, alkil, va arilxlorsilonlarga turli metal organik birikmalar ta'sir ettirib olinadi:

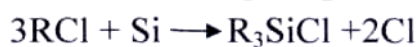
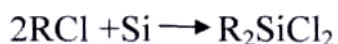


bu reaksiyalardan R, R\ R^ alkil, aril yoki ularning aralma radikali bo'lishi mumkin.

b) Vyurts reaksiyasi bo'yicha, ya'ni galoidalkixlorga natriy ishtirokida tetroxlorsilon ta'sir ettirish bilan olinadi:

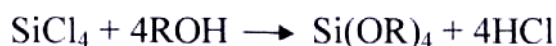


v) Kremniy-organik birikmalar kremniy bevosita mis, kumush, rux kabi katalizatorlar ishtirokida galoidalkil yoki galoidaril birikmalarini ta'sir ettirib olinadi:

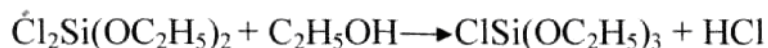
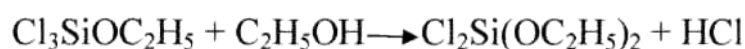
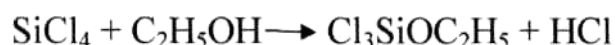


Bunday reaksiyalarni olib borish oson bo'lganligi sababi hozirgi vaqtda kremniy-organik monomerlarning ko'pchiligini sanoatda ana shunday usullar bilan olinadi.

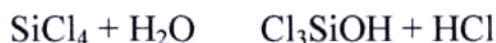
Ortokremniy kislota efirlari odatda tetroxlorosilonga amifatik spirtlar va fenollar ta'sir ettirib olinadi:



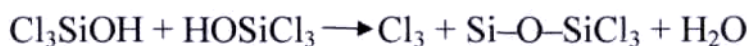
Reaksiyaga kirishayotgan komponentlar miqdori efirlarning miqdorini oshirishda katta rol o'ynaydi. Masalan, tetroxlorosilon bilan absolyut spirt o'rtasida beradigan efirkatsiya reaksiyasida komponentlar miqdoriga qarab, reaksiyaning yo'nalishini o'zgartirish va hosil bo'ladigan moddalar miqdorini oshirish mumkin. Bu reaksiya tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:



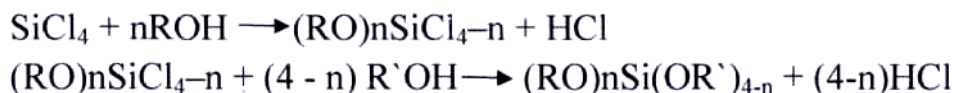
Reaksiyaning unumi asosan olingan spirt yoki fenolning tozaligiga, ayniqsa, uning tarkibidagi suvning miqdoriga bog'liq. Ikki eterefikatsiya reaksiyasi bilan bir qatorda gidroliz reaksiyasi ham sodir bo'lishi mumkin:



Hosil bo'lgan trixlorgidroksisilon o'zaro kondeksatsiyaga uchraydi, kondeksatsiyalangan birikmalar o'z navbatida reaksiya natijasida ajralib chiqqan suv bilan gidrolizlanadi:



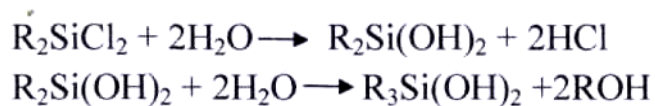
Polixlorsiloksan hosil bo'ladi yoki eterifikatsiya boshlanishida hosil bo'lgan galoidefirlar suv bilan gidrolizga uchraydi va polietansixlorsiloksan birikmalarini hosil qiladi. Eterifikatsiya reaksiyasi vositasida ortokremniy kislotaning aralash efirlarini olish ham mumkin. Buning uchun tetroxlorsilonga reaksiyaning birinchi bosqichida bir spirt, ikkinchi bosqichda esa ikkinchi xil spirt ta'sir ettiriladi:



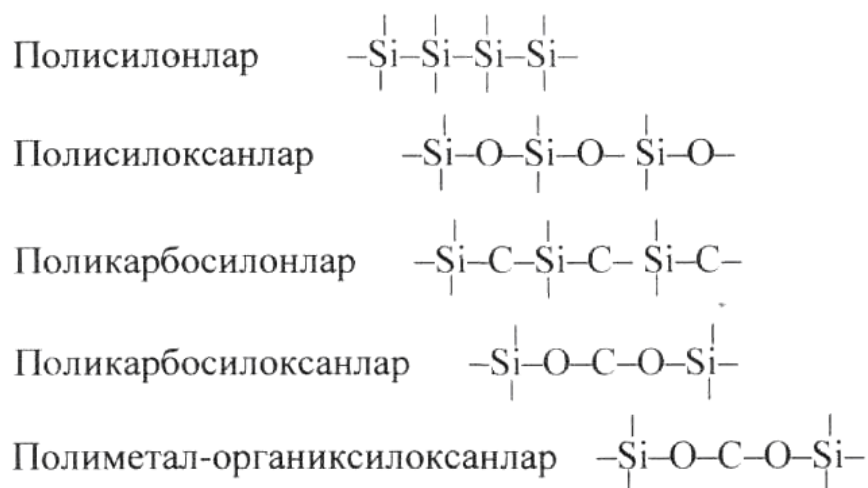
II.4. Polisiloksanlarni olish sharoitlari

Ortokremniy kislota efirlari alkogoliz, pereetirifikatsiya kabi reaksiyalarga kirishadi. Va natijada yangi xil monomerlar xosil bo'ladi.

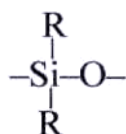
Tarkibida gidroksil gruppaga bo'lgan kremniy birikmalari polikondektsatlanish reaksiyasiga shiddat bilan kirishib, yuqori molekulyar polimerlar hosil qiladi. kremniy-organik polimerlar olishda $\text{R}_3\text{Si}(\text{OH})$; $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ va $\text{RSi}(\text{OH})_3$ kabi monomerlar asosiy o'rin tutadi. Bunday monomerlar asosan alkilxlorsilonlar yoki ortokremniy kislota efirlarini gidroliz qilish yo'li bilan olinadi:



Kremniy-organik polimerlar makromolekula tuzilishiga qarab quyidagi turlarga bo'linadi:



Polisilon texnika extiyojlari uchun deyarli ishlatilmaydi, chunki kremniy - kremniy bog'i juda ham kuchsiz bo'lganligi uchun (bog'lanio' energiyasi 42.5 kkal/mol) polisilon kislorod va nam ta'sirida qizdirilganda parchalanib ketadi. kremniy-organik polimerlar ichida eng ko'p tarqalgan va sanoat ahamiyatiga ega bo'lgani polisiloksanlardir. Polisiloksanlarning elementar zvenosi umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



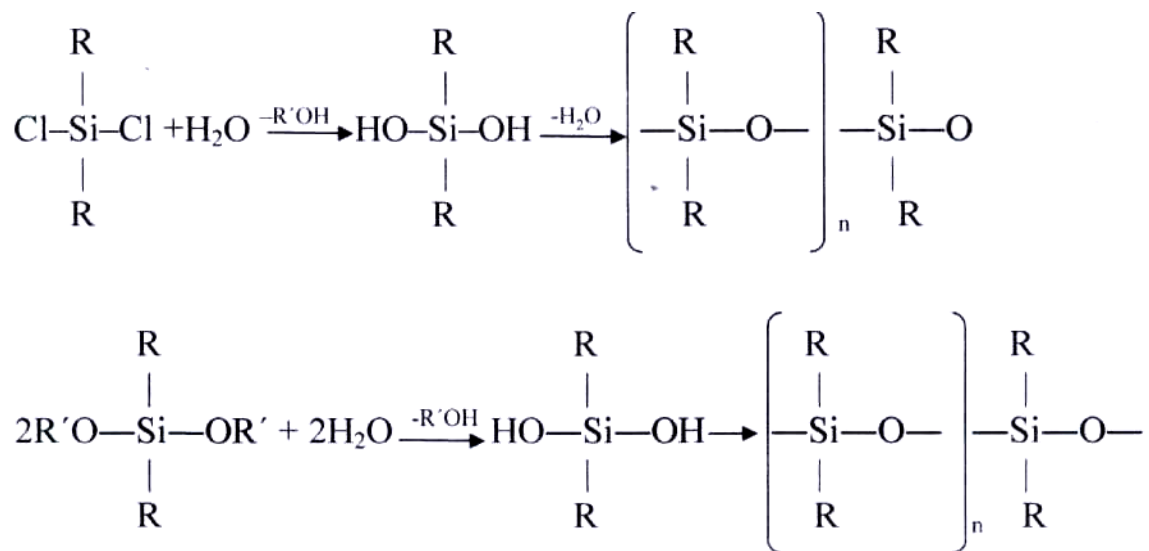
R-alkil yoki aril radikali bo'lishi mumkin.

Kremniy — kislorod bog'i mustaxkam bog'lardan hisoblanadi. Bu bog'ni uzish uchun 89 kkal/mol energiya talab qilinadi. Bog'ning mustahkamligi atomlarning qutblanganligidan va kovalent bog'ning ion bog'ga yaqinlashganligidan dalolat beradi:

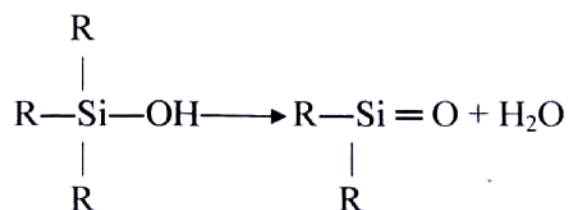


Atomlarning o'zaro qutblanishi polisiloksanlarning issiqqa chidamligini oshiradi va oksidlovchilar ta'sirida destruktivlanishini kamaytiradi. SHuning uchun ko'pchilik kremniy-organik polimerlar 350-400 °S atrofida ham parchalanmaydi.

Polisiloksanlar galoidalkilsilon va galoidorilsilonlarga, shuningdek, ortokremniy kislota alkil yoki aril efiriga suv ta'sir ettirib olinadi:

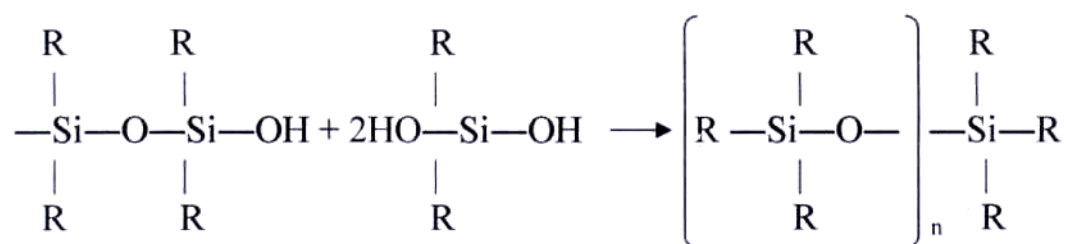


Galoidalkilsilonlar yoki ortokremniy kislotaning efirlari ko'p miqdordagi suv bilan gidrolizlansa, polisiloksan birikmalar bilan bir qatorda ichki molekulalararo degidratlanish protsessi sodir bo'ladi va natijada kremniy-organik aldegid va ketonlar hosil bo'ladi.



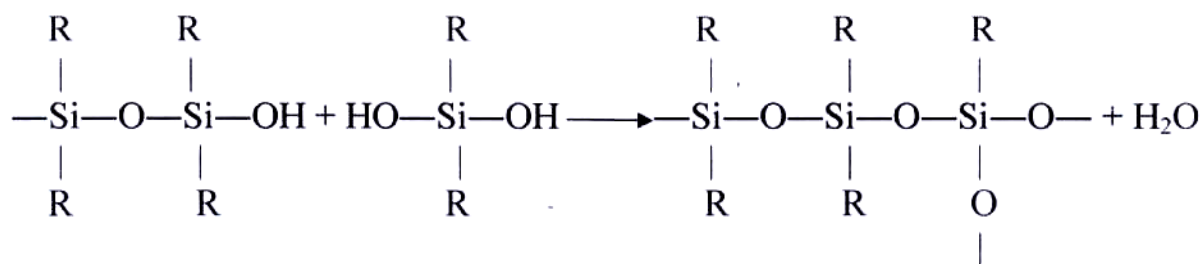
Hosil bo'lgan kremniy-organik aldegid yoki ketonlar darhol polimerlanish reaksiyasiga uchrab, yuqori molekulyar polisiloksanlar hosil qiladi. SHuning uchun kremniy-organik aldegid yoki ketonlar shu vaqtga qadar

barqaror holatda ajratil olingan emas. Ammo alkilsilontrial yoki arilsilontrial gidrolizlanganda hosil bo'lgan tsiklik zvenoldr hamda polisiloksanlarni 400 °S gacha qizdirilganda ajralib chiqadigan moddalarning analizi bunday kremniy-organik birikmalarining mavjudligini isbotlaydi. Alkoksilonning gidrolizlanish tezligi qo'shilayotgan suvning miqdoriga bog'liq. Suv qancha ko'p qo'shilsa, reaksiya shuncha tezlashadi. Polimerning molekulyar og'irligi vaqt o'tishi bilan ortib boradi, 600 000 - 900 000 ga, xatto undan ham ortib ketadi. Bu tipdagi polimerlar molekulyar og'irligining polidispersligi ularning ham destruktsiyaga uchrashishini ko'rsatadi. Reaksiyada oz mikdorda bo'lsa ham silonal qatnashsa, tezda to'xtab qoladi va quyi molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Reaksiyada ozgina mikdorda olkilsilontrial qatnashsa, fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Dialkilsilondial bilan trialkilsilonalni konleksatsiyaga uchratib, yuqori molekulyar og'irlikka ega bo'lmagan polisiloksan olinadi:



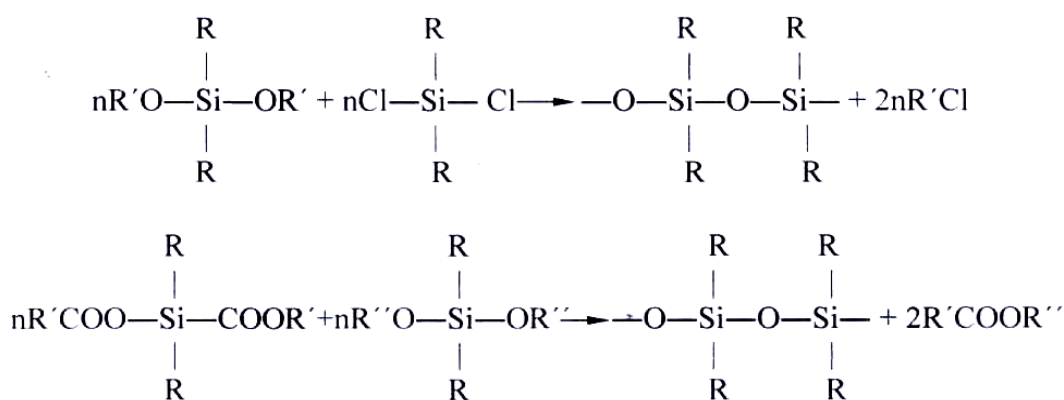
YUqori molekulyar kremniy organik kauchuklar tozalangan demetilsilondialdan olinadi va titan yoki kremniy oksid kabi to'ldirgichlar bilan aralashtiriladi.

Agar polisiloksanning hosil bo'lishida silontrial ishtirok etsa. CHiziqsimon polisiloksan o'rniga to'rsimon polisiloksan hosil bo'ladi:

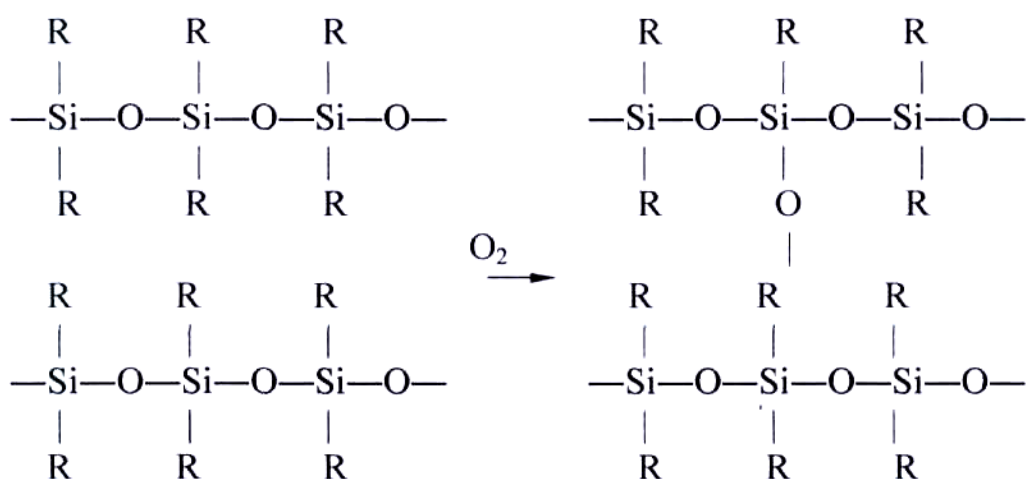


Polisiloksanlar hosil bo'ladigan polikondesatlanish reaksiyasi sulfat kislota yoki ishqoriy metallar alkogaletlari ishtirokida boradi. Alkisilonlar hosil bo'lishida sulfat kislota, arilsilonlar hosil bo'lishida esa alkogolyatlar katalizator sifatida ishlatiladi.

Texnikaning turli talablariga javob bera oluvchi chiziqsimon polisiloksan birikmalar sopolikondesatlanish reaksiyasi natijasida ham olinmoqda. Bu reaksiya uchun ikki va undan ortiq monomer ishlatiladi. Monomerlar tarkibida ikkitadan ortiq funktsional gruppalar bo'lishi shart monomerlarning yuqori molekulyar birikma hosil qilishi, funktsional gruppalarining ekvimolekulyarligiga bog'likdir.

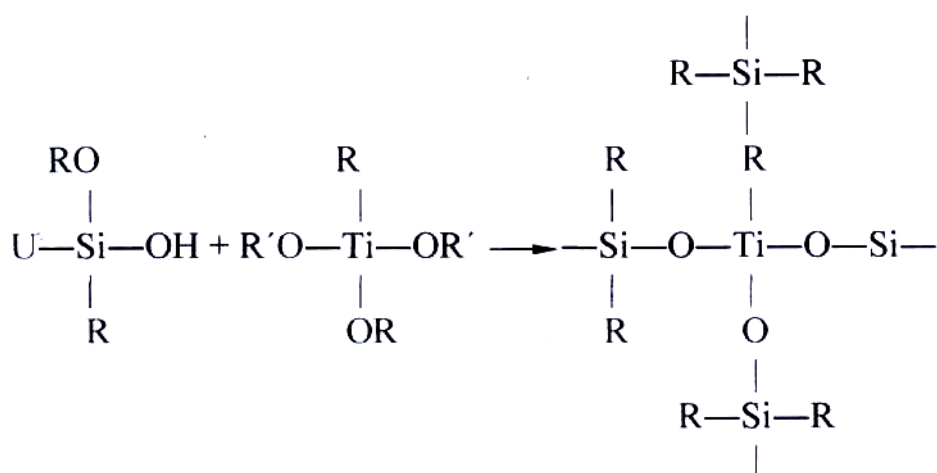


CHiziqli polisiloksan birikmalar peroksid yoki gidroperoksidlar ishtirokida 160-200 °S atrofida qizdirilsa, to'rsimon ko'rinishga o'tadi. Bunday tuzilishdagi polisiloksanlar suyuqlashmaydi va erimaydi.



Polisiloksan zanjiri organik radikalni oksidlanishi natijasida polimetilsiloksandan chumoli aldegid, polietilsiloksandan esa sirka aldegid hosil bo'ladi.

Polisiloksan birikmalarning oksidlanishi polimerning mustahkamlanishni anchagina pasaytiradi. CHiziqli polisiloksan birikmalarga alyuminiy, titan, qalay, qo'rg'oshin alkoksidlar ta'sir ettirilsa ularni molekulyar og'irligi hamda issiqqa chidamligi ortadi va to'rsimon tuzilishga o'tadi:



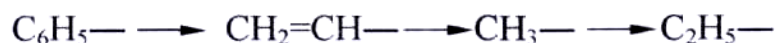
Elastik hamda issiqqa chidamli rezinka olish uchun ishlatiladigan yuqori molekulyar polimer odatda dialkilsilondiallarni polikondesatlab olinadi. Olingan polimer titan oksid yoki qum kabi to'ldirgichlar bilan

aralashtiriladi va peroksidlar yordamida fazoviy tuzilishga o'tkaziladi. Bunday polimerni quritish shkaʼfida 160-200 °S atrofida qizdirish bilan qotish protsessi tezlashtiriladi. Polisiloksan birikmalar tarkibiga aromatik xalqa kiritish bilan ham ularni issiqlikka chidamligini oshirish muskin. Polisiloksan birikmalar tarkibi va tuzilishiga qarab turli xossalarga egadir. Uning fizik xossalari asosan makromolekulyar radikallarga ularning oz yoki ko'pligiga, ya'ni polimerlanish darajasiga bog'liqdir.

Masalan, poliamilsiloksanning paolimerlanish darajasi 5-9 orasida bo'lsa, u yumshoq smola bo'ladi va isitilganda oson parchalanadi. Polimerlanish darajasi ortishi bilan polisiloksan birikmalarining qattiqligi ortib boradi va issiqqa chidamligi ximiyaviy barqaror bo'lib qoladi.

Polisiloksan birikmalaridagi yon gruppalarining kattalashishi bilan ularning erituvchilarda eruvchanligi va elastikligi ortadi. Mustahkamligi, suyuqlanish temperaturasi, issiqqa chidamligi kamayadi. Polisiloksan birikmalardagi alkil radikallar aromatik radikallarga almashtirilsa, molekulalar orasidagi tortishuv kuchi ko'payadi. Natijada ular issiqqa chidamli va kislorod bilan oksidlanmaydigan polimerga aylanadi.

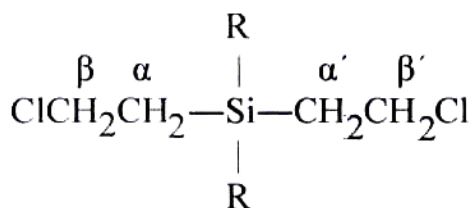
Polisiloksan birikmalarining kremniy atomiga ulanadigan quyidagi organik radikallar birikmalarining issiqqa chidamligini quyidagi tartibda o'zgartiradi:



CHiziqli va to'rsimon polisiloksan birikmalar 300-450 °S atrofida qizdirilganda ularning barcha kremniy-uglerod bog'i uzilsa ham siloksan bog'lari mutlaqo o'zgarmaydi. Ulardagi siloksan, ya'ni kremniy-kislorod bog'larini parchalash uchun temperaturani 550-600 °S dan oshirish zarur.

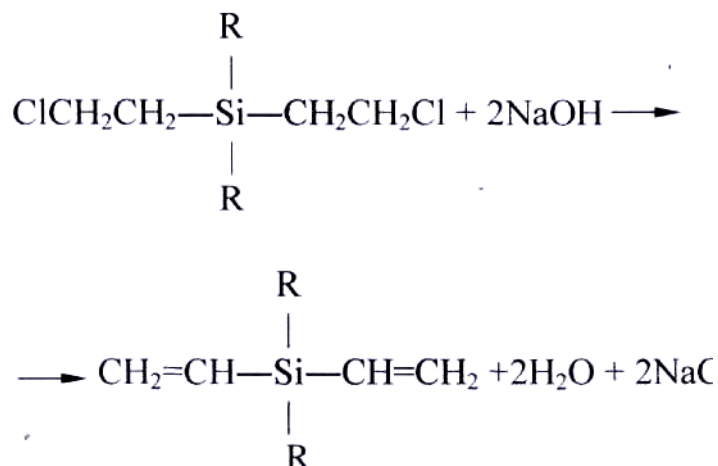
II.5. Polikarbonsilon va polikarbonsiloksan birikmalarni olish.

Polikarbon-silonlar silonning tetroalkil birikmalarini polikondesatlash bilan hosil qilinadi. Silon birikmalarining polikondesatlanishi uchun ularning tarkibida oson ajraladigan atom bo'lishi shart. Bu maqsad uchun, ko'pincha, silonning goloidli birikmalari ishlatiladi. CHiziqsimon polimer olish uchun esa kremniyning digoloidalkil birikmasi ishlatiladi. Bu birikmani formulasi:



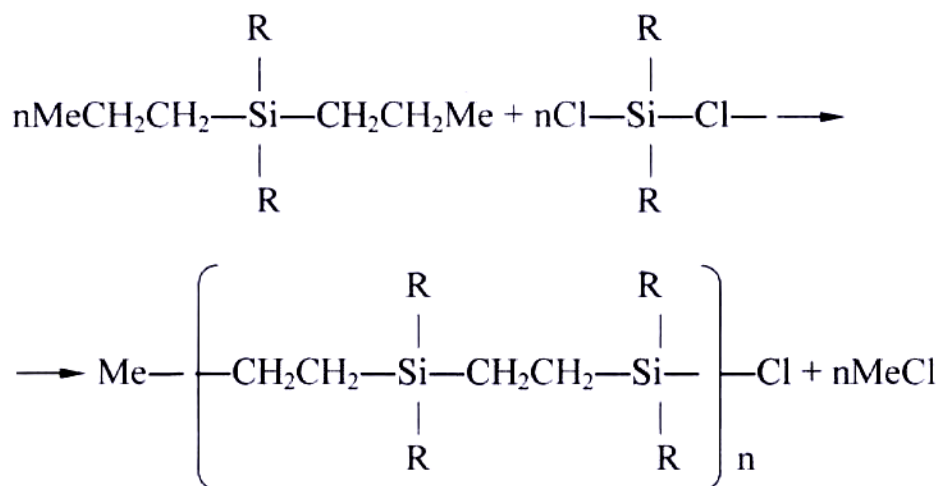
Bu birikma bog'larining mustahkamligi galoid atomning kremniyga yaqin yoki uzoqligiga bog'liq. Kremniy-uglerod bog'i qutblangan bo'lganligi uchun a holatda joylashgan galoidning uzulishi juda ham qiyin. Xlor atomini kremniydan qancha uzoqlashsa, kremniy-uglerod bog'ining qutblanish kuchi shuncha kamayadi. SHu sababli xlor atomining uzilishi osonlashadi.

Masalan, di - r, r^l - xlorsilonga o'yuvchi natriyning spirtidagi eritmasi ta'sir ettirilsa, to'yinmagan kremniy-organik birikma hosil bo'ladi:

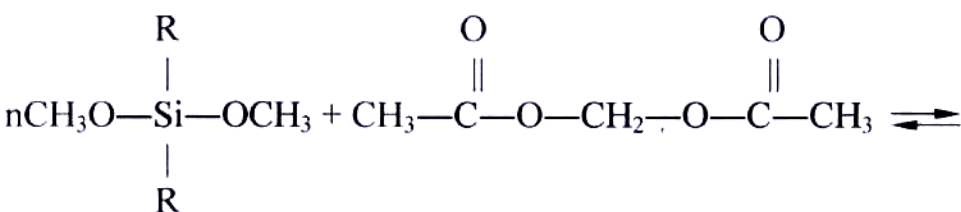


Hosil bo'lgan to'yinmagan kremniy-organik birikma oddiy sharoitda polimerlanish reaksiyasiga uchramaydi.

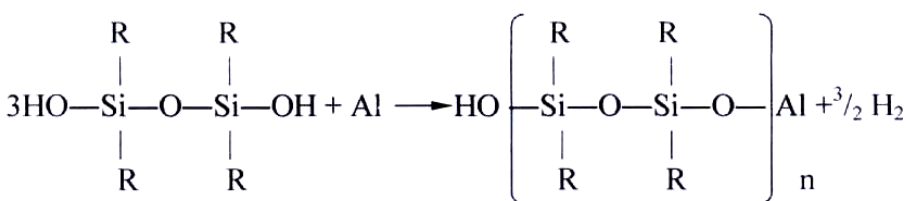
Siloning galoidli birikmalari metallar bilan oson birikadi va o'ng'aylik bilan polikondesatlanib, polikarbonsilon polimerlarini hosil qiladi.



Polikarbosiloksan birikmalar ortosilikat kislota efirlarini ikki atomli alifatik spirtlar bilan pereetirifikatsiyaga uchratish orqali olinishi mumkin. Ammo bu reaksiya natijasida bir vaqtning o'zida polisiloksan, polioksimitilen kabi bir qancha birikmalar ham hosil bo'ladi. Shuning uchun polikarbosilksanni dimetoksisilash bilan metilenglikaldiatsetatdian sintez qilish taklif qilinadi:


$$\text{CH}_3 - \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{R} \end{array} \right]_n - \text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3 + \text{COCH}_3$$

Bu qaytar reaksiyani polikarbosiloksan hosil bo'lishi tomoniga



Polialyumosiloksanlarning molekulyar og'irligi 4000-5000 atrofida bo'lib. Ular organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Bunday kremniy-organik birikmalar qizdirilganda to'rsimon tuzilishli polimerga aylanadi va issiqqa chidamligi ortadi. Hozirgi vaqtda bunday tipdagi polimerlardan polititanorga-niksiloksan, poliqlayorganiksiloksan, polisurma-organiksiloksan, poligermaniy-organiksiloksan, poliyo'rg'oshin-organiksiloksan kabi polimerlar sintez qilingan bo'lib, ularning turli xossalari tobora chuqur o'rganilmoqda.

II.6. Titanorganik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlari.

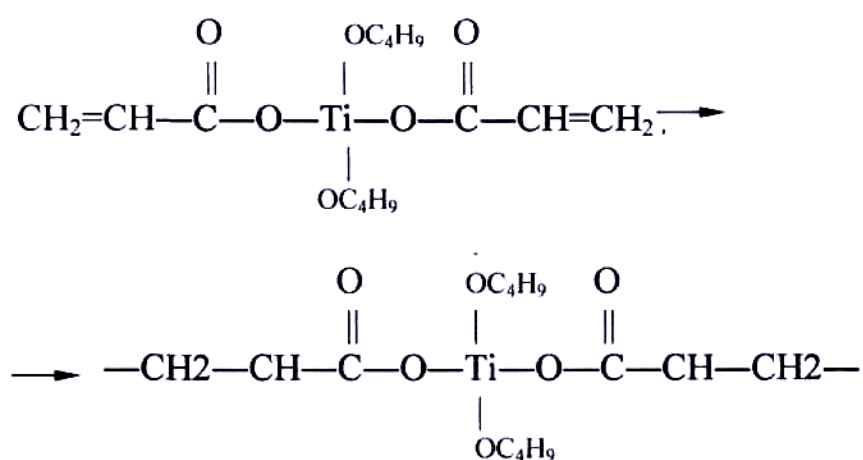
Bunday polimerlar issiqqa chidamli. Olovda yonmaydigan, sovuqda qotimaydigan, suvni shimmaydigan, organik erituvchilarda eriydigan, mustahkam, agressiv suyuqliklar ta'siriga barqaror, yuqori elastik bo'ladi. SHuning uchun ham ulardan maxsus xususiyatli silikon rezinka va kauchuklar, yelimlar, mashina moylari, pardalar xatto tolalar ham tayyorlash mumkin. Hozirning o'zida ulardan elektr tokini o'tkazmaydigan va metal asboblarni zanglashidan saqlaydigan loklar, suv shimmaydigan kiyim-kechaklar, mustahkam plastmassalar, yuqori temperaturaga chidamli kabel simlari, silikon kauchuklar ishlab chiqarmoqda.

Titan-organik birikmalar ichida eng barqarori makromolekula zanjirida titan-kislorod-uglerod bog'i bor birikmalardir. Titan-uglerod bog'ining energiyasi titan-kislorod bog'ining energiyasiga nisbatan kamdir. Masalan feniltrizopropiltitan $[C_6H_5Ti(OC_3H_7)_3]$ xatto ochiq havoda ham parchalanib ketadi, faqatgina 10 °S da inert gaz muxitida erkin xolda parchalanmasdan turadi. SHuning uchun ham molekulada titan-uglerod bog'i bor organik birikmalardan polimer olish noqulaydir.

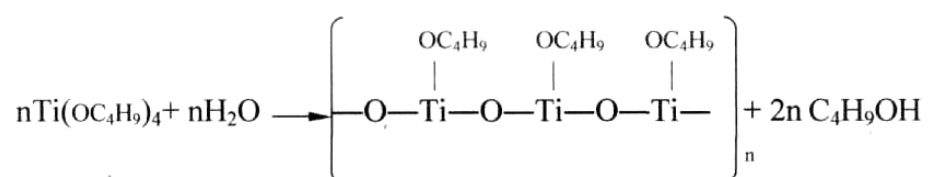
Xozirga vaqtda titan-organik birikmalarning polimerlari ko'pincha ortotitan kislota efirlaridan olinadi. Bunday polimerlarning asosiy zanjirini titan-kislorod-uglerod bog'i tashkil qiladi. Titan-organik birikmalardagi energiya bog'larining mustahkamligi titan elementiga bog'langan radikallarga bog'liq, ya'ni radikal qancha katta bo'lsa, energiya bog'ining mustahkamligi shuncha kamayadi.

Masalan ortotitan kislota buti efiri energiya bog'ining mustahkamligi metil efiriga nisbatan kamdir. TTTu sababli titan-organik polimerlar olishda ortotitan kislota tetrobutil efiri ishlatiladi.

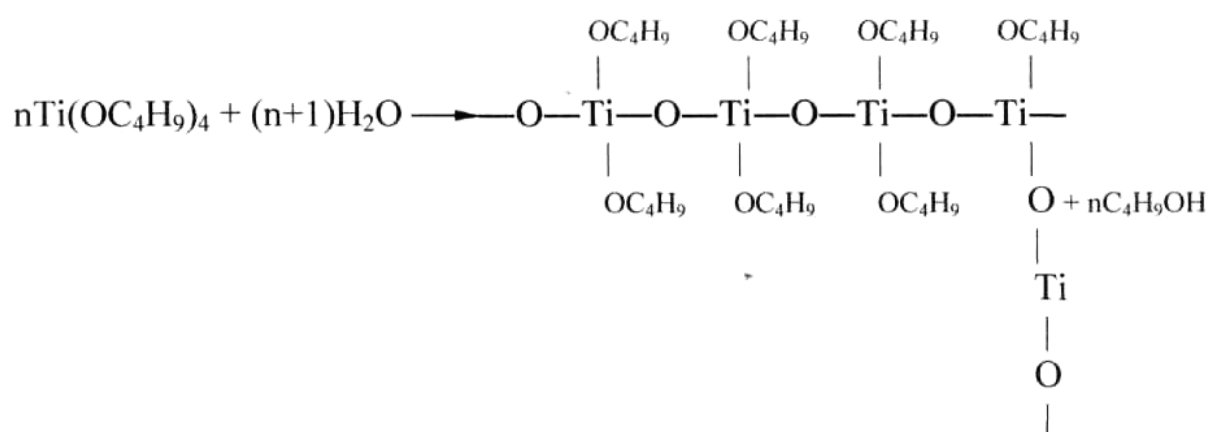
Titan-organik polimerlar polimerizatsiya, rollikondesatsiya, pereeterifikatsiya, gidroliz kabi reaksiyalar orqali olinadi. Masalan, dibutoksititandimetokrilat 90 °S da benzoli peroksid ishtirokida polimerlanib, qattiq moddagi aylanadi.



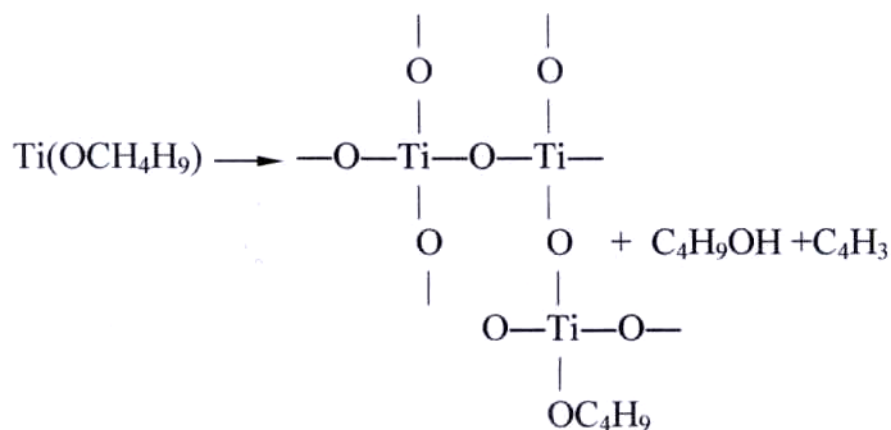
Ortotitan kislota tetrobutil efiri bilan suv ekvimolekulyar nisbatda uy temperaturasida aralashtirilsa, chiziqli titan-organik polimer hosil bo'ladi.



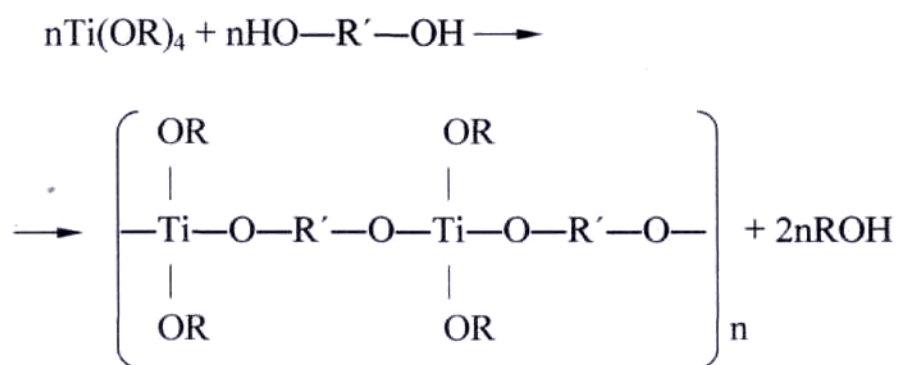
Сув кўпроқ олинса, тўрсимон қаттиқ полимер ҳосил бўлади:



Ортотитан кислотанинг тетробутил ефери қизdirилса, поликондесатланish реакцияси boradi, natijada, butil spirt va to'ynmagan uglerodlar ajralib chiqadi:

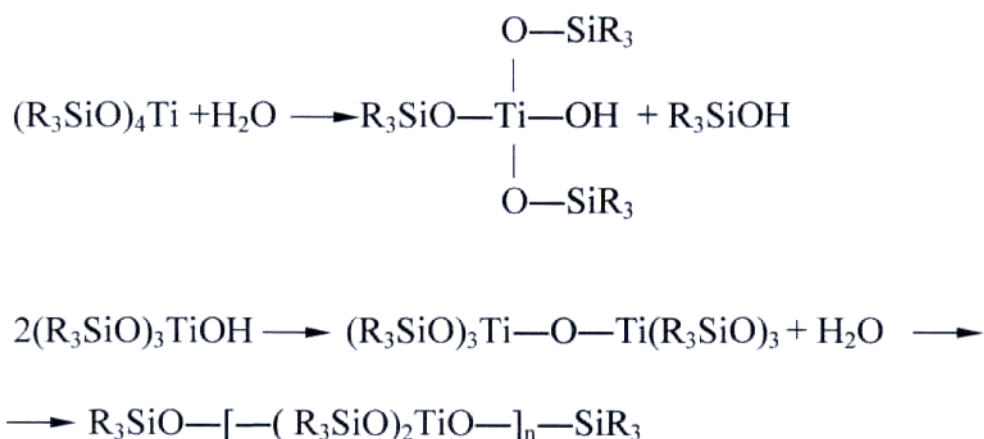


Ортотитан кислота ефirlari билан ko'p atomли spirtlarni aralashtirib, pereeterifikatsiya reaksiyasi olib borilsa ham titan-organik polimerlar hosil bo'ladi.



Titan-organik polimerlar issiqqa chidamli, ximiyaviy moddalarga nisbatan barqaror suv o'tkazmaydigan bo'lib, shishaga, metalga, yog'ochga yaxshi yopishadi, shu sababli bunday polimerlar buyumlarni qoplash uchun ishlatiladi. Titan-organik polimerlar ba'zi bir sintetik polimerlar bilan aralashtiriladi. Bunda polimerning xossalari yaxshilanadi. Masalan, polivinil spirtga ortotitan kislotasi efiri aralashirib, suvda erimaydigan yangi xil polimerlar olinmoqda.

So'ngi vaqtlarda tarkibida titan hamda kremniy bo'ladigan organik polimerlar ham olinadi. Bunday polimerlar olishda bosqichli polikondensatlanish reaksiyasidan foydalaniladi:

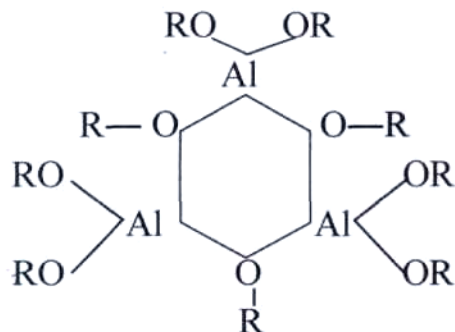
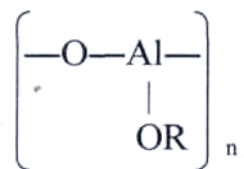


Bu polimerlar organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Eritishdan erituvchi chiqarib yuborilgandan so'ng ular qattiq parda hosil qiladi.

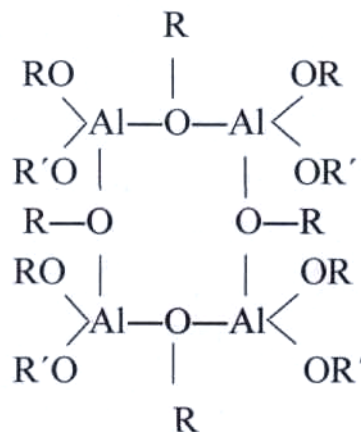
Bunday polimerlar siloksan birikmalarini polimerlashda tezlatuvchi sifatida hamda aminoplastlarni issiqqa, suvga chidamli qilishda ishlatiladi. Ba'zi bir titan-organik polimerlardan olingan qoplamalar 1000 °S atrofida ham o'zgarmaydi. Shu sababli bunday polimerlardan yuqori temperaturada ishlatiladigan metallarni qoplash uchun foydalaniladi.

II.7. Alyuminiy-organik birikmalarning polimerlarni olish.

Alyuminiy-organik birikmalarning polimerlarining tuzilishi quyidagicha bo'ladi:



Alyuminiy alkogolyatning trimeri

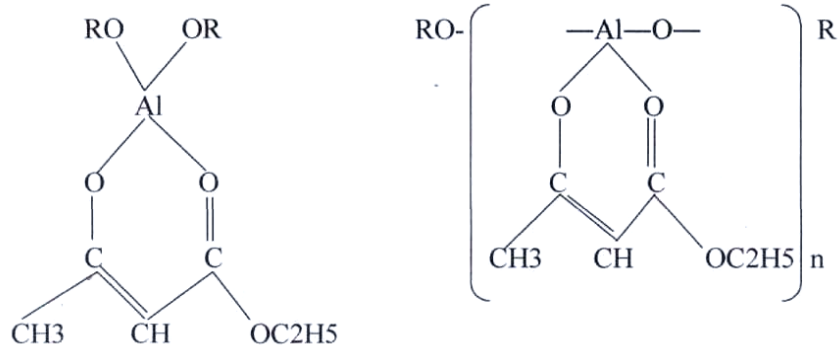


Alyuminiy alkogolyatning tetrameri

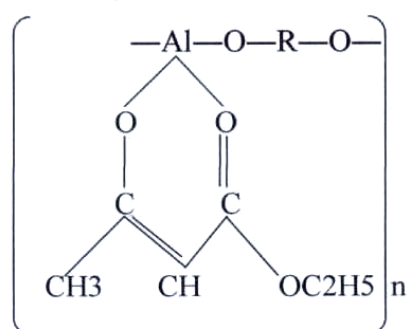
Hosil bo'lgan tsiklik birikmalar suyuqlik yoki smola bo'lib, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

TSiklik birikmalar qisman gidrolizga uchratilsa, ularning molekulyar og'irligi ortadi.

Ularning gidrolizlanish reaksiyasi:



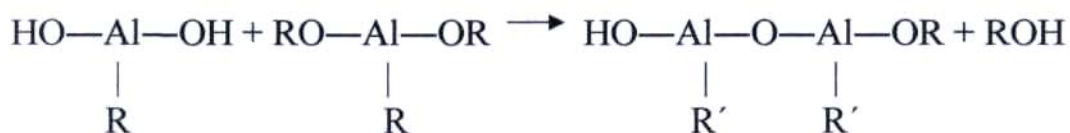
Agar suv o'rniga ko'p atomli spirt olinsa, u holda alkogoliz protsessi ro'y beradi va quyidagi polimer makromolekulasi hosil bo'ladi:



Bu gruppaga kiruvchi polimerlar suyuqlanish temperaturasi alyuminiy alkogolyatidagi radikalning katta-kichikligiga va alkogolyatning xossalriga bog'liq bo'lib, ko'pincha, 50-170 °S atrofida bo'ladi.

Alyuminiy-organik polimerlar issiqlikka chidamli bo'yoq tayyorlashda va 600 °S ga chidaydigan qoplama sifatida ham ishlatiladi. Chunki polimerlar issiqqa chidamli bo'lib qolmasdan juda yopishqoq hamdir.

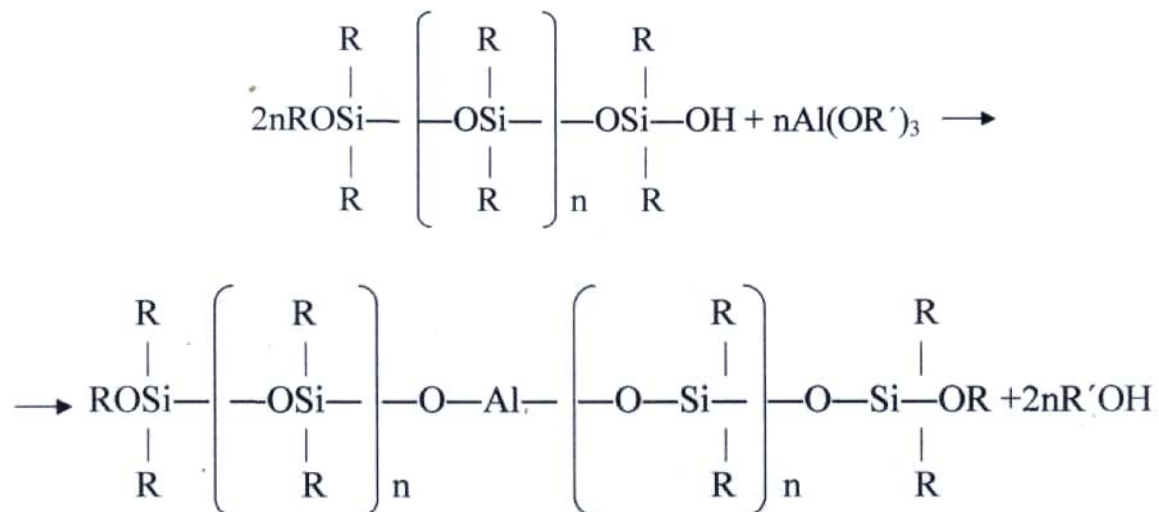
Alyuminiy metalining organik tuzlari aralashmasini 100-200 °S da qizdirish bilan 400 °S ga chidamli polimer olinadi:



Alyuminiy atomlari fenolformaldegid smolalari, epoksid smolalar va makromolekulasining zanjirida shunga o'xshash gidroksil gruppalar bor polimerlar bilan reaksiyaga kirishadi. Masalan, alyuminiy alkogolyati epoksid

smola bilan 200 °S da qizdirilsa, benzin, spirt, aromatik uglevodorodlar, efir, suv, tuz eritmaları va kislotalar ta'siriga chidamli parda hosil bo'ladi. Bu parda uzoq vaqt ishqorda qaynatilsa ham o'zgarmaydi.

Alyuminiy alkogolyatlar poliorganik siloksanlar bilan ham reaksiyaga kirishadi, natijada, quyidagicha tuzilgan polimer hosil bo'ladi:



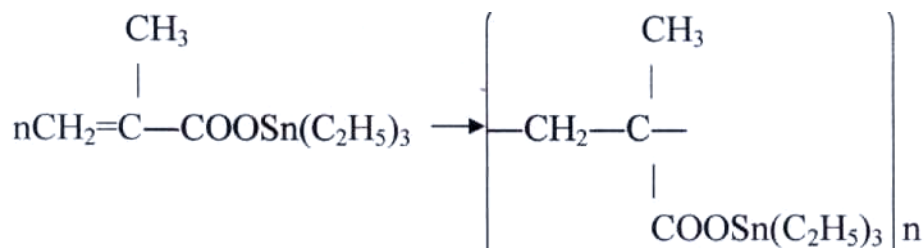
Bunday polimerlarda asosiy zanjir kremniy, alyuminiy va kisloroddan iborat bo'ladi. Bundan tashqari asosiy zanjirini alyuminiy va kislorod atomlari tashkil qilib, zanjirning yon bog'larida esa siloksan gruppalar bo'lgan polimerlar ham ma'lum. Ular bosqichli kondensatlanish reaksiyasi natijasida olinadi. Bunday polimerlar benzinda, tolualda, xlorbenzolda demetilformalgidda yaxshi eriydi. Agar ular uzoq vaqt qizdirilsa, ba'zi bog'lari uzilib to'rsimon strukturaga o'tib qoladi.

Hozirgi vaqtda alyuminiy organik birikmalarining polimerlari boshqa organik birikmalar bilan birganlikda sintez qilinishi masalasi xal qilinmoqda.

Qalay-organik birikmalarining polimerlari. Hozirgi vaqtda ko'pgina qalay-organik birikmalar ma'lum. Ularning *V* – to'yinmagan birikmalarining ko'pchiligi polimerlanmaydi.

Masalan: alliltrimetilqalay $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-8\pi(\text{CH}_3)_3$ 170 °S gacha qizdirilsa, divinildimetilqalay $(\text{CH}_3)_38\pi(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ benzol peroksid ishtirokida qizdirilganda ham polimerga aylanmaydi.

Qalayning to'yinmagan birikmalar boshqa monomerlar (tilmetakriat, stiral, akrilonitril, va xakazo) bilan sopolimerlanadi. Qalay-organik birikmalar sopolimerlanayotgan vaqtga boshqa monomerlarning polimerlanish tezligi anchagina kamayib oradi. Qalayning a - to'yinmagan birikmalari initsiatorlar ishtirokida oson polimerlanadi va sopolimerlanadi. Masalan, trietilqalaymetakrilat benzoil peroksid ishtirokida qizdirilsa, quyidagicha polimerlanadi:



Trialkilqalaymetokrilat boshqa monomerlar (metilmetokrilat, stirol, vinilxlorid) bilan ham oson sopolimerlanadi va qattiq, rangsiz sopolimer hosil qiladi. Bunday sopolimerlarning suyuqlanish temperaturasi ba'zi polimerlarnikiga qaraganda yuqori bo'ladi.

Qalayning ikkita va uchta gidroksil gruppali birikmalari o'zaro polikondetsatlanib yuqori molekulyar polimer hosil qiladi.

II.8. Perftororganik monomerlarni polimerlanishi

Olefinlar bilan ozon o'rtasida boradigan reaksiyaning kinetikasi mexanizmi va shu reaksiya natijasida hosil bo'ladigan mahsulotlar batafsil o'rganilgan. Perftorolefinlar bilan ozon o'rtasida reaksiyalarni o'rganishga esa ancha kam ilmiy ishlar bag'ishlangan. Bu tadqiqotlar nisbatan yuqori haroratda, erituvchilar ishtirokida va ozon bilan kislorod aralashmasida olib borilgan. Natijada qo'shimcha reaksiyalar hisobiga katta spektrda mahsulotlar hosil bo'lishiga olib kelgan.

Ushbu ishning maqsadi erituvchi va kislorod ishtirokisiz kalorimetrik uchul bilan geksaftorpropilen (GFP) quyi haroratda ozonlanish jarayonini o'rganishdir. Quyi haroratga o'tish kimyoviy jarayonning borishini osonlashtiradi, chunki effektiv tanlanish amalga oshadi (Harorat pasayishi bilan past aktivlanish energiyasiga ega bo'lgan reaksiyalar asosiy bo'lib qoladi). Kalorimetrik

imkoniyatini beradi. Oldin kimyoviy o'zgarishlarni ketma – ketligini so'ngi mahsulotlar yordamida aniqlangan. Sistemada kislorodni qatnashmasligi jarayonni ancha soddalashtiradi.

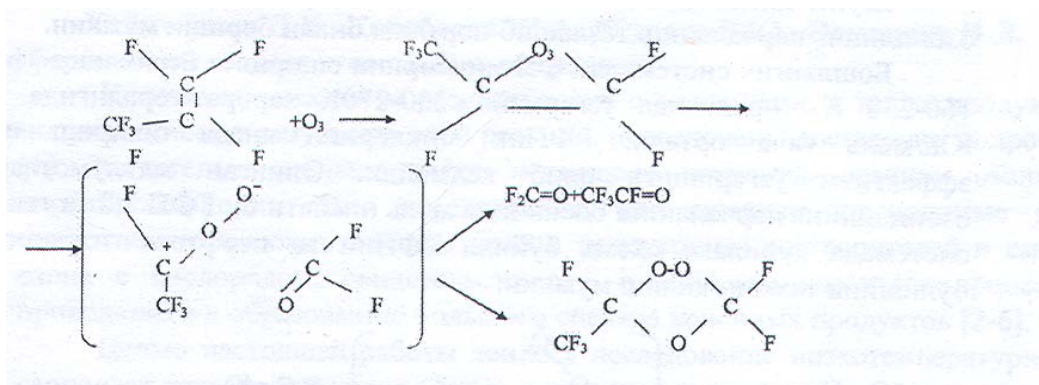
Gazsimon GFP kontsentrlangan H_2SO_4 va aktivlangan ko'mir ichidan o'tkazib tozalanildi va quyi haroratda xaydash yo'li bilan tozalandi. Tashqi va ichki elektrodlarga ega bo'lgan shishali azonatorada elektrorzryad yordamida ozon olindi. Ozon bilan kislorod aralashmasi suyuq azot bilan sovutilib suyuqlantiriladi. SHundan so'ng O_3 va kislorodning eritmasi 77 K ga qadar sovutilib kislorodsizlantiriladi va qolgan kristallsimon O_3 sublimatsiya yordamida qo'shimchalar tozalaniladi.

Ozonlanish reaksiyasi kinetikasi hamda monomer ozon sistemasining faza holatini kalorimetrik usul yordamida o'rganildi. O'lchashlar kalorimetrik kyuvetalarda o'tkazildi. Ularga 77 K da vakuumda ma'lum miqdorda ftormonomer va ozon muzlatilgan so'ngra kyuvetalar kavsharlangan.

Ftorolefinlar va reaksiya mahsulotlarining IK–spektrlarini Spekkord–75–JR standart gazli kyuvetalar yordamida yozilgan.

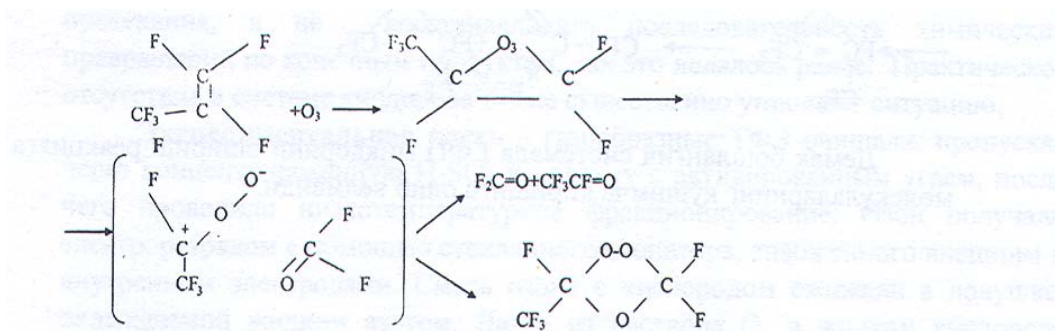
Ekvimolyar miqdorida O_3 va GFP tashkil topgan na'muna kalorimetrda qizdirilsa kolorometrik egri chizig'ida 160–230 va 250–270 K lar oralig'ida reagentlarning o'zgarishi bilan bog'liq ekzotermik bosqichni kuzatish mumkn. TFE ga qaraganda reaksiya yuqoriroq haroratda boshlanadi va 230 K to'xtaydi. 160–190 K harorat oralig'ida jarayonning effektiv aktivlanish energiyasi 40 KJ mol, reaksiyani shu bosqichdagi issiqlik effekti 370 KJ molni tashkil etadi.

Taxminan 160 – 230 K harorat oralig'ida GFP molozonidi hosil bo'ladi va keyinchalik quyidagi tartib bo'yicha azonida ftoroangidridga o'zgaradi:



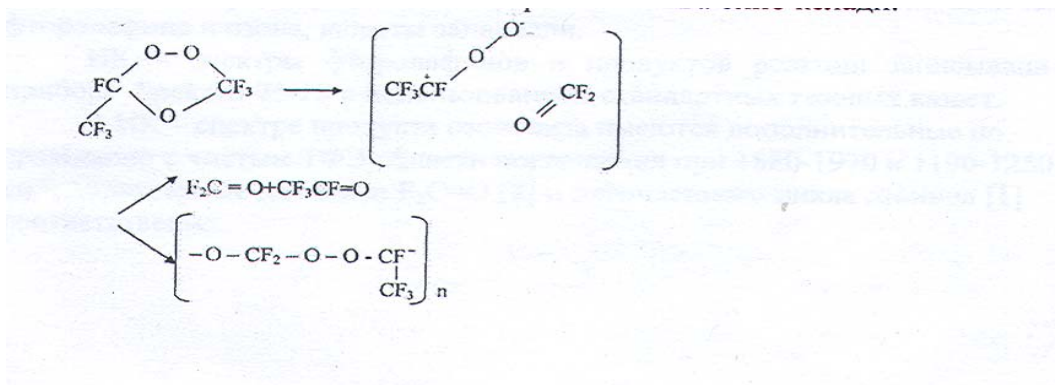
Ozonoliz muhsulotning IK – spektrida toza GFP ga qaraganda 1860 – 1930 sm^{-1} da $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ va $\text{R}-\text{CF}=\text{O}^{-1}$ bog'lariga xos bo'lgan qo'shimcha yutish maydonlar hosil bo'ladi. 1050 – 1120 sm^{-1} da esa ozonidga xos bo'lgan chiziqli kuzatiladi.

Na'munani keyingi isitilishi 250–270 K harorat oralig'ida taxminan quyidagi tartib bo'yicha azonidni parchalanishiga olib keladi.



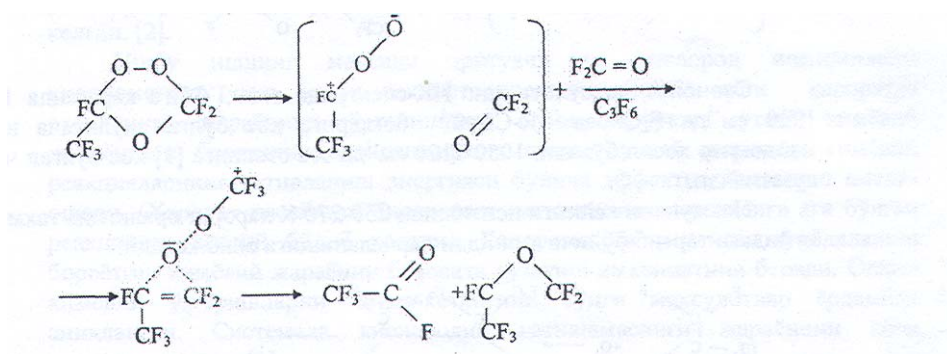
Ozonoliz mahsulotining IK spektrida toza GFP ga qaraganda 1860 – 1930 sm^{-1} da $\text{F}_2\text{C}=\text{O}$ va $\text{R}-\text{CF}=\text{O}$ bog'lariga xos bo'lgan qo'shimcha yutish maydonlari hosil bo'ladi. 1050 – 1120 sm^{-1} da esa ozonidga xos bo'lgan chiziqli kuzatiladi.

Na'munani keyingi istilishi 250 – 280 K harorat oralig'ida taxminan quyidagi tartib bo'yicha ozonidni parchalanishiga olib keladi.



Bu bosqich uchun jarayonning umumiy issiqlik effekti 100 KJ molga teng. SHuni aytib ketish lozimki, $\text{GFP} + \text{O}_3$ aralashmani o'ta tez isitilsa ozonidning parchalanish tezlashib portlash bilan borishi mumkin.

Boshlang'ich sistemada GFP miqdorini oshirilsa issiqlik effekti esa 160 – 230 K oralig'ida o'zgarmaydi. 250 – 270 K harorat oralig'ida esa 200 KJ/mol gacha ortadi. GFPni miqdorini yanada oshirish issiqlikeffektini o'zgarishiga olib kelmaydi. Olingan ma'lumotlar GFP ozonidining parchalanish bosqichida mol nisbatan $\text{O}_3:\text{GFP}$ 1:2 ga teng bo'lgan sistemada quyidagi sxema bo'yicha GFPni va perftorangidridni hosil bo'lishini taxmin qilish mumkin:



Demak, boshlang'ich sistemada GFP miqdorini oshirish reaksiyaga GFP molekulalarning qo'shimcha kirishiga olib kelmaydi.

III. X u l o s a

III.1. Organik monomerlarni polimerlanish qonuniyatlari va ularga sharoitni ta'sirini o'rganishga bag'ishlangan ilmiy ishlar atroflicha o'rganildi hamda dissertatsiyaning yo'nalishi va mazmuni belgilab olindi.

III.2. Tarkibida qo'sh bog' bo'lgan yoki tsiklik tuzilishidagi organik moddalar, ikki va undan ko'p qo'sh bog'li moddalar, ikki va undan ko'p qo'sh bog'li poliyenlar, atsetilen va uning hosilalar polimerlanish reaksiyasiga kirishishi, natijada tegishli polimer hosil bo'ladi. Polimerlanish jarayoni aktiv markazning paydo bo'lishi, zanjirning o'sishi va va zanjirning uzilishidan iborat. Radikallar ishtirok etishi bilan boradigan jarayon redikalli polimerlanish deyiladi.

III.3. O'rganilgan adabiyotlardagi ma'lumotlarga asosan organik monomerlarni polimerlanish qobiliyati ko'p jihatdan monomerning tuzilishiga bog'liq bo'lib, uni belgilovchi faktor va monomer tarkibiga kiruvchi o'rinbosarning atom o'lchamlariga va manfiy zaryadning atom o'lchamlariga va manfiy zaryadning miqdoriga chambarchas bog'liqdir. Bundan tashqari organik monomerning polimerlanishi qobiliyatiga uning tarkibidagi qo'shbog'ning qutblanish darajasi ham sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

III.4. Organik monomerlarning polimerlash jarayoni erituvchi modda muhitida olib borilsa, jarayon tezligi monomerning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, konsentratsiya ortishi bilan reaksiya tezligi va polimerning molekulyar og'irligi ortib boradi.

III.5. Organik monomerlar polikondensatlanish reaksiyasi orqali polimerlanish, polimerlanish reaksiyasidan farqli o'laroq jarayon tezligini va hosil bo'layotgan jarayon bosqichli borganligi sababli boshqarish mumkin.

III.6. Perftor olefinlarda polimerlanish qobiliyati, molekulyar og'irlikni ortib borishi bilan, kamayib boradi.

IV. Foydalanilgan adabiyotlar

1. Karimov I.A (Xalq so'zi gazetasi 2010 y 30 yanvar)
2. I.A.Karimov "Yuksak manaviyat yengilmas kuch" Toshkent "Ma'naviyat" 2008..
3. I.A.Karimov "O'zbekiston XXI – asrga intilmoqda" Toshkent "O'zbekiston" 1999.
4. I.A.Karimov "Barkamol avlod - O'zbekiston taraqqiyotining poydevori" Toshkent "O'zbekiston" 1997.
5. "Kichik biznes va xususiy tadbirkorlik yili" Davlat dasturi Toshkent 2011.
6. Oudian Dj Osnovi ximii polimerov M.Mir.1984 g 614 st
7. Veselovskaya ye.V.Severova N.N i dr.Sopolimeri etilena Leningrad.Ximiya 1993 g 221 st.
8. Katsiyelson M.YU.Balaev G.A Polimernie materiali.Svoystva i primeneniye. Leningrad. Ximiya 1988 g 317 st.
9. Polietilen nizkogo davleniye L Ximii 2001 g.240 st
10. Mazurek V.V Polimerizatsii pod deystviyem soyedineniy perexodnix metallov L Nauke 2004 g 252 st.
11. Zaxarov V.A. Bukatov D.Ermakov YU.I. Uspexi Ximii 1990 g t. 496 11.s.2213
12. Vorobeve G.YA Ximicheskaya stoykost polimernix materialov Moskva.Ximiya 1991 296 st.
- 13.Pomagaylo A.D Lisitskal A.T i dr.V k.n KomplekCHix metolorganicheskiy katalizatori poliyerizatsii etilena CHernogolovke 1987 sb.6 sV.
14. Stropixeyev A.A OCHovi ximii visokomolekulyarnix soyedineniya.Moskva.Ximiya 1982 g 276 st.
15. Derevitskaya V.A. Uchebnoye sposob. Moskva. Ximiya. 1986.
16. Tager A.A. «Fiziko-ximiya polimerov». Uchebnoye posob. Moskva. Ximiya. 1988.
17. SHur A.M. «Visokomolekulyarnie soyedineniya». Uchebnik. Moskva. «Vismaya shkola». 1980.

18. Firsov L.P. Mishkova I.N. i dr. Visokomol soyed 1994 8 s 1860
19. Terteren R.A. Xrestov V.S. i dr. Visrkomol soyed 1993 g 15 s 2263.
20. Vaselevskaya D.V. Severovo F.I. i dr. Sopolimeri etilena Ximiya
21. Kochkina L.G., Ismoilov I.L., yeroxova L.L. i dr. Ne podlejit publikatsii v otkrtoy pechati.
22. Ismoilov L.I., Atakulov SH.B., Mudinov M.R., Kiryuxin D.P. Barkasov.I.M. Issledovaniye nizkotemperaturnogo ozonoliza tetrafto-retilena i geksaftorpropilena kalorimetriceskim metodom. Dok. 1987. 295, №5, s 1159 – 63
23. Ismoilov L.I., Kiryuxin D.P., Barkalov I.M. Nizkotemperaturniy ozonoliz ftorolefinov. Preprint. CHernogolovka. 1988, s.18
24. Ismoilov I.L., Barkalov N.M., Xamidov B.N., Kiryuxin D.P. Issledovaniye initsianirovaniya polimerizatsii tetraftoretilena ozonidom geksaftorpropilena kalorimetriceskim metodom. II qzb. Xim jurnal. 1988 №5 s. 65 – 67
25. Ismoilov L.I., Kiryuxin D.P., Kalorimetriceskiye issledovaniya nizkotemperaturnogo ozonoliza tetraftoretilenom geksaftorpropilena. Tezisi dokladov Ferganskoy nauchno – prakticheskoy konferentsii. G.Feragana. 14 – 15 aprelya 1988
26. Ismoilov L.I., Teshaboyev S.T. Osobennosti nizkotemperaturnogo ozonoliza perftorolefinov. Tezisi dokladov oblastnoy nauchno prakticheskoy konferentsii. G. Feragan. 15.04.1988

Internet saytlari

27. <http://www.chemport.ru> – kimyo fani bo'yicha nashr etiladigan barcha jurnallar ro'yhati (tashkil etilgandan buyon).
28. <http://wwwchemdax.org>. books consultant ru. – kimyoviy adabiyotlar haqida ma'lumot.
29. <http://wwwchemist.ru> bsu by /abc/ current a htm – to'la matnli tekin ilmiy jurnallar.
30. <http://txt.elibrary.ru> – ilmiy kitobxona
31. <http://txt.urss.ru> ilmiy kitblarning internet magazini.
32. <http://www.sbras.nsc.ru> – konfrensiyalar haqida malumot.