

**DEHQONOV R.S.**

# **YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSI**

**(“Polimerlar sintezi” bo‘yicha  
laboratoriya mashg‘ulotlari)**

**I - qism**



O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI  
OLIIY VA URTA MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI

Namangan Davlat Univesiteti  
Kimyo kafedrası

**DEHQONOV R.S.**

**YUQORI MOLEKULAR  
BIRIKMALAR KIMYOSI**

**(“Polimerlar sintezi” bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlari)**

*Namangan – 2006*

**Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi. (“Polimerlar sintezi”  
bo’yicha laboratoriya mashg’ulotlari uchun uslubiy qo’llanma)**

**I-qism**

Uslubiy qo’llanmada yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanining “Polimerlar sintezi” bo’yicha polimerlanish reaksiyasining nazariy qismi va polimerlar sintezi bo’yicha laboratoriya ishlari keltirilgan.

Ushbu uslubiy qo’llanmaning maqsadi kimyo yo’nalishi talabalariga polimerlanish reaksiyasi, uning mexanizmi, monomerlarning reaksiya qobiliyati, polimerlanish kinetikasi va unga ta’sir etuvchi omillar kabi muhim mavzularni o’zlashtirishda nazariy bilimlarini mustaxkamlashda yordam berishdan iborat.

**Muallif:**

**k.f.n., dots. Dehqonov R.S.**

**Taqrizchilar:**

**k.f.n., dots. O.G.Abdullayev**

**K.f.d.,prof. SH.V.Abdullayev**

Namangan davlat universiteti o’quv-uslubiy kengashining 2016 yil 30 avgustdagi № 1 – sonli yig’ilishida ko’rib chiqilgan va nashrga tavsiya qilingan.

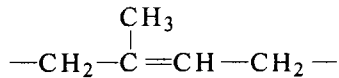
© **Namangan davlat universiteti**

## KIRISH

Tabiatda uchraydigan ko'plab moddalar orasida boshqalaridan o'ziga xos xossalari bilan keskin farqlanadigan moddalar guruhi mavjud bo'lib, ular yuqori molekulyar birikmalar deb ataladi.

Yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalardan molekulyar massasining nihoyatda kattaligi bilan farq qiladi. Odatda molekulyar massasi 5000 va undan yuqori bo'lgan moddalar, hoh u tabiiy, hoh sintetik bo'lsin, yuqori molekulyar birikmalar sinfiga kiritiladi. Demak, yuqori molekulyar birikmalar molekulasi yuzlab va minglab atomlardan iborat kimyoviy moddalarni o'rganadi.

Yuqori molekulyar birikmalarni tahlil qilish shuni ko'rsatdiki, ularning molekulalari asosan bir xil qismlardan iborat. SHuning uchun bunday qismlar elementar zvenolar deb nomlanadi. Tabiiy kauchukda elementar zveno izopren molekulasidir:



SHu kabi ko'plab elementar zvenolardan tuzilgan yuqori molekulyar birikmalarni makromolekulalar yoki polimerlar deb nomlash qabul qilingan. Polimerlar va monomerlar oralig'idagi molekulyar massali moddalar oligomerlar deb ataladi.

Polimerlarning muhim xarakteristikalaridan biri makromolekuladagi elementar zvenolar sonini ko'rsatuvchi polimerlanish darajasidir. Polimerning molekulyar massasi M va uning polimerlanish darajasi P orasidagi quyidagi nisbat mavjud:

$$P = \frac{M}{m}$$

bu erda  $m$  – elementar zvenoning molekulyar massasi.

Polimerlarni hosil qiladigan quyi molekulyar moddalarni monomerlar deyiladi (mono-bir demakdir). Agar polimer hosil bo'lishida monomer molekulasi to'liq o'zgarmagan holda makromolekula tarkibiga o'tsa, takrorlanuvchan zvenoni monomer bo'g'in deb ataladi.

Bir hil tarkibli monomerlardan hosil bo'ladigan makromolekulani gomopolimerlar deyiladi. Polimer hosil bo'lishida turli xil monomerlar ishtirok etib, ko'p marta takrorlansa bunday polimerlarni sopolimerlar deyiladi.

1835 yilda Rene vinil xloridning yorug'lik ta'sirida oddiy quyi molekulyar birikmalardan keskin farqlanuvchi moddaga aylanishini kashf qildi. Keyinchalik bu natija polimer moddalar sintezining birinchilardan ekanligi tan olindi. Polimer atamasi birinchi marta 1833 yilda Berselius tomonidan kiritilib, u bir xil tarkibli, ammo har xil molekulyar massali moddalarga xos ekanligi ko'rsatildi. Keyinchalik bunday polimerlar polimergomologlar deb atala boshlandi.

Polimer birikmalar kimyosi rivojlanishining dastlabki davrida Mark, Meyer va boshqalar polimerlar kimyosi fanining rivojlanishida katta rol o'ynagan kolloid (mitsellyar) nazariyani olg'a surdilar.

Bu nuqtai nazar nemis olimi SHtaudinger tomonidan keskin tanqidiy kutib olindi. U polimerlarga ipsimon makromolekulyar strukturali yangi yuqori molekulyar birikmali moddalar sinfi deb qarashni taklif qildi. Ko'p o'tmay SHtaudingerning makromolekulyar

nazariyasi polimerlar eritmasiga kolloid eritmalarni tadqiq qilish usullarini qo'llagan G.SHulsning ishlari bilan tasdiqlandi. SHuls o'zi yaratgan osmometr yordamida osmotik bosim qiymati bo'yicha polimerning molekulyar massasini, keyinchalik esa fraksiyalash usulini qo'llab uning polidisperslik darajasini aniqlash mumkinligini ko'rsatdi.

Quyi molekulyar birikmalar yengil harakatchanligi hisobiga bir-biri bilan yoki yuqori molekulyar birikmalar bilan tez reaksiyaga kirishadi va polimerlarni o'zgartiradi yoki parchalaydi. SHunday qilib ular makromolekulalarning tabiatda tashuvchilari hisoblanadi. Makromolekulalarning murakkabligi va kam harakatchanligi yuqori molekularning uzoq mavjud bo'lishini hamda turli-tumanlilikini ta'minlaydi. YUqori molekulyar birikmalarning hosil bo'lish, o'zgarish va parchalanishining aniq yo'llari juda murakkab va o'ziga xos.

YUqori molekulyar birikmalarning alohida xossalari ularning barcha xossalari bo'yicha quyimolekulyar birikmalardan farq qilishiga avvalo makromolekulalarning kattaligi oqibatidandir. Quyi molekulyar birikmalarga xos haydash va qayta kristallash kabi kimyoviy moddalarni ajratib olish va tozalashning ma'lum usullaridan yuqori molekulyar birikmalar uchun foydalanib bo'lmaydi, hatto juda chuqur vakuumda haydaganda ham polimerlar parchalanib ketadi.

E'tiborli tomoni shundaki, yuqori molekulyar birikmalarning juda suyultirilgan eritmaları ham quyi molekulyar birikmalarning konsentrlangan eritmalaridan yuqori qovushqoqligi bilan ajralib turadi. YUqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalarga qaraganda juda sekin eriydi va bu jarayon bo'kish orqali sodir bo'ladi.

Yuqori molekulyar birikmalardan iborat pardalar, tolalar va boshqa buyumlar alohida mexanik xossalari bilan farqlanadi va ular makromolekulalarning kattaligi, bukiluvchanligi, shakli, tuzilishi va o'zaro joylashish xarakteri hamda haroratga bog'liq. YUK ta'sirida namunaning to'liq deformatsiyasi oddiy materiallardagi kabi darhol sodir bo'lmay, ma'lum vaqt oralig'ida kechadi va bu vaqt haroratga nomutanosib.

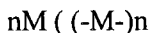
Yuqori molekulyar birikmalarda quyi molekulyar moddalardagi kabi xuddi shunday funksional guruhlar bo'lsa ham, bu ikki xil birikmalarda kimyoviy reaksiyalarning borishida sezilarli farqlar mavjud. SHunisi e'tiborliki, yuqori molekulyar birikmalar xuddi shunday tuzilishga ega bo'lgan quyi molekulyar birikmalarga nisbatan ancha sekin yoki juda tez reaksiyaga kirishadi; ko'pincha o'rinolish, almashish va ajralish jarayonlari oxirigacha bormaydi. Ba'zan asosiy reaksiya bilan bir qatorda funksional guruhlar tabiatini o'zgartiruvchi va shu bilan asosiy jarayonga halal beruvchi qo'shimcha reaksiyalar boradi. Nihoyat, yuqori molekulyar birikmalarning muhim xususiyatlaridan yana biri juda kichik miqdordagi reagent ta'sir ettirilganda o'z xossalariini keskin o'zgartirishidir.

# POLIMERLAR SINTEZI

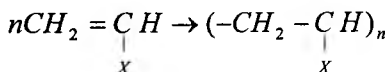
Yuqori molekulyar moddalarni asosan polimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari orqali olinadi. Keyingi vaqtlarda polimerlarni kimyoviy reaksiyalar yordamida molekulyar tuzilishlarini o'zlashtirish orqali ham yangi polimerlarni olish keng qo'llanilmoqda.

## I. Polimerlanish reaksiyasi

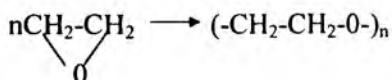
Polimerlanish deb, quyimolekulyar moddalarni (monomerlarni) ketma-ket faol markazlar orqali bir-biriga birikib yuqori molekulyar moddalar hosil qilish reaksiyasiga aytiladi. Bunda reaksiya natijasida dastlabki moddaning tarkibi o'zgarmaydi, ya'ni monomerlardan faqat yuqori molekulyar modda hosil bo'ladi:



Odatda monomer sifatida tarkibida qo'shbog' bo'lgan to'yinmagan moddalar xizmat qiladi. Polimerlanish jarayonida qo'sh bog'larning uzilishi (to'yinmagan bog'lar kamayib, to'yingan bog'larga aylanishi) hisobga boradi:



Ba'zi hollarda tarkibida qo'shbog' bo'lmagan siklik tuzilishli moddalar ham monomer sifatida polimerlanishi mumkin:



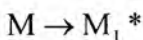


Polimerlar hosil bo'lish reaksiyalarini qatnashayotgan monomerlar soniga qarab, gomopolimerlanish (bitta monomer) va sopolimerlanish (ikki yoki undan ortiq monomerlar) deb farqlanadi.

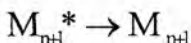
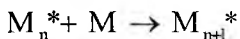
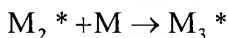
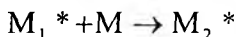
Polimerlanish reaksiyasi ta'sirlashuvchi faol markazlarning tabiatiga muvofiq zanjirli yoki bosqichli reaksiyalar mexanizmi bo'yicha boradi.

Polimerlanish zanjirli mexanizmda borganda, barcha zanjirli reaksiyalar kabi jarayon uch bosqichdan iborat bo'ladi.

### 1. Faol markazni hosil bo'lishi:



### 2. Zanjirni o'sishi (rivojlanishi):



Bu yerda  $M^*$  - monomerlar molekulasidan hosil bo'lgan faol markaz,  $M_2^*$ ,  $M_3^*$ ,  $M_{n+1}^*$  - o'sayotgan zanjirlar,  $M_{n+1}$  - polimer makromolekulasi.

Faol markaz radikal yoki ion tabiatiga ega bo'lishi mumkin. Shu nuqtai nazardan polimerlanish ikkiga: radikal va ionli polimerlanishga bo'linadi.

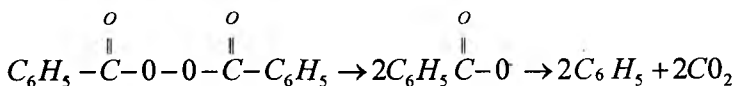
## 1.1. Radikal polimerlanish

Radikal polimerlanish zanjirli reaksiyalar mexanizmi bo'yicha boradi. Faol markaz vazifasini monomerlar bilan oson birikadigan erkin radikallar bajaradi.

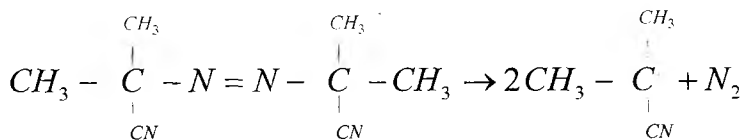
Radikal polimerlanish reaksiyasi quyidagi bosqichlarni o'z ichiga oladi; reaksiyaning boshlanishi, zanjirning o'sishi (rivojlanishi), zanjirning uzilishi va sharoitga qarab zanjir uzatilishi reaksiyasi ham sodir bo'lishi mumkin.

**Reaksiyaning boshlanishi** – bu reaksiya zanjirni boshlab beruvchi erkin radikallarni hosil qilishidir. Bu jarayon yuqori harorat, turli nurlar va boshqa ta'sirlar natijasida monomerlardan radikallar hosil qilish yoki monomer muhitiga qizdirilganda oson radikallarga parchalanadigan moddalar qo'shish yordamida olib boriladi.

Polimerlanish reaksiyasini boshlab beruvchi radikallarni hosil qilish usuliga qarab termik, fotokimyoviy, radiasion va kimyoviy polimerlanish deb ataladi. Bular ichida eng ko'p qo'llaniladigan monomer muhitida radikallarga oson parchalanadigan moddalar (inisiatorlar) – boshlagichlar yordamida olib boriladigan kimyoviy usuldir. Boshlagich (inisiator) moddalar sifatida turli peroksidlar, gidroperoksidlar, azobirikmalar va hokazolar ishlatiladi. Bu moddalar qizdirilganda radikallarga parchalanadi. Masalan: benzoal peroksidi harorat ta'sirida quyidagicha parchalanib radikallar hosil qiladi:



Azobisizomoy kislotasining dinitrili quyidagicha radikallar hosil qiladi:



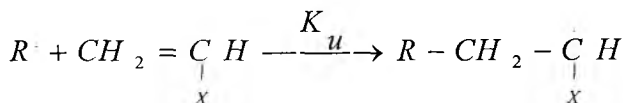
Radikal polimerlanishning boshlagichlarini tanlashda asosan ularning qaysi xaroratda qanday tezlik bilan parchalanishiga e'tibor qilinadi.

Reaksiyaning boshlanishi uchun avvalo boshlagich (inisiator)dan birlamchi radikallar hosil bo'ladi:



J – boshlagich (inisiator), Kpar-boshlagichning gomolitik parchalanishi tezlik konstantasi, R<sup>•</sup> radikal.

So'ngra boshlagichdan hosil bo'lgan radikal monomerga ta'sir etib, unda radikal hosil qiladi:

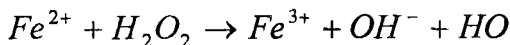


Ku-birlamchi radikallarning monomer bilan ta'sirlashish tezlik konstantasi.

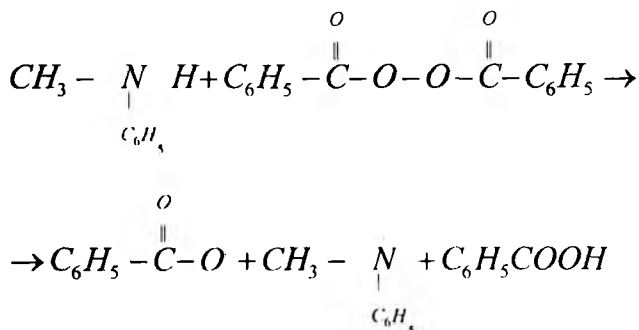
Polimerlanish reaksiyasini past xaroratlarda boshlash uchun oksidlovchi - qaytaruvchi sistemalardan foydalaniladi.

Oksidlovchi - qaytaruvchi moddalar suvda (vodorod peroksidi va ikki valentli temir sulfat tuzi) yoki organik erituvchi (organik peroksidlar va aminlar)da erishi mumkin. Shunga ko'ra polimerlanish reaksiyasi suvli va organik erituvchilar muhitda olib borilishi mumkin.

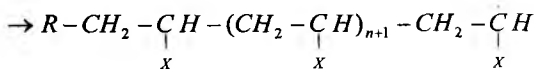
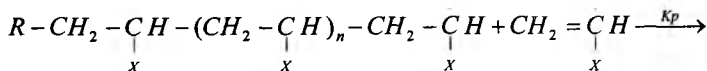
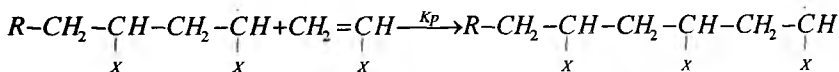
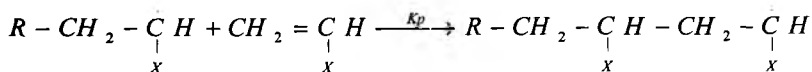
Suvli muhitda oksidlovchi - qaytaruvchi boshlagichlar quyidagicha ta'sirlashadi:



HO-radikali monomerga birikib, reaksiya zanjirini hosil qiladi. Organik muhitda polimerlanishni olib borish mumkin bo'lgan oksidlovchi-qaytaruvchi boshlagichlarga misol qilib benzoil peroksidi bilan metilanilinni olish mumkin:



**Zanjirni o'sishi (rivojlanishi)** – Zanjirni o'sishi boshlagich (inisiator) yordamida hosil bo'lgan radikallarni monomer molekulariga ketma-ket birikishi natijasida sodir bo'ladi.

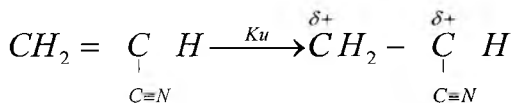


KR-rivojlanish reaksiyasini tezlik konstantasi.

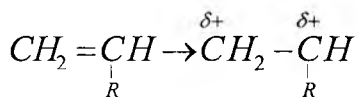
Kinetik zanjirni rivojlanishi material zanjirni hosil bo'lishi bilan birga bo'ladi. Zanjir o'sishi reaksiyasining faollik energiyasi 12-40 kJ/mol atrofida bo'ladi. Tezlik konstantasi va o'sish reaksiyasining faolligi avvalo monomer tabiatiga bog'liqdir. Monomer bilan xususiy ta'sirlanmaydigan erituvchilar o'sish reaksiyasiga ta'sir eta olmaydi.

Monomerlarning erkin radikallarga bog'lanish faolligi qo'shbog'ga nisbatan joylashgan o'rinbosarlarning tabiatiga bog'liqdir.

O'rinbosar elektronodonor yoki elektronoakseptor xususiyatga ega bo'lishi mumkin. Agar o'rinbosar elektronoakseptor xususiyatli bo'lsa, elektronlar qo'shbog'dan o'rinbosarga nisbatan siljishi xisobiga qo'shbog'ni polyarlanishi va bo'shashishi, hamda monomerni faolligi ortishi sodir bo'ladi:

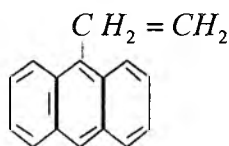


Agar o'rinbosar elektronodonor xususiyatli bo'lsa, (musbat induksion effekt) elektron zichlik metilen guruxida ko'p bo'ladi:

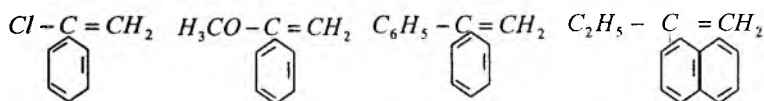


Monomer molekulasida bir necha o'rinbosarlar bo'lsa, u holda qo'shbog'ni ekranlashishi (sterik effekt) sodir bo'ladi va monomerni

erkin radikalga nisbatan faolligi kamayadi. Masalan, vinilantrasenning stirolga nisbatan faolligi kam.



O'rinbosarlarning qo'shbog'ga nisbatan simmetrik yoki nosimmetrik joylashishi ham monomerning faolligiga ta'sir ko'rsatadi. Masalan: quyidagi monomerlar polimerlana olmaydi:



Galogeni qo'shbog'ga nisbatan nosimmetrik joylashishi qo'shbog'ni kuchli polyarlanishiga sabab bo'ladi va monomer ancha aktiv buladi. Masalan, 1,1-dixloretilen  $\text{CH}_2=\text{Cl}_2$  oson polimerlanadi, lekin simmetrik joylashishi, ya'ni 1,2-dixlor etilen

$\text{ClHC}=\text{CHCl}$  polimerlana olmaydi.

Diyen uglevodorodlarida ham o'rinbosarning tabiati va qo'shbog'ga nisbatan joylashishi monomerning faolligiga ta'sir ko'rsatadi. Elektronodonor o'rinbosar birinchi yoki to'rtinchi uglerod atomida joylashgan bo'lsa, monomerning polimerlanish tezligini susaytiradi. Agar o'rinbosar ikkini va uchinchi uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa monomerning faolligini va polimerlanish tezligini oshiradi.

Elektronoakseptor o'rinbosarlar asosan ikkinchi va uchinchi uglerod atomlarida joylashgan bo'lsa, monomer faolligini oshiradi. Buni quyidagi jadvalda ko'rish mumkin.

O'rinbosarlarning monomer faolligiga ta'siri.

Jadval

Monomer	Formula	Nisbiy polimerlanish tezligi
Butadiyen – 1,3	$CH_2 = CH - CH = CH_2$	1,0
2-metil butadiyen-1,3	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} - CH = CH_2$	1,25
(izopren)	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} - \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} H = CH_2$	3,75
2,3-dimetil butadiyen-1,3	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ C_6H_5}}{C} - CH = CH_2$	20,0
2-fenil butadiyen-1,3	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ CH_3}}{C} - CH = CH_2$	875
2-Xlor butadiyen-1,3	$Cl - CH = CH = CH_2$	8,75
(xlorpren)	$C_5H_6 - CH = CH = CH_2$	Juda sust
1-Xlorbutadiyen-1,3	$CH_3 - CH = CH = CH_2$	0,38
1-fenil butadiyen-1,3	$CH_2 = \underset{\substack{  \\ Cl}}{C} - \underset{\substack{  \\ Cl}}{C} = CH_2$	2500
Pentadiyen-1,3	$\underset{\substack{  \\ C_6H_5}}{C} H = CH - CH = \underset{\substack{  \\ C_6H_5}}{C} H$	Polimerlanmaydi

Akril monomerlarida ham o'rinbosarlarning tabiati va qo'shbog'ga nisbatan joylashishi monomer faolligiga ta'sir ko'rsatadi:

Oson polimerlanadigan monomerlar	Polimerlanmaydigan monomerlar
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ akril kislota	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\   \quad   \\ \text{COOH} \quad \text{COOH} \end{array}$ malein kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2 = \text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ metakril kislota	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$ kroton kislota
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH}_2 \end{array}$ izobutilen	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3$ buten-2 (dimetil etilen)

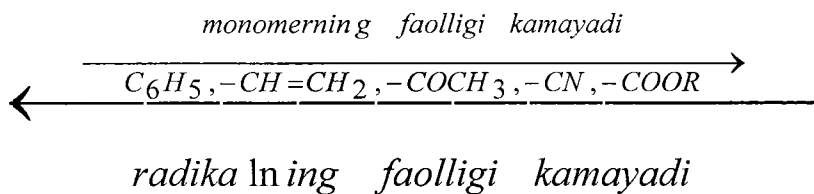
Radikallarni monomer qo'shbog'lariga birikishining faollik energiyasini xisoblash qiyin. Lekin Evans-Polyani-Semenovlar yarim empirik qoidasiga asosan faollanishni energiyasi ( $E_a$ ) elementar reaksiyalarining issiqlik effekti ( $Q$ ) bilan quyidagicha bog'langan:

$$E_a = A - \alpha Q$$



Bu tenglamada A va "α" - lar monomerlar qatori uchun doimiy sonlardir. Yeaning qiymati qancha kichiklashsa, monomer faolligi ortadi, monomerni dastlabki, radikalga birikishi natijasida radikaldagi qovushma energiya qancha kichik bo'lsa, uning faolligi shuncha katta bo'ladi, radikalning qo'shbog'ga birikishini faollik energiyasi esa kichik bo'ladi.

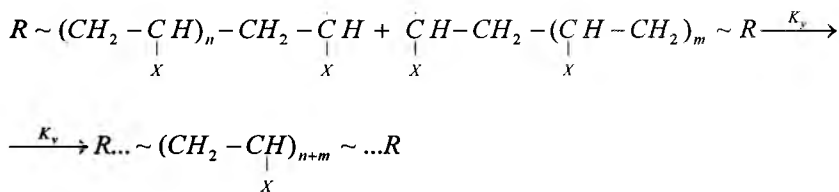
Shunday qilib monomerni reaksiyon qobiliyati bilan radikallarni reaksiyon qobiliyati bir-biriga teskari munosabatda bo'ladi, ya'ni faol polimerni radikali passiv, faolligi kam bo'lgan monomerni radikali esa katta reaksiyon qobiliyatga ega bo'ladi. Masalan, quyidagi yondosh guruxlarga ega bo'lgan vinil monomerlarni faolligi chapdan o'ngga qarab kamayadi:



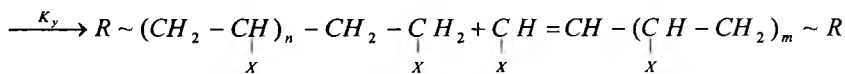
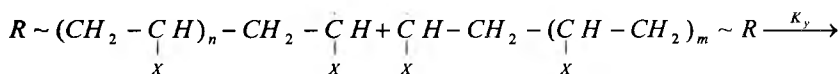
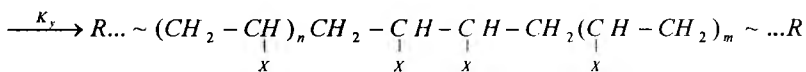
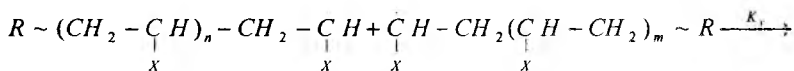
Bularga mos bo'lgan radikallarning reaksiyon qobiliyati esa o'ng tomondan chap tomonga qarab kamayadi.

**Zanjir uzilishi** – bu reaksiya natijasida muxitda faol radikallar yo'qolib kinetik va material zanjirni o'sishi to'xtaydi.

Radikal polimerlanishda zanjirni uzilishi asosan ikki o'sayotgan radikallarni rekombinasiyalanishi yoki disproporsiyalanishi natijasida sodir bo'ladi:



**rekombinasiyalanish, yoki**

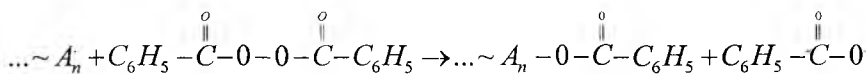


**disproporsiyalanish.**

Uzilish reaksiyasining faollik energiyasi odatda 6 kJ/mol dan ortmaydi va asosan radikallarni o'zaro diffuziyalanishini faollik energiyasi bilan aniqlanadi.

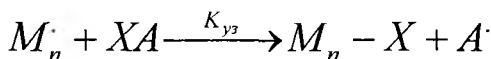
Uzilish reaksiyasiga turli uzunlikka ega bo'lgan o'sayotgan zanjirlar qatnashgani uchun polimerlanish reaksiyasida turli xil mollekulyar massaga ega bo'lgan makromolekular hosil bo'ladi. shuning uchun ham sintetik polimerlar polidisperslik xossasiga ega.

Zanjirni uzatilishi – agar polimerlanish jarayonida parchalanayotgan inisiatorning miqdori bilan faol markazning hosil bo'lishiga sarflanayotgan inisiatorning miqdori solishtirilsa inisiatorning ko'p qismi bekorga sarf bo'layotgani ma'lum bo'ladi. Bunga sabab inisiatorning bir qismi o'sayotgan radikallar ta'sirida parchalanishidir:



Bunday reaksiya zanjirining inisiatorga uzatilishi, deb ataladi. Parchalanishning birinchi bosqichida hosil bo'lgan ba'zi birlamchi radikallar polimerlanishni inisiirlash o'rniga o'zaro birkib neytral molekulalarni hosil qiladi. Shu sababli inisiirlash samaradaorligi ( $\square$ ) inisiator parchalanishining birinchi bosqichida hosil bo'lgan radikallarning qancha qismi polimerlanishni boshlab berishga sarf bo'layotganligini ifodalaydi.

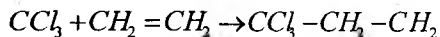
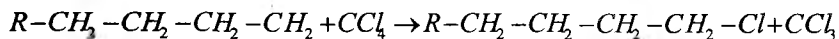
Ko'pgina polimerlanish reaksiyalarida hosil bo'layotgan polimerning molekulyar massasi zanjirning uzilishi reaksiyasi asosida avvaldan xisoblab topilgan molekulyar massaga nisbatan anchagina kam chiqadi. Bu effekt reaksiyon muhitda mavjud bo'lgan turli birikmalarga (monomer, inisiator, erituvchi, polimer va h.k.) zanjirning uzatilishi natijasidir. Ular quyidagicha ifodalanishi mumkin:



XA – monomer, inisiator, erituvchi va h.k.

X – polimer molekulasiga birikadigan atom yoki atomlar guruhi.

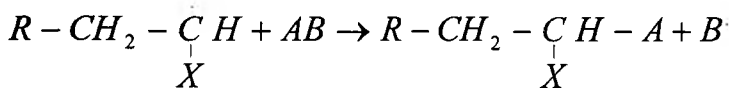
Zanjirning erituvchi molekulariga uzatilishi reaksiyasining sxemasini etilenning  $CCl_4$ -uglerod to'rt xloriddagi polimerlanishi misolida ko'rish mumkin:



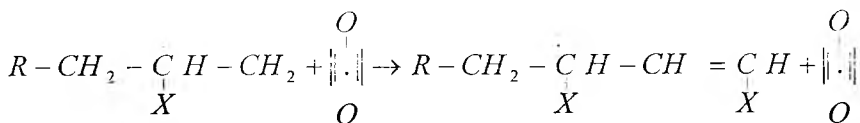
Monomer va  $CCl_4$  ning o'zaro nisbatini o'zgartirish bilan turli molekulyar massaga ega bo'lgan polimerlarni sintez qilish mumkin. Ko'p miqdordagi zanjirning uzatilishi mumkin bo'lgan moddalar ishtirokida juda qisqa zanjirlar hosil bo'ladi. Bunday reaksiyalar telomerlanish deyiladi.

Zanjir reaksiyon sistemada hosil bo'lgan polimer makromolekulasiga ham uzatilishi mumkin; bunday reaksiyalar tarmoqlangan makromolekulalar hosil bo'lishiga sabab bo'ladi.

Zanjirning AV molekulaga uzatilishi natijasida reaksiyon qobiliyati past, ya'ni passiv va zanjirni o'stira olmaydigan radikallar ham hosil bo'lishi mumkin. Bu reaksiyon zanjirning uzilishiga va polimerlanish reaksiyasining susayishi va batamom to'xtashiga olib keladi.



Bu holda AV modda polimerlanish jarayonining ingibitori bo'ladi. odatda ingibitorlar polimerlanishni to'xtatishi yoki sekinlatish maqsadida juda oz miqdorda qo'shiladi. Masalan, xinon o'sayotgan zanjirdan vodorod atomini tortib olib semixinonga aylanadi:

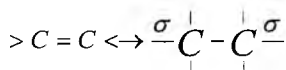


Elektron bulutlarining tutashishi natijasida semixinon passiv raidkal bo'lib, u o'sayotgan radikalga birikadi va o'sayotgan zanjir uziladi. Turli tuman organik va anorganik birikmalar polimerlanish ingibitori bo'lishi mumkin. Masalan, gidroksinon, pirokatexin, pirogallol, aromatik aminlar, nitrobirikmalar, oltingugurt, yod, mis va temir tuzlari va h.k.

### POLIMERLANISH TERMODINAMIKASI

Monomer tuzilishining polimerlanish jarayoniga ta'sirini o'rganishda polimerlanishning termodinamik karakteristikalari ( $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ) katta ahamiyatga ega. Vinil monomerlarining polimerlanishi – ekzotermik jarayondir. Monomerlarning  $\pi$ -bog'larini polimerning  $\sigma$ -bog'lariga aylanishi issiqlik ajralib chiqishi bilan harakterlanadi. Ideal xolatda bu issiqlik 22,4 kkal/mol (94kj/mol)ga teng.

Ma'lumki  $\pi$ -bog'larning energiyasi 145,6 kkal/mol bo'lib, uning uzilishidan ikkita  $\sigma$ -bog' (84 kkal/mol) hosil bo'ladi. Bu bog'larning energiyasi orasidagi farq ((84·2-145,6 = 22,4 kkal/mol)t polimerlanish reaksiyasining issiqlik effektini belgilaydi:



Ko'pchilik monomerlarning polimerlanish issiqligi bu qiymatdan kam bo'ladi.

Bunda monomerdan polimerga o'tishda elektron bulutlarining qovushishi (sopryajeniya) energiyasining yo'qolishi va monomerdagi o'rindoshlarning (yon guruxlarning) fazoviy (sterik) effekti sabab bo'lishi mumkin. Demak umumiy xolda:

$$- \Delta H = 22,4 - Q \text{ qovushma} - Q \text{ sterik} \quad (1.1)$$

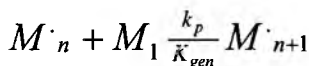
o'rinli bo'ladi.

Ba'zi xollarda fazoviy (sterik) effektini yengish uchun energiya qiymati shu qadar katta bo'ladiki, natijada polimerlanish termodinamik jixatdan mumkin bo'lamy qoladi. Umuman termodinamika asoslariga binoan to'yinmagan birikmalarning polimerlanishi energetik jixatdan fazal jarayondir.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1.2)$$

Yuqoridagi formula bilan aniqlanadigan erkin energiyaning o'zgarishi polimerlanishda manfiy qiymatga ega, chunki  $T \Delta S$  xadining manfiy qiymatidan kichikdir.  $T \Delta S$  entropiyaning kamayishi bilan boradi.

Ko'pchilik polimerlanish reaksiyalari ma'lum bir xaroratda qaytar bo'lib qoladi. Demak polimerlanish va depolimerlanish jarayonlariga quyidagi muvozanat sxemasini yozish mumkin:



$K_r$ -zanjirning o'sish reaksiyasining tezlik konstantasi

$K_{dep}$  – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi.

Xarorat ko'tarilishi bilan depolimerlanish tezligi ortadi va ma'lum bir xaroratda ( $T_{yuk}$ ) polimerlanish va depolimerlanish tezliklari teng

bo'lib qoladi. Polimerlanish-depolimerlanish muvozanati quyidagi izoterma bilan xarakterlanadi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K \quad (1.3)$$

$\Delta G^0$  - standart xolatdagi monomer va polimerning erkin energiyasi. Muvozanat xolatida  $\Delta G = 0$  bo'lgani uchun

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K \quad (1.4)$$

Muvozanat konstantasi yoki  $K_p|K_{dep}$  sifatida quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$K = \frac{[M_{n+1}]}{[M_n][M]} = \frac{1}{[M]} \quad (1.5)$$

(1,4) va (1,5) tenglamalaridan foydalanib, quyidagilarni hosil qilamiz:

$$T_{yuk} = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln[M]_k} \quad (1.6)$$

$$\ln[M]_k = \frac{\Delta H^0}{RT_{yuk}} - \frac{\Delta S^0}{R} \quad (1.7)$$

$\ln K - 1/T$  koordinatalarida grafik chizilib, hosil bo'lgan chiziqni koordinata boshidan ordinata o'qi bilan kesishgan joyigacha bo'lgan qiymat  $\Delta S/R$ -ni beradi.

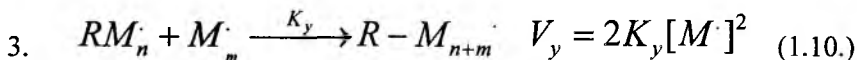
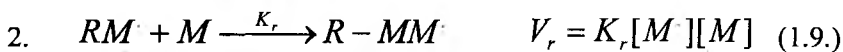
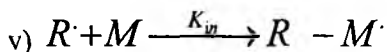
(1.6) va (1.7) tenglamalar polimerlanishning eng yuqori xaroratini ( $T_{yuk}$ ) muvozanat xolatidagi monomer konsentratsiyasiga ( $[M]_k$ ) ta'sirini ifodalaydi.  $\Delta H=0$  manfiy bo'lganligi uchun xaroratni ko'tarilishi polimer

bilan muvozanatda turgan monomer konsentrasiyasi ko'payishiga sabab bo'ladi.

Agar  $\Delta H < 0$  va  $\Delta S < 0$  bo'lsa, Tyuq dan yuqori xaroratlarda polimerlanish amalda bormaydi. Bunday xolda Tyuk polimerlanishning yuqori harorati deyiladi.

## RADIKAL POLIMERLANISH REAKSIYASINING KINETIKASI

Radikal polimerlanish zanjirli reaksiya bo'lib, uchta ketma-ket bosqichdan iborat: faol markazning hosil bo'lishi (inisiatoridan birlamchi radikallarni hosil bo'lishi va birlamchi radikallarni monomer bilan ta'sirlashib faol markazli monomer radikalini hosil bo'lishi-inisiirlanish), zanjirning o'sishi va zanjirning uzilishi. Har bir bosqich o'zining tezlik konstantasi bilan harakterlanadi.



Kun-inisiirlanish reaksiyasining tezlik konstantasi ( $K_{in} = 2fK_r$ );

$K_{in}$ -birlamchi radikallarni monomer bilan ta'sirlashish tezlik konstantasi;

$K_r$ -o'sish (rivojlanish) reaksiyasining tezlik konstantasi;

$K_u$ -uzilish reaksiyasining tezlik konstantasi.



Ko'p xollarda  $K_{in} > K_{ir}$  (1v-reaksiyada monomerning ishtiroki kam bo'lganligi) uchun inisiirlanish tezligi (1,8) formula bilan ifodalanadi.

Polimerlanishning umumiy tezligi (1v) va (2) reaksiyalar tezligi bilan belgilanadi, chunki monomer faol markazning hosil bo'lish va zanjirning o'sish bosqichlaridagina sarflanadi. Shuning uchun monomer sarf bo'lish tezligi (ya'ni polimerlanish tezligi) quyidagicha ifodalanadi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_{in} + V_r \quad (1.11)$$

$V_{in}$ -inisiirlanish reaksiyasining tezligi;

$V_r$ -o'sish reaksiyasining tezligi.

Lekin birinchi bosqichda ishtirok etayotgan monomerning soni zanjirning o'sish bosqichida ishtirok etayotgan monomerning sonidan nixoyatda kam, demak tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_r \quad (1.12)$$

Zanjir o'sish tezligi radikallar  $[M^*]$  va monomer  $[M]$  konsentrasiyasiga bog'liq. Demak, polimerlanish tezligini quyidagi ifoda bilan belgilanadi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_r = K_r[M^*][M] \quad (1.13)$$

Polimerlanish tezligining (1.13) tenglamasi radikallar konsentrasiyasi orqali ifodalangani uchun shu ko'rinishda undan foydalanib bo'lmaydi. Tenglamadagi radiallar konsentrasiyasi  $[M^*]$  ni boshqa o'lchash oson bo'lgan kattaliklar bilan almashtirish uchun «stasionar holat» tushunchasi kiritiladi. Bunga ko'ra radikallarning hosil

bo'lish tezligi ma'lum vaqtda ularning uzilish reaksiyasi orqali sarflanish tezligiga teng bo'ladi, ya'ni inisiirlanish tezligi bilan zanjirning uzilish tezligi o'zaro teng bo'lib qoladi:

$$V_{in} = V_y \quad (1.14)$$

$$K_{in}[J] = 2K_y[M^*]^2 \quad (1.15)$$

(1.15) tenglamadan  $[M^*]$  ni topamiz:

$$[M^*] = \left(\frac{K_{in}}{2K_y}\right)^{\frac{1}{2}} [J]^{\frac{1}{2}} \quad (1.16)$$

(1.16) tenglamadagi  $[M^*]$  ni qiymatini (1.19) tenglamaga qo'ysak, quyidagi ifoda hosil bo'ladi:

$$-\frac{d[M]}{dt} = V_p = K_{in}^{\frac{1}{2}} \frac{K_p}{K_y^{\frac{1}{2}}} [J]^{\frac{1}{2}} [M] \quad (1.17)$$

(1.17) Tenglama polimerlanish reaksiyasining umumiy tenglamasi xisoblanadi va polimerlanish tezligining inisiator hamda monomer konsentrasiyalari bilan bog'lanishini ifodalaydi. Faol markaz hosil bo'lish, tezligi monomer konsentrasiyasiga bog'liq bo'lmasa, polimerlanish tezligi (1.17) tenglamaga muvofiq monomer konsentrasiyasining birinchi darajasiga va inisiator konsentrasiyasining kvadrat ildiziga proporsionaldir. Lekin kupchillik xollarda polimerlanish tezligining monomer va inisiator konsentrasiyalariga bog'liqligi quyidagi empirik tenglama bilan ifodalanadi:

$$V = K^1 [J]^h [M]^m \quad K^1 = K_p \left[ \frac{K_{in}}{K_y} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

“n” va “m” ning qiymatlari, sharoitga qarab 0.5 dan va birdan chetlanishi mumkin.

Radikal polimerlanish reaksiyasida kinetik zanjir uzunligi bir faol markazga to'g'ri kelgan monomerning soni bilan xarakterlanadi.

Reaksiyon (o'sayotgan) zanjirning o'rtacha uzunligi quyidagi nisbatan bilan aniqlanadi:

$$\gamma = \frac{V_r}{V_{in}} = \frac{V_r}{V_{uz}} \quad (1.19)$$

(1.19) tenglamaga  $V_p$  va  $V_y$  larning qiymatlarini qo'yib, (1.20) ifodasini hosil qilamiz:

$$\gamma = \frac{K_r[M^\cdot][M]}{2K_{uz}[M^\cdot]^2} = \frac{K_r[M]}{2K_{uz}[M^\cdot]} \quad (1.20)$$

(1.13) tenglamadan  $[M^\cdot]$  topamiz  $[M^\cdot] = \frac{V}{K_r[M]}$ ; va (1.20)

tenglamaga qo'ysak zanjirning kinetik uzunligi uchun (1.21) ifodasi hosil bo'ladi:

Demak, polimerlanish tezligi ortsa, zanjir uzunligi kamayadi. Chiziqli tuzilishga ega bo'lgan polimerlar uchun polimer zanjirlarining o'rtacha uzunligi polimer molekulyar massasining monomer molekulyar massasiga nisbati sifatida aniqlanadi:

$$\bar{P} = \frac{\overline{M}_p}{M_m} \quad (1.22)$$

Polimer zanjirlarining o'rtacha raqamiy uzunligi yoki polimerlanish darajasi reaksiyon zanjirning kinetik uzunligi ( $\gamma$ ) bilan bog'liqdir. Agar zanjir uzulishi rekombinasiyalanish orqali sodir bo'lganda  $\bar{P}_n = 2\gamma$  bo'ladi, zanjir uzilishi disproporsiyalanish orqali bo'lsa  $\bar{P}_n = \gamma$  ga teng bo'ladi.

Odatda zanjir uzilishi makroradikallarning rekombinasiyalanish usuli bilan ham, disproporsiyalanish usuli bilan ham sodir bo'lishi mumkin. U holda, polimerlanish darajasi reaksiyaning umumiy tezligi bilan quyidagicha bog'langan bo'ladi:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{\frac{1}{2}(1 + \lambda)K_{uz}}{K_r^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{K_m}{K_r} \quad (1.23)$$

(1.23) tenglamani polimerlanish reaksiyasining boshlang'ich bosqichining asosiy tenglamasi deyish mumkin. Chunki u polimerlanish tezligi – V bilan polimer zanjirlarining o'rtacha uzunligini ( $\bar{P}_n$ ) ni bog'laydi.  $\lambda$ -polimer radikallarining disproporsiyalanish reaksiyasiga kirishayotgan qismini ko'rsatadi. (1.23) tenglama monomerlarning massada polimerlanishi uchun chiqarilgan. Umumiy holda  $K_m$  (monomer molekulasiga zanjirning uzatilish reaksiyasining tezlik konstantasi) bir qator erituvchi, inisiator va h.k. molekulari ishtirokida bo'ladigan zanjir uzilishining qolgan barcha imkoniyatlari hisobga olinishi kerak.

Biror moddaga zanjirning uzatilish konstantasi S shu moddaga o'sayotgan radikalning zanjirni uzatish tezligi konstantasiga  $K_{uz}/K_r$

nisbati bilan aniqlanadi. Bu holda zanjirning monomerga, erituvchiga va inisiatorga uzatilish konstantasi mos ravishda quyidagicha ifodalanadi:

$$C_m = \frac{K_{uzat}}{K_r} [M]; \quad C_s = \frac{K_{uzat}}{K_r} [S]; \quad C_I = \frac{K_{uzat}}{K_r} [I]; \quad (1.24)$$

[M], [S], [I] – monomer, erituvchi va inisiator konsentrasiyalari.

Shu asosda polimerlanish reaksiyasining boshlang'ich bosqichining asosiy tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1/2(1 + \lambda)K_y V_p}{K_p^2 [M]^2} + C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{K_y V^2}{K_p f [I] [M]^3}; \quad (1.25)$$

deb belgilab, Mayo quyidagi tenglamani hosil qiladi:

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad (1.26)$$

Mayo tenglamasi  $[S]/[M]$  ning barcha qiymatlarida  $[J]^2/[M]$  o'zgarmay qolsa,  $C_s$  ning qiymatini aniqlash imkonini beradi.

Polimerlanish reaksiyasining aktivlanish energiyasi  $E$  ni effektiv qiymati quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$E = \frac{1}{2} E_{in} + (E_r - \frac{1}{2} E_{uz}) \quad (1.27)$$

Bu yerda  $E_{in}$ -inisiirlanish,  $E_p$ -zanjirning o'sishi va  $E_u$ -zanjirning uzilishi reaksiyalarining aktivlanish energiyalari.

$(E_r - 1/2 E_u)$  ning qiymati ko'pchilik monomerlar uchun 4-7 kkal/mol,  $E_{un}$  ning qiymati inisiirlash (faol markazni hosil qilish) usuliga bog'liq; radiasion va fotokimyoviy inisiirlashda  $E_{unq} = 0$ ; benzoil

peroksid yoki azobirikmalar ishtirokida polimerlanishda  $E_{unq}=30$  kkal/mol yoki  $E_{unq}=20$  kkal/mol atrofida bo'ladi.

Yuqorida keltirilgan barcha tenglamalar radikal polimerlanishning boshlang'ich bosqichida, taxminan 10% gacha polimer hosil bo'lgan xoldagina o'rinlidir. Polimerlanishning keyingi bosqichlarida, reaksiyon muxitning qovushqoqligi oshib ketishi sababli yoki geterofazali tizimga o'tish tufayli bu tenglamalardan chetlanishlar kuzatildi. Bunday xollarda zanjir uzilish tezlik konstantasi kamayadi, sistemadagi radikallar konsentratsiyasi va polimerlanish tezligi ortadi. Bu hodisa odatda «gel-effekt» deb ataladi.

## **MUSTAQIL TAYYORGARLIK UCHUN NAZORAT SAVOLLARI.**

1. Zanjirli polimerlanish mexanizmi qanday?
2. Radikal polimerlanish reaksiyasining elementar bosqichlarini mexanizmini yozib tushuntiring.
3. Monomerlarning kimyoviy tuzilishi polimerlanishga qanday ta'sir qiladi?
4. Radikal polimerlanishni qanday inisiirlash usullari mavjud?
5. Eng ko'p tarqalgan inisiatorlarning parchalanish reaksiyasini yozing?
6. Monomerlarning reaksiyon qobiliyati bilan radikallarning reaksiyon qobiliyati bir-biriga qanday munosabatda bo'ladi?
7. Telomerlanish nima?

8. Radikal polimerlanish reaksiyasining xarakterli kinetik qonuniyatlarini ko'rsating.
9. Polimer zanjirlari uzunligini qanday boshqarish mumkin?
10. Kinetik va material zanjir uzunligi nima?
11. Nima uchun polimerlanish ekzotermik jarayon?
12. Polimerlanishda sistemaning entropiyasi qanday o'zgaradi?
13. Polimerlanish boshlag'ich bosqichining asosiy tenglamasi qanday? Uni keltirib chiqaring.
14. Polimerlanishning yuksak xarorati deb nimaga aytiladi?
15. Inigibitorlar nima? Ingibirlanish mexanizmi qanday?
16. «Gel-effekt» nima? Qanday sharoitlarda sodir bo'ladi?

## LABORATORIYA ISHLARI

### Radikal polimerlanish bo'yicha talaba quyidagi laboratoriya ishlaridan birortasini bajaradi:

1. Radikal polimerlanish reaksiyasi tezligiga inisiator konsentrasiyasining ta'sirini o'rganish.
2. Eritmada boradigan radikal polimerlanish tezligiga monomer konsentrasiyasining ta'sirini o'rganish.
3. Radikal polimerlanishdagi aktiv markazning hosil bo'lish tezligini aniqlash.
4. Radikal polimerlanish reaksiyasi tezligiga xaroratning ta'sirini o'rganish.

Monomer sifatida stiro'l, metilmetakrilat, metakril kislotasi va boshqa keng tarqalgan monomerlardan foydalanish mumkin. Inisiator sifatida benzoil peroksidi, azoizomoy kislotasining dinitrili, hamda vodorod peroksidi va h.k.lar tavsiya etiladi.

Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetikasi tortma va xajmiy usullarda o'rganiladi. Tortma usul ampulalarda turli sharoitlarda polimerlanish reaksiyasi olib borilib, ma'lum vaqtdan so'ng hosil bo'lgan polimerni cho'ktirib tozalab, quritib va doimiy og'irlikka keltirish bilan vaqt birligi ichida hosil bo'lgan polimerni miqdorini aniqlash mumkin. Bu usulda polimerlanish kinetikasini o'rganish ko'p vaqt talab qiladi.

Polimerlanish reaksiyasi kinetikasini o'rganishning xajmiy usuli, polimerlanish davomida reaksion aralshmaning xajmini kamayishini o'lchash va vaqt birligida hosil bo'lgan polimer miqdorini aniqlashga asoslangan. Bu usulni dilatometrik usul deb ataladi.



## *Dilatometrda* polimerlanish tezligini o'lchash metodikasi.



1.1-rasm. Polimerlanish kinetikasini o'rganishda ishlatiladigan dilatometr

1.1-rasmda dilatometrning umumiy ko'rinishi tasvirlangan. Dilatometr polimerlanish jarayoni boradigan rezervuar va kapillyardan iborat bo'lib, katetometr yoki gorizontallik mikroskop yordamida kapillyardagi suyuqlik satxini pasayishi, ya'ni sistemani siqilishini aniqlash mumkin.

Buning uchun avvalo dilatometrning kapillyarini radiusi o'lchanadi, ya'ni dilatometr kalibrovka qilinadi. Buning uchun quruq dilatometrda ignali shpris orqali (yoki kapillyarli voronka orqali) distillangan suvni pastki rezervuardan 1 sm cha yuqoriroq

satxgacha quyiladi. Suvni bu satxi belgilanib olinadi va dilatometr suv bilan birga analitik tarozida tortib olinadi. So'ngra dilatometrda kapillyarning teparoq qismi to'lguncha yana suv quyiladi, buni ham sathi belgilanib olingach, dilatometr yana tarozida tortiladi. Suvning ikki sathi orasidagi masofa o'lchanib, kapillyarning radiusi topiladi. Dilatometrning radiusi topilgach, suvni to'kib tashlab uni quritiladi va tarozida og'irligi tortib olinadi.

Dilatometrni monomer bilan to'ldirish va uning dastlabki hajmini aniqlashni quyidagicha amalga oshirish mumkin. Dastlab, bo'sh dilatometrni og'irligi aniqlanadi. Dilatometrni to'ldirish rezervuarni suyuq azot yordamida sovitish yoki kapillyar voronkachalar yordamida bajariladi. To'ldirilgan dilatometrda suyuqlik meniski kapillyar

tepasidan 2-3 sm pastda turishi kerak. To'ldirilgan dilatometr termostatga o'rnatiladi va 10 min.o'tgach katetometr yoki gorizonta mikroskop yordamida suyuqlik satxi belgilanadi. Suyuqlik xajmining kamayishi vaqti-vaqti bilan (1-2 min.da) 20-30 min. davomida o'lchab boriladi yoki suyuqlik satxini ma'lum sm.ga kamaygandagi vaqti o'lchab boriladi.

Monomerning polimerga aylanishi foiz miqdori quyidagi ifoda bilan aniqlanadi.

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

bu yerda:  $\Delta V$  – reaksiyon sistemani xajmining o'zgarishi;

$$\Delta V = \pi r^2 \Delta h \text{ (r-dilatometr kapillyarini radiusi)}$$

$V$  – reaksiyon sistemaning dastlabki xajmi, sm<sup>3</sup> (tajriba xaroratida).

$K$ - kontraksiya omili (polimer va monomerning zichliklari yoki solishtirma hajmlari farqdan kelib chiqadi).

$$K_2 = \frac{V_{con}(M) - V_{con}(P)}{V_{con}(M)} = \frac{d_P - d_M}{d_P};$$

$$V_{con}(M) = \frac{1}{d_M}; \quad V_{con}(P) = \frac{1}{d_P};$$

$V_{sol}(M)$ ,  $V_{sol}(P)$ -monomer va polimerning solishtirma hajmlari;

$d_P$ ,  $d_M$  – polimer va monomerning zichligi.

Polimerlanish reaksiyasi monomer massasida olib borilganda kontraksiya omili quyidagicha aniqlanadi:

$$K = V_{\text{sol}}(M) - V_{\text{sol}}(P) = \frac{1}{d_M} - \frac{1}{d_P};$$

Polimerlanish tezligi quyidagi ifoda orqali xisoblanadi  $\Delta$

$$V_r = \frac{\Delta V \cdot 10^3}{V \cdot K \cdot \Delta t \cdot 60 \cdot M} (\text{mol}' / l \cdot s).$$

bu yerda:  $M$ - monomerning molekulyar massasi (molyar massa);

$\Delta t$  – hajmning  $\Delta V$  ga o'zgarishi uchun ketgan vaqt, minutda.

Ko'pincha dilatometrni to'lg'azayotganda reaksiyon aralashmaning hajmi xona haroratida o'lchanadi, reaksiya sharoitiga keltirish uchun monomerning termik kengayishini e'tiborga olinib tuzatma kiritiladi:

$$K' = [1 + \alpha_M (T_1 - T_2)]$$

$K'$  - tuzatilgan (reaksiya haroratidagi) kontraksiya omili;

$\alpha_M$  - monomerning termik kengayish koeffitsiyenti (metilmetakrilat uchun 0,001 ml/grad);

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

Polimerlanish tezligini tortma (gravimetrik) usulda aniqlanganda kontraksiya omilini aniqlash shart emas va polimerlanish tezligi quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$V_r = \frac{q \cdot [M]}{t \cdot 60 \cdot 100} (\text{mol}' / l \cdot s)$$

bu yerda,  $q$  - monomerning polimerga aylanishi foiz miqdorida. Buni polimerni reaksiyon aralashdan cho'ktirib, quritib, so'ng polimerni monomer miqdoriga nisbatan foiz miqdorida hisoblab topiladi.

$T$  - monomerni polimerlanishi uchun ketgan vaqt, minutda

Misol tariqasida metilmetarilatning polimerlanishini dilatometrik usulini ko'rib chiqaylik (polimerlanish  $60^{\circ}\text{C}$  da,  $V = 1\text{ml}$ ).

Avval monomer va polimerning zichligi yoki solishtirma hajmini dilatometrik usulda yoki dialometrning o'zida aniqlab olinadi:

$$K = \frac{V_{\text{sol}(M)} - V_{\text{sol}(\Pi)}}{V_{\text{sol}(M)}} = \frac{d_{\Pi} - d_M}{d_{\Pi}} =$$
$$= \frac{1,22 - 0,930}{1,22} = 0,2377$$

yoki

$$K = \frac{1,0753 - 0,8197}{1,0753} = 0,2377$$

Bu yerda  $V_{\text{sol}(M)} = 1,0753$ ,  $V_{\text{sol}(\Pi)} = 0,8197$ ,

$$d_M^{20} = 0,930 \text{ g/sm}^3, \quad d_{\Pi}^{20} = 1,22 \text{ g/sm}^3$$

Polimerlanish  $60^{\circ}\text{C}$  da olib borilgani uchun kontraksiya omiliga tuzatma kiritamiz:

$$K = K[1 + \alpha_M(T_1 - T_2)] = 0,2377[1 + 0,001(60 - 20)] = 0,2472$$

Polimerlanish vaqtini minutda o'lchash amalda qulayroq bo'ladi. Ma'lum vaqt oralig'ida dilatometr kapillyardagi monomer suyuqligini kamayishini aniqlandi va natijalarni jadvalga yoziladi:

$$r_{\text{дилатометр}} = 0,04 \text{ sm}, K = 0,2472, [MMA] = \text{mol/l}, t = 600 \text{ S}$$

№	$\Delta t$ , minut	$\Delta h = (h_t - h_0)$ sm	$\Delta V = \pi r^2 \Delta h$	Polimer unumi, %	$V_r \cdot 10^{-4}$ , Mol/l·s
1.	15	0,60	0,0030	1,21	1,35
2.	20	0,84	0,0042	1,70	1,41
3.	30	1,21	0,0061	2,47	1,37
4.	58	2,40	0,0121	4,90	1,41
5.	84	3,60	0,0181	7,32	1,45
6.	105	4,20	0,0211	8,54	1,35
					$\bar{V}_p = 1,39$

58 minut uchun polimerlanish unumini hisoblash:

$$q = \frac{\Delta V}{V \cdot K} \cdot 100 = \frac{0,0121 \cdot 100}{1,00 \cdot 0,2472} = 4,9\%$$

Shu hol uchun polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagicha hisoblanadi:

$$V_r = \frac{\Delta V \cdot 10^3}{V \cdot K \cdot \Delta t \cdot 60 \cdot M} = \frac{0,0121 \cdot 10^3}{1,00 \cdot 0,2472 \cdot 58 \cdot 60 \cdot 100} = 0,00014 = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \cdot \text{s}$$

Yuqoridagi usul bo'yicha monomerning turli konsentrasiya-larida ( $t = const$ ,  $[I] = const$ ) yoki inisiatorning turli konsentrasiyalarida ( $t = const$ ,  $[M] = const$ ) polimerlanishning monomer bo'yicha tartibini yoki inisiator bo'yicha tartibi topiladi.

Buning uchun xisoblash natijalaridan foydalanib uch-to'rt xil monomer yoki inisiatorni eritmadagi polimerning unumini q vaqt o'tishi bilan o'zgarish grafigi chiziladi.

Grafikdan vakt birligida polimerning unumi hisoblanib, polimerlanishning tezligi topiladi;

$$V_r = \frac{q \cdot d_m \cdot 1000}{t \cdot M \cdot 60 \cdot 100} \quad (\text{mol} / \text{l} \cdot \text{s})$$

t – reaksiya vaqti, min. M – monomerning molekulyar massasi,

q – t vaqtdagi polimer unumi, %.

Misol uchun, biror vinil monomerini polimerlanish reaksiyasi tezligining monomer konsentrasiyasi bo'yicha tartibini aniqlaymiz. Buning uchun yuqoridagi usulda monomerning 3-4 xil konsentrasiyasi bo'yicha polimerlanish tezligini aniqlab jadvalga yozamiz, avval polimerlanish tezligini quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$V_r = K [M]^m \quad \text{yoki} \quad \lg V_r = \lg K + m \lg [M]$$

$\lg V$  bilan  $\lg [M]$  - bir-biri bilan chiziqli bog'langan.

Polimerlanish reaksiyasining tezlik konstantasi K va polimerlanish reaksiyasining monomer bo'yicha tartibi “m” ni o'rtacha kvadratik chetlanishlar usulida aniqlash mumkin.

# 1. K va "m" ni aniqlashning o'rtacha kvadratik chetlanishlar usuli

$\lg V_p = \lg K + m \lg[M]$  dan tenglamalar sistemasini hosil qilamiz:

$$\begin{cases} \sum \lg V_p = n \lg K + m \sum \lg[M] \\ \sum (\lg[M] \cdot \lg V_p) = \sum (\lg[M]) \lg K + m \sum (\lg[M])^2 \end{cases}$$

bu yerda n-tajribalar soni, 4 ga teng. Tenglamalar sistemasini yechish uchun yordamchi jadval tuzamiz:

№	$V_p$ , mol/l·sek	$\lg V_p$	$[M]$ Mol/l	$\lg[M]$	$(\lg[M])^2$	$\lg[M] \cdot \lg V_p$
1	$1,030 \cdot 10^{-10}$	-9,9872	0,25	-0,6021	0,3625	6,0133
2	$3,083 \cdot 10^{-10}$	-9,5110	0,50	-0,3010	0,0906	2,8628
3	$5,596 \cdot 10^{-10}$	-9,2520	0,75	-0,1249	0,0156	1,1556
4	$9,280 \cdot 10^{-10}$	-9,0325	1,30	0,1139	0,0130	-0,9743
$\Sigma=4$		$\Sigma=-37,7827$		$\Sigma=-0,914$	$\Sigma=0,481$	$\Sigma=9,0574$

Jadval natijalaridan foydalanib, ikki noma'lumli tenglamalar sistemasini qiymatlarini qo'yamiz:

$$\begin{cases} -37,7827 = 4 \lg K - m \cdot 0,9141 \\ 9,0574 = -0,9141 \lg K + m \cdot 0,4817 \end{cases}$$

Hosil bo'lgan noma'lumli tenglamalar sistemasini determinant usulida yechamiz. Buni quyidagicha amalga oshiramiz.

$$C_1 = a_1 x_1 - m y_1 \quad C_2 = a_2 x_2 + m y_2$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} a_1 y_1 \\ a_2 y_2 \end{vmatrix} = a_1 y_2 - a_2 y_1$$

$$\Delta x = \begin{vmatrix} c_1 y_1 \\ c_2 y_2 \end{vmatrix} = c_2 y_1 - c_1 y_2 \quad x = \frac{\Delta x}{\Delta}$$

$$\Delta m = \begin{vmatrix} a_1 c_1 \\ a_2 c_2 \end{vmatrix} = a_1 c_2 - a_2 c_1 \quad m = \frac{\Delta m}{\Delta}$$

$$\begin{aligned} \Delta &= \begin{vmatrix} 4 & -0,9141 \\ -0,9141 & 0,4817 \end{vmatrix} = 4 \cdot 0,4817 - (-0,9141)^2 = \\ &= 1,9268 - 0,8356 = 1,0912 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta \lg K &= \begin{vmatrix} -37,7827 & -0,9141 \\ 9,0574 & 0,4817 \end{vmatrix} = \\ &= 9,0574 - (-0,9141) - (-37,7827) \cdot 0,4817 = -9,9205 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta m &= \begin{vmatrix} 4 & -37,7827 \\ -0,9141 & 9,0574 \end{vmatrix} = \\ &= 4 \cdot 9,0574 - (-0,9141) \cdot (-37,7827) = 1,6924 \end{aligned}$$



$$\lg K = \frac{\Delta \lg K}{\Delta} = \frac{-9,9205}{1,0912} = -0,0914 \quad \text{bundan}$$

$$K = 10^e = 10^{-0,0914} = \frac{1}{10^{0,0914}} = 8,102 \cdot 10^{-10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$m = \frac{\Delta m}{\Delta} = \frac{1,6924}{1,0912} = 1,55; \quad m = 1,55$$

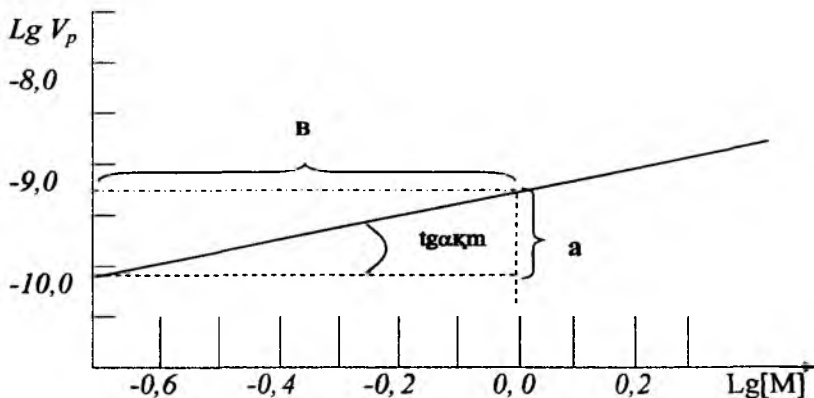
demak,  $K = 8,102 \cdot 10^{-10} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $m = 1,55$

$$V_r = 8,102 \cdot 10^{-10} \cdot [M]^{1,55}$$

Polimerlarni reaksiyasi tezligining monomer konsentra-siyasi bo'yicha tartibi m-ni grafik usulda aniqlasa ham bo'ladi.

## 2) Grafik usulda K va m- ni aniqlash.

Bunda  $\lg V_r \sim \lg[M]$  bog'liqlik grafigi chiziladi



1.2 -rasm. Vinil monomeri polimerlanishi tezligi  $V_r$  ning monomer konsentrasiyasi  $[M]$  ga bog'liqlik grafigi.

Grafikdan  $\lg[M] = 0$  ga teng bo'lganda  $\lg V_p = \lg K = 9,09$  ga teng, bundan  $K = 8,2 \cdot 10^{-10} \text{ l/mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

$$m = \text{tg}\alpha = \frac{-9,09 - (-10,15)}{0 - (-0,7)} = \frac{1,06}{0,7} = 1,51$$

Demak,  $K = 8,2 \cdot 10^{-10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ;  $m = 1,51$  Ikkala usulda topilgan qiymatlar bir-biriga mos keldi.

### 1.1.-tajriba. METILMETAKRILATNING INISIATORNI TURLI KONSENTRASIYALARIDA POLIMERLANISHI

**Ishdan maqsad:** Metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga inisiator miqdorini ta'sirini o'rganish va reaksiyaning inisiator bo'yicha tartibini topish.

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

**Jihozlar:** Dilatometr, shpris, termostat, shlifli kolba (50 ml), katometr, sekundomer, shpatel, soat shishasi.

**Ishning bajarilishi:** Uchta kolbachada 15 ml. dan benzoil peroksidning metilmetakrilatdagi 0,2; 0,5; 0,7 % li eritmaları tayyorlab olinadi. So'ngra dilatometrni inert gaz bilan puflab olgach, uzun ignali shpris orqali eritmalaridan birinchisini dilatometrning kapillyarini pastki qismigacha quyiladi. Dilatometrni endi monomer eritmasi bilan birga tortiladi va 70° li termostatga o'rnatilib. 5 minutdan keyin kapillyardagi suyuqlik sathi o'lchanadi (ho), sekundomerni yurguzib, xar 2-3 minutda

suyuqlikni sathining o'zgarishi yozib boriladi. Katetometr yordamida suyuqlik sathini o'zgarishi 30 minut chamasida davom ettiriladi. Shunday ishni qolgan eritmalar bilan ham bajariladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yozib boriladi.

**Jadval**

Inisiatorning konsentratsiyasi Mol/l	Polimerlanish vaqti, t, min	$h_t = h_1 - h$	$\Delta h$	$\Delta V, \text{cm}$	Polimer unumi, %

Inisiatorning konsentratsiyasi quyidagi ifoda bilan hisoblanadi:

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

$g$  - inisiatorning mikdori, g,

$M_u$  - inisiatorning molekulyar massasi.

$V_m$  - monomerning dilatometrda hajmi.

$$V_m = \frac{g_m}{d_m \cdot t^0}; \quad \text{sm}^3$$

$g_m$  - monomerning og'irligi, g

$d_m \cdot t^0$  - monomerning reaksiya sharoitidagi zichligi.

Hisoblash natijalaridan foydalanib, uch xil eritmada polimerning unumini vaqt o'tishi bilan o'zgarish grafigini chiziladi.

Grafikdan vaqt birligida polimerning unumi  $X$  hisoblanib, polimerlanishning tezligi topiladi.

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

t-reaksiya vaqti, min. Mm-monomerning molekulyar massasi, X-t vaqtdagi polimer unumi, %

Olingan natijalardan  $\lg V - \lg [I]$  koordinatalarida grafik chizib, hosil bo'lgan chiziqning tg  $\alpha$ - sidan inisiator bo'yicha tartibi topiladi.

## **1.2-tajriba. MONOMER KONSENTRASIYASINING POLIMERLANISH TEZLIGIGA TA'SIRI**

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

**Reaktivlar:** Stiro (yoki boshqa monomer), isisiator (azoizomoy kislotasining dinitrili), erituvchi ( $\text{CCl}_4$  yoki boshqa erituvchi).

**Jihozlar:** Dilatometr (1-2 ml hajmli) - 3 dona, Dyuar kolbasi yoki uzun kapillyarli voronka, katetometr, sekundomer, probirkalar.

**Ishning bajarilishi:** Uchta probirkada 0,0075 g.dan inisiator solinadi va ustiga 1 ml.dan stiro (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, inisiatorning og'irligi monomerga nisbatan 0,5 % ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar polimerlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan,  $\text{CCl}_4$ ) quyiladi. Monomer 1 ml.dan olingan bo'lsa, erituvchi 0,5, 1,0 va 2,0 ml-dan qo'shiladi. Quruq dilatometrlarni tortib olib, unga eritmalarni quyiladi. So'ngra berilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan

usulda polimerlanishni kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning konsentrasiyasi quyidagicha topiladi:

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

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

Kuzatilgan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Eritmaning konsentrasiyasi mol/l	Vaqt t, min	$h$	$\Delta h$	$\Delta V$ sm <sup>3</sup>	X %

Jadvaldagi natijalar asosida polimerlanish tezligi V hisoblanadi va  $\lg V$  ning  $\lg[M]$  ga bog'liqlik grafigi chiziladi.  $\lg V = \lg K + m \lg[M]$  tenglamasidan "m" ning qiymati topiladi. Bu reaksiyaning manomer bo'yicha tartibidir.

### 1.3-tajriba BUTILMETAKRILATNING RADIKAL POLIMERLANISHIDA INISIRLASH TEZLIGINI ANIQLASH

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

**Reaktivlar:** Ingibitor - 2,2', 6,6' - tetrametil - 4 - oksipiperidil -N- oksil (tanan), butilmetakrilat, inisiator (Azoizomoy kislotasining dinitrili) (AIMK).

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

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

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

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

Bu tenglama yordamida inisirlanish tezligi hisoblanadi. Bu tenglamada  $\alpha$ -stexiometrik koeffitsiyent bo'lib, u ingibitorning bir molekulasini nechta o'sayotgan zanjirni uzilishini ta'minlanishini ko'rsatadi (tanani uchun  $\alpha = 1$ )  $t_{ind}$ -induksion davr kattaligi, sek. [ling]-ingibitor konsentratsiyasi, mol/l.

Shunday qilib, polimerlanish tezligi (ingibitorsiz polimerlanishdagi qiymat ishlatiladi)  $V$  va  $[M]$  ni bilgan holda  $K_p / K_y^{0,5}$  nisbatning qiymatini quyidagi tenglama asosida hisoblash mumkin:

$$V = V_{uh}^{0,5} \frac{K_p}{K_0^{0,5}} [M]$$

#### 1.4- tajriba. STIROLNING ERITMADA POLIMERLANISHI

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

Reaktivlar: haydalgan stirol, benzoil peroksid, benzol, izopropil spirti.

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

Ishning bajarilishi: 4 ml stirol va 16 ml benzolni kolbaga quyib, unda 0,16 gr. benzoil peroksid eritiladi. Hosil bo'lgan eritma 4 ta ampulaga baravardan qilib o'lchab quyiladi. Ampulalarning og'zi kavsharlanib, 60°C gacha qizdirilgan suv termostatiga quyiladi. Oradan 30 minut o'tgach 1-ampula, 60, 40, 120 minut o'tgach 2, 3 va 4 ampulalar ochiladi, Qulaylik uchun ampulalarni kesib ochiladi va hosil bo'lgan polimer eritmasi shisha tayoqcha bilan qorishtirilib, 10 ml izopropil spirtli stakanlarga quyiladi. Cho'kmaga tushgan polimer eritmadan silqitish (dekontasiya) bilan ajratiladi-da, izopropil spirti bilan bir-ikki marta yuvilib, oldindan tortilgan kosachalarga solinadi va

60-80°C da quritgich shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi, hosil bo'lgan polimerlarni tortiladi va polimerni unumini monomer og'irligiga nisbatan foizda hisoblanadi. Hosil bo'lgan polimerlarni molekulyar massasi viskozimetrik yo'l bilan topiladi. Polimer hosil bo'lishi va uning molekulyar massasini polimerlanish vaqtiga bog'liqlik grafiklari chiziladi.

### **1.5. tajriba. METILMETAKRILATNI TURLI ERITUVCHILARDA POLIMERLANISHI**

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

**Reaktivlar:** metilmetakrilat, azobisizobutironitril, CCl<sub>4</sub>, benzol, petroley efiri, xloroform

**Jihozlar:** 100 sm<sup>3</sup> li yumaloq kolba (3 ta), sovutgichlar (3 ta), 100 sm<sup>3</sup> va 250 sm<sup>3</sup> hajmli stakanlar, farfor chashkalari (3 ta), viskozimetr, sekundomer, termostat, quritgich shkaf, soat shishasi.

**Ishning bajarilishi:** Stakanga 30 g metilmetakrilat va 0,3 g inisiator solinadn. Olingan eritmani uch teng hajmga bo'lib, kolbalarga quyiladi. Har bir kolbaga 40 g dan erituvchilardan birortasini quyiladi (CCl<sub>4</sub>, benzol, aseton). Kolbalarni sovutgichi bilan aralashtrilib 70°C li termostatta o'rnatiladi. Reaksiya 3 soat olib boriladi. Har bir eritmadan stakanda petroley efiriga polimer cho'ktirib olinadi. Polimerlarni farfor chashkalarida quritilib, eritma tayyorlanadi va vizkozimetrik usul bilan polimerlarni molekulyar massasi topiladi.



## 1.6. tajriba. METILMETAKRILATNI MASSADA TURLI HARORATLARDA POLIMERLANISHI

**Ishdan maqsad.** Reaksiyaning tezligiga haroratning ta'sirini o'rganish va summar faollanish energiyasini topish.

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

**Jihozlar:** Shliflangan probkali probirkalar (8 dona), termostatlar, 100 cm<sup>3</sup> sig'imli stakan (8 dona) pipetka, Byuxner voronkasi, shisha tayoqchalar, quritgich shkaf.

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

Polimer hosil bo'lish tezligini quyidagi ifodadan hisoblaymiz:

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

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

$\tau$  -vaqt, min.;

$d_M$ -monomerning zichligi, g/sm<sup>3</sup>,

$M_M$  - monomerning molekulyar massasi.

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

$$K = \frac{V}{[I]^{0,5} \cdot [M]};$$

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

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

$[I]$  va  $[M]$  - inisiator va monomerning konsentrasiyasi, mol/l;  $g_u$  va  $g_M$  inisiator va monomerning probirkadagi og'irligi;  $M_u$  va  $M_M$  - inisiator va monomerning molekulyar massalari.

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

( $R = 8,3 \text{ J/mol, K}$ ).

Olingan natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

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

**Topshiriq.** Xulosa qiling.

## FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: «Высшая школа», 1981. 656 с.
2. Оудиан Дж. «Основы химии полимеров», М.: 1971. 614 с.
3. Багдасарян Х.С. «Теория радикальной полимеризации». М.: «Наука», 1996. 616.
4. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. «Химия и физика полимеров». М.: «Химия». 1989. 430 с.
5. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. «Химия и физика полимеров». М.: «Высшая школа», 1989. 312 с
6. Рабек Я. «Экспериментальные методы в химии полимеров» : Пер.с англ. Под.ред. В.В.Коршака. М.: «Мир». 1983. Т.1. 382 с. Т.2. 479 с.
7. Свада Х. «Термодинамика полимеризации»: Пер. с.англ. М.: «Химия». 1979. 312 с.
8. Стрепихеев А.А., Деревицкая В.А. «Основы химии высокомолекулярных соединений». М.: «Химия». 1976. 4.3.
9. «Практикум по высокомолекулярных соединениям». Под ред. Кабанова В.А. М.: «Химия». 1985. 222 с.
10. «Практикум по химии и физики полимеров». Под.ред. Куренкова В.Ф. М.: «Химия». 1990.
11. Gtorges Hadziioannou, Paul F.van Hutten (Eds.). Semikonduktng Polumers. Chemstri Physics and Engineering. Groningen, 1999. 613.
12. George Odian. Principles of polimerization. Printed in the United States of Amerika. 2004. 812.

# MUNDARIJA

Kirish.....	3
Polimerlar sintezi. Polimerlanish reaksiyasi ... ..	7
Radikal polimerlanish. ....	9
Polimerlanish termodinamikasi... ..	20
Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetikasi.....	23
Mustaqil tayyorgarlik uchun nazorat savollari.....	29
Laboratoriya ishlari.....	31
Dilatometrda polimerlanish tezligini o'lchash metodikasi.....	32
K va m ni aniqlashning o'rtacha kvadratik chetlashishlar usuli....	38
Grafik usulda K va m ni aniqlash... ..	40
1.1.-tajriba. Metilmetakrilatning inisiatorni turli konsentrasiyalarida polimerlanishi.....	41
1.2-tajriba. Monomer konsentrasiyasining polimerlanish tezligiga ta'siri ... ..	43
1.3-tajriba butilmetakrilatning radikal polimerlanishida inisirlash tezligini aniqlash.....	44
1.4- tajriba. Stirolning eritmada polimerlanishi... ..	46
1.5. Tajriba. Metilmetakrilatni turli erituvchilarda polimerlanishi... ..	47
1.6. Tajriba. Metilmetakrilatni massada turli haroratlarda polimerlanishi...	48
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.....	50



