

DEHQONOV R.S.

YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR KIMYOSI

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

II - qism



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

**NAMANGAN DAVLAT UNIVERSITETI
KIMYO KAFEDRASI**

DEHQONOV R.S.

**YUQORI MOLEKULYAR
BIRIKMALAR KIMYOSI**

(laboratoriya mashg'ulotlari uchun uslubiy qo'llanma)

© NAMANGAN

Ushbu molekulyar birikmalar kimyosi. “Sopolimerlanish va polikondensatlanish reaksiyalari” laboratoriya mashg‘ulotlari uchun o‘sobiy qo‘llamma. NamDU nashri. 2016.

Mullif:

dots. R.S. Dehqonov

Taqrizchilar:

prof. SH.V. Abdullaev

dots. M.R.Qodirxonov

Ushbu qo‘llanmadan kimyo bakalavr yo‘nalishi talabalari laboratoriya mashg‘ulotlari uchun kollokviumlarga tayyorgarlik ko‘rishda va «Sopolimerlanish» hamda «Polikondensatlanish reaksiyalari» bo‘limini chuqurroq o‘rganishda foydalanishlari mumkin.

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

© Namangan davlat universiteti

KIRISH

YUqorimolekulyar birikmalar kimyosi jadal rivojlanib borayotgan fanlar sarasiga kiradi. Ushbu fanning yutuqlari halq ho'jaligining barcha tarmoqlarida qo'llanilmoqda. Yildan yilga yuqorimolekulyar birikmalarni sintez qilishni va ular xossalari o'shalarini o'rganishning yangidan – yangi usullari ochilmoqda.

YUqori molekulyar birikmalar sintezi XIX asr o'rtalaridan boshlangan. 1835 yilda Rene vinil xloridning yorug'lik ta'sirida oddiy quyi molekulyar birikmalardan keskin farqlanuvchi moddaga aylanishini kashf qildi. Polimer atamasi birinchi marta 1833 yilda Berselius tomonidan kiritilgan.

Polimer birikmalar kimyosi rivojlanishining dastlabki davrida ko'pchilik tadqiqotchilar polimerlarni xosil qilgan dastlabki moddalarni quymolekulyar birikmalar (oligomerlar) deb qaralgan.

Nemis olimi SHtaudinger polimerlarni yangi yuqori molekulyar birikmali moddalarni sinfi deb qarashni taklif qildi.

YUqori molekulyar birikmalar sintezi uchun dastlabki moddalarni sifatida quyi molekulyar moddalarni (monomerlar)dan, ba'zan oligomerlardan ham foydalaniladi.

YUqori molekulyar birikmalar uch xil usul bilan olinadi:

1. Polimerlash (sopolimerlanish)
2. Polikondensatlash
3. Polimeranaloyik o'zgarishlar

Bu uch xil usulda xosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar o'ziga xos fizik-kimyoviy xossalarga ega bo'lib, turli soxalarda qo'llanilishi mumkin.

NAZARIY QISM

I. RADIKAL SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birqalikda polimerlanishiga sopolimerlanish, unda hosil bo'lgan yuqorimolekulyar birkuniga esa sopolimer deyiladi.

Sopolimerlanish reaksiyası istalgan talablarga javob bera oluvchi polimerlar sintez qilib olishda eng asosiy usul xisoblanadi, chunki bunda monomerlarning son va xillarini, miqdoriy nisbatlarini o'zgartirish orqali turli xossalarga ega bo'lgan polimer olish mumkin.

Sopolimerlanish reaksiyasida har qanday monomer ikkinchi komponent sifatida qatnashib, hosil bo'ladigan polimerni o'ziga xos xususiyatlar bilan boyitadi va polimerning fizik-kimyoviy xossalari o'zgartiradi.

Polimerlanish qobiliyatি har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasini sopolimerlanishi natijasida hosil bo'lgan sopolimerning tarkibi, monomerlar aralashmasining tarkibidan farq qilishi aniqlangan. Denek, turli monomerlar sopolimerlanishida turlicha faoliyati namoyon qiladi. M_1 va M_2 monomerlarning radikal sopolimerlanishida zanjir o'sishining quyidagi elementar reaksiyalari bo'lishi mumkin:



1 va 4 reaksiyalarning tezliklari (1.2) va (1.3) katta bo'lganda indirimli bo'ladi

$K_{11} \sim M_1$ monomer zvenosi bilan tugaydigan zanjirning o'sish reaksiyasining tezlik konstantasi va h.k.

Kvazistatsionar xolatda (statsionar xolatga yaqin bo'lgan xolat) M_1^* va M_2^* radikallarning konsentratsiyasi o'zgarmaydi, ya'ni

$$K_{12}[M_1^*][M_2] = K_{21}[M_2^*][M_1] \quad (1.5)$$

Radikal sopolimerlanishni zanjir o'sishining elementar reaksiyalaridan M_1 va M_2 monomerlarning sarf bo'lish tezliklari quyidagi ifodalar bilan aniqlanadi:

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{21}[M_2^*][M_1] \quad (1.6)$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = K_{12}[M_1^*][M_2] + K_{22}[M_2^*][M_2] \quad (1.7)$$

(1.6) tenglamani (1.7) tenglamaga bo'lsak

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11}[M_1^*][M_1] + K_{21}[M_1^*][M_1]}{K_{12}[M_2^*][M_2] + K_{22}[M_2^*][M_2]} \quad (1.8)$$

Kvazistatsionar xolat (1.5) tenglamasidan $[M_2^*]$ -ni topamiz.

$$[M_2^*] = \frac{K_{12}}{K_{21}} [M_1^*] \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (1.9)$$

(1.9) ni (1.8)ga qo'yib, so'ng tenglamani ikkala tomonini $K_{12}[M_1^*][M_2]$ ga bo'lib yuboramiz va $K_{11}/K_{12} = r_1$ va

$K_{22} / K_{21} = r_2$ deb belgilab, sopolimerlanishning asosiy tenglamasini xosil qilamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1](r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2](r_2[M_2] + [M_1])} \quad (1.10)$$

Sopolimerlanishning boshlang'ich bosqichida M_1 va M_2 monomerlarning konsentratsiyalari o'zgarmaydi deb, sopolimerlanishning tarkib tenglamasini quyidagicha ifodalash mumkin:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} - \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} = \frac{\frac{M_1}{M_2} + 1}{1 + \frac{r_2}{r_1} \frac{M_2}{M_1}} \quad (1.11)$$

yoki

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_2 f_1^2 + 2f_1 \cdot f_2 + r_2 f_2^2} \quad 1.11a)$$

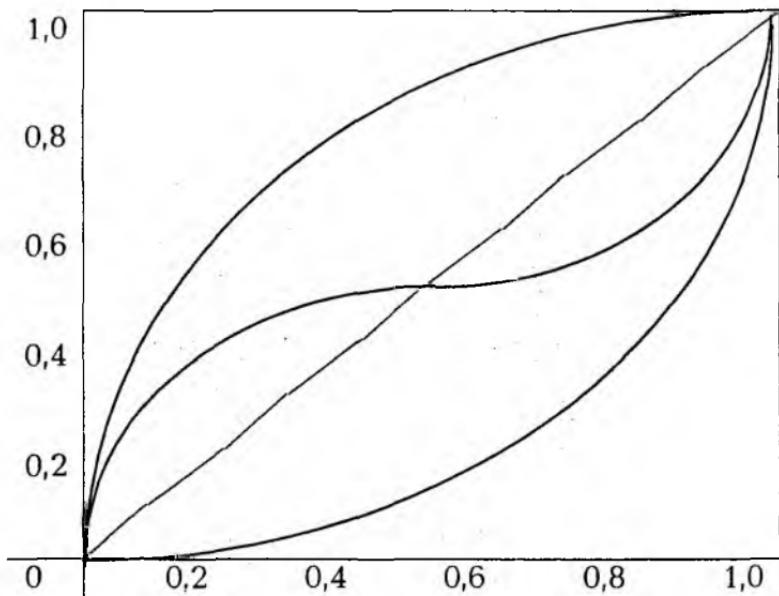
bu erda $[M_1]$, $[M_2]$ - monomerlar konsentratsiyalarining boshlang'ich aralshmasidagi molyar qismlari;

$[m_1], [m_2]$ -monomerlarning sopolimer tarkibidagi molyar qismlari.

r_1 va r_2 - sopolimerlanish konstantalari deyiladi. Ularning qiymatlari reaksiyaga kirishayotgan monomerlarning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'ladi. Sopolimer tarkibining monomerlar aralashmasi tarkibiga bog'liqlik tarkib diagrammasi bilan xarakterlanadi. Bu diagrammaning bukti r_1 va r_2 larning qiymatiga bog'liq bo'ladi. 1.1-rasmda r_1 va r_2

ning har xil qiymatlariga to‘g‘ri keladigan diagrammalarning turli shakli keltirilgan:

- 1) $r_1=r_2=1$ Ideal sopolimerlanish, ya’ni xar bir monomerning radikali bir xil tezlik bilan xar ikki monomer molekulalarini biriktirib olishga moyil. Bunda sopolimer tarkibi boshlang‘ich monomerlar aralashmasining tarkibidan farq qilmaydi. Sopoliemrlanish tarkib tenglamasi quyidagicha ifodalanadi: $\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}$ yoki $F_1=f$,
- 2) $r_1 > 1, \quad r_2 < 1, \quad \sim M_1^\bullet$ va $\sim M_2^\bullet$ radikallar M_1 monomer bilan birikishga moyil bo‘ladi. Bunda sopolimer tarkibi M_1 monomer zvenolari bilan boyigan bo‘ladi va statistik xarakterga ega bo‘ladi;
- 3) $r_1 < 1, \quad r_2 > 1, \quad \sim M_1^\bullet$ va $\sim M_2^\bullet$ radikallar M_2 monomer molekulalarini biriktirib olishga moyil bo‘ladi. Bunda monomer konsentratsiyalarining barcha boshlang‘ich nisbatlarida sopolimer tarkibi M_2 monomer zvenolari bilan boyigan bo‘ladi.
- 4) $r_1 < 1, \quad r_2 < 1, \quad \sim M_1^\bullet$ va $\sim M_2^\bullet$ radikallarning xar biri begona monomer molkulalarini biriktirib olishga moyil bo‘ladi va sopolimer tarkibi boshlang‘ich monomerlar aralashmasida M_1 kam bo‘lganda M_1 monomer zvenosi bilan, hamda M_1 ko‘p bo‘lganda M_2 monomer zvenosi bilan boyigan bo‘ladi. Ideal chiziqni kesishgan nuqtasi azeotrop nuqta bo‘ladi. bunda sopolimer tarkibi monomerlar aralashmasining boshlang‘ich nisbatidan farq qilmaydi.



1.1-rasm. Sopolimerlanish reaksiyasining tarkib diagrammasi

M₂ - monomerning dastlabi aralshmadagi molyar qismi.

m₂ - monomerning sopolimer tarkibidagi molyar qismi.

Sopolimerlanish konstantalarining ko‘paytmasi ($r_1 \cdot r_2$) monomerlar zvenolarining makromolekulada qanday tartib bilan bog‘lanishga intilishini ifodalaydi. Ko‘pgina sistemalar uchun $r_1 \cdot r_2 < 1$, ya’ni qutblanish va fazoviy olimlarning ta’sirida monomerlar zvenolari batartib bog‘lanishga intiladi.

1947 yil Alfrey va Prayslar sopolimerlanish reaksiyalari uchun «Q - e» sxemasini taklif etishgan.

$$K_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) \quad (1.12)$$

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2) \quad (1.13)$$

P₁ - radikalning umumiy faolligini mezoni;

Q₁, Q₂ - monomerlarning umumiy faolligini mezoni;

e₁, e₂ - monomerlarning va radikallarning qutblanganligini mezoni.

Standart monomer sifatida stirol va uning qiymatlari Q=1 va e=-0,8 deb qabul qilingan. Turli monomerlarni stirol bilan sopolimerlab Q va e ning qiymatlarini aniqlash mumkin, bu esa monomerning sopolimerlarnishga moyilligini oldindan aytib berishga imkon beradi.

Sopolimerlanish konstantalari ma'lum bo'sa makromolekulalarning kimyoviy tarkibi (mikro strukturasi)ni aniqash umumkin. ~M₁⁰ monomer radikali bo'lgan kinetik zanjirga M₁ va M₂ monomerlarni birikish extimolligi, ya'ni so'nggi zvenosi M₁ bo'lgan kinetik zanjirlar uchun tegishli extimolliklar quyidagiga teng:

$$P_{M_1 M_1} = \frac{K_{11}[\sim M_1^0][M_1]}{K_{11}[\sim M_1^0][M_1] + K_{12}[\sim M_1^0][M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (1.14)$$

$$P_{M_1 M_2} = \frac{K_{11}[\sim M_1^0][M_2]}{K_{11}[\sim M_1^0][M_2] + K_{12}[\sim M_1^0][M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_2] + r_1[M_1]} = 1 - P_{M_1 M_1} \quad (1.15)$$

Oxirgi zvenosi M₂ bўlgan kinetik zanjirlar uchun extimolliklar quyidagiga teng bo'ladi:

$$P_{M_2 M_2} = \frac{K_{22}[\sim M_2^0][M_2]}{K_{22}[\sim M_2^0][M_2] + K_{21}[\sim M_2^0][M_1]} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]}; \quad (1.16)$$

$$P_{M_2 M_1} = \frac{K_{21}[\sim M_2^0][M_1]}{K_{21}[\sim M_2^0][M_1] + K_{22}[\sim M_2^0][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]} = 1 - P_{M_2 M_2}; \quad (1.17)$$

M₁-zvenolarning hosil bo'lish ketma-ketligi;

$$P_{M_1(n)} = P_{M_1 M_1}^{n-1} P_{M_1 M_2} \text{ ga teng.} \quad (1.18)$$

$$P_{M_1 M_1} \sum_{n=1}^{\infty} P_{M_1 M_1}^{n-1} = 1 \text{ bo'lgani uchun, } P_{M_1}(n) \text{ umumiy bloklar}$$

M_1 dan n ni M_1 -bloklarning ketma-ketlik ulushi ($n = 1 \div \infty$ gacha o'zgaradi). (1.18) nisbatdan bloklardagi M_1 zvenolar ulushini xisoblash mumkin ($1 \leq n < \infty$):

$$QM_1(n) = \frac{n P_{M_1 n}}{\sum_{n=1}^{\infty} P_{M_1 n}} = n P_{M_1 M_1}^{n-1} \cdot P_{M_1 M_2}^2 = \frac{n \{r_1[M_1]\}^{n-1} [M_2]^2}{\{[M_2] + r_1[M_1]\} n + 1} \quad (1.19)$$

Analogik tarzda QM_2 n - n ta zvenolardan iborat bloklardagi M_2 zvenolar ulushini xisoblash mumkin:

$$QM_2(n) = n P_{M_2 M_2}^{n-1} \cdot P_{M_2 M_1}^2 = \frac{n \{r_2[M_2]\}^{n-1} [M_1]^2}{\{[M_1] + r_2[M_2]\}^{n+1}} \quad (1.20)$$

Meyorlashtirish shartlaridan quyidagi kelib chiqadi:

$$\sum_{n=1}^{\infty} QM_2 n = \sum_{n=1}^{\infty} QM_1 n = 1 \quad (1.21)$$

Agar m_1 va m_2 – sopolimerdagи M_1 va M_2 monomerlarning molyar ulushi bo'lsa ($m_1+m_2=1$) bo'lib, makromolekuladagi M_1 , M_2 zvenolarning aniq ulushlarini xisoblash mumkin. Xar bir – $M_1 M_1$, - $M_1 M_2$, - $M_2 M_2$, - $M_2 M_1$, - diadalar ulushi uchun $m_1 P_{M_1 M_1}$, $m_1 P_{M_1 M_2}$, $m_2 P_{M_2 M_2}$, $m_2 P_{M_2 M_1}$, ga teng. Xar bir – $M_1 M_1 M_1$, - $M_1 M_1 M_2$, - $M_1 M_2 M_1$, $M_1 M_2 M_2$, - $M_2 M_2 M_2$, - $M_2 M_2 M_1$, - $M_2 M_1 M_2$, - $M_2 M_1 M_1$ triadalar ichidan uluu ulushi quyidagiga teng:

$$m_1 P_{M_1 M_1}, m_1 P_{M_1 M_1} P_{M_1 M_2}, m_1 P_{M_1 M_2} P_{M_2 M_1}, m_1 P_{M_1 M_2} P_{M_2 M_2}, \\ m_1 P_{M_1}, m_1 P_{M_1 M_1} P_{M_1 M_1}, m_2 P_{M_2 M_1} P_{M_1 M_2}, m_2 P_{M_2 M_1} P_{M_1 M_1},$$

Meyorlash shartlari diada va tarida xollarida bir xil bajarilishini isbotlanishi mumkin, ya'ni:

$$m_1(P_{M_1 M_1} + P_{M_1 M_2}) + m_2(P_{M_2 M_1} + P_{M_2 M_2}) = 1;$$

$$m_1(P^2_{M_1 M_1} + P_{M_1 M_1} P_{M_1 M_2} + P_{M_1 M_2} P_{M_2 M_1} + P_{M_1 M_2} - P_{M_2 M_2} + m_2)P^2_{M_2 M_2} + \\ + P_{M_2 M_2} P_{M_2 M_1} + P_{M_2 M_1} P_{M_1 M_2} + P_{M_2 M_1} P_{M_1 M_1}) = 1$$

Statistik tuzilishli sopolimerning $-M_1 M_1 M_2 - M_1 M_1 M_1 - M_2 M_1 M_1 - M_1 M_1 M_2 - M_2 M_1 M_1$ ixtiyoriy makromolekulasini analiz qilinganda M_1 -zvenolardan hamma ketma-ketliklarning umumiyligi soni M_2 -zvenolardan hamma ketma-ketliklar soniga teng va xar xil $-M_1 M_2$ va $-M_2 M_1$ zvenolarning orasidagi to'qnashuvlar soniga teng.

Demak, sopolimer makromolekulalarining kimyoviy tarkbini aniqlash uchun sopolimerlanish konstantalari qiymatlarini bilish zarur ekan.

Sopolimerlanish konstantalarini aniqlashning bir necha usullari mavjud bo'lib, grafik va analitik usullarga bo'linadi.

SOPOLIMERLANISH KONSTANTALARINI ANIQLASH USULLARI

MAYO-LYUIS USULI

Bu usulda quyidagi tenglamani xosil qilingan:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left\{ \frac{[m_2]}{[m_1]} \left(1 + \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot r_1 \right) - 1 \right\} \quad (1.22)$$

$[M_1]$, $[M_2]$ -monomerlarning dastlabki konsentratsiyalari:

$[m_1]$, $[m_2]$ - M_1 va M_2 – monomerlarning sopolimerdagи konsentratsiyalari.

$[M_1]$, $[M_2]$ va $[m_1]$, $[m_2]$ lar qiymatlarining har bir jufti r_1 va r_2 koordinatalar sistemasida bir to‘g‘ri chiziqni beradi.

Bir qancha tajribalar uchun xisoblab chizilgan to‘g‘ri chiziqlarning kesishish nuqtasi r_1 va r_2 larning izlanayotgan qiymatlariga to‘g‘ri keladi. Tajribalardagi ba’zi xatolar tufayli odatda bu to‘g‘ri chiziqlar bir-biri bilan bir nuqtada kesishmay, uchburchak xosil qilib kesishadi. Uchburchak markazining koordinatalari r_1 va r_2 larning qiymatini beradi. r_1 va r_2 larning qiymatini topish uchun maxsus tajribalar qo‘yiladi. Bunda hosil bo‘lgan sopolimerning miqdori 10% dan ortmasligi kerak.

FAYNMAN-ROSS USULI

Sopolimerlanishning asosiy tenglamasi quyidagi ko‘rinishga keltiriladi:

$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F^2}{f} r_1 - r_2 \quad (1.23)$$

bu tenglamada: $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$; $f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$

$F(f-1)/f$ ning F^2/f ga bog‘liqligi koordinatalar sistemasida to‘g‘ri chiziqni beradi. Bu to‘g‘ri chiziqning og‘ish burchagi tangensi r_1 ning qiymatiga, ordinata o‘qidan ajratgan kesmasi esa r_2 ning qiymatiga teng.

KELEN-TYUDOSH USULI

Bu usulda mualliflar sopolimerlanishning tarkib tenglamasini quyidagi ko‘rinishga keltirishgan:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{\alpha} (1 - \xi) \quad (1.24)$$

bu erda:

$$\eta = \frac{([M_1]/[M_2]) \{([m_1]/[m_2]) - 1\}}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right) \quad (1.25)$$

$$\xi = \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} : \left(\alpha \frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right) \quad (1.26)$$

$$\alpha = \sqrt{\left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\min} \left[\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]} \right]_{\max}} \quad (1.27)$$

η ni ξ ga bog‘liqlik grafigi chizilib, undan r_1 ni, ya’ni to‘g‘ri chiziqni ordinata o‘qining musbat koordinatalari qismini kesishgan joyidan aniqlanadi.

To‘g‘ri chiziqni ikkinchi uchini ordinata o‘qining manfiy koordinatalari qismini kesishgan eridan koordinata boshigacha bo‘lgan masofa - Δ ni tashkil etadi.

$r_2 = \alpha \cdot \Delta$ ifodadan r_2 topiladi.

ANALITIK (HISOBLASH) USULI

Sopolimerlanish tarkib tenglamasini quyidagi ko‘rinishga keltiriladi:

$$Y = r_1 x + r_2 \quad (1.28)$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{[m_2]}{[m_1]} - 1 \right) = -r_1 \left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{[m_2]}{[m_1]} + r_2 \quad 1.28a)$$

bu erda:

$$y = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left(\frac{[m_2]}{[m_1]} - 1 \right); \quad X = -\left(\frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{[m_2]}{[m_1]};$$

Eng kichik kvadratik chetlashishlar usulida r_1 va r_2 ni aniqlanadi:

$$r_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}; \quad (1.29)$$

$$r_2 = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}; \quad (1.30)$$

bu erda n - tajribalar soni.

Standart xatolikni quyidagi formula bo‘yicha aniqlanadi:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta i^2 / (n - 2)} \quad (1.31)$$

CHiziqli korrelyasiya koeffitsienti olingan natijalarga asoslanib quyidagi formula asosida aniqlanadi:

$$r_k = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad (1.32)$$

Misol uchun, quyidagi jadval natijalaridan foydalanib, sopolimerlanish konstantalarini yuqoridagi usullar bo'yicha aniqlaymiz.

Sopolimer tarkibini boshlang'ich monomerlar aralashmasiga bog'liqlik jadvali (akrilamid (M_1)ning akrilionitril (M_2) bilan suvli eritmadagi sopolimerlanishi, $t=60^0C$).

1.1-jadval

№	Monomerlar aralashmasining tarkibi, mol. %		Sopolimerning miqdori, %	Sopolimerning mol. %	
	[M_1]	[M_2]		[m_1]	[m_2]
1.	94.8	5.2	6.5	92.0	8.0
2.	89.8	10.2	7.2	84.0	16.0
3.	87.0	13.0	5.9	80.0	20.0
4.	87.1	12.9	8.8	79.0	21.0
5.	81.1	18.9	9.5	70.0	30.0

MAYO-LYUIS USULIDA SOPOLIMERLANISH KONSTANTASINI ANIQLASH

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

r_1 ga turli qiymatlarni berib r_2 ni xisoblaymiz.

$$r_2 = \frac{94.8}{5.2} \left\{ \frac{8.0}{92.0} \left(1 + \frac{94.8}{5.2} \cdot r_1 \right) - 1 \right\} = 18.23 \left\{ 0.087 \left(1 + 18.23 \cdot r_1 \right) - 1 \right\}$$

$$r_2 = 18.23 \left\{ 0.087 \left(1 + 18.23 \cdot 0.5 \right) - 1 \right\} = -2.20$$

SHu usulda xar bir tajriba uchun (1.22) tenglamani echamiz va xosil bo'lgan qiymatlar asosida jadval tuzamiz.

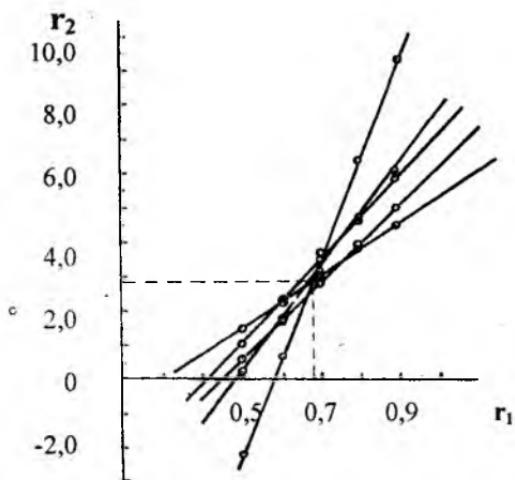
Sopolimerlanish konstantasini aniqlash jadvali.

1.2-jadval

r_1	$[M_1]:[M_2]$, mol. % dagi r_2				
	94,8:5,2 (1-chiziq)	89,8:10,2 (2-chiziq)	87,0:13,0 (3-chiziq)	87,1:12,9 (4-chiziq)	81,1:18,9 (5-chiziq)
0,5	-2,20	0,25	0,58	1,10	1,50
0,6	0,69	1,73	1,70	2,31	2,28
0,7	3,58	3,20	2,82	3,52	3,07
0,8	6,47	4,68	3,94	4,74	3,86
0,9	9,36	6,15	5,06	5,95	4,65

Jadval qiymatlaridan foydalanib r_1-r_2 ni koordinatalarga joylashtirib r_1 va r_2 ni chiziqlarni kesishgan nuqtasidan aniqlaymiz.

CHiziqlar bitta nuqtada kesishmasdan uchburchak hosil qilib kesishsa, uning markazidan aniqlaymiz.



$$r_1 = 0,68, \quad r_2 = 2,80$$

2.2-rasm. Mayo-Lyuis (to'g'ri chiziqlarni kesish tirish) usulida r_1 va r_2 larni aniqlash grafigi

FAYNMAN-ROSS USULIDA SOPOLIMERLANISH KONSTANTASINI ANIQLASH

Sopolimerlanish tarkib tenglamasidagi $[M_1]/[M_2] = F$ va $[m_1]/[m_2] = f$ bilan belgilaymiz va yordamchi jadval tuzamiz.

1.3- jadval natijalaridan foydalaniib $\frac{F[f-1]}{f}$ ni $\frac{F^2}{f}$ ga bog'liqlik grafigi chizildi.



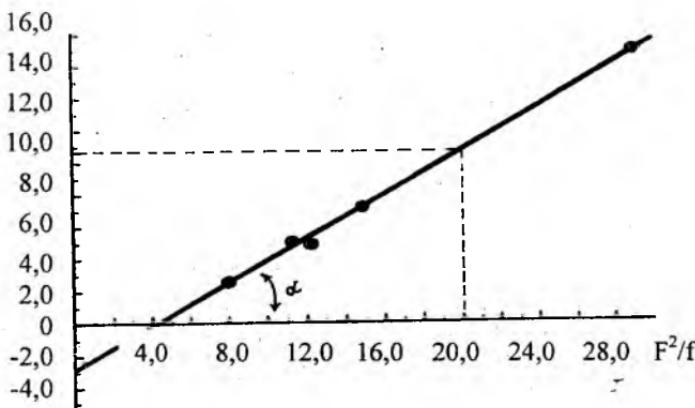
To‘g‘ri chizikni ogish burchagini aniqlash asosida sopolimerlanish konstantasini aniqlash jadvali

1.3 jadval

Nº	[M ₁], mol, %	[M ₂], mol, %	[m ₁], mol, %	[m ₂], mol, %	F = [M ₁]/[M ₂]	f = [m ₁]/[m ₂]	F[f-1]/f	F ² /f
1.	94,8	5,2	92,0	8,0	18,23	11,50	16,6449	28,8985
2.	89,8	10,2	84,0	16,0	8,80	5,25	7,1238	14,7505
3.	87,0	13,0	80,0	20,0	6,69	4,0	5,0175	11,1890
4.	87,1	12,9	79,0	21,0	6,75	3,76	4,9548	12,1177
5.	81,1	18,9	70,0	30,0	4,29	2,33	2,4514	7,8876

Bu bog‘liqlik to‘g‘ri chiziqni beradi. To‘g‘ri chiziqni og‘ish burchagi tangensidan r₁ ni, ordinata o‘qidan ajragan kesmasidan esa r₂ ning qiymatini aniqlaymiz.

F(f-1)/f



$$r_1 = \operatorname{tg} \alpha = \frac{15}{22,8} = 0,67; \quad r_2 = 2,84$$

1.3.-rasm Faynman-Ross usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash grafigi

KELEN-TYUDOSH USULIDA SOPOLIMERLANISH KONSTANTALARINI ANIQLASH

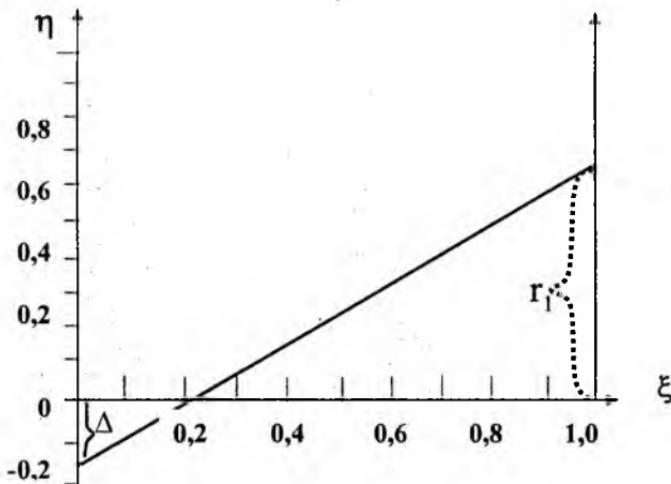
(1.24) dan (1.27) gacha tenglamalar asosida hisoblab jadval shaklida yozamiz:

Sopolimerlanish konstantasini Kelen-Tyudosh usulida aniqlash jadvali

2.4.-jadval

Nº	[M₁]/[M₂] mol%	[m₁]/[m₂] mol%	$\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]}$	α	η	ξ
1.	94,8:5,2	92,0:8,0	28,90	15,10	0,378	0,657
2.	89,8:10,2	84,0:16,0	14,76		0,239	0,494
3.	87,0:13,0	80,0:20,0	11,20		0,191	0,426
4.	87,1:12,9	79,0:21,0	12,12		0,182	0,445
5.	81,1:18,9	70,0:30,0	7,89		0,106	0,343

Jadval natijalaridan foydalanib η ni ξ ga bog'liqlik grafigini chizamiz:



$$\alpha = \sqrt{7,89 \cdot 28,90} = 15,10 \quad \Delta = -0,185 \quad \text{va} \quad r_1 = 0,68$$

$$r_2 = -\alpha\Delta = -15.10(-0,185) = 2,79$$

1.4.-rasm. Kalen-Tyudosh usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash grafigi

ANALITIK (XISOBLASH) USULIDA SOPOLIMERLANISH KONSTANTALARINI ANIQLASH

Xisoblash usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash jadvali

2.5-jadval

№	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	$\frac{[m_2]}{[m_1]}$	y_i	y_i^2	x_i	x_i^2	$x_i y_i$	$y_i \text{ naz}$	Δ_i	Δ_i^2
1	$\frac{94,8}{5,2}$	$\frac{8}{92}$	- 16,65	277,22	-28,90	835,21	481,18	-16,50	0,15	0,022
2	$\frac{89,8}{10,2}$	$\frac{16}{84}$	-7,13	50,84	-14,76	217,86	105,24	-7,03	0,10	0,010
3	$\frac{87,0}{13,0}$	$\frac{20}{80}$	-5,02	25,20	-11,20	125,44	56,22	-4,65	0,38	0,144
4	$\frac{87,1}{12,9}$	$\frac{21}{79}$	-4,96	24,60	-12,12	146,89	60,12	-5,26	-0,30	0,090
5	$\frac{81,1}{18,9}$	$\frac{30}{70}$	-2,45	6,0	-7,89	62,25	19,33	-2,43	0,02	0,000
			$\Sigma =$ -36,21	$\Sigma =$ 383,86	$\Sigma =$ -74,87	$\Sigma =$ 1387,65	$\Sigma =$ 722,09			$\Sigma =$ 0,266

$$r_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i \cdot y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{5 \cdot 722.09 - (-74.87)(-36.21)}{5 \cdot 1387.65 - (-74.87)^2} = 0.67$$

$$r_2 = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{(-36.21) \cdot 1387.65 - (-74.87) \cdot 7.22.09}{5 \cdot 1387.65 - (-74.87)^2} = 2.86$$

Standart xatolikni xisoblaymiz:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta_i^2 / (n - 2)} = \sqrt{\frac{0.2 \cdot 66}{5 - 2}} = \pm 0.298 \approx \pm 0.30$$

O'rtacha kvadratik xatolikni xisoblaymiz;

$$\sigma_{r1} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \cdot n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}} = \sqrt{\frac{0.0887 \cdot 5}{5 \cdot 1387.65 - (-74.87)^2}} = \pm 0.02$$

$$\sigma_{r2} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2}} = \sqrt{\frac{0.0887 \cdot 1387.65}{5 \cdot 1387.65 - (-74.87)^2}} = \pm 0.31$$

CHiziqli korrelyasiya koeffitsientini jadval natijalaridan foydalanib aniqlaymiz:

$$r_k = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2} \sqrt{n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n y_i\right)^2}} =$$

$$= \frac{5 \cdot 722.09 - (-74.87)(-36.21)}{\sqrt{5 \cdot 1387.65 - (-74.87)^2} \sqrt{5 \cdot 383.86 - (36.21)^2}} = 0.999$$

$$\text{demak, } r_1 = 0.67 \pm 0.02 \quad r_1 = 2.86 \pm 0.31$$

Sopolimerlanish reaksiyasi bo'yicha mustaqil tayyorgarlik uchun nazorat savollari

1. Sopolimerlanishning asosiy tenglamasi qanday?
2. Radikal sopolimerlanish reaksiyasida qanday omillar sopolimer tarkibiga ta'sir ko'rsatadi?
3. Sopolimerlanish konstantalarining fizik ma'nosi nima?
4. Nima uchun sopolimerlanish tarkibi reaksiya davomida o'zgarib boradi?
5. Sopolimerlanish konstantalari qanday topiladi?
6. Sopolimerlanish reaksiyasini o'tkazishdan maqsad nima?
7. Sopolimerlanish reaksiyasida zanjirning o'sishi qanday elementar bosqichlardan iborat?
8. Sopolimerlanishning kompozitsion xilma-xilligi nima?
9. Qanday sharoitda sopolimer tarkibi bilan dastlabki monomerlar tarkibi bir xil bo'ladi?
10. «Q-e» omillari nimani anglatadi?
11. Monomer zvenolarining makromolekulada qanday tartib bilan bog'lanishini aniqlash mumkinmi?
12. Sopolimerlanish reaksiyasining tarkib diagrammasi nima?
Qanday xolatlar mavjudligini tushintirib bering.

SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI BO'YICHA LABORATORIYA ISHLARI

1.1.-tajriba. STIROLNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishdan maqsad: Sopolimerlanish konstantalarini aniqlash.

Reaktivlar: Stirol, metakril kislota, initsiator, dimetilformamid.

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

Ishning bajarilishi: Uchta toza ampulaga 0,015 g dan initsiator solinadi va ulardan birinchisiga 4 ml. stirol (ST) va 1 ml metakril kislotasi (MAK) kuyiladi. Ikkinci ampulaga 2,5 ml ST va 2,5 ml MAK, uchinchi ampulaga esa 1 ml ST va 4 ml MAK kuyiladi. Xar bir ampulaga 5 ml dan DMF yoki toluol quyiladi. Suyuqliklar initsiator erib ketguncha aralashtiriladi va ampulalar og'zi berkitiladi (gaz bilan kavsharlanadi yoki shlifli robka bilan berkitiladi). Ampulalar termostatta o'rnatilib 60°С da 20-30 minut ushlab turiladi. Reaksiya o'tkazilgach eritmalar stakanlardagi cho'ktiruvchi (geptan) ustiga tomchilatib quyiladi. Cho'kma filtrlanadi, yuviladi va quritiladi. Hosil bo'lgan sopolimerlarda karboksil gruppasi miqdori va undan foydalanib sopolimer tarkibi topiladi Karboksil gruppalarni miqdorini topish uchun sopolimer DMF da eritilib KOH ning spirtdagi 0,1 M eritmasi bilan titrlanadi:

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

α — karboksil guruhning miqdori, %

V_1 va V_2 - polimer eritmasini va kontrol eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

g — polimerni og'irligi.

Karboksil guruhning miqdoridan foydalanib MAK ning sopolimerdagи miqdori topiladi:

$$X_2 = \frac{\alpha \cdot M_{MAK}}{M_{fg}}$$

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

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

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

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

Monomer aralash—masining tarkibi				Sopolimerning miqdori		Sopolimerning tarkibi			
Hajm nisbatida		molyar qismda		r	%	og'ir. b-cha, %		molyar qism	
M_1	M_2	M_1	M_2			m_1	m_2	m_1	m_2

Jadvaldagagi natijalar asosida Mayo—Lyuis va Faynman—Ross metodlari bilan r_1 va r_2 hisoblanadi.

Vazifa sifatida Q va e larni ham hisoblash topshiriladi.

Topilgan sopolimerlanish konstantalarining qiyvatidan foydalanib sopolimerning tuzilishi to'g'risida xulosa qiling.

1.2.-tajriba. METILMETAKRILATNI METAKRIL KISLOTASI

BILAN SOPOLIMERLANISHI

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

Reaktivlar: Metilmekrilit, metakril kislotasi, azoizomoy kislotasining dinitrili (initsiator).

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

Ishning bajaralishi: 4 ta quritilgan, toza ampulalarga 0,005 g dan initsiator solinadi va 5 ml dan metilmekrilit va metakril kislotasining quyidagi molyar nisbatlarida quyiladi (4:1; 3:2; 2:3; 1:4). Aralashmalar to‘la erib ketguncha kutiladi va ampulalarni og’zi kavsharlanib yoki shlifli probkalar bilan berkitilib 60°S li termostatga o‘rnataladi. Sopolimerlanish reaksiysi 5—10% polimer hosil bo‘lguncha davom ettiriladi. Keyin ampulalar sovutilib, undagi eritmalar stakandagi cho‘ktiruvchiga (HCl ning 5% eritmasi) sekin asta tomiziladi, hosil bo‘lgan cho‘kma ajratilib, yuviladi va quritiladi.

Karboksil guruhning miqdori, MAK ning miqdori va boshqa hisoblar 2.1.-tajribadagi kabi bajariladi.

Vazifa: Sopolimerlanish konstantalari r_1 va g_2 hisoblanadi. Olingan natijalar asosida va metil -metakrilatning Q va e qiymatlari asosida (ilovada keltirilgan) metakril kislotasi uchun ushbu faktorlar topiladi.

1.3.-tajriba. STIROL BILAN METAKRIL KISLOTASINI TURLI ERITUVCHILAR ISHTIROKIDA SOPOLIMERLANISHI

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

Reaktivlar Stirol, metakril kislotasi (yoki akril kislotasi), dioksan, dimetilformamid, piridin, toluol, azobisisobutironitril, KON ning 0,1 n spirtli eritmasi, inert gaz.

Jihozlar: Termostat, shlif probkali ampulalar (5 dona), qopqoqli stakan (sig'imi 100 sm^3), sig'imi 100^3 lik kimyoiy stakanlar (5 dona), Petri kosachasi (5 dona), konussimon kolba (sig'imi 250 sm^3) (5 dona).

Ishning bajarilishi: 100 sm^3 sig'imli stakanda 30 sm^3 2:1 molyar nisbatda tayyorlangan stirol bilan metakril kislotasining aralashmasi quyiladi. Monomer aralashmasining og'irligiga nisbatan 0,5 % miqdorda initsiator tortib olib, unga qo'shiladi. Initsiator erib ketgandan so'ng 5 ta ampulaga shu eritmadan tashqari qolgan ampulalarga 5 sm^3 dan toluol, dioksan, dimetilformamid va piridin quyiladi. Ampulalar inert gaz bilan puflab yuboriladi va og'izlari berkitilib 60°S li termostatga o'rnatiladi. Ampulalardagi eritmalar biroz quyuqlashguncha sopolimerlanish reaksiyasini davom ettiriladi. So'ngra ampulalar sovutilib reaksiyon aralashmalardan birma—bir alohida stakanlarda hosil bo'lgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Dioksan va dimetilformamidli eritmalar uchun cho'ktiruvchi qilib suv olinadi. Toluol va piridinli eritmalar esa petroleyn efiri cho'ktiruvchi qilib olinadi. Cho'kmalarni ajratib olinadi, yuviladi va quritiladi. +uritish ishlari Petri kosachalarida, og'irligi o'zgarmay qolguncha vakuumli shkafda olib boriladi. Sopolimerlarning

tarkibi 1.2.-tajribadagi kabi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi.

Olingen natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

№	Dastlabki aralashma tarkibi mol, %		Sopoli merlanish vakti, min.	Polimerning unumi		Erituvchi	Sopoli mer tarkibi mol, %		Sopoli-merl. tezligi,	
	M ₁	M ₂		g	%		m	m ₂	% / min.	

M₁, M₂ — stirol va metakril kislotasining dastlabki apalashmadagi konsentratsiyasi, molyar %, m₁, m₂ — stirol va metakril kislotasini sopolimerdagи miqdori, molyar %;

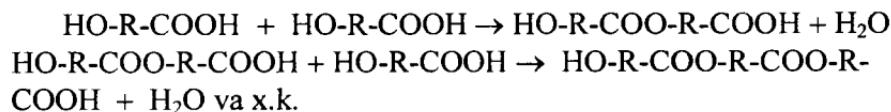
Vazifa: Sopolimer tarkibining erituvchi tabiatiga bog'liqligini izohlang. Metakril kislotasining faolligiga erituvchilarni ta'sirini tushuntiring

2. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

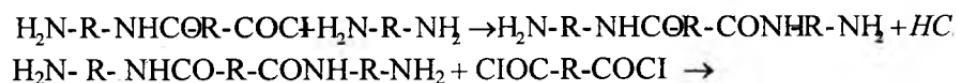
Polikondensatlanish reaktsyasi deb, tarkibida ikki yokki undan ko'p funktsional guruxi bo'lgan monomerlarning bir-biri bilan ta'sirlanishi yoki polimerning reaktsion qobiliyatli guruxlari bilan ta'sirlanishi hamda hosil bo'lgan polimerlar makromolekulalarining o'zaro ta'sirlanishi natijasida yukorimolekulyar moddalar xosil bo'lismiga aytildi.

Polikondensatlanish natijasida makromolekulalarni xosil bo'lismi bilan quyimolekulyar moddalar ham (suv, spirt, ammiak, vodorod xlorid va x.k.) ajralib chiqadi.

Misol tariqasida polieterifikatsiyalanish reaktsiyalarinko'raylik:



Bu reaktsiya natijasida oksikislotalarni o'zaro ta'sirlanishi natijasida suv molekulasi ajralib chiqadi va reaktsiya davomida poliefir xosil bo'ladi. Xuddi shunday diaminlar bilan ikki asosli kislotalarning bixlorangidridlari reaktsiyaga kirishsa, poliamidlar xosil bo'ladi:



Bu reaktsiyalarda polimerlanish reaktsiyalaridan farqli o'laroq, xosil bo'lgan polimerlarning zvenolari monomerlarning tuzilishidan farq qiladi. Polikondensatlanishning ikkala xolida ham reaktsiya natijasida xosil bo'lgan makromolekulalarning chetki qismlarida funktsional

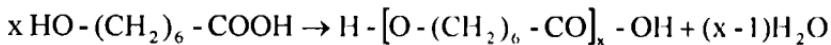
guruxlar bo'ladi va ular zanjirni o'sishiga qodirdir. Polikondensatlanish reaktsiyasining xar bir bosqichidagi moddalar qarorli bo'lib ularni ajratib olish mumkin. Bu xususiyat polikondensatlanish reaktsiyasining polimerlanishdan asosiy farqlaridan biridir.

Polikondensatlanishning turlari

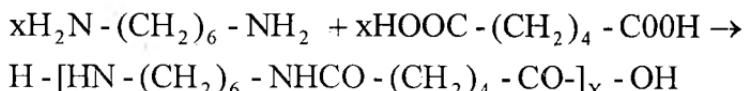
a) polikondensatlanishga faqat bifunktional guruxli monomerlar qatnashsa reaktsiya natijasida chiziksimon tuzilishli polimer xosil bo'ladi. Bunday polikondensatlashga chizikli polikondensatlanish deyiladi. YUqorida keltirilgan poliefirlar va poliamidlar olish reaktsiyalari misol bo'la oladi;

b) ikkidan ortiq funktional guruxli monomerlarni polikondensatlanishi natijasida tarmoqlangan polimer xosil bo'ladi. Bunday reaktsiyalarga fazoviy polikondensatlanish deyiladi, Masalan: glitserin bilan ftal kislotasining polikondenstlanishi natijasida to'rsimon ko'rinishga ega bo'lган polimer xosil bo'ladi;

v) polikondensatlanishga eng kamida ikki funktional gurux tutgan bitta monomer uchrasa bunday reaktsiyaga gomopolikondensatlanish deyiladi, Masalan:

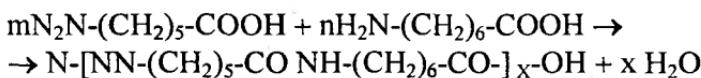


g) tarkibida funktional gurux tutgan eng kamida ikki monomer bir-biri bilan o'zaro ta'sirlashib polimer xosil qilsa bunday reaktsiyaga geteropolikondensatlanish deyiladi. Misol: geksametilendiamin bilan adipin kislotasining polikondensatlanishi natijasida neylon -6,6 olinishi:



d) ikki va undan ko'p bir turli monomerlar polikondensatlansa, bu reaksiyaga sopolikondensatlanish deyiladi.

Masalan: aminokapron kislotasi bilan aminoenant kislotasini o'zaro reaksiyalari:



KAROZERS TENGLAMASI

Funktsional guruxlarinning sarf bo'lish darajasi polikondensatlanish reaktsnyasining X va rektsyaning tugallanish darajasnni belgilaydi. Bu esa avvalo muvozanatning polimer xosil bo'lish tomoniga siljishiga imkon bermaydi past molekulyar molddalarni reaktsion muxitdan yaxshilab chiqarib turilishiga bog'liq. Polimerlanish darajasi X va rektsyaning tugallanish darajasi (polimerning miqdori) P orasida matematik bog'lanish faqat funktsional guruxlar ekvalent nisbatda bo'lqandagina to'gri natija beradi.

f-bitta monomer molekulasiga to'g'ri keldigan fuktsional guruxlar miqdori N_0 va N –lar esa reaktsion aralashmadagi dastlabki va oxirigi molekullalar soni bo'lsin. Dastlabki aralashmadagi funktsional gruppalarning umumiy soni f $\cdot N_0$ ga teng. Xar bir kondensatlanish reaksiyasida bita monomer molekulasi va 2 ta funktsional gurux yo'qoladi. Polikondensatlanish davomida $N_0 - N$ ta molekula sarflanadi. Bunda resaksiyaga kirishgan guruxlarning qismini ko'rsatadi.

$$P = \frac{2(N_0 - N)}{N_0 f} = \frac{2N_0}{N_0 f} - \frac{2N}{N_0 f} = \frac{2}{f} - \frac{2}{f} \cdot \frac{N}{N_0} \quad (2.1)$$

Agar bita makromolekular xosil bo'lishida X monemer birligi ishtirok etsa N ta makromolekula xosil bo'lishida X.N marta ko'p monomer molekullasi ishtirok etadi.

$$N_0 = X \cdot N \quad \text{ëku} \quad \frac{1}{X} = \frac{N}{N_0} \quad (2.2)$$

X- qiymatini (2.3) tenglama qo'yib, Karozer tenglamasini xosil qilamiz:

$$\bar{P} = \frac{2}{f} - \frac{2}{X \cdot f} \quad (2.3)$$

X- ni o'rtacha polimerlanish darajasi deb, uni Karozers tenglamasidan topamiz:

$$\bar{X} = \frac{2}{2 - P \cdot f} \quad (2.4)$$

Bu ifodadan polikondensatlanish reaksiyasi qancha oxirigacha borsa, polimerlanish darajasi shuncha yuqori bo'lishi ko'rinish turibdi. Reaksiyaning tugallash darajasi uni olib borish vaqtin bilan aniqlanganligi uchun makromolekulalarning uzunigi polikonldensatlanish muddati uzayishi bilan ortadi.

Endi Karozers tenglamasini ba'zi misollarda ko'raylik.

1. Dastlabki monomerlar bittadan funksional guruhgaga ega bo'lib reaksiya to'liq amalga oshgan bo'lsin ($\bar{f} = 1$ va $p = 1$). \bar{f} va r ning qiymatlarini (5.19) tenglamaga qo'ysak

$$\bar{x} = \frac{2}{2 - 1 \cdot 1} = 2$$

bo'ladi. Demak, monomer tarkibida bitta funksional guruh bo'lsayu, reaksiya hatto 100% li unum bilan tugasa ham yuqorimolekulyar birikma hosil bo'lmaydi.

2. Reaksiya ekvimolekulyar miqdordagi bifunksional monomerlar o'rtaida ketgan bo'lsin:



$$\text{Bundan } \bar{f} = \frac{2+2}{2} = 2 \text{ va } p = \frac{2}{\bar{f}} - \frac{2}{x\bar{f}} = 1 - \frac{1}{x} \text{ yoki } \bar{x} = \frac{1}{1-p}$$

bo'lgani uchun polimerlanish darajasi 10 bo'lgan mahsulot olish uchun reaksiya 90% ga ($r=0,9$) amalga oshishi lozim. Reaksiya 99,8% ($p = 1 - \frac{1}{500}$)li unum bilan tugagandagina $\bar{x} = 500$ bo'ladi. Bundan xulosa qilish mumkinki, qaytar reaksiya bo'lgan polikondensatlanish amalda oxirigacha etgandagina yuqori molekulyar birikma hosil bo'lishi mumkin.

3. 3 mol difunksional monomer 2 mol trifunksional monomer bilan reaksiyaga kirishgan (masalan, ikki asosli kislota bilan glitserin). Bu holat uchun

$$\bar{f} = \frac{3 \cdot 2 + 2 \cdot 3}{5} = 2,4$$

$$\text{Agar } \bar{x} \rightarrow \infty \text{ bo'lsa, } p = \frac{2}{\bar{f}} - 0 = \frac{2}{2,4} = 0,83 \text{ bo'ladi.}$$

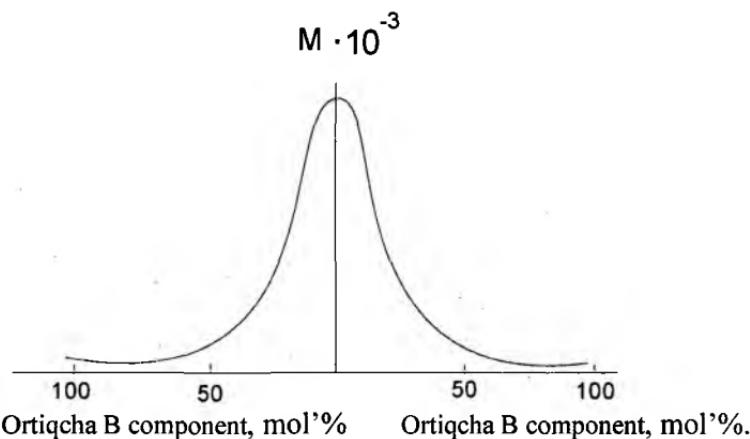
SHunday qilib, hatto agar makromolekulalar hosil bo'lishida cheksiz katta miqdorda monomer qoldiqlari ishtirok etsa ham, nazariy jihatdan barcha funksional guruhlarning ta'sirlashishi mumkin emas.

Korshakning funksional guruhlari noekvivalentligi qoidasi

Amaliyotda ko'pincha har biri ikkitadan bir turdag'i funksional

guruhlar tutgan ikkita har xil monomerlar ishtirokida geteropolikondensatlash reaksiyalari amalga oshiriladi. Bunday holatlarda har bir turli guruhga boshqa turdag'i guruh to'g'ri kelganda, ya'ni monomerlar ekvivalent miqdorda olinganda eng qulay sharoitlar yaratiladi. YUqori molekulyar mahsulotlar faqat shundagina hosil bo'ladi (2.1-rasm).

V.V. Korshak^{*} va V.V. Golubevning ta'kidlashicha, adipin kislotasi bilan geksametilendiamminning polikondensatlanishida monomerlardan birining hatto 0,09% ortiqcha olinishi polimer molekulyar massasining 10 marta kamayib ketishiga olib keladi.



2.1-rasm. Polikondensat molekulyar massasining monomerlar aralashmasi nisbatiga bog'liqligi (V.V.Korshak).

Xuddi shunday hodisani muvozanatli polikondensatlanishning boshqa reaksiya larida ham kuzatiladi. V.V.Korshak bunday reaksiyalarni sinchkovlik bilan tah-lil qilib, polimerning molekulyar massasi (\bar{M}) va mol%da olingan monomerlardan birining ortiqchaligi (q) orasidagi quyidagi miqdoriy bog'liqlikni aniqladi.

$$\overline{M} = \frac{100}{q} [M_A + M_B - 2M_{ab}] + M_B \quad (2.5)$$

Bu V.V.Korshakning funksional guruhlar noekvivalentligi qoidasi deb ataladi. Bu erda M_B , M_A va M_{ab} - ortiqcha olingan komponentning, ikkinchi komponentning va reaksiyaning qo'shimcha mahsuloti molekulyar massalari.

Muvozanatli polikondensatlanishda almashinuv jarayonlarining borishiga qaramasdan hosil bo'lgan makromolekula o'lchami noekvivalentlik qoidasi yordamida aniqlanadi. Agar bir monomerning mollar soni n , boshqasiniki esa m bo'lib, $m > n$ bo'lsa, bunday holda polimerlanish darajasi sistemadagi kam miqdorda olingan monomerlarning mollar sonini ortiqcha olingan monomerlarning mollar soniga bo'lgan nisbati bilan belgilanadi:

$$\bar{x} = \frac{n}{m-n} \quad (2.6)$$

Agar sistemaga funksional guruhlardan birortasi bilan o'zaro ta'sirda bo'laoladigan monofunksional guruh kiritilsa, u funksional guruhni qurshab olishi natijasida polikondensatlanish jarayonini to'xtatadi.

Reaksiya bir xil turdag'i funksional guruhlar sarflanib bo'lsagina to'xtaydi. Bu vaqtida ikkinchi turdag'i funksional guruhlarning ortiqchasi sistemaga kiritilgan monofunksional birikmaning miqdoriga ekvivalent bo'ladi.

Polimerlanish darajasining \bar{x} qiymati 1 mol monofunksional birikmaga to'g'ri keladigan bifunksional birikmalarning o'zaro nisbati

orqali aniqlanadi:

$$\bar{x} = \frac{n}{m} \quad (2.7)$$

Masalan, agar aminoenant kislotasini 1 mol % moy kislotasi ishtirokida polikondensatlansa polimerlanish darajasi 100 ga teng bo'lgan polimer hosil bo'ladi, 2 mol % moy kislotasi ishtirokida esa, maksimal polimerlanish darajasi 50 ga teng bo'ladi. Polikondensatlashda polimerning molekulyar massasini monofunksional birikmalarni qo'shish yo'li bilan boshqarish mumkin.

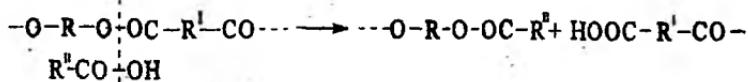
Oligomerlar olishda foydalaniladigan reaksiyaga qobiliyatli bunday monofunksional birikmalar molekulyar massasini boshqarish uchun stabilizatorlar ishlataladi.

Polikondensatlanishning destruktiv reaktsiyalari

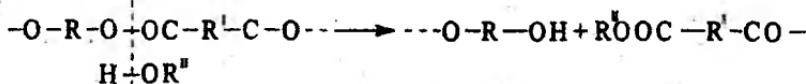
Polikondensatlanish reaktsiyalarida ajralib chiqayotgan oddiy moddalar ta'sirida destruktsiya reaktsiyasi sodir bo'ladi. Polikondensatlanishda bo'ladigan destruktsiya reaktsiyalari V.V.Korshak tomonidan mukammal o'rGANildi. Destruktsiya reaktsiyalarining eng ko'p uchraydigani gidrolizdir. Polimerlarning gidrolizga moyilligi polimer tarkibiga kirgan funksional guruxlar va bog'larning tabiatini orqali aniqlanadi. Polimerdag'i yon funksional guruxlarning gidrolizi natijasida polimerning kimiyoviy tarkibi o'zgaradi. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'luq destruktsiya jarayoniga uchraydi va polimerning molekulyar massasi kumayib ketadi. Poliatsetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi:



Kislota ta'sirida atsidoliz reaktsiyasi ketadi:

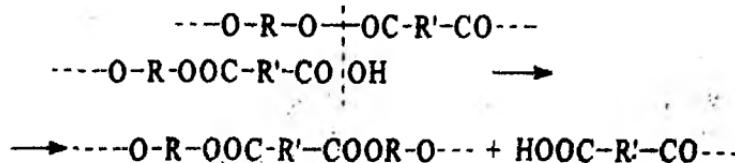


Spirt ta'sirida esa alkagoliz sodir bo'ladi:

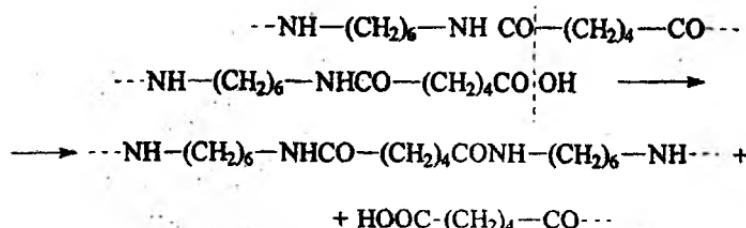


Bu reaktsiyalar natijasida efir bog'larining va ozod funktional guruxlar sonlarining yig'indisi o'zgarmaydi, lekin poliefirning o'rtacha molekulyar massasi kamayadi.

Poliefirlar olinishida ichkimolekulyar pereeterifikatsiyalanish reaktsiyalari ham sodir bo'lishi mumkin. Bunda poliefirlarning o'rtacha molekulyar massasi o'zgarmasa ham makromolekulalarning molekulyar massasi bo'yicha taqsimlanishi o'zgaradi:



Poliamidlar olinishida esa pereamidirlanish reaktsiyasi borishi mumkin:



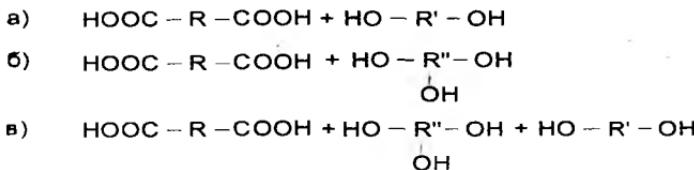
Analogik reaktsiyalar fenol formal'degid smolalarini sintez qilishda ham, masalan fenol ta'sirida borishi mumkin.

V.V.Korshak poliefirlarning atsidoliz va alkogolizi hamda poliamidlarning atsidoliz, aminoliz jarayonlarining kinetikasini tekshirib, destruktsiya natijasida molekulyar massaning kamayish tezligi, polimerning dastlabki o'rtacha molekulyar massasiga bog'liqligini aniqladi. Bir xil sharoitda molekulyar massasi katga bo'lgan polimer molekulyar massasi kichik bo'lgan polimerga qaraganda tezroq destruktsiyaga uchraydi. Har bitta makromolekulaga to'g'ri keladitan uzilgan bog'lar soni polimerning molekulyar massasi ortishi bilan ortib boradi, ya'ni yuqoriroq molekulyar massaga ega bo'lgan polimer destruktsiyalanganida uning molekulyar massasi keskin kamayishi kuzatiladi.

SHuningdek, polimerning to'la destruktsiyalanishi uchun ketgan vaqt polimer gomologik qatorlarining hamma fraktsiyalarida bir xil bo'ladi, u uzilgan bog' sonlarining yig'indisi bilan aniqlanadi. SHuning uchun destruktsiyalanish jarayonining borishiga polimer strukturasi ta'sir qilmasa, destruktsiya polimerning polidisperslik darajasining kamayishi bilan sodir bo'ladi. Bunday xolat juda ko'p tajribalar asosida tasdiqlangan.

Polikondensatlanish reaksiyasi bo'yicha mustaqil tayyorgarlik uchun nazorat savollari

- 1 Polikondensatlanish va polimerlanish reaksiyalarining asosiy farqlari.
- 2 Polikondensatlanish reaksiyasining yo'nalishi qanday mezonlarga bog'liq?
- 3 Quyidagi polikondensatlanish reaksiyalari natijasida hosil bo'ladigan murakkab poliefirlarning strukturalarini tasvirlang:



Harbir polimerning strukturasi reaksiyon aralashmadagi reagentlarning misbiy miqdoriga bog'liqmi? Agar bog'liq bo'lsa, farq nimadan i'toratligini tushuntiring.

- 4 Muvozanatlari va muvozanatsiz polikondensatlanish tushunchalari.
- 5 V.V.Korshakning noekvivalentlik qoidasi.
- 6 Karzers tenglamasining ahamiyati nimada?
- 7 Polikondensatlanish reaksiyasida qanday destruktiv reaksiyalar mavjud? Ularni yozing.
- 8 Adipin kislotasi va geksametilendiamininning ekvimolyar miqdorida polikondensatlanishda reaksiyaning quyidagi tugallanish darajalarida: 0,500; 0,800; 0,900; 0,950; 0,970; 0,980; 0,990 va 0,995 o'rtacha raqamiy polimerlanish darajasini hisoblang.
- 9 Reaksiya unumi 99,5% bo'lgandagi 15000 molekulyar massali poliamid olish uchun adipin kislotasi va geksametilendiamininning boshlang'ich nisbati qanday bo'lishi kerakligini hisoblang. Bunday polimer makromolekulalari uchlarida qanday guruhlar bo'ladi?
- 10 Polikondensatlanish reaksiyasida funktsional gruppalarining o'rtacha miqdori $f = 2$ va polimerlanish darajasining o'rtacha miqdori $\bar{n} = 10$ bo'lsa, reaksiyaning tugallanish darajasi nechaga teng?
- 11 Agar polikondensatlanish reaksiyasida funktsional gruppalarining o'rtacha miqdori $f = 1,92$ ga teng bo'lib, reaksiyaning tugallanish darajasi $p = 1$ ga teng bo'lsa, polimerlanish darajasi \bar{x} ning o'rtacha miqdorini aniqlang.

POLIKONDENSATLANISH REAKSIYASI BO‘YICHA LABORATORIYA ISHLARI

2.1-tajriba. Fenolni formal’degid bilan polikondensatlanishi

Ishdan maksad: Fenol-formal’degid smolalarini kislota muxitida (1-variant) va ishqoriy muxitda (2-variant) olish.

Reaktivlar: Fenol, formal’degid, xlorid kislota (1 n eritma), urotropin.

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

Ishning bajarilishi: 200 ml sıfimli kolbaga (sovutgich va termometr bilan jihozlangan) 9,4 g (0,1 mol') fenol solib 40-50°S gacha qizdiriladi. Fenol suyuqlangach 8,5ml (0,085mol') 36% formalin quyiladi. Aralashtirilib bo’lingach 1 n HCl eritmasidan 5 ml (0,005mol') quyiladi. So’ngra aralashma 80°S da 10-15 min. teskari sovutgich o’matilgan holda, kolbada qizdiriladi. 10-15 minutdan so’ng kolbadagi aralashma loyqalanadi va qavatlanadi. SHundan so’ng kolbani yana 0,5 soat davomida qizdiriladi. Kolbadan tepaga ajralib chiqqan qavatini ajratib olib, qolgan qismidan vakumda (100mm. simob ust.) suvni haydab olinadi. Suvni haydab olinganda kolbani harorati 50°S dan pastga tushmasligi kerak. Reaksiya tugagach kolbadan smolasini farfor kosachasiga to’kib olinadi. Ishning bajarilishida o’qituvchi tomonidan olingen smolani urotropin yordamida qotirish vazifasi ham berilishi mumkin. Buning uchun 2 g smola olinib hovonchada 0,2 g urotropin bilan eziladi. 150°S gacha qizdirilgan pipetkaga temir plastinka qo’yib

45x45 mm. maydonchada metall belkurakcha yordamida xosil bo`lgan aralashma yoyiladi. Ma`lum vaqt dan so`ng smola qotadi.

Vazifa: Reaktsiya sxemasini yozish, smolani suyuqlanish haroratini topish, eruvchanligini tekshirish.

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

Ishning bajarilishi: Kolbaga 9,4 g (0,1 mol') fenol solinib ustiga 9,2 ml (0,11 mol') 36% formalin eritmasi quyiladi. Aralashtirilgan massaga 0,8 ml (0,01 mol') 30% li ammiak eritmasi quyiladi. So`ngra kolbani asbestos setkasiga joylashtirilib 40 minut davomida qaynaguncha isitiladi. Bu holda ham kolbadagi suyuqlik loyqalanadi va qavatlanadi. Hosil bo`lgan suvni bu usulda ham vakumda xaydab olinadi. Kolbadagi harorat 80°С ga etganda suvni haydash to`xtatiladi. Hosil bo`lgan smola farfor kosachasiga solib olinadi.

2.2-tajriba. Limon kislotasini etilenglikol' bilan polikondensatlash

Reaktivlar: Limon kislotasi – 96 g.

Etilen glikol – 4 g.

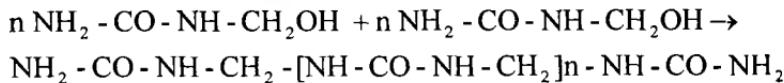
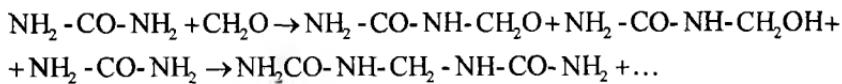
Kerakli asboblar: Aralashtirgich, teskari sovtigich, din va starik tuzog`i, termometr bilan tutashtirilgan uch og`izli kolba.

Ish metodikasi: Limon kislotadan 96 g va etilen glikoldan 4 g tortib uch og`izli kolbaga solinadi. Reaktsiyadan ajralib chiqayotgan suv va

suv bug'i qo'shilib chiqqan glikol bug'ini ushlab qolish uchun reaktsion kolba teskari sovutgich dinstarik tuzog'i bilan tutashtiriladi va aralashmani 150-155 gradusda qizdiriladi. Reaktsion aralashmani elim holga o'tishi reaktsiya tugallanganidan darak beradi. Agar sovutilgandan olingan namunalar shishasimon hosil qilsa qizdirishni to'xtatish kerak.

Topshiriqlar: 1. limon kislotani etilen glikol' bilan mumkin bo'lgan reaktsiya tenglamasini yozing.

Natijalar:



ADABIYOTLAR

1. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, 2005, 367 с.
2. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Учебник, М.: Высшая школа, 1981.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Учебное пособие. М.: Химия, 1978.
4. Стрепихеев А.А. Деревицкая В.А. Основы химии высокомолекулярных соединений. Учебное пособие, М.: 1976.
5. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. М.: Химия, 1978
6. Мусаев У.Н., Бабаев Т.М., Курбанов Ш.А., Хакимжонов Б.Ш., Мухамедиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошк.: Университет, 2001.
7. Практикум по высокомолекулярным соединениям. Под ред. В.А. Кабанова, М.: Химия, 1985.
8. Мусаев У.Н. Юқоримолекулали бирикмалар кимёси. Маърузалар матни, Тошкент: ЎзМУ, 1999.
9. Аскадский А.А., Кондрашенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. -М.: Научный мир, 1999.
10. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Учебник. Москва, «Академия», 2005 г.
11. Zhenbin Chen, Vingzhu Liu, Songmei Ma. Synthesis and modification of salt-resistant superadsorbent polymers // Reactive & Functional Polymers.-2005.-62.-1.
12. Hossein Omidian, Joze G. Rocca, Kinam Park. Advances in superporous hydrogels (Review)// J. of Controlled Releas.-2005.-102.
13. Omidian H., Park K. Experimental design for the synthesis of polyacrylamide superporous hydrogels //Journal of Bioactive and Compatible Polymers.-2002.-17.-6
14. Zakir M.O. Rzaev_, Sevil Dincer, Erhan Piskin. Functional copolymers of N-isopropylacrylamide for bioengineering applications // Prog. Polym. Sci. -32. -2007.

Monomerlarning binar sistemalari uchun sopolimerlanish konstantalari

Illova 1

<i>Monomer</i>		<i>r₁</i>	<i>r₂</i>	<i>t^oC</i>
<i>M₁</i>	<i>M₂</i>			
Akrilamid	Akril kislota	0,6±0,02	1,43±0,03	25
	Akrlonitril	0,65	2,34	60
	Metilakrilat	130±0,05	0,05±0,05	60
Akril kislota	Vinilatsetat	2,0±0,03	0,1±0,01	70
	Stirol	0,025±0,02	0,15±0,01	60
	Akrlonitril	2,0	0,13±0,02	70
Vinil atsetat	Metakril kislota	0,01±0,01	20,0±2,2	70
	Metilmetakrilat	0,035±0,03	28,6±1,1	30
	Stirol	0,01±0,01	55±10	60
	Akrlonitril	0,84±0,05	1,4±0,1	60
	Tetraxoretilen	6,8±0,5	0	60
Akrlonitril	Akril kislota	0,35±0,01	1,15±0,02	50
	Vinil atsetat	4,05±0,3	0,061±0,013	60
	Metilmetakrilat	0,13±0,05	1,16±0,22	60
	Stirol	0,2±0,02	0,3±0,08	40
Stirol	Butadien	0,23±0,07	1,07±0,04	80
	Alilatsetat	90±2,0	0,01±0,01	60
	Vinilxlorid	0,045±0,01	12,4±0,04	60
	Metilmetakrilat	0,52±0,26	0,46±0,026	60
Metakrilamid	N-vinilpirrolidon	15,7±0,5	0,45±0,05	50
	Metakril kislota	0,030±0,02	2,5±0,1	70
	Metilakrilat	0,22±0,01	2,0±0,1	65
Butadien	Metilmetakrilat	0,47±0,04	1,5±0,02	65
	M-metilstirol	0,76±0,04	0,035	50
	Stirol	0,15±0,08	0,78±0,01	60
	Etilakrilat	0,99±0,10	0,91±0,10	-

Ba'zi monomerlarning "Q va e" qiymatlari

<i>Monomer</i>	<i>Q</i>	<i>e</i>	<i>Monomer</i>	<i>Q</i>	<i>e</i>
Akrimlamid	1,30	1,18	Metakrilamid	1,46	1,24
Akril kislota	1,15	0,77	Metakrilonitril	1,12	0,81
Akrilonitril	0,60	1,20	Metilakrilat	0,42	0,60
Vinilatsetat	0,026	-0,22	Etilakrilat	0,52	0,22
N-vinilpirrolidon	0,14	-1,14	Etilmetakrilat	0,56	0,17
1,3-butadien	2,39	-1,05	Metilvinilketon	0,69	0,68
N-butilakrilat	0,50	1,06	M-metil stirol	0,91	-0,72
Etilen	0,015	-0,20	n-metil stirol	1,27	-0,98
Vinilxlorid	0,044	0,20	n-xlorstirol	1,03	-0,33
N-butilakrilat	0,50	1,06	Tetraftor etilen	0,049	1,22
Malein angidrid	2,25	2,25	M-divinilbenzol	3,35	-1,77
Metilmetakrilat	0,74	0,40	Metakril kislota	2,34	0,64

MUNDARIJA

NAZARIY QISM

1. Kirish	3
2. 1. Radikal sopolimerlanish reaksiyaları	4
3. Sopolimerlanish konstantasini aniqlash usullari.	
Mayo-Lewis usuli	11
4. Faynman-Ross usulu	12
5. Kelen-Lvodoski usulu	13
6. Analitik (threoblast) usuli	14
7. Mayo-Lewis usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash ..	16
8. Faynman-Ross usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash ..	17
9. Kelen-Lvodoski usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash ..	19
10. Anatilik (threoblast) usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash ..	20
11. Mustaqil tuyvorganlik uchun nazorat savollari.....	22
Sopolimerlanish reaksiyasi bo'yicha laboratoriya ishlari	
12. 1.1-taribbu Stirolin metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi..	23
13. 1.2-taribbu Metilmekratilatni metakril kislotasi bilan sopolimerlanishi ..	25
14. 1.3-taribbu Stirol bilan metakril kislotasini turli erituvchilar ishtirokida sopolimerlanishi ..	26
Nazariy Qism	
15. 2. Polikondensatlansh reaksiyaları.....	28
16. Polikondensatlanshning turlari.....	29
17. Karozers tenglanshi	30
18. Korshukov funksional guruhlar noekvivalentligi qoidasi...	32
19. Polikondensatlanshning destruktiv reaksiyaları.....	35
20. Polikondensatlansh reaksiyasi bo'yicha mustaqil tuyvorganlik uchun nazorat savollari.....	38
Polikondensatlansh bo'yicha laboratoriya ishlari	
21. 2.1-taribbu Fenolni formal'degid bilan polikondensatlanshi..	39
22. 2.2-taribbu Unou kislotasini etilenglikol' bilan polikondensatlanshi ..	40
23. Adabiyotlar	42
24. Illova 1	43
25. Illova 2	44

