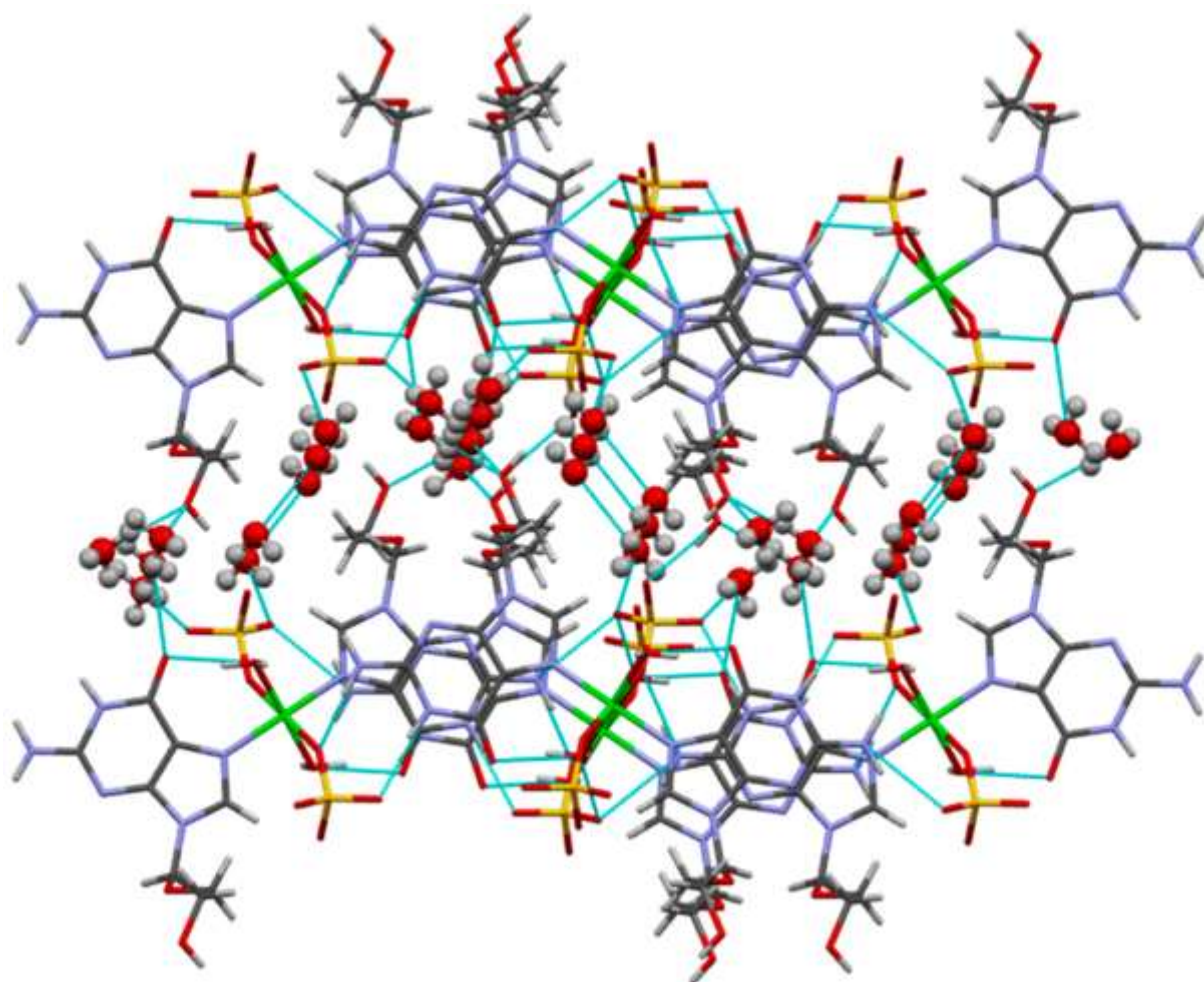


G.A.XUDOYNAZAROVA, B.A.MAVLANOV, A.A.HAYDAROV

YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR
KIMYOSIDAN
LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI



**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA
MAXSUS TA'LIM VAZIRLIGI
BUXORO MUHANDISLIK TEXNOLOGIYA INSTITUTI
BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI**

***YUQORI MOLEKULYAR BIRIKMALAR
KIMYOSIDAN
LABORATORIYA MASHG'ULOTLARI***

O'QUV QO'LLANMA

**5140500 -kimyo, 5320400 - kimyoviy texnologiya (yuqori molekulali
birikmalar) va 5321800 - rezinotexnik mahsulotlar ishlab chiqarish
texnologiyasi ta'lim yo'nalishlari bakalavrlariga mo'ljallangan**

UDK 541.64: 547. 076.3.

G.A.Xudoynazarova, B.A.Mavlanov, A.A.Haydarov. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosidan laboratoriya mashg'ulotlari. O'quv qo'llanma. 2020.–272 b.

Buxoro muxandislik texnologiya instituti Ilmiy kengashining 2020 yil 30-yanvardagi 5-son qarori bilan chop etishga ruxsat etilgan.

Taqrizchilar: **t.f.d., dots.R.I.Adilov** (ToshKTI, “YuMB va plastmassalar texnologiyasi” kafedrası mudiri)

k.f.d.,prof.H.B.Do'stov (BuxMTI, “Neft va gaz ishi” kafedrası)

Mazkur o'quv qo'llanma yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanidan laboratoriya mashg'ulotlarini bajarish uchun yozilgan bo'lib, 5140500 -kimyo, 5320400 - kimyoviy texnologiya (yuqori molekulali birikmalar) va 5321800 - rezinotexnik mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasi ta'lim yo'nalishlari bakalavrlariga mo'ljallangandir. Qo'llanma sodda, ravon yozilgan bo'lib, unda har bir mavzu bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlarini bajarishda zarur bo'lgan reaktivlar, idish va jihozlar keltirilgan. Shuningdek ishning bajarish tartibi, bajariladigan topshiriqlar aniq bayon qilingan. Ushbu qo'llanmadan magistrlar va muhandis-texnologlar ham foydalanishlari mumkin.

Данное учебное пособие создано для бакалавров обучающихся по направлению 5140500 - Химия, 5320400 - Химическая технология (высокомолекулярные соединения) и 5321800 - Технология производства резинотехнических продуктов, по предмету Химия высокомолекулярных соединений для выполнения лабораторных работ. Учебное пособие написано доходчиво, по каждой теме для выполнения работ приведены необходимые реактивы, приборы и посуды, даны порядок выполнения работ и чётко поставлены задания. Этим учебным пособием могут пользоваться не только бакалавры но и магистры, так же инженера-технологи.

This study guide was created for bachelors studying in the direction 5140500 - Chemistry, 5320400 - Chemical Technology (high molecular compounds) and 5321800 - Production Technology of rubber products, in the subject Chemistry of High Molecular Compounds for laboratory work. The manual is written intelligibly, on each topic for the execution of the work, the necessary reagents, devices and utensils are given, the order of the work is given, and the tasks are clearly set. This tutorial can be used not only by bachelors but also masters, as well as process engineers.

© G.A.Xudoynazarova, B.A.Mavlanov, A.A.Haydarov. 2020

SO'Z BOSHI

Jahonga yuz tutayotgan mustaqil O'zbekistonimizda "Kadrlar tayyorlash milliy dasturi"ning bosqichma – bosqich amalga oshirilishi yuqori saviyaga ega bo'lgan har tomonlama barkamol, yetuk, dunyo andozalariga javob beradigan yosh avlodni komil inson qilib tarbiyalashda o'z samarasini ko'rsatmoqda.

Bo'lajak kimyogarlarni kimyo fanini turli tarmoqlari qatorida yuqori molekulyar birikmalar kimyosining hozirgi zamon yutuqlariga tayangan holda tayyorlash muhim vazifalardan biri hisoblanadi. Mazkur o'quv qo'llanma yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanidan laboratoriya mashg'ulotlarini bajarish uchun yozilgan bo'lib, 5140500 -kimyo, 5320400 - kimyoviy texnologiya (yuqori molekulali birikmalar) va 5321800 - rezinotexnik mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasi ta'lim yo'nalishlari bakalavrlariga mo'ljallangandir.

O'quv qo'llanma 5140500 -kimyo, 5320400 - kimyoviy texnologiya (yuqori molekulali birikmalar) va 5321800 - rezinotexnik mahsulotlar ishlab chiqarish texnologiyasi ta'lim yo'nalishlarining yangi dasturi asosida tuzilgan bo'lib, asosan laboratoriya mashg'ulotlarni bajarishni o'z ichiga oladi. Qo'llanma sodda, jonli tilda tuzilgan bo'lib, unda har bir mavzu bo'yicha laboratoriya mashg'ulotlarini bajarishda zarur bo'lgan reaktivlar, idish va jihozlar keltirilgan. Shuningdek ishning tartibi, bajariladigan topshiriqlar aniq va ravon bayon qilingan.

Talabalarning o'zlashtirilganligini aniqlash maqsadida rejalashtirilgan boblar bo'yicha test savollari berilgan bo'lib, talabalar test savollariga javob izlash orqali fandan nazorat ishlariga tayyorlanishga imkon yaratiladi. Shu bilan bir qatorda o'quv qo'llanma oxirida laboratoriya mashg'ulotlarni bajarishda va hisobotlarni tayyorlashda hamda hisoblash natijalarini amalga oshirish uchun zarur bo'lgan ilova qismi ham keltirilgan.

Mualliflar o'z vaqtlarini ayamadan qo'llanmani ko'rib chiqqan va foydali maslahat bergan taqrizchilar t.f.d.,dots.R.I.Adilov va prof.H.B.Do'stovlarga o'z minnatdorchiligini bildiradi.

Mualliflar

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi laboratoriyasida ishlashning xavfsizlik texnika qoidalari

1.1.Umumiy qoidalar

1. Laboratoriyada ishlagan vaqtda ozodalik, tartib, tinchlik saqlash va xavfsizlik texnikasining barcha qoidalarga rioya qilish kerak.
2. Tartibsiz, beparvolik va shoshma shosharlik bilan ishlash tajribaning noto'g'ri bajarilishiga va laboratoriyada baxtsiz voqealar yuz berishiga sabab bo'ladi. Laboratoriyada suv ichish va ovqatlanish mutlaqo mumkin emas.
3. Gaz, suv va elektr bilan ishlaganda ish tugagandan so'ng jo'mraklarni berkitib, elektrni o'chirib qo'yish kerak.
4. Vodoprovod rakvinasiga qog'oz, qum, qattiq moddalar, kislota, ishqor, oltingugurt birikmalari, yonuvchi suyuqliklar, erituvchilarni to'kish mumkin emas.
5. Har xil idishlar va laboratoriya asboblari sarajomlik va ehtiyotlik bilan ishlatish lozim.
6. Har bir ishni o'qituvchining ruxsati bilan boshlash kerak. Ish rejasi daftariga to'la yozilib, uni o'qituvchi tasdiqlagan bo'lishi kerak. O'tkazilayotgan tajribaga aloqasi bo'lmagan ishlar bilan laboratoriyada shug'ullanish mumkin emas.
7. Har bir ishni bajarishdan oldin idish va asboblarni yaxshilab ko'zdan kechirish lozim. Ularning to'g'ri yig'ilganligiga va tayyorlangan reaktivlarning miqdori to'g'ri ekanligiga qanoat hosil qilingandan so'ng ishni boshlash mumkin.
8. Tajribani to'liq tushunmay turib, ishni boshlash yaramaydi.
9. Ish stolining ustini har xil asboblari, idishlar, reaktivlar, qog'ozlar bilan band qilmay, uni tartibli va ozoda tutish zarur.
10. Laboratoriyada o'qituvchisiz va laborantsiz talabaning o'zi tajriba bajarishi qat'ian taqiqlanadi.
11. Tajriba boshlashdan oldin reaksiya uchun ishlatiladigan moddalarning xossalari (qaynash va suyuqlanish harorati, yonuvchanligi, zaharli ekanligi, o'yuvchanligi va boshqa xossalari) bilish zarur.
12. Agar ishlatiladigan moddalarning sachrash xavfi bo'lsa (kislota va ishqorni katta idishdan kichik idishga quyish, tuzlarni suyuqlantirish, o'yuvchi va o'tkir

hidli moddalarni havonchada maydalash va boshqalarda) hamma vaqt ko'zoynak taqib olish zarur.

13. Vakuum hosil qiluvchi asboblardan bilan ishlashda (vakuumda moddalarni haydash, vakuum – shkaf va eksikatorlarda moddalarni quritish kabi ishlarda), metall holdagi natriy bilan ishlashda va moddaning suyuqlanish haroratini, sulfat kislotada aniqlash vaqtida ham ko'zoynak taqib olish shart.

14. Qizdirish asboblarning yoki reaksiya vaqtida gaz ajralib chiqishi mumkin bo'lgan idishlarning og'zini mahkam bekitmay, havo kirib turadigan joy qoldirish zarur.

15. Reaksiya boradigan, qizdirilayotgan va moddalar aralashtirilayotgan asboblardan ustiga engashmay ishlash kerak.

16. Shisha kapillyarlar va naylar bilan ishlashda ehtiyot bo'lish kerak, aks holda qo'lni kesib olish mumkin. Shisha naylarning og'ziga tiqin tiqishdan oldin, nay og'zini gaz gorelkasida suyuqlantirib, qirralarni yo'qotish zarur. Tiqinni esa glitserin bilan moylab, shisha nay og'ziga ohistalik bilan kiritish kerak.

1.2.Yonuvchi moddalar bilan ishlash qoidalari

1. Yonuvchi suyuqliklar (efir, benzol, toluol, benzin, spirt, atseton va boshqalar) bilan ishlashda juda ehtiyot bo'lish kerak. Ularni ish stolida ko'p miqdorda saqlash yaramaydi.

2. Yonuvchi suyuqliklarni ochiq gaz alangasida yoki ochiq elektr plitasida qizdirishga yo'l qo'yilmaydi. Ularni qizdirish kerak bo'lsa, suv, moy yoki qum hammomidan foydalanish zarur.

3. Yonuvchi suyuqliklarni og'zi ochiq idishda qizdirish taqiqlanadi. Ularni og'ziga qaytarma sovutgich o'rnatilgan kolbalarda, juda to'latib yubormay qizdirish kerak.

4. Laboratoriyada o't chiqsa, shoshilmasdan, gaz jo'mraklarini bekitish va olovga yaqin turgan yonuvchi moddalarni uzoqqa olib qo'yish kerak. Agar biror idishdagi ozroq suyuqlik o't olib ketsa, uni adyol yoki asbest qog'oz bilan darhol yaxshilab o'rash kerak. Agar yonayotgan suyuqlik stol ustiga to'kilsa, uni qum sepib o'chirish yoki uning ustiga adyol yopish kerak. Agar alanga o'chmasa, uni o't o'chirish asbobi bilan o'chirish va o't o'chirish komandasiga darhol xabar berish

kerak. Agar talaba ustidagi kiyim yona boshlasa, bu talabani adyol bilan o'rab, o'tni o'chirish kerak.

5. Terisi kuygan talabaning terisini kaliy permanganatning quyuq eritmasi bilan ho'llash yoki kuyishga qarshi dori surish lozim.

1.3.Zaharli va o'yuvchi modda bilan ishlash qoidalari

1. Zaharli va o'tkir hidli moddalar bilan ishlashda ish havoni tortib oluvchi mo'rili shkafda bajarilishi kerak. Ishlash oldidan mo'rili shkaf vintilyatorini ishga solib, shkaf ichidagi havoni doimo tozalab turish zarur.

2. Zaharli va o'yuvchi moddalarni qo'l bilan ushlash yaramaydi, aks holda, talaba teri orqali zaharlanishi mumkin.

3. Metall holdagi simobni to'kib yubormaslik kerak, chunki uning bug'i havoni zaharlaydi. Simob bilan qilinadigan ish tunuka idish ustida olib borilishi lozim, to'kilgan simobni tozalab terib olish, qolgani ustiga oltingugurt sepib qo'yish zarur.

4. Konstentrlangan sulfat kislotani suyultirish kerak bo'lsa, suvni kislotaga emas, balki kislotani suvga jildiratib qo'yish kerak, aks holda, kislotada sachrash, idish esa sinib ketishi mumkin. Terining kislotaga tegib kuygan joyini oldin juda ko'p suv bilan yuvib so'ngra soda eritmasi bilan chayish kerak.

5. Terining ishqor tegib kuygan joyini oldin suv bilan yaxshilab yuvish, so'ngra suyultirilgan sirka kislotasi bilan chayish kerak.

6. Terining organik moddalarda kuygan joyini ko'p miqdorda organik erituvchilar (spirt, benzol) bilan tozalash kerak.

7. Brom bilan ishlashda uni hidlamaslik va undan ko'zni uzoqroqda tutish kerak. Brom teriga tushmasligi lozim, chunki u terini juda tez va qattiq kuydiradi.

8. Zaharli va o'yuvchi moddalarni maydalashda ko'zoynak taqib olish va rezina qo'lqop kiyish zarur.

9. Zaharli va o'yuvchi moddalar bilan ishlab bo'lgandan keyin qo'lni sovunlab yuvish va ish joyini yaxshilab tozalash zarur.

10. Metall holdagi natriyni kerosin ichida saqlash kerak. Uni suvdan ehtiyot qilib qog'oz ustida kesish va bu qog'ozni tunuka ustida yoqib yuborish zarur. Metall

holidagi natriyning qoldiqlarini axlat qutisi yoki boshqa yerga tashlamay, kerosin ichida saqlash kerak. Natriyning mayda qoldiqlarini spirtga oz-ozdan solib, eritib yuborish zarur.

11. Moy hammomi bilan ishlashda uning haroratini termometr bilan tekshirib turish kerak. Moyni o't olish haroratigacha qizdirish yaramaydi. Qizib turgan moy ustiga suv tomchisi yoki reaksiya suyuqligi to'kilmasligi zarur, aks holda moy sachrashi va hatto, yonib ketishi ham mumkin.

1.4. Shisha bilan ishlash qoidalari

Kimyoviy laboratoriyada ishlatiladigan ko'p asboblardan shishadan yasalgan bo'ladi. Shuning uchun laboratoriyada ishlashni endi boshlayotgan har bir talaba shisha bilan ishlashning eng oddiy usullarini: naylarni qirqish, shishani suyuqlantirib tekislash, naylarni bukish, kapillyarlar yasash, naylarni uchini bekitish, uchburchaklar yasash, polimer solib quyish uchun ampulalar tayyorlashni va h.k. larni bilib olish zarur. Shisha alohida xususiyatlarga ega. Uni har xil usullar bilan ishlash uning mana shu xususiyatlariga asoslangan. Shisha mo'rt, urilishdan va haroratning tez o'zgarishidan oson darz ketadi. Qizdirilgan shishani tez sovutsak u chiniqadi (qattiqligi ortadi), sekin sovuganda esa bo'shashib qoladi.

a) Shishali naylarni qirqish

Diametri 3-7 mm bo'lgan ingichka naylarni qirqish uchun po'latdan yasalgan maxsus pichoq yoki to'rt qirrali yassi egov ishlatiladi. Nayni stol chetiga qo'yib chap qo'l barmoqlari yordamida kesiladigan joyni ushlab turib, egov (yoki pichoq) ning o'tkir tomoni bilan yengilgina bosib arralash orqali iz tushuriladi. Keyin bosh barmoq bilan izni teskari tomondan bosib tutib nayni xuddi uzish kerak bo'lganidek tortib sindiriladi. (1-rasm) Agar nayni uchida ozgina qirqib tashlash zarur bo'lsa va bu uchini qo'l bilan ushlash noqulay bo'lsa u holda iz tushurilgan joyga qizdirib suyuqlantirilgan ingichka nay bosiladi. 40-50 mm diametrli yo'g'onroq naylarni qirqish bir oz qiyinroq. Buning uchun odatda, yo'g'on temir yoki mis simdan yasalgan

ilgak (yarim halqadan) foydalaniladi. Bu ilgakning aylana radiusi nay radiusiga teng bo'lishi kerak.



**1-rasm. Chizilgan shisha nayni
sindirishda qo'lning holati.**



**2-rasm. Yo'g'on naylarni
qirqish.**

Ilgakni (temir yoki mis) cho'g' holatigacha qizdirib tushurilgan iz ustiga kiygiziladi va nay aylantirib turiladi. Bu usul bilan yo'g'on naylarni qirqib shisha halqalar ham yasash mumkin (2-rasm).

Yo'g'on naylarni qirqish uchun boshqa usuldan ham foydalanish mumkin. Aylana izga ip o'raladi va spirt bilan ho'llanib yoqib yuboriladi.

b) Naylarni suyuqlantirib tekislash

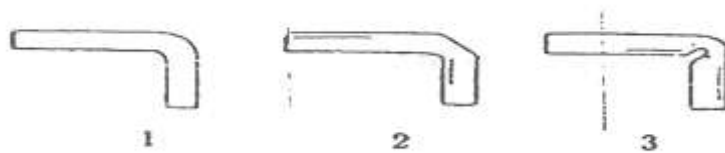
Nayning qirqilgan uchi o'tkir qirrali bo'ladi. U qo'lni qirqishi va kiygiziladigan tiqin yoki rezina nayni ishdan chiqazishi mumkin. Shuning uchun nayning o'tkir qirralarini suyuqlantirib tekislash kerak. Buning uchun shisha nayning o'tkir uchini alanganing yuqori qismiga tutib, aylantirib turib to yumshaguncha va qirralari tekislanguncha qizdiriladi. (buni alanganing sariq rangga kirishidan bilib olish mumkin).

c) Shisha naylarni bukish

Naylarni bukish uchun keng alanga kerak. Keng alangani gaz gorelkasiga "kapdum" nusxa nasadkani kiygizib hosil qilish mumkin.

Nayning bukiladigan joyi (5 - 6 sm) yaxshilab qizdiriladi. Qo'l bilan nayning ikki uchidan ushlab alanganing yuqori qismiga tutiladi va aylantirib turib nayning bukiladigan qismi qizdiriladi. Shisha yumshagandan so'ng (buni alanganing sariq rangga kirishidan bilish mumkin) uni alangadan olinadi va uchlarini yuqoriga qaratib ushlagan holda tekis harakat qilib tezlik bilan bukiladi.

To'g'ri bukilgan nayda qavariqlari va torayib qolgan joylari bo'lmasligi kerak. (3-rasm).

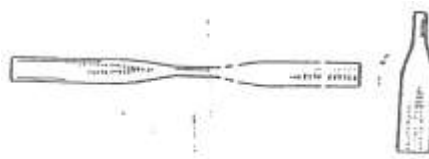


3-rasm. Shisha naylar 1- to'g'ri egilgan, 2-3 not'g'ri egilgan.

Naylarni to'g'ri bukishni osonlashtirish uchun bukiladigan joyni mayda quruq qum bilan oldindan to'ldirish tavsiya qilinadi.

g) *Nayning uchini cho'zish va kapillyarlar tayyorlash*

Uchi cho'zilgan nay yasash oson. Buning uchun nayni to shisha yumshaguncha qizdiriladi va alangadan olib bir oz "cho'ktiriladi". So'ngra cho'ktirilgan yeri yana qizdiriladi va alangadan olib ehtiyotlik bilan sekin-asta kerakli diametr hosil bo'lguncha cho'ziladi. Nayning cho'zilgan qismining devorlari juda yupqa bo'lib qolmasligi uchun oldindan cho'ktirish kerak. Nayning cho'zilgan qismi sovugandan keyin qirqiladi va uchlari suyuqlantirib turib tekislanadi (4-rasm).



4-rasm. Kapillyar naylar tayyorlash.

Kapillyar naylar ham cho'zishda qo'llaniladigan usullardan foydalanib yasaladi, ya'ni: yumshatilgan nay alangadan uzoqlashtiriladi va uchi kerakli holatga kelgunicha ehtiyotlik bilan cho'ziladi

d) *Kichik diametrli naylarning uchini bekitish*

To'xtovsiz aylantirib turib (bir tekis qizishi uchun), nayning uchi alanganing yuqorisida to dumaloq bo'lib bekilguncha qizdiriladi. Odatda nayning bekitilgan uchi yo'g'onroq bo'lib qoladi va sovutilganda "uchib" ketadi. (bir tekis sovumaganidan). Bunday bo'lmasligi uchun va nayning "tubi" nay devori bilan bir xil qalinlikda bo'lishi uchun, nayning uchi bekitilgandan so'ng uni alangadan olib, to tubi dumaloqroq bo'lguncha nayning sovuq uchidan havo puflanadi (ehtiyotlik bilan).

I. POLIMERLANISH REAKSIYALARI

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

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

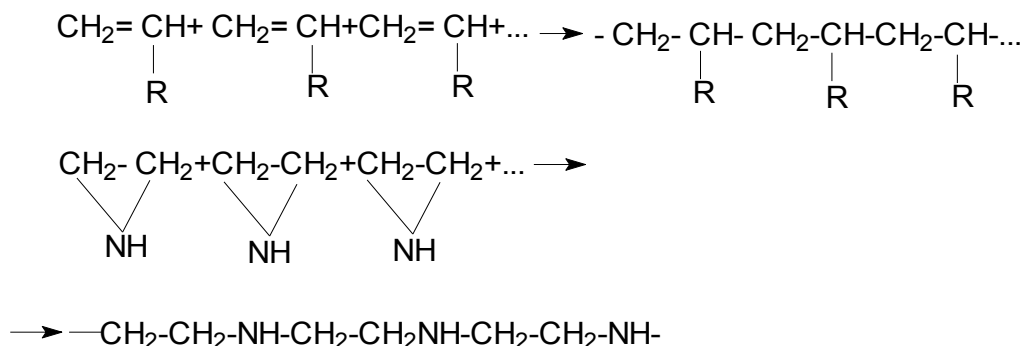
Polimerlanish jarayonida yuqori molekulyar birikmalardan boshqa qo'shimcha mahsulot hosil bo'lmaydi, chunki jarayon nihoyasida hosil bo'lgan polimer tarkibi dastlabki moddaning tarkibiga mos kelishi kerak. Shu sababli polimerlanish jarayonini umumiy holda quyidagicha ifodalash mumkin:



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

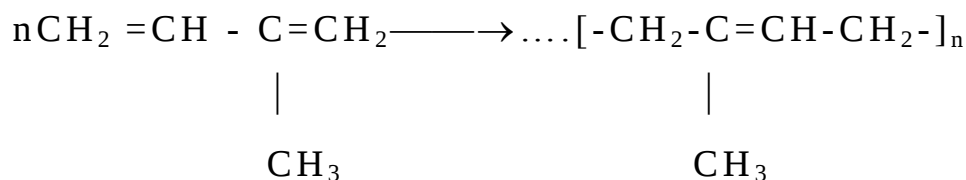
Molekulasi tarkibida qo'sh bog', uchlamchi bog' bilan bog'langan atomlarga ega bo'lgan, shuningdek yopiq halqali quyi molekulyar moddalar polimerlanish jarayoniga kirisha oladi.

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



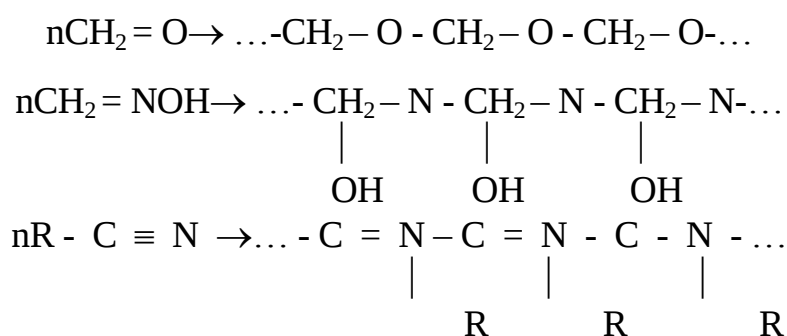
Shu bilan bir qatorda polimerlanish jarayonlari monomerlarning tabiatiga, faolligiga va jarayon sharoitiga qarab molekulalararo ta'sir natijasida geterologik parchalanish, ya'ni ionlarga ajralish yoki gomolitik parchalanish, ya'ni faol erkin

radikallar hosil bo'lishi natijasida polimerlanish jarayon amalga oshadi. Ba'zi hollarda polimerlanish jarayoni, zaryad uzatuvchi komplekslar (ZUK) ta'sirida sodir bo'ladi. Polimerlanish natijasida monomer molekulasida tuzilishidagi to'yinmagan bog'lar to'yingan birlamchi valent bog'larga aylanadi: dien, uglevodorodlarda esa qo'shbog'lar kamayib boradi. Masalan:



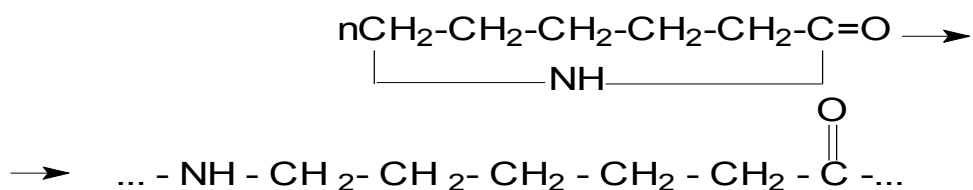
Yuqorida qayd etilgan to'yinmagan uglevodorodlar va ularning bir qator hosilalaridan polimerlanish tufayli sanoat uchun qimmatli xom-ashyo hisoblangan karbozanjirli yuqori molekulyar birikmalar olinadi. Bular orasida polietilen, polipropilen har xil fazoviy tuzilishga ega bo'lgan polibutilen, polivinilxlorid, poliviniledenxlorid, polivinilftorid, turli xil, kauchuklar, teflon, yuqori haroratga chidamli ftoroplastlar, poliakrilatlar, polivinilasetatlar, poliakrilonitril va ularning o'zaro polimerlanishidan hosil bo'lgan sopolimerlar ko'plab ishlab chiqarilmoqda. Sintetik tola, sun'iy charm va plastmassalarning qator turlarini ishlab chiqarishda, asosan, etilen va uning hosilalari polimerlanadi. Tarkibida ikki qo'shbog bo'lgan dien, uchlamchi bog'i bo'lgan asetilen uglevodorodlarning polimerlari asosida kauchuklar, yuqori haroratga chidamli materiallar olinadi.

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



Shuningdek, yopiq halqali tuzilishga ega bo'lgan geteroorganik birikmalarning polimerlanishi natijasida ham geterozanjirli chiziqli tuzilishga ega bo'lgan

polimerlar- hosil bo'ladi. Masalan: etilenoksiddan polietilenoksid, kaprolaktamdan polikaprolaktam hosil bo'ladi:

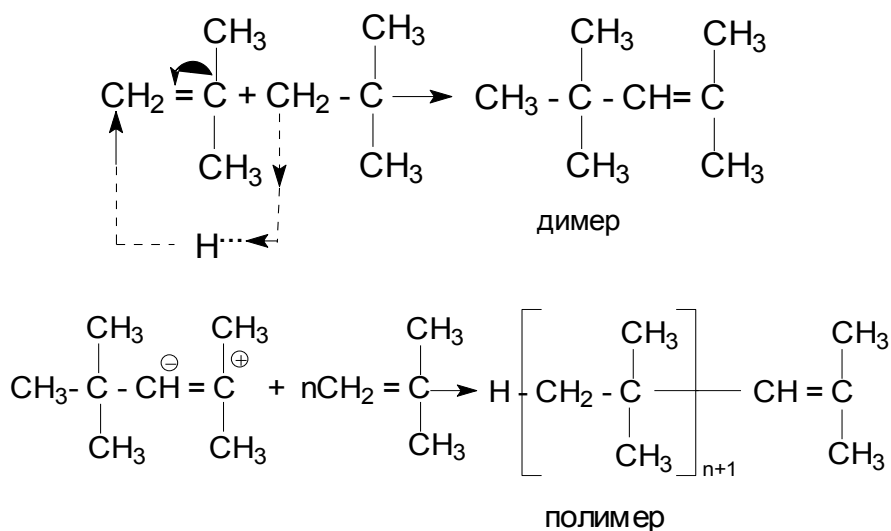


Polimerlanish jarayonida yopiq zanjirli monomerlardan chiziqli polimerlarning olinishi o'ziga xos jarayon bo'lib, uni keyinroq mufassal ko'rib chiqish maqsadga muvofiqdir. 30 - yillarda N. N. Semyonov tomonidan alohida jarayonlar (zanjir reaksiyalar) nazariyasining asoslari yaratilgandan keyin ko'pgina kimyoviy reaksiyalar aynan zanjirli mexanizm asosida kechishi har tomonlama ilmiy asoslanib, amaliy tajribalar orqali tasdiqlandi.

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

monomer molekulasining o'zaro birikish reaksiyasi amalga oshishi uchun talaygina energiya talab qilinadi (chunki monomerlar faollashganidagina reaksiyaga kirisha oladi).

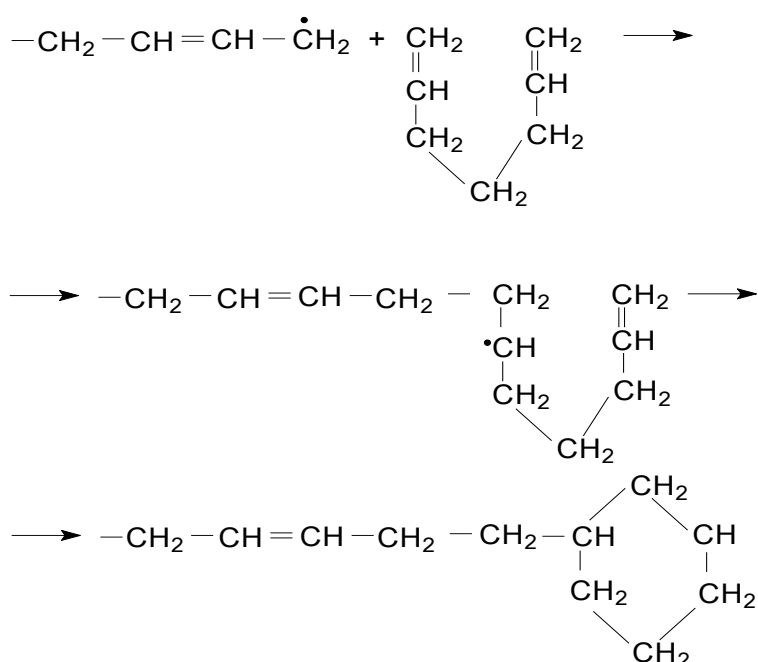
Polimerlanish jarayoni monomer molekulalarining o'zaro va oraliq mahsulotlar bilan birikishi uchun reaksiyaga kirishayotgan molekuladan biror atomning tezda boshqa molekulaga kuchishi, ya'ni «migrasiyasi» natijasida ham sodir bo'la oladi. Polimerlanishning bu turiga bosqichli yoki migrasion polimerlanish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



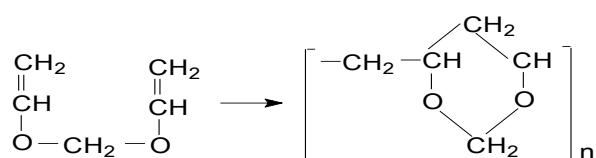
Olefinlar va ularning hosilalari orasida izobutilenga o'xshash bunday talabga javob beradigan monomerlar deyarli kam, shuning uchun polimerlanishning bu turi olefinlarda kam uchraydi. Biroq shunday qator monomerlar mavjudki, ular ma'lum sharoitda, migrasion polimerlanadi, lekin dastlabki monomer bo'g'inining tarkibi oxirgi mahsulot tarkibi va tuzilishi bilan ham farqli ravishda o'zgaradi. Bunday polimerlanish jarayoni polimer makromolekulasining ichki qismida yangi bog'lanishlarning hosil bo'lishi bilan yoxud bir yoki bir necha atomlar guruhi zanjir bo'ylab ko'chishi yoki jarayon davomida quyi molekulyar moddalar ajralib chiqishi bilan boshqa jarayonlardan farq qiladi. Ba'zi hollarda dien uglevodorodlarning polimerlanish jarayonida, aniqrog'i zanjirning o'sishi paytida monomer halqasining ichki qismida yangi atomlararo bog'lanish hosil bo'lishi

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

Masalan:

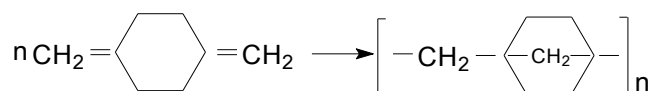


Bunday monomerlar guruhiga divinililasetatlar, diallilefirlar, diallilammoniyli tuzlari va hokazolar kiradi:

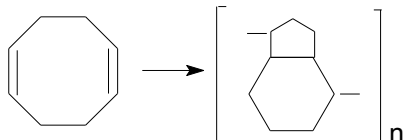


Ba`zi yopiq zanjirli to`yinmagan monomerlarning polimerlanishi natijasida ham zanjirning ichki qismida qo`shimcha yangi bog`lar hosil qilgan yopiq zanjirli polimerlar hosil bo`ladi.

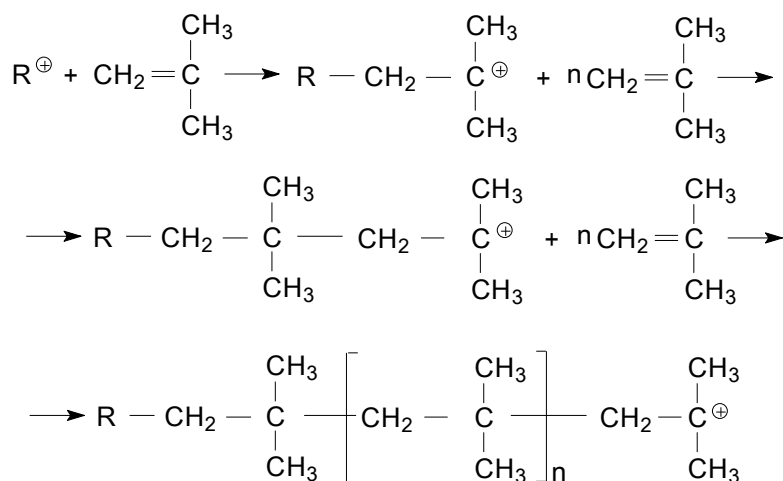
Masalan 1,4 – dimetilsiklogeksanning polimerlanishi natijasida



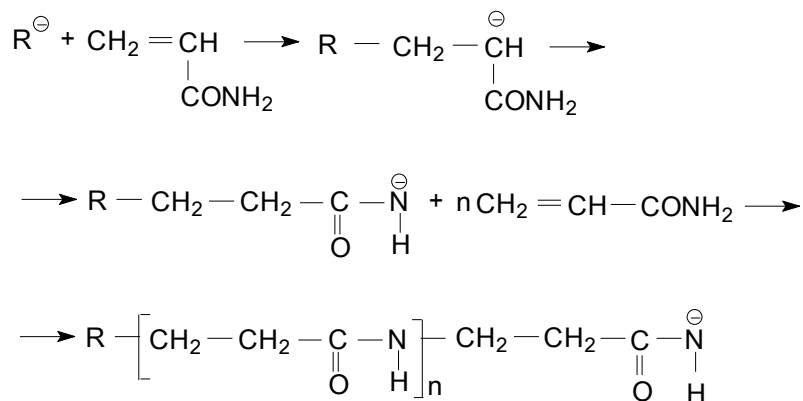
Polidimetilsiklogeksan, shuningdek, 1,5- siklooktadien polimerlanganda poli 1,5- siklooktadien hosil bo`ladi.



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



Xuddi shuningdek, ba'zi, amidlarning polimerlanishi



Yoki propilenning va boshqa monomerlarning katalizatorlar ishtirokida polimerlanishida ham shu ahvol kuzatiladi. Bulardan tashqari polimerlanish

jarayonida H atomidan og'irroq atomlar yoki atomlar guruhining migrasiyasi ham hollarda kuzatiladi. Masalan, xlor ioni yoki metall guruhi va boshqa atomlar guruhining reaksiya natijada ko'chishi kabi hollar haqida keyinroq izomerizasion polimerlanish qismida batafsil to'xtalib o'tamiz.

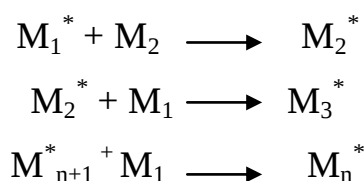
Umumiy holda polimerlanish jarayonini zanjirning o'sishiga olib keladigan faol markazning tabiatiga va zanjirning o'sish qonuniyatiga qarab bir-biridan quyidagicha ajratiladi.

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

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

Faol markazning hosil bo'lishi uchun katta energiya talab qilinadi. Shu sababdan bu bosqich kichik tezlik bilan boradi. Tashqaridan berilgan energiya (issiqlik, yorug'lik, ultrabinafsha nur, radiasion, rentgen va lazer nurlari hamda kimyoviy energiya) yordamida monomer molekulasi kimyoviy bog'ning uzilishi natijasida monomer faollanadi, ya'ni molekula birikishi yoki o'sish xususiyatiga ega bo'ladigan faol markaz hosil qiladi: $M_1 = \frac{h\nu}{t} M_1^*$

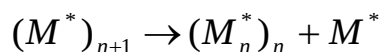
Makromolekula zanjirining o'zishi kam miqdor energiya talab qilsa, bu jarayon juda katta tezlik bilan boradi:



Bu yerda: M_1 - monomer molekulasini, M_2^* , M_3^* , M_{n+1}^* – oʻzayotgan radikallar

Makromolekulyar zanjirning oʻsish jarayoni, yaʼni polimer zanjirining quyi qismidagi monomer boʻgʻinning faolligi yuqolguncha yoki monomer miqdorining hammasi sarflanib tugaguncha davom etishi mumkin.

3. Zanjirning uzilishi koʻp miqdordagi energiyani *talab* qilmasa polimerlanish nisbatan yuqori tezlikda davom etadi:



Zanjirning uzilish jarayanida makromolekula zanjirining oʻsish tezligi, uning uzilish tezligidan qancha katta boʻlsa, hosil boʻlayotgan polimer makromolekulasining uzunligi shuncha katta boʻladi. Demak, makromolekulaning katta yoki kichikligi ulchamli va undan zanjirning uzunligi haqida oʻrtacha molekulyar massasi aynan shu ikkala jarayon tezliklarining nisbatiga bogʻliqdir. Hozirgi paytda yuqori molekulyar moddalarning keng tarqalgan sintez qilish uslublaridan biri radikal polimerlanishdan iborat.

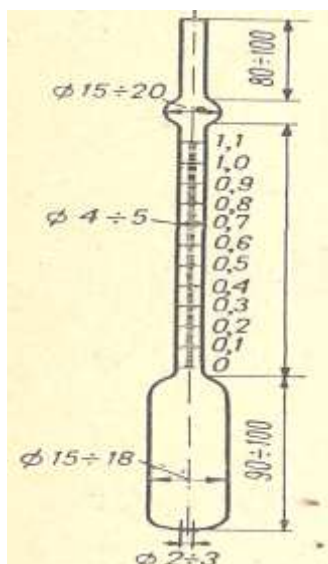
Radikal polimerlanish reaksiyasining kinetikasi koʻpincha dilatometrik usulda oʻrganiladi. Dilatometriya usulining asosida polimerlanish reaksiyasi davomida reaksiya aralashma hajmining kamayishiga asoslanadi. Hajmning kamayishini oʻlchash orqali hosil boʻlayotgan polimerning miqdorini va polimerlanish reaksiyasining tezligini oʻlchash mumkin.

LABORATORIYA MASHGʻULOTI

1.1.- laboratoriya mashgʻuloti

STIROLNING POLIMERLANISH KINETIKASINI OʻRGANISH

Dilatometr polimerlanish jarayoni boradigan rezervuar va kapillyardan iborat boʻlib, katetometr yoki gorizontallik mikroskop yordamida kapillyardagi suyuqlik sathini pasayishi, yaʼni sistemaning siqilishi aniqlanadi (5 - rasm).



5-rasm. Polimerlanish kinetikasini o'rganishda ishlatiladigan dilatometr

Buning uchun avvalo dilatometrni kapillyar radiusi o'lchanadi. Quruq dilatometrda ignali shprits orqali (yoki kapillyarli voronka) distillangan suvni pastki rezervuardan 1 sm gacha yuqoriroq sathgacha quyiladi. Suvning bu sathi belgilab olinadi va dilatometr 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, undagi suvni to'kib quritiladi va tarozida og'irligi tortib olinadi. Dilatometrni monomer bilan to'ldirish va uning dastlabki hajmini aniqlash quyidagicha amalga oshirish mumkin. Dastlab, bo'sh dilatometr keyin monomer yoki uning eritmasi bilan to'ldirilgan dilatometrni og'irligi aniqlanadi. Dilatometrning to'ldirish rezervuarini suyuq azot yordamida sovutib muzlatish yoki kapillyar voronkachalar yordamida bajariladi. To'ldirilgan dilatometrdagi suyuqlik meniski kapillyar tepasidan 2—3 sm pastda turishi kerak. To'ldirilgan dilatometr termostatga o'rnatiladi va 10 minut o'tgach dilatometr yordamida suyuqlik sathi belgilanadi. Suyuqlik hajmining kamayishi vaqti-vaqti bilan (1-2 minutda) 20—30 minut davomida o'lchab boriladi.

Monomerning polimerga aylanish foiz miqdori quyidagi formula bilan aniqlanadi.

$$\bar{X} = \frac{\Delta V}{\Delta K} \cdot 100$$

bunda: ΔV — reaksiya sistema hajmining o'zgarishi:

$\Delta V = \pi r^2 \Delta h$ (r- dilatometr kapilyarining radiusi);

V— reaksiya sistemaning dastlabki hajmi, sm^3 (tajriba haroratida);

K— kontraksiya faktori (polimer va monomerning zichliklarini farqidan kelib chiqadi.)

$$K = \frac{V_{\text{sol(mon)}} - V_{\text{sol(pol)}}}{V_{\text{sol(mon)}}} = \frac{d_p - d_m}{d_p}$$

$V_{\text{sol(M)}}, V_{\text{sol(n)}}$ — monomer va polimerlarning solishtirma hajmlari;

d_p, d_m — polimer va monomerning zichligi.

Polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagi tenglama orqali hisoblanadi.

$$V_p = \frac{\Delta V}{V(V_{\text{sol(mon)}} - V_{\text{sol(p)}})} \cdot \frac{1}{m \cdot \Delta t}$$

bunda m — monomerning molekulyar massasi; Δt — hajmning ΔV ga o'zgarishi uchun ketgan vaqt.

Ko'pincha dilatometrni to'ldirilayotganda reaksiya aralashmaning hajmi xona haroratida o'lchanadi, reaksiya sharoitiga keltirish uchun monomerning termik kengayishini e'tiborga olib tuzatma kiritiladi.

$$K^* = K [1 + \alpha_m (T_1 - T_2)]$$

K^* —tuzatilgan kontraksiya faktori;

α_m - monomerning termik kengayish koeffitsienti;

T_1, T_2 - tajriba va monomerning hajmini o'lchashdagi haroratlari.

Misol tariqasida stirolning (MMA) polimerlanishini ko'rib chiqaylik (polimerlanish 60°C da, $V = 1 \text{ ml}$).

1-jadval

Δt , minut	kontraksiya, ml	Polimer miqdori, %
21	0,003	1,21
45	0,010	4,05
115	0,021	8,50
135	0,030	12,1

Δt ni minutda o'lchash amalda qulayroq.

2- jadval

Metilmetakrilat (stiro)l uchun K va K* faktorlarining qiymatlari

Harorat, °C	$V_{sol (M)}$	$V_{sol (P)}$	K	K*
20	1,063	0,8203	0,2252	0,2282
40	1,089	0,8304	0,2379	0,2440
60	1,115	0,8399	0,2468	0,2594
80	1,141	0,8497	0,2552	0,2750

Polimer unumini hisoblash, $\Delta t = 135$ soat uchun:

$$X = \frac{0,030 \cdot 100}{1,00 \frac{1,115 - 0,8399}{1,115}} = \frac{3,00}{1,0 \cdot 0,2468} = 12,1\%$$

Shu hol uchun polimerlanish reaksiyasining tezligi quyidagicha hisoblanadi:

$$V_p = \frac{\Delta V}{V(V_{sol(mon)} - V_{sol(p)})} \cdot \frac{1}{m \cdot \Delta t} = \frac{0,030}{1,00 \cdot (1,115 - 0,8399) \cdot 100 \cdot 2,15} =$$

$$= 0,506 \cdot 10^{-3} \text{ mol/ml-soat} = 0,506 \text{ mol/l-soat} = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l-sek}$$

Metilmetakrilat (stiro)l uchun K va K* qiymatlari 2-jadvalda keltirilgan.

1.2.-laboratoriya mashg'uloti

METILMETAKRILATNINIG POLIMERLANISH TEZLIGIGA INITSIATOR KONSENTRATSIYASI TA'SIRINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga initsiator miqdorini ta'sirini o'rganish va reaksiyaning initsiator bo'yicha tartibini topish.

Reaktivlar: metilmetakrilat, benzoil peroksidi, bidistillyat, inert gaz.

Idish va asboblari: dilatometr, termostat, shlifli kolba (50 ml), katetometr, sekundomer, shpatel, shprits, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Uchta kolbaga 15 ml dan benzoil peroksidning metilmetakrilatdagi 0,2; 0,5; 0,7 % li eritmaları tayyorlab olinadi. So'ngra dilatometrdan inert gaz o'tkazib, uzun ignali shprits orqali eritmalaridan birinchisini

dilatometrning kapillyarini pastki qismigacha quyiladi. Dilatometrni endi monomer eritmasi bilan birga tortiladi va 70°C li termostatga o'rnatilib, 5 minutdan keyin kapillyardagi suyuqlik sathi o'lchanadi (h_0), sekundomerni yurgizib, har 2—3 minutda suyuqlikni sathining o'zgarishi (h_i) yozib boriladi. Katetometr yordamida suyuqlik sathini o'zgarishi 30 minut chamasida davom etgiriladi. Shunday ishni qolgan eritmalar bilan ham bajariladi. Olingan natijalar quyidagi jadvalga yozib boriladi.

Dilatometrni kolibrovkasi natijasi bo'yicha dilatometrning kapillyar sizib o'tish S (m^2 da) ni quyidagi formula bilan hisoblanadi $S = \frac{(G_2 - G_1)}{h}$

bunda, G_1 va G_2 – bidistillyat bilan to'ldirilgan dilatometrning birinchi va ikkinchi marta o'lchash natijalari, g; h – suv darajasi orasidagi masofa

3-jadval

Initiatorning konsentratsiyasi, mol/l	Polimerlanish vaqti t , min	Menisk darajasi, h_i sm.	$\Delta h = h_t - h_0$	Reksion aralashmaning hajm o'zgarishi, ΔV_i , sm^3	Polimer unumi, %

Initiatorning konsentratsiyasi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

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

g — initiatorning miqdori, g; M_u — initiatorning molekulyar massasi;

V_m — monomerning dilatometrda hajmi.

70°C da polimerlashdan oldin dilatometrda monomer hajmini (sm^3) quyidagi formula

bo'yicha aniqlanadi:

$$V_m = \frac{G_m}{\rho_m^{70}}$$

G_m — monomerning massasi, g;

ρ_m^{70} - 70°C da monomer zichligi, g/sm^3 ; (MMA uchun $\rho_m^{70} = 0,935 \text{ g/sm}^3$)

Reakcion massa hajmining o'zgarishini (ΔV_i) quyidagi formula asosida topiladi:

$$\Delta V_i = s \Delta h_i$$

bunda $\Delta h_i = h_0 - h_i - \tau_i$ vaqt oralig'ida dilatometrda menisk darajasini farqi.

So'ngra polimer unumi (X_i) hisoblanadi:

$$X_i = \frac{\Delta V_i}{V_m \left(1 - \frac{\rho_m^{70}}{\rho_p^{70}} \right)}$$

bunda, ρ_p^{70} -70°C da polimer zichligi, g/sm³; (PMMA uchun $\rho_p^{70} = 1,19$ g/sm³)

Hisoblash natijalaridan foydalanib, uch xil eritmadagi polimerning unumini vaqt o'tishi bilan o'zgarish grafigi chiziladi. Grafikdan vaqt birligida polimerning unumi hisoblanib, polimerlanishning tezligi topiladi.

$$V = \frac{X \cdot d_m \cdot 1000}{t \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100}; \text{ mol/l} \cdot \text{sek}$$

t — reaksiya vaqti, min; M_m — monomerning molekulyar massasi;

X - t vaqtdagi polimer unumi, %.

Olingan natijalardan **IgV** — **lg[I]** koordinatalarida grafik chizib, hosil bo'lgan chiziqning **tgα** sidan initsiator bo'yicha reaksiya tartibi topiladi.

Topshiriq

1. Metilmetakrilatning benzoil peroksidi ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
2. Polimerlanish reaksiyasining initsiator bo'yicha tartibini toping.

1.3.-laboratoriya mashg'uloti

MONOMER KONSENTRATSIYASINI POLIMERLANISH

TEZLIGIGA TA'SIRI

Ishning maqsadi: Metilmetakrilatni eritmada polimerlanish tezligiga monomer konsentratsiyasining ta'sirini o'rganish va polimerlanish reaksiyasini monomer bo'yicha tartibini aniqlash.

Reaktivlar: Metilmetakrilat (yoki boshqa monomer), initsiator (azoizomoy kislotasining dinitrili), erituvchi (CCl₄ yoki boshqa erituvchi).

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

Ishning bajarilishi: Uchta probirkada 0,0075 g dan initsiator solinadi va ustiga 1 ml dan metilmetakrilat (yoki boshqa monomer) quyiladi. Monomer miqdori ko'proq olinadigan bo'lsa, initsiatorning miqdori monomer massasiga nisbatan 0,5 % ni tashkil etishi kerak. Keyin probirkalar raqamlanib, ularga har xil miqdorda erituvchi (masalan, 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 eritmalar quyiladi. So'ngra ko'rsatilgan haroratda termostatda yuqorida bayon etilgan usulda polimerlanish kinetikasi har bir eritma uchun o'rganiladi. Monomerning konsentratsiyasi quyidagicha topiladi:

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

g — monomer massasi, g;

M — monomerning molekulyar massasi;

V — eritmaning hajmi, ml.

Kuzatilgan natijalar quyidagi 4-jadvalga yoziladi:

4-jadval

Eritmaning konsentratsiyasi, mol/l	Vaqt t, min	h	Δh	ΔV , ml	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 monomer bo'yicha tartibidir.

Topshiriq

1. Metilmetakrilatning initsiator azoizomoy kislotasining dinitrili ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.
2. Polimerlanish reaksiyasining monomer bo'yicha tartibini toping.

1.4.-laboratoriya mashg'uloti

BUTILMETAKRILATNING RADIKAL POLIMERLANISHIDA INITSIIRLASH TEZLIGINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: ingibitor yordamida butilmetakrilat uchun initsiirlanish tezligi (V_{in}) ni aniqlash.

Reaktivlar: ingibitor - 2,2*, 6,6*-tetrametil-4-oksipiperidil-N-oksil (tanani) yoki gidroksinon, metilmetakrilat, initsiator azoizomoy kislotasi dinitrili (DAK).

Idish va asboblari: dilatometrlar (3 dona), termostat, katetometr, sekundomer, probirkalar, pipetkalar.

Ishning bajarilishi: Uchta probirkani har biriga 0,01 g (atrofida) dan DAK solinib, ularni 2 ml dan metilmetakrilatda eritiladi. Ikkinchi va uchinchi probirkalarga (avval tayyorlab qo'yilgan) tananning 0,25% li spirtidagi eritmasidan 0,05 va 0,1 ml quyiladi, 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 kinetikasi natijalari asosida hisoblashlar qilinadi va jadvalga yoziladi (natijalarni hisoblash bayonni yuqorida keltirilgan).

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

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

t_{ind} — induksion davr kattaligi, sek;

$[I_{ing}]$ — ingibitor konsentratsiyasi, mol/l.

Bu tenglama yordamida initsiirlanish tezligi hisoblanadi. Bu tenglamada α -stexiometrik koeffitsient bo'lib, u ingibitorning bir molekulasini nechta o'sayotgan zanjirni uzilishini taminlashini ko'rsatadi (tanani uchun $\alpha = 1$).

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

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

Topshiriq

1. Ingibitor gidroxinon ishtirokida metilmetakrilatning ingibirlash mexanizmini yozing.
2. Metilmetakrilat uchun initsiirlanish tezligi (V_{in}) ni aniqlang.

1.5.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNI ERITMADA POLIMERLASH

Ishning maqsadi: polistirolni sintez qilish, polimerlanish tezligiga erituvchi tabiati va miqdorining ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: stirol (ingibitorlardan tozalangan va haydalgan) 15 ml, benzoil peroksidi, erituvchilar etil spirti (yoki benzol, izopropil spirit).

Idish va asboblari: 10 ml li ampula 4 dona, 5 ml li mikrobyuretkaga yoki pipetka 4 ta, 50 ml li konussimon kolba 4 ta, 100°C li termometr 1 ta, 250 ml li stakan 4 dona, byuks 4 dona, termostat 1 dona.

Ishning bajarilishi: Stirol 5-jadvalda ko'rsatilgan biror qator bo'yicha polimerlanadi. Har bir probirkaga, byuretkaga yoki pipetkaga yordamida 2 ml stirol va ko'rsatilgan miqdorda initsiator DAK solinadi. So'ngra probirkalarga ko'rsatilgan miqdorda erituvchi solinadi.

Probirka og'zini toza paxta bilan berkitib, uni 80°C da 60 minut davomida termostatga quyiladi. Termostatdan probirkani olib sovutiladi, so'ngra cho'ktiruvchi yordamida cho'ktirilib filtrlanadi, doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va o'lchanadi.

Stirolni erituvchida polimerlab polistirol olinishi

Qator	Stirol miqdori			Initsiator miqdori		Vaqt	Harorat	Erituvchi	Erituvchi miqdori	
	ml	g	mol	% da	g				ml	g
1	2			2		3	80	Benzol	2	
	2			2		3	80	C ₂ H ₆ Cl ₂	2	
	2			2		3	80	CCl ₄	2	
	2			2		3	80	Toluol	2	
2	2			2		3	80	Toluol	1	
	2			2		3	80		2	
	2			2		3	80		3	
3	2			2		3	80	C ₂ H ₆ Cl ₂	1	
	2			2		3	80		2	
	2			2		3	80		3	

Hisoblash uchun namuna

Eritmada monomer konstitrasiyasi $C = \frac{m \cdot 1000}{MV} \text{ mol/l ga teng}$

bunda, m – monomer massasi, g, V – erituvchi hajmi, ml,

M - monomerning molekulyar massasi

Eritmada initsiator konstitrasiyasi

$$[C_i] = \frac{m_i \cdot 1000}{V} \text{ g/l yoki } \frac{[C_i]}{M_i} \text{ mol/l ga teng}$$

Polimerlanish tezligi $\nu_p = \frac{[C]P}{t \cdot 3600} \text{ mol/(l \cdot s)}$

bunda, [C]-eritmada monomer konstitrasiyasi, mol/l

P – polimer unumi; t – polimerlanish vaqti, s

Topshiriq

1. Polimer chiqimini grammda va foizda toping.
2. Polimerlanish reaksiyasining mexanizmini yozing.
3. Polimerlanish tezligini erituvchi miqdoriga bog'liq holatda aniqlang.

1.5.1.-laboratoriya mashg'uloti

VINILATSETATNI ERITUVCHIDA POLIMERLASH

Ishning maqsadi: polivinilatsetatni erituvchida sintez qilish va polimerlanish tezligini erituvchi miqdori va tabiatiga bog'liqligini aniqlash

Reaktivlar: vinilatsetat 15 ml, initsiator DAK, erituvchi petroley efiri yoki distillangan suv.

Idish va asboblari: probirka 4 ta, 5 ml li pipetka 4 ta, 50 ml li konussimon kolba 2 ta, 200 ml li stakan 4 ta, Petri kosachasi 4 ta, termometr (100°C) 1 ta, polietilen plyonkasi.

Ishning bajarilishi: quyidagi 6-jadvalda ko'rsatilgan qatorlardan biri bo'yicha polivinilatsetat sintez qilinadi. Har bir probirkaga 2 ml monomer quyib hisoblangan miqdorda initsiator, ko'rsatilgan hajmda erituvchi solib, probirka og'zini kavsharlanadi va termostatga joylashtiriladi. Polimerlanish tugagandan so'ng probirka sovutilib, oz-ozdan erituvchi quyib hosil bo'lgan polimer eritiladi, so'ngra polimer cho'ktiriladi. Cho'ktiruvchi sifatida aromatik uglevodorodlar va xlorlangan uglevodorodlar, petroley efiri ishlatiladi. Polimerni filtrlab, cho'ktiruvchi bilan yuvib, Petri kosachasiga solib, avval havoda, so'ngra quritish shkafida 40°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

6-jadval

Qator	Vinilatsetat miqdori			Initsiator miqdori		Vaqt	Harorat	Erituvchi	Erituvchi miqdori	
	ml	g	mol	% da	g				ml	g
1	2			1		3	80	benzol	5	
	2			1		3	80	toluol	5	
	2			1		3	80	uglerod xlorid	5	
	2			1		3	80	dixloreten	5	
	2			1		3	80	etilasetat	5	
2	2			1		3	80	Toluol	5	
	2			1		3	80			
	2			1		3	80			
3	2			1		3	80	Dixloreten	5	
	2			1		3	80			
	2			1		3	80			

Topshiriq

1. Olingan natijalar asosida 6 – jadvalni to'ldiring.
2. Polimerlanish tezligining erituvchi miqdoriga bog'liqlik grafigini chizing va erituvchi tabiati ta'sirini tushintiring.
3. Polivinilatsetatning polimerlanish reaksiya mexanizmini yozing

1.5.2.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNING ZANJIRNI UZATISH AGENTI ISHTIROKIDA MASSADA POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: stirolni digidrooksidifenildisulfid ishtirokida polimerlanishini o'rganib, zanjirni uzatish konstantasini topish.

Reaktivlar: stirol, digidrooksidifenildisulfid (yoki boshqa agent), etil spirti, benzol, inert gaz yoki azot.

Idish va asboblari: shlif tiqinli ampuladan 4 ta, 100 ml li stakan 4 ta, termostat, viskozimetr, refraktometr, byukslar (4 ta), shpatel, soat shishasi.

Ishning bajarilishi: 4 ta shlifli probirkaga (yoki ampulaga) 10g dan stirol quyiladi va har biriga 0,2; 0,15; 0,1 va 0,05 g digidrooksidifenildisulfid solinadi. Eritma hosil qilingach, probirkalardan 0,8 ml ga yaqin eritma olinib sindirish qo'rsatkichi n_D^{20} topiladi. Eritmalardan inert gaz o'tkazib, $99 \pm 5^\circ\text{C}$ li termostatga joylashtiriladi. Har bir probirkadan 2 soat vaqt o'tgach byukslarga namuna olinib, yana n_D^{20} o'lchanadi. Eritmada polimer miqdori quyidagi formuladan hisoblanadi: $X = 1,73 \cdot 10^3 \Delta n_D^{20}$

Ampuladagi eritmalaridan etil spirti bilan polistirol cho'ktiriladi. Cho'kmalar ajratilib quritiladi. Olingan polimerlar uchun viskozimetrik usul bilan tavsifiy qovushqoqlik $[\eta]$ topiladi. So'ngra quyidagi formuladan M_n topiladi:

$$M_n = 184000 \cdot [\eta]^{1,4}$$

Natijalar quyidagi 7-jadvalga yoziladi:

7-jadval

[S], mol/l	[M], mol/l	$[\eta]$	$\bar{M}_n$	Polimerlanish darajasi P_n	$\frac{1}{\bar{P}_n}$	$\frac{[S]}{[M]}$

Jadvaldagi natijalar asosida $\frac{1}{P_n} - \frac{[S]}{[M]}$ koordinatalarida grafik chiziladi. Bu yerda **[S]** — digidroksidifenildisulfidni konsentratsiyasi, **[M]** — stirolni (yoki boshqa monomerni) konsentratsiyasi. Chizilgan to'g'ri chiziqni absstissa o'qi bilan bergan burchak tangensi zanjirni uzatish konstanta qiymatini beradi. C_s ni qiymatini Mayo tenglamasidan ham topsa bo'ladi.

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_s \frac{[S]}{[M]} \quad C_s \cdot \frac{[S]}{[M]} = \frac{1}{P_n} - \frac{1}{P_0};$$

Buning uchun yuqoridagi grafikdan to'g'ri chiziqni ordinata o'qi bilan kesishguncha ekstropolyatsiya qiymati va undan $\frac{1}{P_0}$ ni qiymati topilib C_s hisoblanadi.

Topshiriq

1. Monomer, polimer, erituvchi, initsiator bo'yicha zanjir uzatilishini stiroi misolida yozing.
2. Viskozimetrik usul bilan tavsifiy qovushqoqlik **[η]** ni aniqlashni tushintiring.

1.6.-laboratoriya mashg'uloti

AKRILONITRILNING OKSIDLANISH-QAYTARILISH INISIATORI BILAN POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: oksidlanish — qaytarilish initsiatorlari ya'ni redoks sistema ishtirokida polimerlanish reaksiyasini olib borish.

Reaktivlar: toza haydalgan akrilonitril (5g), ammoniy persulfat (0,15g), natriy tiosulfat (0,1g).

Idish va asboblari: 250 ml hajmli uch og'izli kolba, teskari sovutgich, aralashtirgich va tomchilatma voronka bilan jihozlangan reaksion kolba (1 dona), suv hammomi, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi.

Ishning bajarilishi: Kolbaga 20 ml distillangan suv 0,15g ammoniy persulfat va 0,1g natriy tiosulfatdan tayyorlangan eritma quyiladi. Eritmaga 5g akrilonitril qo'shiladi va mexanik aralashtirgich bilan eritmani aralashtirib turilgani holda 60°C li suv hammomida 2 soat qizdiriladi. Hosil bo'lgan

polimer cho'kmasi Byuxner voronkasida filtrlanib, sulfid ioni batamom eritmadan ketguncha iliq suv bilan yuviladi. Hosil bo'lgan polimerni 60°C li quritish shkafida og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi va tarozida tortiladi. Polimer miqdori va uning eruvchanligi aniqlanadi. Polimerlanish reaksiya mexanizmi yoziladi.

Topshiriq

1. Oksidlanish — qaytarilish initsiatorlari ya'ni redoks tizim ishtirokida polimerlanish reaksiya mexanizmini yozing.
2. Poliakrilonitrilning turli erituvchilarda erish sababini tushintiring.

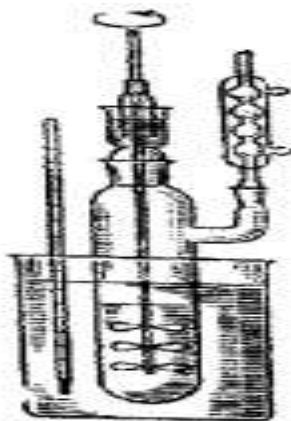
1.6.1.-laboratoriya mashg'uloti

AMMOMIY PERSULFAT BILAN AKRILONITRILNING POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: akrilonitrilni ammoniy persulfat ishtirokida polimerlanish jarayonini o'rganish.

Reaktivlar: 30 g akrilonitril, 100 ml distillangan suv, 0,5 g ammoniy persulfat.

Idish va asboblari: 6 - rasmi asbob, suv hammomi sifatida 1 l hajmli stakan, chinni stakan.



6-rasm. Granula ko'rinishidagi polimerlar olish uchun asbob

Ishning bajarilishi: Ammoniy persulfat suvda eritiladi va 0,3 l hajmli uch bo'g'izli kolbaga solinadi. So'ngra akrilonitril qo'shiladi. Aralashtirgich ishlatiladi, sovutgichga suv yuboriladi va kolbani suv hammomida 80°C da qizdiriladi. Bir oz vaqt o'tgach kolbadagi aralashmaning rangi o'zgarishiga e'tibor bering. Reaksiya 80°C haroratda 6 – 7 soat davom ettiriladi, so'ngra

kolbadagi aralashma stakanga quyib olinadi va kons. xlorid kislotadan 10 ml qo'shiladi va qizdirib turgan holda aralashtirilganda polimer koagulyasiyalanadi. Olingan poliakrilonitril Byuxner voronkasida filtrlanadi, neytral muhit hosil bo'guncha suv bilan yuviladi va doimiy og'irlikka kelguncha 60 – 65°C haroratda termoshaftda yoki varuum – quritgichda quritiladi.

Topshiriq: Olingan akrilonitrilga nisbatan polimer unumi foizda hisoblang.

1.7.-laboratoriya mashg'uloti

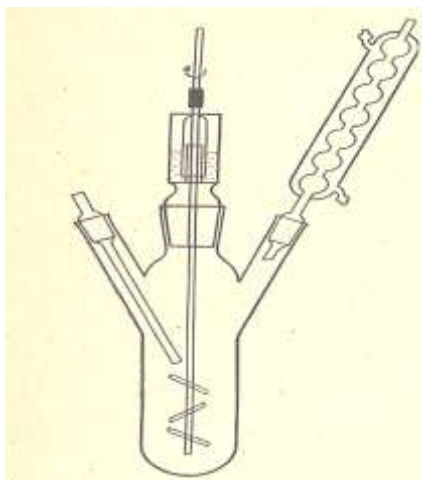
STIROLNING MUNCHOQSIMON POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: munchoqsimon polimerlanish reaksiyasini olib borishni o'rganish.

Reaktivlar: toza haydalgan stirol (5g), benzoil peroksidi (0,1%), polivinil spirt (0,1g), distillangan suv (30 ml).

Idish va asboblari: ikki og'izli kolba, uzunligi 150 mm, diametri 40 mm bo'lgan aralashtirgich va qaytarma sovutgich bilan jihozlangan shisha reaktor, suv hammomi, zarrachalarni fraktsiyaga ajratadigan maxsus sitalar.

Ishning bajarilishi: Reaksiyon probirkaga 30 ml distillangan suv solib, unda 0,1 g polivinil spirti eritiladi. Eritmaning ustiga 5 g stirol va 0,1 g benzoil peroksid qo'shilgach, aralashtirgich ishga solinadi, so'ngra reaksiyon idish qaynash darajasigacha isitilgan suv hammomiga joylashtiriladi (7 - rasm).



7-rasm. Qaytarma sovutgich va aralashtirgich bilan jihozlangan reaksiyon probirka

Monomer tomchilari suyuqlik hajmiga baravar taqsimlanadigan tezlik bilan reaksiya muhit aralashtiriladi. Suv hammomidagi harorat 80°C ga tushganda, qizdirish yana 2 soat davom ettiriladi. Olingan munchoqsimon polimer donalari distillangan suv bilan bir necha marta yuviladi va 30 – 40 °C haroratda quritgich shkafda quritiladi.

Topshiriq

1. Hosil bo'lgan polimerning miqdori aniqlang
2. Polistirol munchoqlarni fraktsiyalarga ajratgan holda, ularning miqdori topilib o'lchamlari bo'yicha taqsimlanish egri chizig'i chizing.
3. Suspenziyada polimerlanishni tushintiring.
4. Munchoqsimon polimerlanishda polivinilatsetatning vazifasi nimadan iborat?

1.8.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNI MASSADA POLIMERLASH KINETIKASI

(STIROLNI MASSADA POLIMERLASHIGA TURLI FAKTORLARNI TA'SIRINI O'RGANISH)

Ishning maqsadi: polistirolni sintez qilish va polimerlanish tezligiga initsiator miqdori, harorat va vaqtning ta'sirini aniqlash.

Reaktivlar: stirol 12 ml ($\rho=0,9030$), initsiator DAK, erituvchi toluol yoki dixloretnan 100 ml, cho'ktiruvchi etil spirti yoki petrolei efiri 200 ml.

Idish va asboblari: ampula 4 ta, konussimon kolba 50 mlli 4 ta, stakan 50 mlli 4 ta, voronka 1 ta, termometr 100 °C li 1 ta, qog'oz filtr 4 ta, byuks 4 ta, termostat 1 ta.

Ishning bajarilishi: har uch ampulaga 2 mldan stirol va 8-jadvalda ko'rsatilgan miqdorda initsiator DAK (monomer massasiga nisbatan foiz hisobida) solinadi.

Initsiatorning erishini tezlashtirish uchun ampulalar sekinlik bilan aralashtiriladi. Initsiator to'liq erigandan keyin ampulalar og'zini kavsharlab berkitiladi va termostatga joylashtiriladi. 80°C da ma'lum vaqt davomida

qizdirilgandan so'ng ampula sovutilib, hosil bo'lgan polimerni benzol, toluol yoki boshqa erituvchida konussimon kolbaga solib eritiladi. Eritmadagi polimerni izopropil spirti, etil spirti yoki petroley efiri yordamida cho'ktiriladi. Polimer filtrlanadi, cho'ktiruvchi bilan yuviladi. Doimiy og'irlikka kelguncha avval havoda, so'ngra quritish shkafida 60-70°C da quritiladi va byukslarga solib quyiladi.

8-jadval

Polistirolning massada olinishi

Qator	Initsiator miqdori, g	Harorat, °C	Vaqt, minut
1	0,3	80	60
	0,6	80	60
	0,9	80	60
2	0,5	60	60
	0,5	70	60
	0,5	80	60
3	0,5	80	30
	0,5	80	60
	0,5	80	90

Polimerlanish tezligi quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$V_p = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{Mt}; (\text{mol/l.sek})$$

Hisoblash uchun namuna:

M- stirolning molekulyar massasi - 104,14

ρ - stirol zichligi (g/sm³) - 0,9030

t – polimerlanish vaqti (sek) - 14400

g- stirol miqdori (gramm) - 2

m- polimer chiqimi (% yoki g da) - 1,5 g; 80%

Polimerlanish tezligi: $V_p = \frac{m \cdot \rho \cdot 1000}{Mt} = \frac{80 \cdot 0,903 \cdot 1000}{104,14 \cdot 4 \cdot 3600 \cdot 100} = 4,8 \cdot 10^{-5} (\text{mol/l.sek})$

Topshiriq

1. Har bir probirkada hosil bo'lgan polimer chiqimini grammda va foizda hisoblang.
2. Hosil bo'lgan polimerning benzoldagi 0,2% li eritmasining solishtirma qovushqoqligini va har qaysi polimerning molekulyar massasini aniqlang.

1.8.1.-laboratoriya mashg'uloti

VINILATSETATNI MASSADA POLIMERLASH

Ishning maqsadi: polivinilatsetatni sintez qilish, hamda polimerlanish tezligiga har xil omillarning ta'sirini o'rganish: initsiator va monomer miqdori, harorat va polimerlanish vaqti.

Reaktivlar: monomer vinilatsetat 10 ml, initsiator azoizomoy kislota dinitrili (DAK) ko'rsatilgan miqdorda, atseton yoki etanol 100 ml.

Idish va asboblari: probirka 4 ta, konussimon kolba 500 ml li 4 ta, stakan 500 ml li 4 ta, voronka 1 ta, Petri kosachasi 4 ta, termometr 100°C 1 ta, polietilen plyonka.

Ishning bajarilishi: Jadvalda ko'rsatilgan biror variant yordamida polimer sintez qilinadi.

9-jadval

Qator	Initsiator miqdori, g $1 \cdot 10^{-3}$	Harorat°C	Vaqt, soat
1	0,3	80	2
	0,6	80	2
	0,9	80	2
2	0,5	60	1
	0,5	70	1
	0,5	80	1
3	0,5	80	1
	0,5	80	2
	0,5	80	3

Vinilatsetatdan 2g va azoizomoy kislotasi dinitrili initsiatoridan 9 - jadvalda ko'rsatilgan miqdorda ampulaga solib, og'zini kavsharlab, termostatga joylashtiriladi. Qizdirish 80°C haroratda va belgilangan vaqt davomida olib boriladi. So'ngra probirka sovutilib, hosil bo'lgan polimerni asetonda yoki spirtida eritib, qaynoq distillangan suv yordamida cho'ktiriladi. Polimerni filtrlab, distillangan suv bilan yuvib, Petri kosachasiga solib, avval havoda, so'ngra termostatda 40°C haroratda doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

Topshiriq: 1.Polimer chiqimini grammada va foizda toping.

2.Polimerlanish tezligini hisoblang. (1.1-laboratoriya mashg'ulotida keltirilgan).

3.Olingan natijalar asosida jadval tuzib, polimerlanish tezligining o'rganilayotgan omillarga bog'liqligini grafik tarzida ifodalang.

1.9.-laboratoriya mashg'uloti

METILMETAKRILATNI TURLI ERITUVCHILARDA POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: erituvchi tabiatini polimerlanish reaksiyasiga, polimerning hosil bo'lish miqdoriga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: metilmetakrilat, azobisisobutironitril (DAK), CCl_4 , benzol, petroley efiri, xloroform.

Idish va asboblari: 100 ml li yumaloq, kolba (3 ta), sovutgichlar (3 ta), 100ml va 250 ml li stakanlar, chinni kosachalari (3 ta), viskozimetr, sekundomer, termostat, quritgich shkaf, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Stakanga 30g metilmetakrilat va 0,3g initsiator solinadi. Olingan eritmani uchga bo'lib kolbalarga quyiladi. Har bir kolbaga 40g dan erituvchilardan birortasi quyiladi (CCl_4 , benzol, atseton). Kolbalarga teskari sovutgich o'rnatiladi, 70°C li termostatda aralashtirib turiladi. Reaksiya 3 soat olib boriladi. Polimer har bir eritmada petroley efir yordamida stakanda cho'ktirib olinadi. Polimerlar chinni kosachalarda quritiladi, so'ngra eritma tayyorlanadi va vizkozimetrik usul bilan polimerlarni molekulyar massasi topiladi: $\eta_{sol} = K_M CM$

Bu yerda η_{sol} – solishtirma qovushqoqlik

K_M – o'zgaruvchi son; C – polimerning eritmadagi konsentratsiyasi.

Topshiriq:

1. Erituvchi tabiatining polimerlanish reaksiyasiga ta'sirini tushintiring.
2. Metilmetakrilatning azobisisobutironitril (DAK) ishtirokida polimerlanish mexanizmini yozing.

1.10.-laboratoriya mashg'uloti

**METILMETAKRILATNI MASSADA TURLI HARORATLARDA
POLIMERLANISHI**

Ishning maqsadi: Reaksiyaning tezligiga haroratning ta'sirini o'rganish va summar faollanish energiyasini topish.

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

Idish va asboblari: shliflangan probkali probirkalar (8 dona), 100ml'lik stakan (8 dona), termostat, 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 ml dan 8 ta probirkaga quyiladi va har biriga 3 ml dan toluol solinib og'zi berkitiladi. 60°C, 65°C, 70°C va 75°C li termostatga 2 tadan probirkalarni joylashtirilib 10-15% polimer hosil bo'lguncha ushlab turiladi. Probirkadagi eritmalar qiyomga o'xshab quyilib qolganda probirkalarni termostatdan olib, petroley efir quyilgan stakanlarga tomchilatib olinadi va quritib qo'yiladi.

Polimer hosil bo'lish tezligini quyidagi tenglama asosida hisoblanadi:

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

X – polimerni vaqt birligida hosil bo'lgan miqdori, %

τ – vaqt, min.

d_M – monomerning zichligi, g/ml

M_M – monomerning molekulyar massasi

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

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

$[I]$ va $[M]$ ni ma'lum formalardan 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 konsentratsiyasi, 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 $\lg K - \left(\frac{1}{T}\right) \cdot 10^3$ 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 10 - jadvalga yoziladi:

10 - jadval

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

Topshiriq

1. Metilmetakrilatning polimerlanish reaksiya tenglamasini yozing
2. Polimetilmetakrilatning unumini hisoblang

1.11.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNING KATIONLI POLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: stirolni TiCl_4 ishtirokida polimerlanishini o'rganish

Reaktivlar: stirol, CCl_4 , dixloretnan (suvsizlantirilgan), metanol, sovutgich aralashma

Idish va asboblari: uch bo'g'izli kolba (350 ml), zatvorli aralashtirgich, tomchilovchi voronka, termometr, pipetka (2 ml).

Ishning bajarilishi: quritilgan toza kolbaga, aralashtirgich, termometr, voronka o'rnatilib, (3 - 5 minut) inert gaz o'tkaziladi, hamma sharayonda suv (nam) tushmaslik sharti bilan olib boriladi. So'ngra kolbaga 140 ml dixlorethan qo'yilib 0°C gacha sovutiladi. Unga quruq pipetka yordamida 2 ml TiCl_4 qo'shilib, voronka orqali tomchilatib 30 — 40 minut davomida 7 ml stirol qo'shiladi. Bu vaqtda kolbadagi harorat 0°C dan oshmasligi kerak. Monomer qo'shib bo'lingach reaksiya yana 30 minut davom ettiriladi. Hosil bo'lgan polimer eritmasi 150—180 ml metanolga quyib, cho'kma ajratib olinadi va metanol bilan yuvilib, quritiladi.

Ishning yakunida polimerlanish mexanizmi yoziladi, polimer unumi topiladi va 1g polimer hosil bo'lish uchun sarf bo'lgan katalizator miqdori topiladi.

Topshiriq

1. Stirolning kationli polimerlanish mexanizmini yozing.
2. Kationli polimerlanish katalizatorlariga misollar keltiring.

1.12.-laboratoriya mashg'uloti

TURLI XIL KONSENTRATSIYALI INITSIATOR YORDAMIDA AKRILAMIDNING ERITMADA POLIMERLANISHI

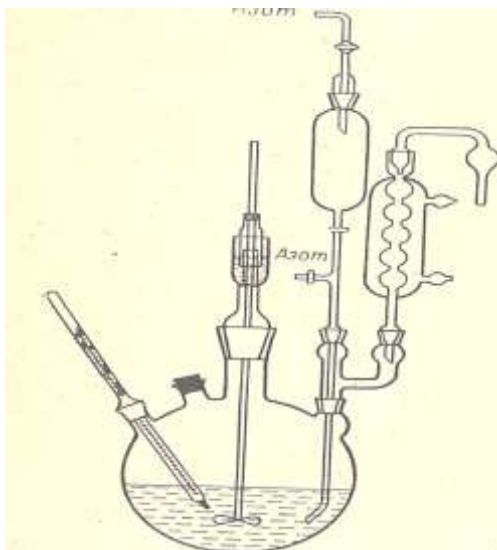
Ishning maqsadi: turli xil konsentratsiyali initsiator yordamida akrilamidning eritmada polimerlanish tezligini aniqlash va initsiator bo'yicha reaksiya tartibini baholash.

Reaktivlar: akrilamid, kaliy persulfat, 0,05M tetraetilammoniyiodidning suvli eritmasi, bidistillyat, inert gaz.

Idish va asboblari: 100 mlli uch bo'g'izli kolba, teskari sovutgich, shprits (1 ml, 10 ml), 50 ml va 200 mlli o'lchov kolbasi, 50 ml li stakan, 10 mlli pipetka, probirka (25 dona), sekundomer, shpatel, soat oynasi, termostat, elektromexanik aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Akrilamidning 200 ml 6,25% li va kaliy persulfatning 50 ml 0,125% li suvli eritmalari tayyorlanadi. Teskari suvutgich va elektromexanik aralashtirgich o'rnatilgan 100 ml hajmli uch bo'g'izli kolbaga 40ml akrilamid eritmasi solinadi (8-rasm).

Termostatda 55°C haroratda reaksiya eritmani 30 minut davomida aralashtirilgan holda inert gaz o'tkaziladi. Shundan so'ng reaksiya aralashmani kolbaga shprits yordamida 10 ml initsiator eritmasi yuboriladi. Polimerlanish jarayoni to'xtovsiz inert gaz oqimida eritmani aralashtirilgan holda olib boriladi. Polimerlanish boshlangach 2 minutdan so'ng 0,1 ml namuna shprits bilan olinadi. So'ngra har 5 minutda 1 soat davomida va 10 minutda yana 1 soat davomida namuna olinadi. Olingan namunalar 10 ml fon (0,05 M li tetraetil-ammoniyiodidning suvli eritmasi) solingan probirkaga solib, akrilamidning konsentratsiyasi aniqlanadi.



8-rasm. Polimerlash uchun asbob

Tajribani 0,1; 0,075; 0,05% li initsiator qo'shish bilan ham takrorlash mumkin. Yuqorida ko'rsatilgan konsentratsiyalarni tayyorlash uchun 50 ml li o'lchov kolbaga 8,6 va 4 ml 0,125% li kaliy persulfat solinadi va o'lchov chizig'igacha 6,25% li akrilamid eritmasi qo'shiladi. Olingan natijalar quyidagi 11- jadvalga yoziladi.

Namuna raqami	Namuna olingan vaqt, τ , min.	Akrilamidning konsentratsiyasi, [M], mol/l

Topshiriq:

1. Kaliy persulfat initsiator ishtirokida akrilamidning polimerlanish jarayon mexanizmini yozing.
2. Initsiator bo'yicha reaksiya tartibini aniqlang.

1.13.-laboratoriya mashg'uloti

**MONOMER MOLEKULASI ORQALI ZANJIRNI UZATILISH
KONSTANTASINI TOPISH**

Ishning maqsadi: erituvchi ishirokisiz olib boriladigan polimerlanish reaksiyasida monomer orqali zanjirni uzatilish reaksiya konstantasini topish.

Reaktivlar: stiro, initsiator (benzoil peroksidi yoki azoizomoy kislotasining dinitrili), erituvchilar.

Idish va asboblari: termostat, polimerlanish uchun ampula, stakan (50ml li 4 dona), viskozimetr, sekundomer, pipetkalar.

Ishning bajarilishi: polimerlanish reaksiyasini olib borishga mo'ljallangan stiro miqdoriga nisbatan (odatda 1 ml yoki 2 ml monomer olsa bo'ladi) 0,1; 0,3; 0,5; 1,0 % og'irlikdagi initsiatorlar analitik tarozida tortilib 4 ta raqamlangan ampulaga bir xil miqdorda monomer quyiladi. Ampulalardagi initsiator monomerda eritilgach ularning og'zi yopiladi. (Shlifli ampulalar bo'lsa berkitiladi). Termostatdagi harorat 60°C bo'lgach, unga ampulalar o'rnatilib polimerlanish olib boriladi. Ampulalardagi monomer quyulashgach (odatda 0,5 soatda) ular ochilib reaksiya aralashmadan alohida olingach spirt yoki boshqa cho'ktiruvchi qo'yilgan stakanlarda polimer cho'ktiriladi. Cho'kmani ajratib olib, quritgich shkafda quritiladi. Hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi viskozimetrik usul bilan topiladi. Olingan natijalar quyidagi 12- jadvalga yoziladi.

12-jadval

[I], mol/l	V, mol/l.sek	$\bar{M}_n$	$\bar{P}_n$	$\frac{1}{\bar{P}_n}$	C_m

V — qiymat (1.2 ish.) $\bar{M}_n$ — esa (1.5.2 ish.) formula bilan hisoblanadi. $V - \sqrt{[I]}$ - koordinatalarida grafik chiziladi. Agar ish to'g'ri olib borilgan bo'lsa reaksiya tezligi initsiator konsentratsiyasini kvadrat ildiziga to'g'ri proporsional bo'ladi. U holda

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{K_o \cdot V}{K_p^2 \cdot [M]^2} + C_m$$

formulasidan C_m topiladi.

Buning uchun $\frac{1}{\bar{P}_n} - \frac{V}{[M]^2}$ koordinatalarida grafik chiziladi.

Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni ordinata o'qi bilan ($\frac{1}{\bar{P}_n}$) kesishgan qiymati C_m ga teng bo'ladi.

Topshiriq

1. Polimerlanish reaksiyasida monomer orqali zanjirni uzatilishini tushintiring.
2. Zanjirni uzatilish reaksiya konstantasini topishni grafiklar asosida tushintiring.

1.14.-laboratoriya mashg'uloti

TARKIBIDA N-, S-, O- VA GALOGEN SAQLAGAN GETEROHALQALI (MET)AKRIL MONOMERLARNING RADIKAL POLIMERLANIHI

Ishning maqsadi: yangi monomer asosida gomopolimer sintez qilish, hamda polimerlanish tezligiga har xil omillar (monomer, initsiator miqdori, erituvchi tabiati, harorat) ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: BOTMMA, initsiator DAK, erituvchilar benzol, dioksan, dimetilformamid, DMSO, cho'ktiruvchi izopropil spirti.

Idish va asboblari: 6 ta probirka, termostat, 8 ta 150 mlli stakan, dilatometr.

Ishning bajarilishi: O'qituvchi ko'rsatmasiga asosan jadvalda ko'rsatilgan biror variant yordamida polimer sintez qilinadi.

Yangi monomer BOTMMA dan 0,5g olib, unga 0,1% initsiator DAK dan solib, 5 ml dioksanda eritib probirkaga solinadi. Probirka og'zi berkitib ko'rsatilgan haroratda termostatga ma'lum bir vaqt davomida quyiladi. So'ngra probirka sovutilib hosil bo'lgan polimerni dioksanda eritib, cho'ktiruvchi izopropil spirti yordamida cho'ktiriladi. Polimerni filtrlab doimiy og'irlikka kelguncha quritish shkafida 60°C haroratda quritiladi.

13-jadval

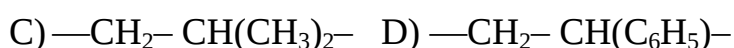
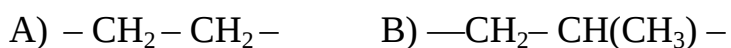
Qator	C _m , mol/l	C, %	Harorat, °C
1	0,3	0,01	60
	0,5	0,01	60
	0,7	0,01	60
2	0,5	0,05	60
	0,5	0,10	60
	0,5	0,50	60
3	0,5	0,1	60
	0,5	0,1	70
	0,5	0,1	80

Topshiriq

1. Polimerlanish tezligining monomer va initsiator konsentratsiyasiga bog'liqligini chizib, reaksiyaning monomer va initsiator bo'yicha tartibini toping.
2. Polimerlanish jarayonining faollanish energiyasini toping.

Testlar

1. Qo'yidagi monomer bo'g'inlari orasidan polistirolning monomer bo'g'inini ko'rsating.



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

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

3. Rekombinatsiyalanish va disproporsiyalanish radikal polimerlanishning qaysi bosqichida ro'y beradi?

A) faol markaz hosil bo'lishida B) zanjirning o'sish bosqichida
C) zanjirning uzilish bosqichida D) Hamma bosqichda boradi

4. Qaysi polimer termoreaktiv xususiyatga ega?

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

5. Formulasi $(-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$ bo'lgan yuqori molekulyar birikma bo'g'ni qaysi monomerlarning qo'sh polimerlanishi natijasida hosil bo'ladi? 1) izopren 2) xloropren 3) butadien-1,3 4) etilen 5) propen

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

6. Polimerlanish jarayoniga qanday moddalar kirisha oladi?

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

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

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

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

7. Radikal polimerlanish nima ta'sirida tez boradi?

A) initsiator B) nur C) indikator D) ingibitor

8. Полимерланишни умумий тезлиги.....

A) инициатор микдорига тенг B) полимерланиш даражасига тенг

C) актив марказ микдорига тенг D) инициатор микдоридан олинган квадрат илдиз микдорига тенг

9. Radikal polimerlanishda zanjir o'sish jarayonida qanday birikishlar kuzatiladi? 1) boshi - dumiga 2) dumi - dumiga 3) boshi - boshiga 4) dumi-boshiga 5) hech qanday

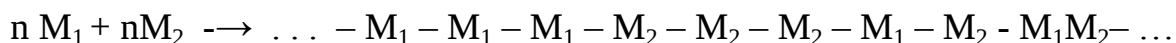
A) 1,2,3,4 B) 1,2,3,5 C) 2,3,4,5 D) 1,3,4,5

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

A) yuqori molekulali moddalar B) beqaror oraliq moddalar
C) kichik molekulyar massali moddalar D) Barqaror oraliq moddalar

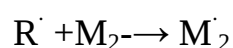
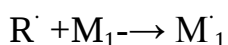
II. SOPOLIMERLANISH REAKSIYALARI

Ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanish jarayoni *sopolimerlanish* jarayoni deyiladi; hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar esa *sopolimerlar* deb ataladi. Sopolimerlar makromolekulasining tarkibi reaksiya uchun olingan monomerlarning molekula qoldiqlaridan-bo'g'inlaridan tashkil topadi. Makromolekulaning tarkibi faqat bir xil monomer molekula bo'g'inlaridan tashkil topgan polimerlar *gomopolimerlar* deyiladi. Gomopolimerlanish jarayonida faqat bir turdagi o'sayotgan zanjirni tashkil etsa, sopolimerlanish esa bir necha xil ko'rinishdagi o'sayotgan zanjirlardan iborat bo'ladi. Hozirgi paytda ikki monomerdan tashkil topgan binar sistemalarning sopolimerlanish jarayoni ancha yaxshi o'rganilgan bo'lib, sopolimerlanish quyidagi sxema tarzida ifodalanadi:



Bu jarayon umumiy holda M_1 va M_2 monomerlarning faol radikal ta'sirida o'zaro reaksiyaga kirishishi natijasida yangi faol markazlar hosil qilib, ulardan biri M_1 – monomer bo'g'inlaridan, ikkinchisi esa M_2 – monomer bo'g'inlaridan hosil bo'lgan radikallardir.

Demak:

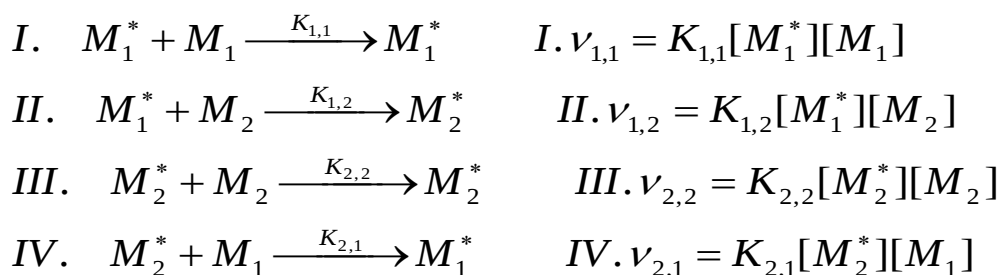


Bu yerda o'sayotgan radikal M_1^* , M_1 - monomer qismidan, M_2^* esa M_2 monomer qismidan iborat deb qaraladi. Hosil bo'lgan faol markazlar M_1 monomer molekulasi va M_2 – monomer molekulasi bilan o'zaro birikishi mumkin. Bu reaksiyalarning sodir bo'lish ehtimolligini amaliy tajribalar yordamida aniqlash mumkin.

Demak polimerlanish xususiyati har xil bo'lgan ikki monomer aralashmasining sopolimerlanishidan hosil bo'lgan makromolekulalar tarkibi har ikkala monomer bo'g'inlaridan iborat bo'ladi. Bu xilda o'sayotgan makroradikallar polimerlanishda ishtirok etayotgan monomerlarning har ikkalasi bilan ham reaksiyaga kirishgan bo'ladi. Demak, o'sayotgan makroradikalning xarakteri asosan o'sayotgan zanjir uchidagi monomer bo'g'in xossasiga bog'liq bo'ladi.

Sopolimerlanish jarayonida o'sayotgan radikallar bilan monomerlarning o'zaro ta'sirlashuvi natijasida to'rt turdagi reaksiya sodir bo'ladi.

Agar M_1 va M_2 monomerlardan faol markazlar hosil bo'lish tezligini $v_{1,1}$, $v_{2,2}$ va tezlik doimiyliklarini $K_{1,1}$ va $K_{2,2}$ bilan, oraliq reaksiyalar tezliklarini $v_{1,2}$, $v_{2,1}$ va $K_{1,2}$, $K_{2,1}$ bilan belgilasak, u holda sopolimerlanish jarayonlar quyidagi elementar reaksiyalardan iborat bo'ladi.



Keltirilgan reaksiyalardan qaysi birining tezligi kattaroq bo'lsa, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi, o'sha reaksiyaga muvofiq birikayotgan monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi. Demak, mana shu to'rt xil reaksiyalar yordamida monomerlarning umumiy sarf bo'lish tezligini aniqlash mumkin. Masalan, M_1 monomerning sarf bo'lish tezligi I va IV reaksiyalarda kuzatilgani uchun bu quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

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

M_2 monomerning sarf bilish tezligi II va III reaksiyalarda kuzatilgani uchun:

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

(1) va (2) tenglamani o'zaro bir-biriga bo'lganimizda quyidagi nisbatga ega bo'lamiz.

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{2,1}[M_2][M_1]}{k_{2,2}[M_2][M_2] + k_{1,2}[M_1][M_2]} \quad (3)$$

Makroradikal M_2 radikalidan M_1 radikalga uzatilishi, ya'ni II va IV elementar reaksiyalarning takrorlanishi tufayli, bu reaksiyalar orasida muvozanat qaror topadi:

$$k_{1,2}[M_1][M_2] = k_{2,1}[M_2][M_1]$$

bundan

$$[M_2] = \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]}{k_{2,1}[M_1]} \quad (4)$$

Haqiqatan ham M_1 - M_2 - M_2 II reaksiyaning tezligi M_2 - M_1 - M_1 IV reaksiyanikiga nisbatan ortiqroq bo'lsa, reaksiya muhitda M_2 radikalning miqdori ortadi. Natijada II elementar reaksiya yuqori tezlikda boradi. Ya'ni faol markazning M_1 dan M_2 ga, M_2 radikalidan M_1 radikalga uzatilish tezligi M_1 va M_2 monomerlardan faol markaz hosil bo'lish tezligiga qaraganda ortiq bo'ladi. Natijada II va IV reaksiyalar o'rtasida dinamik muvozanat qaror topadi. Shu sababdan (3) tenglamadan $k_{2,1}[M_2][M_1]$ ning o'rniga $k_{1,2}[M_1][M_2]$ ni qo'yib, hosil bo'lgan tenglamani har ikki tomonini $\frac{[M_1]}{k_{2,2}}$ ga bo'lib, soddalashtiramiz.

$$\frac{d[M]}{d[M_2]} = \frac{k_{1,1}[M_1][M_1] + k_{1,2}[M_1][M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}} \cdot \frac{k_{1,2}[M_1][M_2]^2}{[M_1]} + k_{1,2}[M_1][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \frac{\frac{k_{1,1}}{k_{2,1}}[M_1] + [M_2]}{\frac{k_{2,2}}{k_{2,1}}[M_2][M_1]} \quad (5)$$

Bundan monomerlarning nisbiy faolligini, ularning o'zaro reaksiyaga kirishishi tezlik konstantalari orasidagi nisbat orqali ifodalash mumkin bo'ladi. M_1 monomerning nisbiy faolligini r_1 va M_2 , monomernikini esa r_2 bilan ifodalaymiz va bu ifoda sopolimerlanish doimiyliqi deb ataladi. Ularning qiymatini (5) tenglamadagi o'rniga qo'ysak, sopolimerlanish jarayoni uchun differensial tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (6)$$

bunda r_1 va r_2 kattaliklar monomerlar molekulalarining bir-biri bilan o'zaro birika olish imkoniyatining taqribiy qiymatlarini ko'rsatadi. Bu doimiyliklar ba'zi bir sistemalar uchun o'zgarmas qiymatga ega bo'ladi. Bu tenglama Mayo-Lyuisning sopolimer tarkibining differensial tenglamasi deb yuritiladi. Shunday qilib, yuqoridagi tenglama juda qisqa vaqt ichida hosil bo'layotgan sopolimerning differensial tarkibini $\frac{d[M_1]}{d[M_2]}$ ifodalaydi, ya'ni polimerlanish jarayonining ma'lum paytida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini aniqlashga imkon yaratadi. Agar keltirib chiqarilgan differensial tenglama (6) ni integrallasak:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (7)$$

Ifodaga ega bo'lamiz. Tenglamadan ko'rinib turibdiki, hosil bo'layotgan sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibidan farq qiladi va monomerlarning reaksiya faolliklariga (r_1 va r_2 ga) bog'liq ravishda o'zgaradi.

Sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatini aniqlash uchun odatda M_1 va M_2 monomerlar aralashmasidan hosil bo'lgan sopolimer tarkibini bilish kifoya qiladi. Umumiy holda sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ancha farq qiladi, ya'ni jarayon davomida aralashmaning tarkibi o'zgarib boradi, chunki sistemada faolroq monomer miqdori kamayib, sustroq monomer miqdori nisbatan ortib boradi. Polimerlanish darajasining katta qiymatlarida hosil bo'layotgan sopolimerning tarkibini Mayo-Lyuis tenglamasi yordamida aniqlab bo'lmaydi. Shu sababdan Abkin bu tenglamani soddalashtirib, polimerlanish jarayonining katta qiymatlari uchun Mayo-Lyuisning to'liq integral tenglamasini taklif qildi: (7) tenglamadan

$$r_1 = \frac{\lg \frac{M_1}{M_{01}}}{\lg \frac{M_2}{M_{02}}} \left[\frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} r_2 + 1 \right] - \frac{[M_{02}]}{[M_{01}]} \quad (8)$$

(8) integrallagandan keyin Mayo-Lyuis-Abkin tenglamasi hosil bo'ladi.

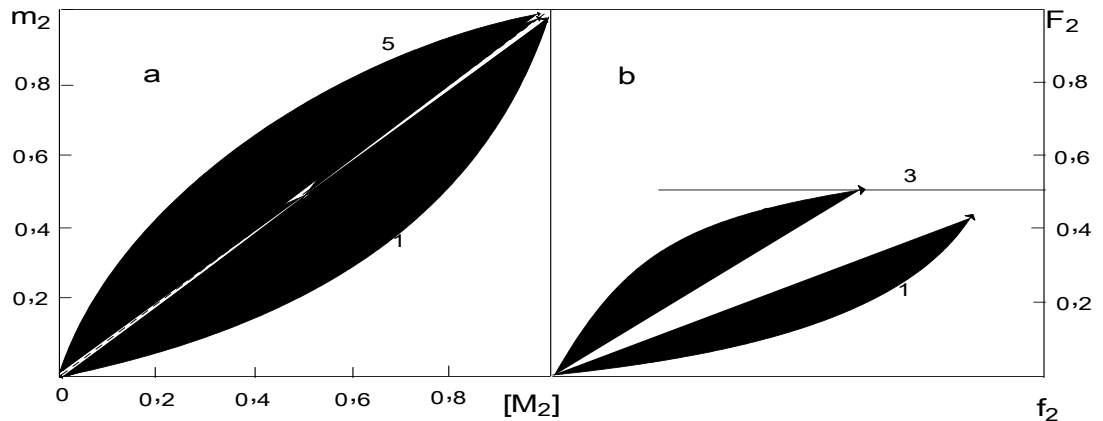
$$\lg \frac{[M_2]}{[M_{02}]} = \frac{r_2}{1-r_2} \lg \frac{[M_{02}][M_1]}{[M_{01}][M_2]} - \frac{1-r_1 \cdot r_2}{(1-r_1)(1-r_2)} \lg \frac{(r_1-1) \frac{[M_1]}{[M_2]} - r_2 + 1}{(r_1-1) \frac{[M_{01}]}{[M_{02}]} - r_2 + 1} \quad (9)$$

Bu yerda $[M_{01}]$ va $[M_{02}]$ M_1 va M_2 monomerlarning aralashmasidagi dastlabki molyar miqdorlari. Sopolimer tarkibini miqdoriy hamda grafik usulda aniqlash uchun monomerlarning absolyut molyar miqdorlari o'rniga ularning aralashma tarkibidagi dastlabki molyar miqdorlarini (f_1 , f_2 ni) va sopolimer tarkibidagi miqdorlari (F_1 va F_2) bilan ifodalaymiz. Sopolimer tarkibidagi monomerlarning molyar miqdorlari

$$F_1 = \frac{r_1 f_2^2 + f_2 f_1}{f_1^2 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (10)$$

$$F_2 = 1 - F_1 \frac{r_2 f_2^2 + f_2 f_1}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (11)$$

Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi- sopolimer tarkibining egri chiziqlari deb yuritiladi. 9-rasmdagi diagrammadan sopolimer tarkibi egri chiziqlarining ko'rinishi sopolimerlanish doimiyliklarining qiymatlariga bog'liq ekanligini ko'ramiz.



9-rasm. Sopolimer tarkibining monomer aralashmasi tarkibiga bog'liqlik diagrammasi. $F_2 f_2 - M_2$ monomerning sopolimer va monomer aralashmasidagi miqdori. (a – 1- $r_1 < 1$, $r_2 > 1$; 2 - $r_1 < 1$, $r_2 < 1$; 3- $r_1 = 1$, $r_2 = 1$; 4- $r_1 > 1$, $r_2 > 1$; 5- $r_1 > 1$, $r_2 < 1$) (b- 1- $r_1 = 0$, $r_2 > 1$; $r_1 > 1$, $r_2 = 0$; 3- $r_1 = r_2 = 0$). Bir hecha mumkin bo'lgan hollar ko'rsatilgan (egri chiziqlardagi raqamlar bilan mos keladi).

Quyida r_1 va r_2 larning turli qiymatlariga bog'liq bo'lgan 4 xil xususiy holni ko'rib chiqamiz.

I. Hol. $r_1 = 1$, $r_2 = 1$. Bu holda o'sayotgan makroradikal har ikki monomer molekulalarini bir xil tezlik bilan biriktirib oladi. Demak, polimerlanish jarayoni davomida har bir monomerning erkin radikali o'z monomerini ham, “begona” monomerni ham bir xil tezlik bilan biriktiradi. Natijada sopolimerning tarkibi dastlabki monomerlar aralashmasi tarkibidan farq qilmaydi va azeotrop aralashma hosil bo'ladi. Sistemada azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishi uchun quyidagi nisbatlar tengligi qaror topishi kerak:

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

u holda $[M_1](r_1 - 1) = [M_2](r_2 - 1)$ bundan
$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (12)$$

Agar $\frac{[M_1]}{[M_2]}$ nisbat (12) tenglamadagi holni qanoatlantirsa, monomer tarkibi sopolimerlanish jarayoni davrida o'zgarmasdan qolib, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibiga mos keladi. U holda (12) tenglamaning o'ng tomonining fizikaviy ma'nosi:

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

nisbatan noldan katta qiymatlari uchun azeotrop sopolimerlar hosil bo'lishini ko'rsatadi. Chunki monomerlar miqdorlarining o'zaro nisbati manfiy qiymatga ega bo'lmasligi kerak. Demak, $r_1 < 1$, $r_2 < 1$ yoki $r_2 > 1$, $r_1 > 1$ holatda ham o'sayotgan makroradikal “o'z” monomerini ham ($R_{1,1} > R_{1,2}$ va $R_{2,2} > R_{2,1}$) “begona” monomerni ham ($R_{1,1} < R_{1,2}$ va $R_{2,2} < R_{2,1}$) bir xil tartibda biriktiradi.

II. Hol. $r_1 < 1$, $r_2 < 1$, $r_1 \cdot r_2 < 1$ bo'lganda har ikkala monomer faqat “begona” monomer molekulasini oson biriktiradi. Chunki bu holatda sopolimer zanjirida M_1 va M_2 monomer bo'g'inlarining soni bir xil bo'ladi. Sopolimerning tarkibi monomerlarining dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi. Natijada monomerlarning molekulalari sopolimer zanjirida ketma-ket takrorlanuvchi qatorni tashkil etadi.

III. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 < 1$, ya'ni M_1 va M_2 monomerlar bo'g'ini bilan tugovchi o'sayotgan makroradikallar faqatgina M_1 monomer molekulalarini biriktiradi. Bu holda monomerlar (dastlabki aralashmasi tarkibidan qat'iy nazar) sopolimer zanjiri M_1 monomer bo'g'inlari bilan boyigan bo'ladi.

IV. Hol. $r_1 > 1$, $r_2 > 1$, ya'ni har ikkala turdagi o'sayotgan makroradikal "begona" monomer molekulasiga qaraganda "o'z" molekulasini tezroq biriktirib oladi. Bunday tarkibli sopolimerlar amalda kam uchraydi. Shuningdek, $r_1 \approx 0$, $r_2 \approx 0$ bo'lganda ham regulyar ketma-ket joylashgan monomer bo'g'inlaridan iborat ekvimolekulyar tarkibli azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi. Bunday sopolimerlarning tarkibi monomerlarning dastlabki aralashmasi tarkibiga bog'liq bo'lmaydi.

r_1 va r_2 kattaliklarining qiymati 1 dan yuqori bo'lganda har ikkala monomer o'zining gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerlarini hosil qiladi va sopolimer ikkala gomopolimerning oddiy aralashmasidan iborat bo'lib qoladi. Sopolimerlanish jarayonida ham monomerlarning reaksiyaga kirishish moyilligi gomopolimerlanish jarayonidagi kabi monomerlarning kimyoviy tuzilishiga va uning molekulasida tarkibidagi o'rinbosarlar hamda qo'shbo'g'larning gaoliligiga bog'liq bo'ladi.

Ba'zi monomerlar oddiy sharoitda o'z-o'zicha polimerlanmasa ham, sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi. Misol uchun, shu vaqtga qadar malein anhidridning oddiy usulda olingan gomopolimeri ma'lum emas, ammo u stirol bilan sopolimer hosil qila oladi.

2.1.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNING METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI (STIROL BILAN AKRILONITRILNI RADIKAL SOPOLIMERLANISHI)

Ishning maqsadi: sopolimerlanish konstantalarini aniqlash.

Reaktivlar: stirol, metakril kislota, akrilonitril, initsiator (DAK), dimetilformamid.

Idish va asboblari: ampulalar (3ta), pipetkalar (2ta), 100 ml hajmli stakan (3 ta), Petri kosachasi (3ta), konussimon kolba (3 ta), termostat.

Ishning bajarilishi: Uchta toza ampulaga 0,015 g dan initsiator solinadi va ulardan birinchisiga 4ml stirol (ST) va 1 ml metakril kislotasi (MAK) yoki akrilonitril (AN) quyiladi. Ikkinchi ampulaga 2,5 ml ST va 2,5 ml MAK (AN), uchinchi ampulaga esa 1 ml ST va 4 ml MAK (AN) quyiladi. Har bir ampulaga 5 ml dan DMFA yoki toluol quyiladi. Suyuqliklar initsiator erib ketguncha aralashtiriladi va ampulalar og'zi berkitiladi (gaz bilan kavsharlanadi yoki shlifli tiqin bilan berkitiladi). Ampulalar termostatga o'rnatilib 60°C da aralashma qiyomsimon ko'rinishga kelguncha 20-30 minut ushlab turiladi. So'ngra ampulalar vodopravod suvida xona haroratigacha sovutiladi va ampuladagi eritmalar cho'ktiruvchi (geptan) solingan stakanlarga tomchilatib quyiladi. Bo'shagan ampulalarga ozgina choktiruvchi solib, yaxshilab aralashtirib, yana stakanlarga solinadi. Cho'kma filtrlanadi, yuviladi va vakuum – quritish shkafiga doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi. Hosil bo'lgan sopolimerlarda karboksil guruhni miqdori va undan foydalanib sopolimer tarkibi topiladi. Karboksil guruhlarni miqdorini topish uchun sopolimer DMFA eritilib KOH ning spirtidagi 0,1M eritmasi bilan titrlanadi:

$$\sim\text{COOH} + \text{KOH} = \sim\text{COOK} + \text{H}_2\text{O}$$

Buning uchun 2 ta polimer (0,3 – 1,00 g) miqdori o'lchab olinib, kolbaga solinadi, unga 20-30 ml erituchi quyiladi va polimer erigach fenolftalein ishtirokida 0,1n KOH eritma bilan titrlanadi. Shu bilan birga nazariy tajriba ham qo'yiladi. ikkala tahlil natijalaridan o'rtacha qiymatlari olinadi.

Karboksil guruhning miqdori (%) quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

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

α - karboksil guruhning miqdori, %

V_1 va V_2 —polimer eritmasini va nazorat eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n li KOH eritmasining miqdori, ml.; g —polimer massasi, g; f – 0,1M KOH ning tuzatuvchi ko'ffistenti; 0,0045 – 0,1 M KOH ning 1 ml eritmasiga to'g'ri keladigan – COOH guruhining miqdori.

Karboksil guruhning miqdoridan foydalanib MAK ning sopolimerdagi miqdori

topiladi:

$$X = \frac{\alpha \cdot M_{MAK}}{M_{f.g.}}$$

X - MAK ning sopolimerdagi miqdori, %;

M_{MAK} - MAK ning molekulyar massasi;

$M_{f.g.}$ — funksional guruhning molekulyar massasi. yoki

$$K.S. = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 0,00561 \cdot 1000}{g} = \frac{(V_1 - V_2) f \cdot 5,61}{g}$$

bunda, K.S.- MAK tarkibidagi kislota soni

0,00561 – 0,1M KOH eritmasining titri, g/ml

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 bo'g'inlarining 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 qismi o'tkaziladi. m_1 va m_2 lar esa quyidagicha topiladi:

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

X_1 , X_2 —lar monomerlarning sopolimerdagi miqdori % (mass),

A_1 A_2 ~lar esa M_1 va M_2 monomerlarning molekulyar massasi

14- jadval

Monomer aralashmasi- ning tarkibi				Sopolimerning miqdori		Sopolimerning tarkibi			
hajm nisbatida		molyar qismda		g	%	Og'irlik bo'yicha, %		molyar qism	
M_1	M_2	M_1	M_2			m_1	m_2	m_1	m_2

Topshiriq

1. Jadvaldagi natijalar asosida Mayo - Lyuis va Faynman - Ross usullari bilan r_1 va r_2 hamda Q va e larni hisoblang.

2. Stirol va metakril kislotasi (akrilonitril) sopolimerlanish reaksiya sxemasini keltiring.

2.2.-laboratoriya mashg'uloti

METILMETAKRILATNI METAKRIL KISLOTASI BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: sopolimerlanish konstantalarini Faynman — Ross usuli bilan aniqlash.

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

Idish va asboblari: ampulalar (4 ta), pipetkalar (2 ta), 100 ml hajmli stakan (4ta), soat oynasi (4ta), konussimon kolba (4ta), termostat, quritgich shkaf.

Ishning bajarilishi: 4 ta quritilgan toza ampulalarga 0,005g dan initsiator solinadi va 5 ml dan metilmetakrilat 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 tiqinlar bilan berkitilib 60°C li termostatga o'rnatiladi. Sopolimerlanish reaksiyasi 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 2.1 ishdagi kabi bajariladi.

Sopolimer tarkibini sopolimer saqlagan funksional guruh bo'yicha quyidagi formuladan topiladi:

$$X_i = \frac{XA_i}{A_{f.g.}}$$

bunda, X_i – sopolimer tarkibidagi M_1 monomerning miqdori, %

A_i – M_1 monomerning molekulyar massasi

$A_{f.g.}$ – funksional guruhning molekulyar massasi

X - funksional guruhning miqdori, %

Masalan: karbonil guruh saqlagan sopolimer tarkibi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$X_{MAK} = \frac{X \cdot 86,09}{45}; \quad X_{MMA} = \frac{X \cdot 100}{45};$$

Kislota yoki efir sonidan kelib chiqib, sopolimer tarkibi quyidagicha aniqlanadi. Agar sopolimerdagi monomerlardan biri sovunlanish reaksiyasiga kirishsa yoki neytrallansa, boshqa monomerlar bu reaksiyani bermasa, u holda sopolimer tarkibidagi kislora yoki efir soni bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{K.S_{taj}}{K.S_{naz}} \cdot 100\%; \quad X_1 = \frac{E.S_{taj}}{E.S_{naz}} \cdot 100\%;$$

Sopolimer tarkibidagi M_r ning miqdori: $100 - X_1 = X_2$ ga teng.

Sopolimer tarkibida massa ulushidan mol ulushiga quyidagi formula

bo'yicha o'tkaziladi:

$$m_1 = \frac{\frac{X_1}{A_1}}{\frac{X_1}{A_1} + \frac{X_2}{A_2}} \cdot 100\%$$

X_1 va X_2 - M_1 va M_2 monomerlarning miqdori, %

m_1 va m_2 - M_1 va M_2 monomerlarning miqdori, (molda)

A_1 va A_2 - M_1 va M_2 monomerlarning molekulyar massasi

Topshiriq:

1. Sopolimerlanish konstantalari r_1 va r_2 hisoblang. Olingan natijalar asosida va metilmetakrilatning Q va e qiymatlari asosida metakril kislotasi uchun ushbu faktorlarni toping.

2. Metilmetakrilat va metakril kislotasi sopolimerlanish reaksiya sxemasini keltiring.

2.3.-laboratoriya mashg'uloti

TARKIBI BO'YICHA BIR JINSLI SOPOLIMERLARNING OLINISHI

Ishning maqsadi: kompensatsion yo'l bilan tarkibi bo'yicha bir jinsli bo'lgan sopolimerlarning olinishini o'rganish.

Reaktivlar: monomerlar, initsiator (topshiriqqa qarab belgilanadi), erituvchi (olinadigan sopolimer uchun umumiy erituvchi).

Idish va asboblari: teskari sovutgich, aralashtirgich, termometr bilan ta'minlangan uch og'izli kolba (hajmi 250—500 ml), termostat, pipetka, stakanlar.

Ishning bajarilishi: Avvalo berilgan monomerlar uchun turli xil nisbatda (2.1, 2.2 - ishlarda ko'rsatilgandek) sopolimerlanish reaksiyasini boshlang'ich bosqichlarda olib boriladi va g_1 hamda g_2 qiymatlari topiladi. Berilgan tarkib uchun sopolimerlanish tezligi aniqlanadi.

Kompensatsion usul bilan tarkibi bo'yicha bir jinsli bo'lgan sopolimerni olish sopolimerlanishda faolroq reaksiyaga kirishadigan monomerni vaqti - vaqti bilan (yoki uzluksiz) reaksion aralashmaga qo'shib turishga asoslangan. Natijada reaksiya davomida monomer konsentratsiyalari nisbati turg'unlikka erishiladi. Bu esa sopolimer tarkibi bir xil bo'lishiga olib keladi.

Buning uchun monomerlarni berilgan nisbatda uch og'izli kolbaga quyiladi, monomerlarning og'irligiga nisbatan 1,0 % miqdorda initsiatorni erituvchida eritilib kolbaga quyiladi. Kolbaga sovutgich, termometr, aralashtirgich o'rnatilib, uni termostatga joylashtiriladi. Berilgan haroratda sopolimerlanish reaksiyasi olib boriladi. Reaksiya davomida ma'lum vaqt oralig'ida (masalan, reaksiya unumi har 10% ga oshganda) faolroq, monomerning hisoblangan miqdori qo'shib boriladi. Reaksiya davomida reaksion aralashmadan ma'lum miqdorda olinib, hosil bo'layotgan sopolimerni cho'ktirib olinadi. Namuna quritilib, har bir sistema uchun o'ziga xos usul bilan sopolimerning tarkibi topiladi.

Qo'shiladigan monomerni miqdori quyidagi tenglama bilan hisoblanadi:

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

Bu yerda Q — reaksiya unumi, % da, M_1 — faolroq, monomerning dastlabki aralashmadagi miqdori, g; M_2 — ikkinchi monomerning miqdori, g; C —ni qiymati quyidagi formula bilan topiladi:

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

$$P = \frac{(A-1) + \sqrt{(A-1)^2 + 4r_1r_2}}{2r_1}$$

Bu tenglamalarda $[M_1]$, $[M_2]$ dastlabki aralashmadagi monomerlarning konsentratsiyasi (molyar qismda), $A = \frac{[m_1]}{[m_2]}$ bo'lib, m_1 va m_2 - sopolimer tarkibidagi monomerlarni konsentratsiyasi (molyar qismda). Olingan natijalar quyidagi 15- jadvalga yoziladi

15-jadval

Reaksiyani olib borish vaqti, min	Reaksiya unumi, %	Qo'shilayotgan monomerning miqdori, g	Olingan sopolimerning tarkibi, mol qism
-----------------------------------	-------------------	---------------------------------------	---

Topshiriq:

1. Kompensatsion usulda sopolimerlashni tushintiring.
2. Berilgan sistema uchun oddiy va kompensatsion usul bilan olingan sopolimerlarning tarkibini solishtiring.

2.4.-laboratoriya mashg'uloti

STIROL BILAN METAKRIL KISLOTASINI

TURLI ERITUVCHILAR ISHTIROKIDA SOPOLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: erituvchi tabiatini sopolimerlanish reaksiyasiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: stirol, metakril kislota (yoki akril kislota), dioksan, dimetilformamid, piridin, toluol, azobisizobutironitril, KOH ning 0,1 n spirtli eritmasi, inert gaz.

Idish va asboblari: shlif tiqinli ampulalar (5 dona), qopqoqli stakan (sig'imi 100 ml), kimyoviy stakanlar - sig'imi 100 ml (5 dona), Petri kosachasi (5 dona), konussimon kolba (sig'imi 250 ml) (5 dona), termostat.

Ishning bajarilishi: 100 ml sig'imli stakanda 30 ml 2:1 molyar nisbatda tayyorlangan stirol bilan metakril kislotasining aralashmasi quyiladi. Monomer aralashmasining og'irligiga nisbatan 0,5 % miqdorda initsiator

qo'shiladi. Initsiator erib ketgandan so'ng 5 ta ampulaga shu eritmadan tashqari qolgan ampulalarga 5 ml dan toluol, dioksan, dimetilformamid va piridin quyiladi. Ampulalardan inert gaz oqimi o'tkaziladi va og'zi berkitilib, 60°C li termostatga o'rnatiladi. Ampulalardagi eritmalar biroz quyushguncha sopolimerlanish reaksiyasini davom ettiriladi. So'ngra ampulalar sovutilib reaksiya aralashmalardan birma - bir alohida stakanlarda hosil bo'lgan sopolimer cho'ktirib olinadi. Dioksan va dimetilformamidli eritmalar uchun cho'ktiruvchi sifatida suv olinadi. Toluol va piridinli eritmalarga esa petroley efiri cho'ktiruvchi qilib olinadi. Cho'kmalar ajratib olinadi, yuviladi va Petri kosachalarida va og'irligi o'zgarmay qolguncha vakuumli shkafda quritiladi. Sopolimerlarning tarkibi 2.1—ishdagi kabi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi. Olingan natijalar quyidagi 16 - jadvalga yoziladi:

16-jadval

Dastlabki aralashma tarkibi mol, %		Sopolimerlanish vaqti, min.	Polimerning unumi		Erituvchi	Sopolimer tarkibi mol, %		Sopolimerlanish tezligi, % min.
M ₁	M ₂		g	%		m ₁	m ₂	

M₁, M₂ — stiroil va metakril kislotasining dastlabki aralashmadagi konsentratsiyasi, molyar %,

m₁, m₂ - stiroil va metakril kislotasini sopolimerdagi miqdori, molyar %;

Topshiriq:

1. Sopolimer tarkibining erituvchi tabiatiga bog'liqligini izohlang.
2. Metakril kislotasining faolligiga erituvchilarning ta'sirini tushuntiring.

2.5.-laboratoriya mashg'uloti

METILMETAKRILAT BILAN METAKRIL

KISLOTASINI TURLI DARAJADA SOPOLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: sopolimer hosil bo'lish darajasini uning tarkibiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: metilmetakrilat (MMA), metakril kislotasi (MAK), initsiator, dimetilformamid (DMFA), petroley efiri yoki geksan, inert gaz, KOH ning 0,1 n spirtli eritmasi.

Idish va asboblari: shlif tiqinli ampulalar (6 ta), pipetkalar (2 ta), qopqoqli stakan (sig'imi 100 ml), 100 ml sig'imli stakan (6 ta), soat oynasi (3 ta), termostat, konussimon kolba (3 ta).

Ishning bajarilishi: Qopqoqli stakanda 0,1 mol MMA va 0,1 mol MAK aralashtirilib, ularning umumiy og'irligiga nisbatan 0,2 % miqdorda initsiator eritiladi. Hosil qilingan eritmadan 6 ta ampulalarga 3 ml dan quyiladi. Ampulalardan inert gaz o'tkaziladi va ularning og'zi berkitiladi. Ampulalar 60°C li termostatga o'rnatilib har 30 minutda termostatdan bitta ampula olinadi. Ampula uy haroratigacha sovutilib og'zi asta ochiladi va undagi aralashma DMFA eritiladi. Hosil bo'lgan eritmadan polimer geptan yoki petroley efiri yordamida stakanlarda cho'ktiriladi, Cho'kma ajratib olinadi, tortilgan soat oynasiga quyib 30 - 40 °C larda og'irligi o'zgarmay qolguncha qizdiriladi. Sopolimer tarkibi karboksil guruhni titrlash orqali topiladi (2.1 — ishga qarang). Olingan natijalar quyidagi 17- jadvalga yoziladi.

17-jadval

Dastlabki aralashmani tarkibi, mol,%		Polimerlanish vaqti, min.	Sopolimer unumi		Sopolimer tarkibi			
					massasi,g		mol,%	
M ₁	M ₂		g	%	m ₁	m ₂	m ₁	m ₂

Topshiriq

1. Sopolimerlanish reaksiyasining turli darajada, unumiga qarab uning tarkibi o'zgarishini tushuntiring.
2. Metilmetakrilat va metakril kislotasi sopolimerlanish umumiy sxemasini keltiring.

2.6.-laboratoriya mashg'uloti

MONOMERLARNING TURLI NISBATLARIDA STIROLNI AKRIL KISLOTASI (BENZOKSAZOLTIONILMETAKRILAT) BILAN SOPOLIMERLANISHI

Ishning maqsadi: sopolimerlanish reaksiyasi tezligiga turli omillar (dastlabki aralashma tarkibi, erituvchi va initsiator tabiati, harorat) ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: akril kislota (AK), benzoksazoltionilmetakrilat (BOTMA), stirol, initsiator DAK, erituvchi benzol, cho'ktiruvchi izopropil spirti.

Idish va asboblari: 10 ta probirka, tarozi (toshlari bilan), termostat, termometr, dilatometr, 30 ta stakan, magnitli aralashtirgich, quritish shkafi.

Ishning bajarilishi: akril kislota (yoki yangi monomer BOTMA) va stiroldan ma'lum nisbatda 1 : 9; 5 : 5; 7 : 3 ; 9 : 1 olib probirkaga solib, ularga 0,1% miqdorda DAK initsiatori va 5 ml dan benzol solinadi. Har bir nisbatdan 3 ta probirkaga olib, termostatga 30; 60 va 90 minutda 60°C da quyiladi. So'ngra aralashma sovutilib, cho'ktiruvchi izopropil spirt yordamida cho'ktiriladi va sopolimer chiqimi o'lchanadi.

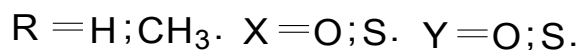
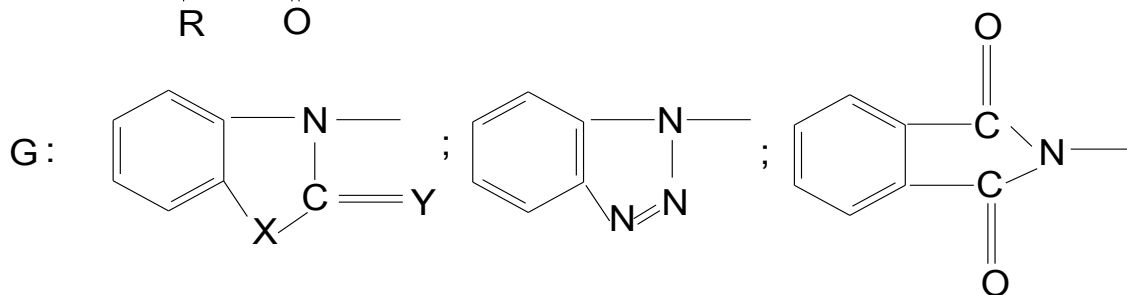
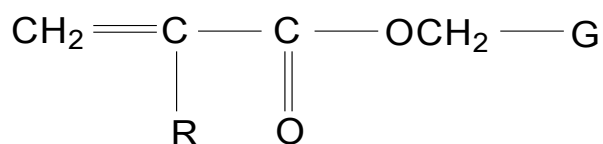
Topshiriq

1. Sopolimer tarkibidagi azot miqdorini Keldal usuli bilan aniqlang.
2. Dastlabki aralashma tarkibi bilan sopolimer tarkibidagi akril kislota (yoki BOTMA) miqdori orasidagi bog'lanish grafigini chizing.

**k.f.d., prof. O.M. Yoriyev rahbarligida «Kimyo» kafedrası “Polimerlar”
laboratoriyasida ilmiy izlanishlar natijasida quyidagi yangi monomerlar sintez
qilindi:**

1. Benztiiazoltionmetilmetakrilat (BTTMMA)
2. Benztiiazoltionmetilakrilat (BTTMA)
3. Benztiiazolonmetilmetakrilat (BTOMMA)
4. Benztiiazolonmetilakrilat (BTOMA)
5. Benzoksazoltionmetilmetakrilat (BOTMMA)

6. Benzoksazoltionmetilakrilat (BOTMA)
7. 6-xlor-benzoksazoltionmetilmetakrilat(6-CI-BOTMMA)
8. 6-xlor-benzoksazoltionmetilakrilat (6-CI-BOTMA)
9. Benzoksazonilmetilmetakrilat (BOMMA)
10. Benzoksazonilmetilakrilat (BOMA)
11. 6-xlor-benzoksazonilmetilmetakrilat (6-CI-BOMMA)
12. 6-xlor-benzoksazonilmetilakrilat (6-CI-BOMA)
13. 6-brom-benzoksozolonilmetilmetakrilat (6-Br-BOTMMA)
14. 6-brom-benzoksozolonilmetilakrilat (6-Br-BOMA)
15. Benztriazolilmetilmetakrilat (BTMMA)
16. Benztriazolilmetilakrilat (BTMA)
17. Ftalimidometilmetakrilat (FIMMA)
18. Ftalimidometilakrilat (FIMA)
19. 6-nitroftalimidometilmetakrilat (6-NFIMMA)
20. 6-nitroftalimidometilakrilat (6-NFIMA).



Ushbu monomerlardan talabalar o'qituvchi ko'rsatgan miqdorda olib polimerlanish va sopolimerlanish reaksiyalarini olib boradilar.

Testlar

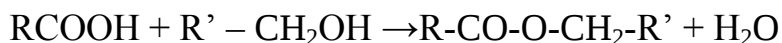
1. Qaysi birikmalar jufti sopolimerlanish reaksiyasiga kirisha oladi?
A) eten va propen B) etan va butadien C) eten va butan D) etan va propen
2. Sopolimerlanish reaksiyalari deb nimaga aytiladi?
A) Ikki va undan ortiq monomerlarning o'zaro birikib yuqori molekulali birikmalar hosil qilish jarayoni
B) Ikki va undan ortiq polimerlarning o'zaro birikib fazoviy yuqori molekulali birikmalar hosil qilish jarayoni
C) polimer va monomerning o'zaro ta'sirlashuvidan hosil bo'lgan birikmalar
D) faqat bir xil monomerlarning o'zaro birlashuvida hosil bo'lgan YMB
3. Sopolimer nima?
A) reaksiyaga kirishayotgan modda
B) O'zaro polimerlanish jarayonida hosil bo'lgan mahsulot
C) zanjiri uzun polimer
D) ikki yoki undan ortiq tur monomerlarning birgalikda polimerlanishidan hosil bo'lgan yuqori molekulyar birikmalar
4. Sopolimerlanish reaksiyasi asosida olinadigan sintetik kauchukni aniqlang
A. butadien – nitril va butadien sterol B. butadienstirol
C. stirol D. butadien nitril
5. Molekulasida bir xil faol funksional guruhlar bo'lgan quyi molekulyar moddalar – monomer molekularining o'zaro birikib yuqori molekulyar birikmalar hosil qilishi qanday jarayon hisoblanadi?
A) polimerlanish B) sopolimerlanish
C) destruksiyanish D) polimeranologik o'zgarishlar
6. Termoplastik stirol – butadien bloksopolimeri qanday olinadi?
A) monomerlarni oz-ozdan navbatma-navbat qo'shib anion polimerlanadi
B) stirol va butadiennni ekvimolekulyar nisbatda anion polimerlanadi
C) stirol va butadien radikal polimerlanadi
D) polibutadien stirolida eritib qizdiriladi
7. Mayo-Lyuis differensial tenglamasi asosida qanday kattaliklar aniqlanadi?

- A) polimerni molekulyar massasini B) sopolimerlanish doimiyliklari
 C) tursimon tuzilgan polimerlarda kuchlanishni vaqt o'tishi bilan kamayishini
 D) kristallanish va kristallarni usish jarayonini
8. Qanday monomerlar sopolimerlanishida azeotrop sopolimerlar hosil bo'ladi?
 A) Vinil xlorid va vinil ftorid B) butilen va izobutilen
 C) Akril va metakril kislota D) Akrolein va allil spirt
9. Etilen va stirol sopolimeri qanday kauchukni gidrogenlab olinadi?
 A) butadien – vinilbenzol B) butadien – etilen
 C) butadien – vinilxlorid E) butadien- nitril
10. Poliakrilonitrilni qisman gidrolizlab qanday strukturali sopolimer olinadi?
 A) ataktik B) izotaktik C) sindiotaktik D) bloksopolimer

III. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

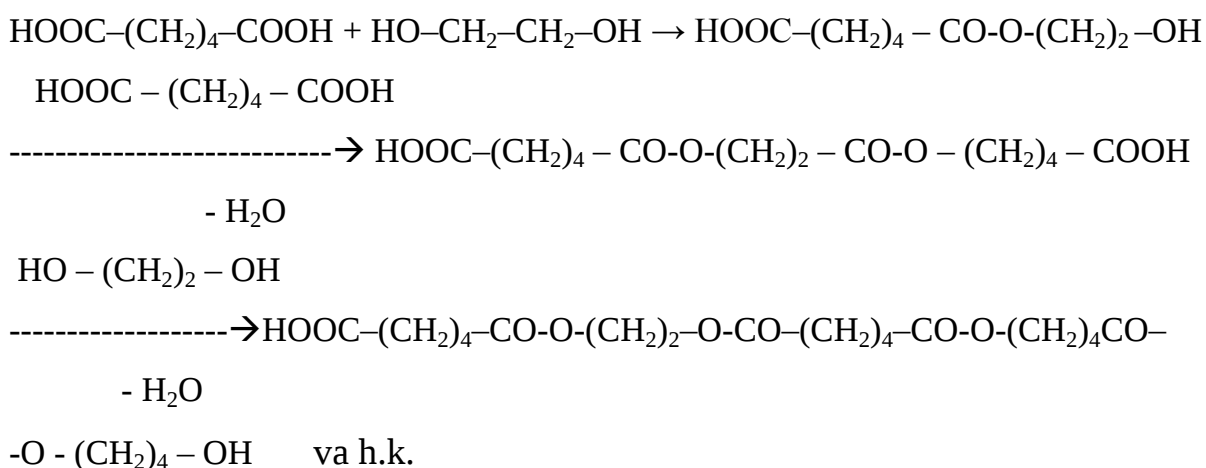
Molekulasining tarkibida bir necha funksional atomlar guruhi tutgan moddalarning o'zaro bir-biri bilan bosqichma—bosqich birikishi natijasida yuqori hamda quyi molekulyar birikmalar hosil bo'lishi bilan boradigan jarayonlarga *polikondetsatlanish jarayonlari* deb ataladi. Bunday jarayonlarga misol qilib dikarbon kislotalarining ikki atomli spirtlar- glikollar bilan o'zaro birikib poliefirlar hosil bo'lishi jarayonini keltirish mumkin.

Organik kimyo kursidan ma'lumki, karbon kislotalarning spirtlar bilan o'zaro ta'siri natijasida murakkab efirlar hosil bo'ladi:



umumiy holda, $\text{Aa} + \text{Bb} \rightarrow \text{AB} + \text{ab}$ Bu yerda A va B o'zaro ta'sirlashayotgan molekulalarning qoldiqlari; a va b – funksional atomlar guruhi; ab - jarayonda hosil bo'ladigan quyi molekulyar modda. Keltirilgan misolda yuqori molekulali birikmalar hosil bo'lmaydi, chunki kondensatlanish jarayoni davom etishi uchun hosil bo'lgan reaksiya mahsulotida—COOH va -OH funksional guruhlar yetishmaydi. Demak, zanjirli kondensatlanish jarayonini davom ettirish uchun daslabki moddalar molekulasining tarkibida

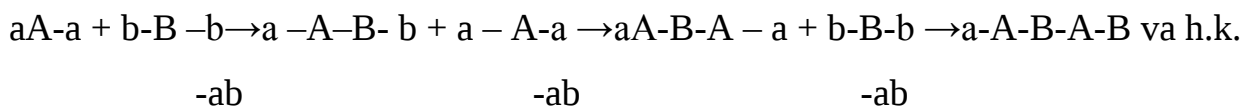
ikki yoki undan ortiq atomlar guruhi mavjud bo'lish kerak va ularning o'zaro kondetsatlanishi (birikishi) natijasida jarayonning keyingi har bir bosqichida daslabki moddalar kabi funksional guruhlari tutgan opaliq birikmalar hosil qilib, zanjir borgan sayin o'sa borishi kerak. Misol sifatida adipin kislotasining etilenglikol bilan ko'p martalab kondetsatlanishi natijasida yuqori molekulyar modda poliefirlar hosil bo'lishini ko'rish mumkin:



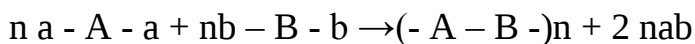
Bunday o'zaro ta'sir natijasida chiziqsimon poliefir hosil bo'ladi:



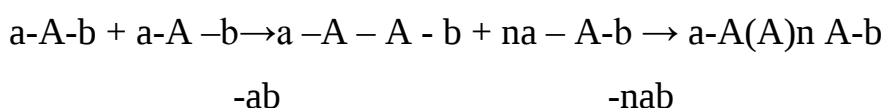
Umumiy holda polikondensatlanish reaksiyalari:



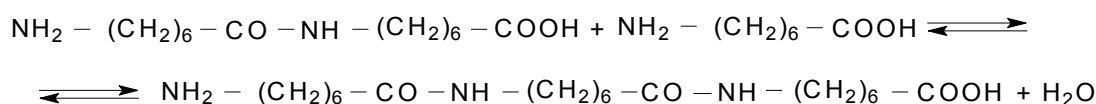
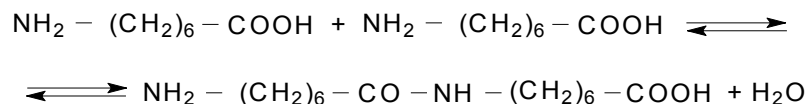
shaklida tavsiflanadi. Agar polikondensatlanish reaksiyasida ikki turdagi bir xil funksional atomlar guruhi tutgan birikmalar qatnashsa, bunday jarayon **geteropolikondensatlanish** deyiladi va umumiy holda quyidagicha ifodalanadi:



Agar bir moddaning o'zida har xil funksional atomlar guruhi bo'lsa-yu, ular o'zaro ta'sirlashib yuqori molekulyar birikma hosil qilsa, bunday jarayon gomopolikonsatlanish deyiladi. Bu jarayonni quyidagi umumiy tenglama bilan ifodalash mumkin.



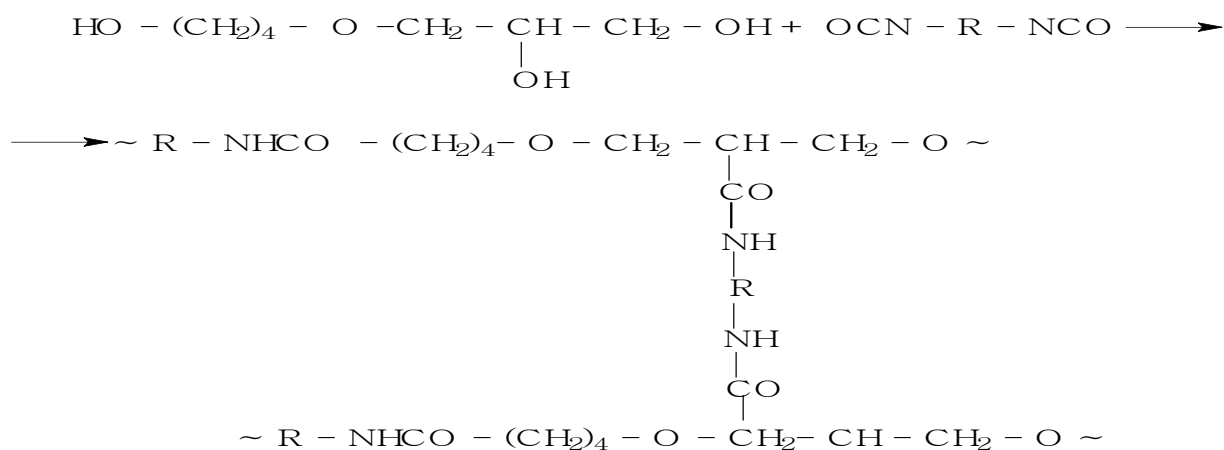
Bunday reaksiyaga aminokislotalardan poliamidlarning olish jarayoni misol bo'ladi. Aminoenant kislotasidan polienant hosil bo'lish jarayoni bunga misol bo'la oladi:



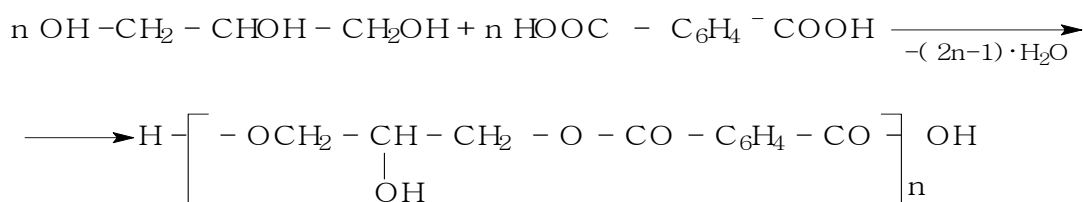
Bunday polimerning takrorlanuvchi strukturaviy elementi bo'lib dastlabki aminokislota tarkibiga mos kelmaydigan $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}-$ bo'g'in hisoblanadi. Shunga binoan polimer formulasini quyidagi ko'rinishida tasvirlash mumkin: $[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CO}]_n-\text{OH}$

Bifunksional birikmalarning polikondensatlanishi natijasida faqat chiziqsimon polimerlar hosil bo'lsa, bunday jarayon *chiziqsimon polikondensatlanish jarayoni* deyiladi.

Polikondensatlanish jarayonida ikkitadan ortiq funksional atomlar guruhi tutgan monomerlar qatnashsa, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar hosil bo'ladi. Bunday jarayonni *uchlamchi fazoviy polikondensatlanish* deyiladi. Misol tariqasida butandiol va gliserin aralashmasini izosionatlar bilan polikondensatlanish jarayonini ko'rsatish mumkin. Bu jarayonda o'sayotgan zanjirlar tarkibidagi funksional atomlar guruhlari gliserin molekulasining qoldiqlari bilan o'zaro ta'siri tufayli ular bir biri bilan tikilib, fazoviy to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlarni hosil qiladi:



Uch atomli spirtlar bilan dikarbon kislotalarning polikondensatlanishidan chiziqsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerlar ham hosil bo'ladi. Bu yerda R_m —zanjirning chiziqsimon qismi. Gliserin bilan para—ftal kislotasining polikondensatlanish jarayoning birinchi bosqichida gliserin bifunksional monomer sifatida qatnashib, chiziqsimon tuzilishga ega gliftal polimerlarni hosil qiladi.



Jarayon davomida harorat ko'tarilishi bilan gliserin molekulasi qoldiqlari mavjud bo'lgan qismda (ya'ni uning uchida) funksional guruh bilan o'sayotgan zanjir o'zaro ta'sirlanib, to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimer hosil qiladi.

Reksion aralashmaning qisimlarga (fazalarga) ajralish nuqtasini xarakterlaydigan katalitik (P) bilan ishoralanadi va uni reaksiya tugallanishining kritik darajasi (P_{kp}) deyiladi. Saqichsimon moddaning erimasligi, uning tarkibidagi makrozanjirlarining o'zaro kimyoviy mustahkam bog' hosil qilib bir-biri bilan tiqilgan birlamchi molekulyar to'rdan iborat bo'lganligi uchun erituvchi molekulari ularni bir-biridan ajrata olmaydi. Saqichsimon moddaning hosil bo'lish nuqtasi molekulyar massaning o'rtacha soniy qiymati unchalik katta bo'lmaydi, o'rtacha vazniy qiymati cheksizlikka intiladi, ya'ni yuqori molekulyar massaga ega bo'lmaydi.

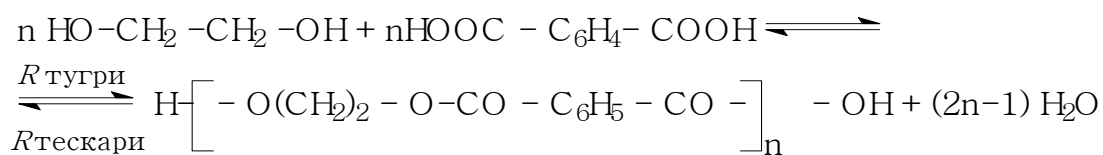
Birinchi bosqich: $P < P_{kp}$ bo'lganda reaksiyon massada ko'proq chiziqli makromolekulyar zanjirning o'sish tezligi ustun bo'lganligi tufayli hosil bo'ladigan polimer eruvchan va harorat ta'sirida suyuqlanuvchan bo'ladi.

Ikkinchi bosqich: $P \sim P_{kr}$ peksion muhit o'sayotgan zanjirda to'rsimon tuzilish boshlanib, erimaydigan polimer hosil bo'ladi, ammo u elastiklik va yumshoq holatda bo'ladi, bu bosqichni hamma vaqt ham kuzatib bo'lavermaydi.

Uchinchi bosqichda ($P > P_{kr}$) hosil bo'lgan polimer suyuqlanmaydi va erituvchilarda erimaydi. Ko'pchilik hollarda jarayonni ma'lum sharoitlarda o'tar holatda to'xtatib, reaksiyon massani qizdirib yoki ma'lum miqdorda monomerlar yoki katalizatorlar qo'shish bilan reaksiyani qaytadan davom ettirish mumkin. Bu o'tar holat bosqichini polimerlarni qayta ishlash (shakllantirish) davrida to'g'ridan-to'g'ri olib borib haroratga, agressiv muhit ta'siriga chidamli mahsulotlar olinadi. Shu sababdan ham yuqori molekulyar birikmalar ishlab chiqarish jarayonida polimerlarni harorat ta'sirida erib suyuqlanmaydigan va erimaydigan holatga o'tadigan polimerlarga va termoplastik harorat ta'sirida qayta ishlaganda plastiklik xossasini yo'qotmaydigan polimerlarga bo'linadi. Shu sababdan ham hozirgi kunda yuqori molekulyar birikmalar (poliamidlar, poliefirlar, fenol-formaldegid, mochevina-formaldegid, melamine-formaldegid, dision—diamid, kremniy-organik polimerlar) olishda polikondensatsiyalanish jarayonlaridan keng foydalaniladi.

Polikondensatlanish jarayoni dastlabki reaksiyaga kirishayotgan monomerning tuzilishiga, tabiatiga va reaksiyon muhitning sharoitiga bog'liq bo'lib, muvozanatli (qaytar) va muvozanatsiz (qaytmas) polikondensatlanish jarayonlariga bo'linadi. Muvozanatli polikondensatlanish jarayoning asosiy belgilaridan biri, sistemada boradigan o'zaro ta'sir reaksiyasining qaytarligidir. Jarayon davrida polimer zanjirining o'sish reaksiyasi bilan bir qatorda, sistemada hosil bo'layotgan quyi molekulyar mahsulot ta'sirida o'sayotgan zanjirning parchalanish reaksiyasi bilan birgalikda zanjirlararo boshqa

reaksiyalar ham sodir bo'ladi. Bunday zarayon uchun misol tariqasida, murakkab poliefirlarning hosil bo'lishini keltirish mumkin. (etilenglikol bilan treftalat kislotasining polikondensatlanish reaksiyasi):



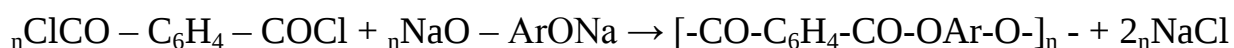
To'g'ri reaksiya tezligi doimiyligi bilan teskari reaksiya tezligini doimiyligini o'zaro nisabati -polikondensatlanish muvozanatining doimiyligi deyiladi va quyidagicha ifodalanadi: $K_m = \frac{M_{\text{to'g'ri}}}{M_{\text{teskari}}}$

Muvozanatli polikondensatlanish jarayoni uchun Kning qiymati unchalik katta emas ($K_M < 10^2$). Poliefirlar olish uchun esa muvozanat doimiyligining qiymati $K_M < 4-10$ bo'lishi kerak. Shuning uchun ham hosil bo'layotgan polimerning miqdorini oshirish uchun reaksiya muhitidan hosil bo'layotgan quyi molekulyar moddani chiqarib turish kerak bo'ladi. Buning uchun jarayonni havosiz muhitda olib boriladi. Sistema haroratini oshirib quyi molekulyar mahsulot reaksiya muhitidan chiqarib turiladi. Ba'zi hollarda katalizator (masalan, natriy alyuminat) qo'shiladi; reaksiya muhitning qovushqoqligini kamaytirish uchun sistemaga inert erituvchilar qo'shib turiladi. Agar muvozanat doimiyligining qiymati $K_n > 10^3$ dan katta bo'lsa, u holda polikondensatlanish jarayoni amaliy jihatdan qaytmas xarakterga ega bo'ladi. Bunday jarayonlarda quyidagi hollardagina zanjir parchalanishini oldini olish mumkin.

1. Qaytar reaksiyalarning tezligi kichik bo'lganida polikondensatlanish jarayoni uncha yuqori bo'lmagan hollarda ham tezgina boradi. Masalan, poliefir olish uchun glikol bilan dikarbon aralashmasi o'rniga dikarbon kislotaning xlorangidridi bilan glikolyatlar olinsa, polikondensatlanish jarayoni oddiy laboratoriya sharoitida bir necha daqiqalar ichida sodir bo'ladi.

2. Polikondensatlanish jarayonida hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi ajralib chiqayotgan quyi molekulyar moddalar bilan o'zaro

ta'sirlashmasligi tufayli va jarayon davomida qaytar reaksiyalar kuzatilmaydi. Masalan, polikarbonatlar olishda dikarbon kislotalarning xlorangidridi bilan natriy fenolyatlarning o'zaro ta'siri natijasida ajralib chiqadigan osh tuzi hosil bo'layotgan polimer makromolekulasi bilan o'zaro reaksiyaga kirishmaydi:



Xuddi shuningdek, amaliy jihatdan qaytmas polikondensatlanish jarayonlariga polifenil formaldegid, polisiloksan, polialkilenglikol, poliuretanlarning polirekombinatlanish jarayonlari va boshqa bir qator reaksiyalarini kiritish mumkin. Polikondensatlanish jarayonlarining dastlabki bosqichida monomer molekulasining asosiy miqdori bir—biri bilan reaksiyaga kirishib, dimer, trimer va oligomerlar hosil qiladi va ular o'zaro birikib, polimerlanish zanjirini yaratadi. Demak, jarayonning keyingi polimer hosil bo'lish bosqichida reaksiya sistemada zanjirning o'sishida dastlabki monomerlar qatnashmaydi.

3.1.-laboratoriya mashg'uloti

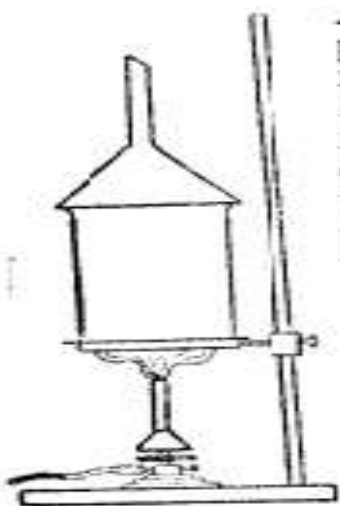
FTAL ANGIDRIDINI GLITSIRIN BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: ftal angidrid va glitserin asosida tarmoqlangan poliefir olish, poliefirning eruvchanligini aniqlash va molekulyar massasini topish.

Reaktivlar: ftal angidridi, glitserin (suvsiz), atseton, KOH ning 0,1 n eritmasi.

Idish va asboblari: chinni stakan, shisha voronka, Vud qotishmali hammom, tigellar (6 dona), termometr, Erlenmeyer kolbasi (3 ta), shpatel, soat oynacha

Ishning bajarilishi: Chinni stakanga 22,0g ftal angidridi va 13,3g glitserin solinib shisha voronka qopqoq qilib yopiladi. (10 - rasm) .



10 - rasm. Ftal angidrid bilan gliserinni polikondensatslash asbobi

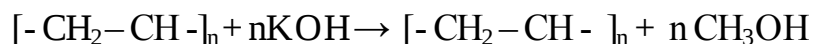
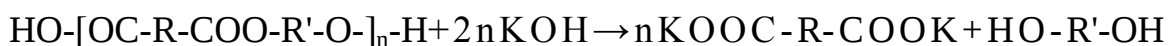
Stakanni tezda Vud qotishmali hammomda 180°C gacha qizdiriladi. Reaksiyani shu haroratda 2 soat davomida olib boriladi. So'ngra haroratni $200 - 220^{\circ}\text{C}$ ga ko'tarib yana qizdirish davom ettiriladi. Reaksiya atsetonda qiyin eriydigan polimer hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Reaksiya davomida reaksiya aralashmadan kislota sonini topish uchun namuna olib turiladi. Namuna stakandagi moddalar suyuqlangandan so'ng 15, 30, 45 minutda va 1, 2, 3 soatda olinadi. Ftal angidridi yuqori haroratda stakan qopqog'iga qo'yilgan shisha varonkada yig'ila boshlaydi. Shuning uchun reaksiya aralashmadan namuna olishda o'sha yig'ilgan ftal angidridining kristallarini qirib stakanga tushiriladi, aralashtirgach namuna olinadi; Reaksiya davomida olingan namunalarni eruvchanligi tekshiriladi va ulardagi efir soni (ES) topiladi. Olingan natijalar quyidagi 18- jadvalga yoziladi.

18- jadval

Reaksiya uchun sarflangan vaqt, soat	Titrlash uchun sarflangan 0,1 n KOH eritma hajmi, ml	Namuna og'irligi, g	ES	M_n

Efir sonini aniqlash

Karboksil guruhi bo'lmagan poliefirlarda kislota soni (**KS**) efir soni (**ES**) ga teng bo'lib, 1g polimerdagi guruhlarini neytrallashtirish uchun sarf bo'lgan **KOH** ning massa bilan o'lchangan miqdorini belgilaydi. Murakkab efir guruhi polimerning asosiy zanjirida yoki yon zanjirida bo'lishi mumkin.



Efir soni polimerning molekulyar massasiga bog'liq bo'ladi. **ES** ni topish uchun ikki konussimon kolbaga teskari sovutgich o'rnatilib polimer namunasidan ma'lum miqdorda (0,5 - 1g) aniq tortilgan holda solinadi. Har bir kolbaga 25 ml dan KOH ning 0,5 n spirtli eritmasidan qo'shib suv hammomida 3 soat (ba'zi bir polimerlar uchun 12 soat) qizdiriladi. So'ngra kolbadagi eritma sovutmasdan turib 0,5 n HCl eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlanadi.

ES quyidagi formula bilan topiladi:

$$ES = \frac{(a - b) \cdot T \cdot 1000}{g}$$

a - nazorat tajribada (polimer namunasiz) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml;

b - polimer namunasi solingan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml;

T - kislotaning titri, KOH ning massa bilan belgilangan miqdorida;
g —polimer namunasining massasi, g.

Topshiriq:

1. Reaksiyaning sxematik mexanizmi yozing.
2. Polikondensatlanish reaksiyasida tarkibning va polimerning molekulyar massa o'zgarishini ko'rsating.

3.2.-laboratoriya mashg'uloti

FTAL ANGIDRIDINI ETILENGLIKOL BILAN

POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: poliefir olinishi bilan tanishish.

Reaktivlar: ftal angidridi, etilenglikol.

Idish va asboblari: shisha voronka, qum hammomi, chinni kosachalar, konussimon kolbalar, tigellar.

Ishning bajarilishi: 8,05g ftal angidridi va 3,4g etilenglikol chinni kosachaga solinib ustini shisha voronka bilan mahkam berkitiladi. Aralashmani vaqti - vaqti bilan aralashtirib turgan holda 180-185°C gacha qizdiriladi. Suyuq holdagi reaksiya aralashma reaksiya davomida quyuqlashib, yelimsimon ko'rinishga o'ta boshlaydi va nihoyat, uy haroratigacha sovutilganda (3-4 soatdan keyin) shishasimon ko'rinishga keladi. Reaksiya kinetikasini o'rganish maqsadida reaksiya aralashmadan tigellarga namuna olinib, reaksiyaga kirishmagan kislotalarning miqdori titrlash bilan aniqlanadi. Buning uchun birinchi namuna ftal angidridi erishi bilan olinadi, so'nggi namunalar 15, 30, 45, 60, 90 minut va 2 soatda olinadi. Ftal angidridi qizdirish natijasida sublimatlanadi va natijada shisha voronka devorlariga kristall holida namoyon bo'ladi. Shuning uchun namuna olinishidan oldin voronka devorlaridagi kristallar reaksiya aralashmaga qirib tushirib aralashtirilishi kerak bo'ladi. Namunalar titrlash yordamida kislota soni yoki efir soni topiladi. (3.6 -ishga qarang).

Topshiriq:

1. Ftal angidridi bilan etilenglikol orasida boradigan reaksiya tenglamasini yozing.
2. Reaksiya davomida olingan namunalarning kislota va efir sonlari aniqlanib, vaqt birligidagi o'zgarish grafigini chizing.

3.3.-laboratoriya mashg'uloti

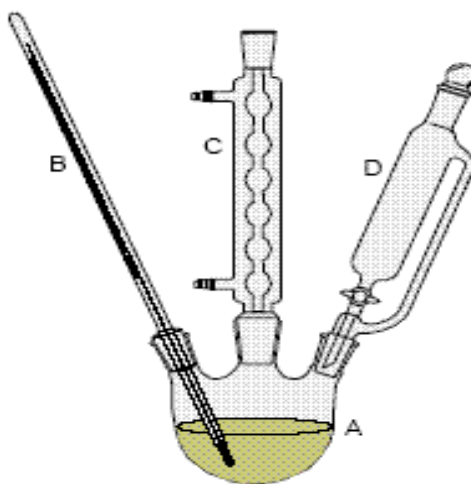
ADIPIN KISLOTASINING ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: Polikondensatlanish reaksiyasiga haroratning ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: Adipin kislota, etilenglikol, n - toluolsulfokislota, xloroform, etanol, KOH (0,1 n spirtli eritmasi), fenolftalein, inert gaz (yoki azot)

Idish va asboblari: 100 ml li 4 bo'g'izli kolba, mexanik aralashtirgich, termometr (200°C), sovutgich, shisha tayoqcha, stakan yoki kolba, rezina nok (kapillyarlik), soat oynasi, elektr isitish asbobi.

Ishning bajarilishi: Reaksiya olib borilayotgan kolbaga (11 - rasm) 9,5 ml (0,1 mol) adipin kislotasi va 0,152 g (0,8 mol) etilenglikol hamda oz miqdorda n-toluolsulfokislota solinadi. Dastlab qizdirilgan Vud qotishmali hammomga kolba o'rnatiladi. Naychadan inert gaz o'tkazib quyiladi va polikondensatlanishni 150°C da olib boriladi. Termometr o'rnatilgan joydan reaksiya davomida namuna olib turiladi. Birinchi namuna 45 minutda, keyingilari esa har 15 minutda olib turiladi. Tajribani 160°C, 170°C va 180°C larda ham takrorlash mumkin. Kolbadan namuna olayotganda aralashtirgich to'xtatib turiladi va kapillyarli rezina nok bilan 1 ml namuna olinadi. Olingan namuna juda tezlik bilan tortilgan stakanga puflab tushiriladi.



11-rasm. Polikondensatlanish reaktori

So'ng stakanga 10 ml xloroform quyiladi va ustiga 10 ml etil spirti qo'yilib, polimer eritmasi hosil qilinadi. Eritma 0,1 n KOH ning spirtli eritmasi bilan titrlanadi.

Reaksiya uchun balans tenglamasi yozilsa quyidagi formula hosil bo'ladi:

$$W = SN_0 + (1 - P) 18N_0 + 190 r N_0$$

W - reaksiya aralashmadan olingan namunaning og'irligi, g;

N_0 - namunadagi bo'g'inlarning mollar soni,

r - reaksiyaning tugallanish darajasi,

g - katalizatorni mollar sonini bo'g'inining mollar soniga nisbati.

190 - n-toluolsulfokislota molekulalar massasi.

$g=0,004$ ga teng, S esa bir efir bog'iga to'g'ri kelgan polimer bo'g'inining molekulyar og'irligi:

$$S = \frac{M_a + M_D - 2M_B \cdot H_2O}{2} = 108$$

M_a - adipin kislolaning, M_D - esa etilenglikolning molekulyar massasi. Olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor miqdori B quyidagi formula bilan topiladi:

$$B = (1 - P) N_o + r N_o$$

B ning ma'lum qiymatlarida polimerning molekulyar massasi hisoblanadi.

$$P_n = \frac{1}{1 - P} = \frac{E - 18}{S + 190 \cdot r - rE}$$

Bu yerda $E = \frac{W}{B}$; tekshirilayotgan sistema uchun yuqoridagi formula

quyidagicha yoziladi:

$$P_n = \frac{1}{1 - P} = \frac{E - 18}{108,76 - 0,004 E}$$

Olingan natijalar asosida $\frac{1}{(1 - P)}$ ni vaqt bilan o'zgarish grafigi chiziladi.

Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $tg\alpha$ sidan reaksiyaning tezlik konstantasi topiladi. Shu grafik yuqorida qayd etilgan 4 xil haroratga chizilib, har biri uchun tezlik konstantasi topiladi. So'ng $\lg K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ grafigidan E (faollanish energiyasi) topiladi.

$$E = tgaK \text{ kJ/mol}, \quad E = 19,15 \text{ tga kJ/mol}$$

Topshiriq:

1. Poliefir hosil bo'lish reaksiyasini yozing, haroratning reaksiya tugallanish darajasiga ta'sirini tushuntiring.
2. Vud qotishmali hammom qanday tayyorlanadi?

3.3.1-laboratoriya mashg'uloti

ADIPIN KISLOTASINI GLITSERIN BILAN

POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: adipin kislota va glitserinning polikondensatlanish reaksiyasi natijasida qovushqoq polimer olish va uning turli erituvchilarda eruvchanligini aniqlash.

Reaktivlar: adipin kislota 7,3g, glitserin 3,1g.

Idish va asboblari: 3 bo'g'izli kolba, shisha aralashtirgich, termometr, chinni kosacha, yopiq spiralli isitgich.

Ishning bajarilishi: uch bo'g'izli kolbaga (12 - rasm) adipin kislotadan 7,3g va glitserindan 3,1g solinadi. Kolbaga mexanik aralashtirgich, termometr, ajralib chiqayotgan suvni to'plash uchun yig'gich o'rnatiladi. Reaksiya 175-185°C da 2 soat mobaynida davom ettiriladi. Hosil bo'lgan qovushqoq suyuqlik issiq holatda chinni kosachaga quyiladi, suyuqlik tiniq qatronsimon massa bo'lguncha sovutiladi va har xil erituvchilarda eruvchanligi tekshirib ko'riladi.

Topshiriq

1. Adipin kislota va glitserinning polikondensatlanish reaksiya sxemasini yozing.
2. Hosil bo'lgan polimerni har xil erituvchilarda eruvchanligini aniqlang.

3.4.-laboratoriya mashg'uloti

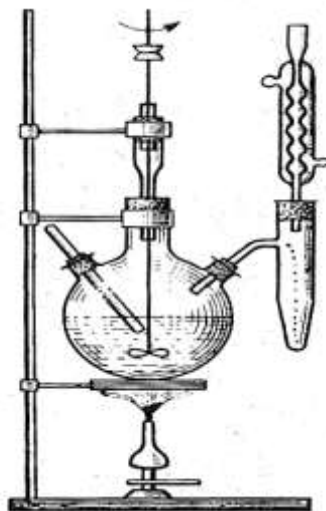
LIMON KISLOTASINI ETILENGLIKOL BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: chiziqsimon poliefirni sintez qilish va reaksiyaning tugallanish darajasini, hamda o'rtacha raqamiy molekulyar massasini, reaksiyaning tezlik doimiysini aniqlash.

Reaktivlar: 1,0 mol limon kislotasi, 1,3 mol etilenglikol, 0,1 n li KOH spirtli eritmasi, spirt-benzolli aralashma (1:1), fenolftaleinning 1% li eritmasi.

Idish va asboblari: polimer sintez qilish asbobi, 50 ml konussimon kolba, 25 ml li o'lchov silindr, chinni kosacha, byuretk, pipetka, moy hammomi, tarozi, filtr qog'ozi.

Ishning bajarilishi: uch bo'g'izli kolbaga (11-rasm) ekvivalent miqdorda limon kislotasi va etilenglikoldan solib, sekin - asta 150 - 155°C gacha 35 - 40 minut davomida aralashtirib turgan holda moy hammomida qizdiriladi. Shu haroratda mahsulot hosil bo'lguncha polikondensatlanish jarayoni davom ettiriladi. Polikondensatlanish jarayon tezligini aniqlash uchun har 10; 20; 30; 60; 90 minitlarda oldindan o'lchangan stakanga namuna 0,3 - 0,4g olib kislota soni aniqlanadi.



12-rasm. Polimer sintez qilish asbobi

Reaksiyon aralashmaning kislota soni 30-40 ga yetganda polikondensatlanish to'xtatiladi. Hosil bo'lgan qaynoq mahsulot kolbadan chinni kosachaga quyiladi, sovutiladi va tahlil qilinadi. Natijalarni 19 - jadvalga yozing

19 - jadval

Reaksiyaga kirishgan moddalar miqdori					Reak siya ning davo-miyligi	Smola unumi		Jarayon kinetikasi		
etilenglikol		limon kislotasi		Umumiy massa,g		g	%	Bosh lanishi, min	Smola massasi, g	0,1n KOH miq. ml
mol	g	mol	g							

Topshiriq:

1. Limon kislota va etilenglikolning polikondensatlanish reaksiya tenglamasini yozing.
2. Reaksiyaning tugallanish darajasini quyidagi formuladan topiladi:

$$P = N_0 - \frac{N}{N_0}$$

N_0 – boshlang'ich funksional guruhlar soni

N – ma'lum vaqt o'tgandan keyingi funksional guruhlar soni

3. Polimerlanish darajasini toping. $X = \frac{1}{(1-P)}$

R – reaksiyaning tugallanish darajasi

O'rtacha raqamiy molekulyar massa quyidagi formula yordamida topiladi:

$$M_0 = \frac{m_0}{(1-P)}$$

m_0 – elementar bo'g'in massasi.

4. Reaksiyaning tezlik doimiysini hisoblang.

$$2kt = \frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2}; \quad k = \left[\frac{1}{C_t^2} - \frac{1}{C_0^2} \right] \frac{1}{2t}$$

C_0 va C_t – funksional guruhlarining boshlang'ich va ma'lum vaqt o'tgandan keyingi konsentratsiyasi.

C_0 va C_t – karboksil guruhlar sonini aniqlash bilan topiladi.

Karboksil guruhlar soni quyidagi formula yordamida topiladi:

$$X_{COOH} = \frac{(V_1 - V_0) \cdot K \cdot 0,0045 \cdot 100}{g}$$

V_0 va V_1 – boshlang'ich namuna va ma'lum vaqtdan keyingi polimer namunasini titrlash uchun sarflangan KOH eritmasining hajmi, ml.

K – 0,1 n li KOH eritmaning koeffitsienti; 0,0045 – 1 ml 0,1 n ishqor eritmasiga to'g'ri keladigan karboksil guruh soni; g – namuna massasi, g.

3.5.-laboratoriya mashg'uloti

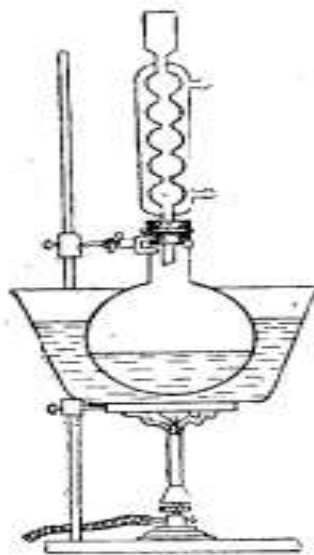
FENOLNI BENZALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: fenol — benzaldegid smolalarini olish

Reaktivlar: 18 g kristallangan fenol, 20,4 g benzaldegid, 1 n xlorid kislota.

Idish va asboblari: (Libix sovutgichi) qaytarma sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba, suv hammomi, termostat, chinni kosacha, termometr.

Ishning bajarilishi: Ko'rsatilgan miqdordagi fenol, benzaldegid va 1n xlorid kislota kolbaga (sovutgich va termometr bilan jihozlangan) solinib, suv hammomida 80–90°C da 5 soat qizdiriladi. (13 - rasm) Hosil bo'lgan smola neytrallanguncha suv bilan yuviladi va chinni kosachaga solinib termoshkafda quritiladi.



13-rasm. Qaytarma sovutgich va suv hammomi bilan jihozlangan yumaloq tubli kolba

Topshiriq:

1. Polikondensatlanish natijasida hosil bo'lgan fenol — benzaldegid smolasining miqdorini aniqlang.
2. Polikondensatlanish reaksiya tenglamasini yozing

3.6.-laboratoriya mashg'uloti

GEKSAMETILENDIAMINNING ADIPIN KISLOTASI BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: poligeksametilenadipamid (neylon 6,6) olish va uni tavsiflash.

Reaktivlar: adipin kislota, geksametilendiamin, etil spirti, distillangan suv, inert gaz.

Idish va asboblari: shisha stakan (3 dona), Byuxner voronkasi, tomchilovchi voronka, 100 ml hajmli uch bo'g'izli kolba, termometr (300°C), Vud qotishmasi, soat oynasi.

Ishning bajarilishi: Polimer hosil qilish jarayoni 2 bosqichdan iborat bo'lib, dastlab geksametilendiamin-adipatdiamin bilan kislotaning tuzi tayyorlanadi (AG-tuz). Keyin tuz eritilgan holda yoki erituvchi muhitida polikondensatlanadi. AG tuzi hosil qilish uchun reaksiyon kolbaga 21,9g (0,192mol) adipin kislotasi, 170 ml etil spirt eritilib, eritma Byuxner voronkasida filtrlanadi. Eritma 250 ml sig'imli uch bo'g'izli kolbaga quyiladi. (13 - rasm) Alohida stakanda 17,4g geksametilendiamin (0,15 mol) 45 ml spirt va 16,5 ml distillangan suvda eritilib 15 minut davomida asta - sekin yuqorida aytilgan kolbaga qo'shiladi. Kolbadagi eritma doimo aralashtirilib turiladi, 2 soatdan so'ng hosil bo'lgan kristallar filtrlanib yuviladi va havoda quritiladi. Nihoyat, olingan AG tuzining polimerini hosil qilish uchun 33g geksametilendiamin-adipat reaksiyon kolbaga (100 ml hajmli) solinadi. Ustiga 5 ml suv va 0,75g adipin kislotasi qo'shiladi. Reaksiyon massadan inert gaz (yoki azot) o'tkaziladi. Shundan so'ng reaksiyon eritma aralashtirilib turgan holatda Vud qotishmasi hammomida 250—270°C 4 soat davomida qizdiriladi. Reaksiya tamom bo'lgach reaksiyon suyuqlanma chinni kosachaga solinadi va uy haroratigacha sovutiladi. Hosil bo'lgan polimer tortiladi va undagi qoldiq karboksil guruhlar miqdori, eruvchanligi va polimerning molekulyar massasi aniqlanadi.

Karboksil guruhlar miqdorini tavsiflash uchun kislotasi soni (K.C.) qabul qilingan bo'lib, u 1g polimerdagi karboksil guruhlarini neytrallash uchun sarf bo'lgan KOH ning mg da belgilangan miqdorini ko'rsatadi.

K.S. ni topish uchun kolbaga ma'lum miqdorda polimerdan tortib olinadi va ustiga KOH ning 0,1 n spirtli eritmasidan 25 ml quyiladi. Polimer erib ketgandan so'ng eritma HCl ning 0,1 n eritmasi bilan fenolftalein indikatorini yordamida neytral holatgacha titrlanadi. K.S.ni qiymati quyidagi formula bilan topiladi:

$$K.S. = \frac{(V_1 - V_2)T \cdot 10^3}{g};$$

V_1 — 25 ml KOH ning 0,1 n spirtli eritmasini (nazorat eritma) titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasini hajmi, ml.

V_2 —polimer eritmani titrlaganda sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining hajmi, ml.

T—HCl eritmasining KOH bo'yicha titri, g/ml.

g — polimerning massasi, g.

Olingan natijalar quyidagi 20- jadvalga yoziladi:

20- jadval

Reaksiya vaqti, min	V_1 , ml	V_2 , ml	g, g	M_n	P_n^-

Topshiriq:

1. Poliamidning hosil bo'lish reaksiyasini yozing, hosil bo'lgan polimerning eruvchanligini aniqlang;
2. Kislota soni asosida polimerning molekulyar massasini hisoblang. Kislota son qiymati o'zgarib borishini tekshiring.

3.7.-laboratoriya mashg'uloti

CHIZIQSIMON POLIURETANNING OLINISHI

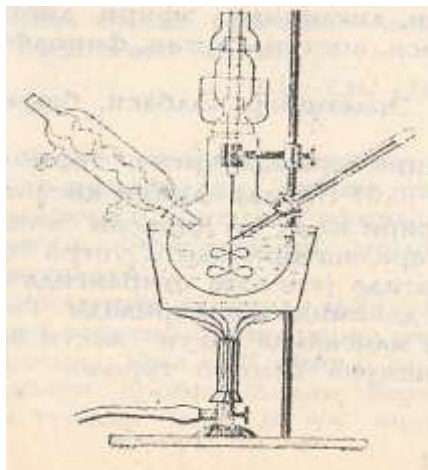
Ishning maqsadi: poliuretanning 2,4-toluilendiizostianat va uchetilenglikoldan olish.

Reaktivlar: toza haydalgan 2,4—toluilendiizostianat, uchetilenglikol, xlorbenzol.

Idish va asboblari: uch bo'g'izli kolba (0,5 l hajmli), mexanik aralashtirgich, chinni kosacha, sovutgich, termometr, suv bug'i bilan haydash uchun moslama, isitgich kolbasi.

Ishning bajarilishi: 14- rasmda ko'rsatilgandek reaksiya kolbaga avvalo 240g xlorbenzol, 15g 2,4 - toluilendiizostianat va 15g uchetilenglikol quyiladi. Sovutgich va termometrni kolbaga o'rnatilib reaksiya aralashmani 6 soat aralashtirilib turgan holda qaynatiladi. So'ngra reaksiya aralashma sovutiladi, reaksiyaga kirishmagan moddalar suv bug'i bilan haydaladi. Qolgan massa

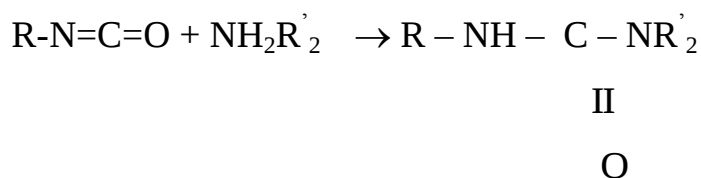
chinni kosachasiga o'tkazilib, kondensatni ajratiladi va polimer 80°C da quritgich shkafida quritiladi.



14 – rasm. Poliuretan olish uchun reaktor

Izostianat guruhini aniqlash

Izostianat guruhini topish quyidagi reaksiyaga asoslangan:



100 - 200 ml sig'imli kolbaga (2 dona) 0,3 - 0,4g polimer (analitik tarozida tortib olinadi) ustiga 10ml dietilaminning atsetonli eritmasi quyiladi. Kolbalarni og'zi berkitiladi. Aralashma 40°C da quritish shkafda 1 soat qizdiriladi. So'ngra ko'k rangli brom fenol indikator yordamida 0,5n HCl eritmasi bilan titrlanadi. Izostianat guruhining miqdori (X%) da quyidagicha

hisoblanadi:

$$X = \frac{(a - b) \cdot K \cdot 0,021 \cdot 100}{g}$$

a - nazorat tajribada sarf bo'lgan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml.

b - namunali eritmalarni titrlash uchun sarflangan 0,5 n HCl eritmasining hajmi, ml.

0,021 - 1 ml HCl eritmasiga to'g'ri kelgan izostianat guruhining miqdori,

g- polimer namunasining massasi, g; K - 0,1n HCl eritmasining tuzatish koeffitsienti

Topshiriq:

1. 2,4-toluilendiizostianat va uchetilenglikoldan poliuretan olish reaksiya sxemasini yozing.

2. Polimer eruvchanligini va izostianat guruhlar miqdorini toping.

3.8.-laboratoriya mashg'uloti

EPOKSID SMOLASINING OLINISHI

Ishning maqsadi: adipin kislotasi va diglistidil efiridan epoksid smolasini olish.

Reaktivlar: adipin kislotasi, diglistidil efiri, dioksan, temir (III)-xlorid, 0,05n KOH eritmasi, atseton, geptan, fenolftalein.

Idish va asboblari: uch bo'g'izli kolba, Erlemeyer kolbasi, byuretk, pipetka.

Ishning bajarilishi: mexanik aralashtirgich, termometr o'rnatilgan uch bo'g'izli kolbaga 2g (0,01 g/mol) adipin kislotasi, 3,6g (0,027 g/mol) diglistidil efiri va 17 ml dioksan solinadi. Reaksiya aralashma 10 min aralashtiriladi. So'ngra 0,02g temir (III)-xloridi katalizator sifatida (kislota og'irligida 1,0 %) qo'shib, 90°C da kolba 5 soat davomida qizdiriladi. Reaksiyaning kinetikasi o'rganish maqsadida vaqti - vaqti bilan reaksiya aralashmadan 0,1 ml namuna olinib turadi.

Namuna eritmasi neytral ekanligiga ishonch hosil qilinib, 0,05n KOH eritmasi bilan titrlanadi. Hosil bo'lgan oligomer geptan yordamida cho'ktirilib, iliq suv oqimida nasos yordamida quritiladi. Reaksiyada yonuvchi moddalar bo'lgani uchun tajriba ventilyastion kimyoviy shkaf ostida olib boriladi. Olingan natijalar 21- jadvalga yoziladi

21- jadval

Reaksiya uchun sarflangan vaqt, soat	0,05 n KOH ning miqdori, ml	Reaksiyaning tugallanish darajasi, %	Epoksid guruhning miqdori, %

Reaksiya davomida har bir bosqichdagi reaksiyaning tugallanish darajasini

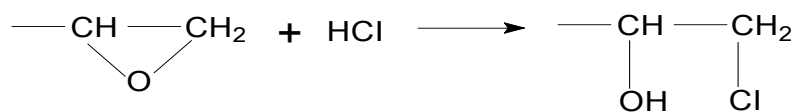
(P) quyidagi formuladan foydalanib toping:
$$P = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100$$

C_0 - birinchi bosqichda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml;

C - t vaqtda olingan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan ishqor eritmasining miqdori, ml.

Epoksid guruhlarni aniqlash

Epoksid guruhlarni miqdorini topish, ularning vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishib xlorhidrin hosil qilish xossasiga asoslangan:



Gidroxlrlash reaksiyasi olib borish uchun atseton, piridin, xloroform bilan piridin aralashmasi, dioksan, efirlar erituvchi sifatida ishlatilishi mumkin. Buning uchun erituvchilar dastlab suvdan ajratilishi lozim.

Analitik tarozida 0,2 - 0,6g atrofida tekshiriladigan polimer tortib olinadi va kolbaga solinadi. So'ngra pipetka yordamida 30 ml HCl ning 0,2 n li atsetondagi eritmasi quyiladi. Kolbani tiqin bilan berkitib 2,5 soat kutiladi. Reaksiya tugagach yana 10 ml atseton kolbaga quyiladi. Kolbadagi eritma aralashtirilib 0,1 n NaOH eritmasi bilan fenolftalein ishtirokida titrlanadi. Shu bilan barobar nazorat tajriba ham olib boriladi. Epoksid guruhning % miqdori quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

V_1 - nazorat kolbadagi eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasining hajmi, ml.

V_2 - tahlil qilinayotgan eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan 0,1 n NaOH eritmasini hajmi, ml; 0,0043 – 1 ml 0,1 n NaOH eritmasiga to'g'ri keladigan epoksid guruh miqdori; g - polimerning massasi, g; F —tuzatish koeffitsienti;

0,2 n HCl atsetondagi eritmasini tayyorlash uchun toza, haydalgan 1 l atsetonga 17 ml konstantrlangan HCl eritib tayyorlanadi.

Topshiriq:

1. Adipin kislotasi va diglistidil efiridan epoksid smolasini olish reaksiya sxemasini yozing.
2. Namunalardagi epoksid guruh miqdorini toping.

3.9.-laboratoriya mashg'uloti

MOCHEVINANING FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: mochevina - formaldegid smolasini olish.

Reaktivlar: mochevina, 40% li formaldegid, 25% li ammiak, etil spirti.

Idish va asboblari: dumaloq tubli teskari sovutgich o'rnatilgan kolba, termometr, suv hammomi.

Ishning bajarilishi: Formalinning 40% li eritmasidan 26,5g olib, unga 25% li ammiakdan 0,65g qo'shiladi va teskari sovutgich o'rnatilgan dumaloq tubli kolbada yarim soat davomida qizdiriladi. Shundan so'ng eritma qaynoq holida filtrlanib, uning pH tekshiriladi. Eritmaning $\text{pH} = 7,6 \text{ — } 7,8$ dan kam bo'lganda, eritmaga biroz ammiak qo'shiladi. So'ngra filtratga mochevinadan dastlab 3,75g solinib, aralashma yarim soat davomida qizdiriladi va yana aralashma ustiga 3,75g mochevina bilan birga 5 ml etil spirti qo'shiladi. Eritmaning pH muhiti 4,6- 5,0 ga yetgunga qadar aralashma 80°C da qizdiriladi. 2- 3 soatdan keyin aralashmaning pH qiymati 4,6-5,0 ga teng bo'ladi. Hosil bo'lgan tiniq qiyomsimon mahsulotni chinni kosachaga solib, 50-70 mm bosimda $70\text{--}80^{\circ}\text{C}$ atrofida vakuum shkafda bug'latiladi. Mahsulot quyuq qiyom darajasiga yetganda 45°C da shishasimon holatga kelgunga qadar quritiladi.

Topshiriq:

1. Reaksiya tenglamasini yozing
2. Polimerning eruvchanligi va suyuqlanish haroratini aniqlang

3.10.-laboratoriya mashg'uloti

FENOLNI FORMALDEGID BILAN POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: fenol—formaldegid smolalarini kislota muhitida (1 - usul) va ishqoriy muhitda (2 - usul) olish

Reaktivlar: fenol, formaldegid, 1 n xlorid kislota, urotropin.

Idish va asboblari: yumaloq tubli kolba, Libix sovutgichi, Vyurst kolbasi, chinni kosacha, termometr.

1 – usul. Ishning bajarilishi: 200 ml sig'imli kolbaga (sovutqich va termometr bilan jihozlangan) 9,4g (0,1 mol) fenol solib 40–50°C gacha qizdiriladi. Fenol suyuqlangach 8,5 ml (0,085mol) 36% formalin qo'shiladi. Aralashtirib bo'lgach 1n HC1 eritmasidan 5 ml (0,005 mol) quyiladi. So'ngra aralashma 80°C da 10-15 min teskari sovutgich o'rnatilgan kolbada qizdiriladi. Kolbadagi aralashma 10-15 minutdan so'ng loyqalanadi va qavatlanadi. Shundan so'ng kolbani yana 30 minut davomida qizdiriladi. Kolbada ajralib chiqqan qavatni ajratib olib, qolgan qismidan vakuumda (100 mm. simob ust.) suvni haydab olinadi. Suvni haydab olinganda kolbani harorati 50°C dan pastga tushmasligi kerak. Reaksiya tugagach hosil bo'lgan smolani kolbadan chinni kosachasiga solinadi. Olingan smolani urotropin yordamida qotiriladi. Buning uchun 2g smola olinib hovonchada 0,2g urotropin bilan eziladi. 150°C gacha qizdirilgan pipetkaga temir plastinka qo'yib 45x45 mm maydonchada metall spatel yordamida hosil bo'lgan aralashma yoyiladi. Ma'lum vaqtdan so'ng smola qotadi.

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

Ishning bajarilishi: Kolbaga 9,4g (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 asbest to'rga joylashtirilib 40 minut davomida qaynaguncha isitiladi. Bu holda ham kolbadagi suyuqlik loyqalanadi va qavatlanadi. Hosil bo'lgan suvni vakuumda haydab olinadi. Kolbadagi harorat 80°C ga yetganda suvni haydash to'xtatiladi. Hosil bo'lgan smola chinni kosachaga solinadi.

Topshiriq:

1. Fenol—formaldegid smolalarini kislota muhitida va ishqoriy muhitda olish reaksiya sxemasini yozing, smolani suyuqlanish haroratini topib, eruvchanligini tekshiring.
2. Fenol—formaldegid asosida qanday qatronlar olinadi, ulardagi fenol va formaldegid nisbatlarini keltiring.

3.11.-laboratoriya mashg'uloti

ADIPIN KISLOTA DIXLORANGIDRID I BILAN GEKSAMETILENDIAMINNING FAZALARARO CHEGARADA POLIKONDENSATLANISHI

Ishning maqsadi: Aralashmaydigan erituvchilarning chegara sirtida polikondensatslash reaksiyasini o'rganish.

Reaktivlar: Geksametilendiamin, adipin kislotasining dixlorangidridi, KOH, benzol, distillangan suv.

Idish va asboblari: 100 ml sig'imli stakan (2 dona), shisha tayoqcha, soat oynasi

Ishning bajarilishi: 100 ml hajmli stakanda 1,16g geksametilendiamin, 50ml suvda eritilgan 2,24g KOH aralashtiriladi. Ikkinchi stakanda 50 ml benzolda 1,83g adipin kislotasining dixlorangidridi eritiladi. Reaksiya uy haroratida 15 minut davomida olib boriladi. Buning uchun ikkinchi stakandagi eritmani shisha tayoqcha orqali asta-sekin birinchi stakandagi eritmaga quyiladi. Chegara sirtida hosil bo'layotgan polimerni shisha tayoqcha orqali ajratib olinadi. Polimerni suv bilan neytral muhitgacha (lakmus qog'ozi bilan tekshiriladi) yuviladi. Tortilgan soat oynasida 50-60°C da havoda polimer quritilib, reaksiya unumi hisoblanadi. Hosil bo'lgan polimerda qoldiq amin guruhlar soni (A.S.) topiladi. A.S. 1g polimerdagi amin - guruhlarini neytrallash uchun sarf bo'lgan HCl ning mg dagi miqdorini ko'rsatadi. A.S. ni topish uchun poliamid maydalanib krezolda (suv hammomida qizdirish orqali) eritiladi. Iliq eritmaga oz-ozdan spirt qo'shiladi. Kolbadagi eritma sovutilib, cho'kmasi filtrlanadi. Ajratib olingan polimer spirt bilan yuviladi va 30 - 40°C da havoda quritiladi. Tayyorlangan polimer og'zi berk idishga

solib quyiladi. A.S. ni topish uchun polimerdan 0,2- 0,5g atrofida aniq qilib namuna tortib olinadi va ustiga 0,01 n ishqor eritmasidan 10 - 20 ml quyiladi, 2 soatdan so'ng kolbadagi cho'kma filtrlanib, filtrat probirkaga yig'iladi. Filtrdagi polimer 3 - 4 marta oz miqdordagi suv bilan yuviladi. Filtrat kolbaga yig'ilib 2 tomchi metiloranj ishtirokida 0,01 n HC1 eritmasi bilan titrlanadi. Nazorat eritma ham titrlanadi.

Hisoblash quyidagi formula yordamida bajariladi:

$$AC = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,00036 \cdot 1000}{g}$$

V_1 - nazorat tajribada sarf bo'lgan 0,01 n HC1 eritmasining hajmi, ml;

V_2 - namunali eritmalarni titrlash uchun sarf bo'lgan HC1 eritmasining hajmi, ml;

F- tuzatma koeffitsient, 0,00036 - 0,01 n HC1 eritmasini titri,

g- polimer namunasini massasi, g.

Topshiriq:

1. Fazalararo ikki suyuqlik chegarasida boradigan polikondensatlanish reaksiya mexanizmini yozing.
2. Polimerning eruvchanligi tekshiring va molekulyar massasini aniqlang.

Testlar

1. Lavsan qaysi birikmalar sinfiga ta'luqli?
A) poliamidlar B) polikislotalar C) poliefirlar D) polioksi birikmalar
2. Metanal qaysi modda bilan polikondensatsiya reaksiyasiga kirishadi?
A) tereftal kislota B) benzil spirt C) benzoy kislota D) fenol
3. Qaysi moddalarning o'zaro polikondensatlanishidan neylon tolasi hosil bo'ladi?
A) metakril kislota va aminoetan kislota
B) pentametilendiamin va adipin kislota
C) geksametilendiamin va adipin kislota
D) geksametilendiamin va akril kislota
4. Rezol va novalak turdagi fenolfarmaldegid smolalarni qotirishda qanday moddalardan foylaniladi?
A) Urotropin B) Uretanlar C) dikarbon kislotalar D) barcha javoblar to'g'ri
5. Sintetik kapron tolasi qanday reaksiya asosida olinadi?.

- A) polikondensatlanish B) polimerlanish
C) izomerlanish D) eterifikasiya
6. Lavsan tola asosini tashkil etuvchi moddalar juftligini aniqlang.
1. 1,3-butadien 2.fenol 3. formaldegid 4. benzoy kislota 5. etilenglikol
6. etilen 7. 1,4-dimetilbenzol 8. tereftal kislota 9. glitserin
A) 1,6 B) 5,8 C) 4,7,8 D) 2,3,9
7. Novolak smolasini olishda fenol va formaldegidning nisbati qanday bo'ladi?
A) 1:3 B) 3:1 C) 7:4 D) 7:6
8. Qaysi polimerlar polikondensatsiyasi natijasida hosil bo'ladi?
1. Polivinilxlorid 2. polistirol 3. polimetimetakrilat 4. fenolformaldegid smolasi
5. butadien kauchuk. 6 sellyuloza
A) 1, 6 B) 2,3 C) 1,5 D) 4,6
9. Polikondensatsiya reaksiyasi yordamida qanday yuqori molekulyar birikmalar olinadi?
1. Butadienstirol kauchuk 2. Izopren kauchuk 3. Kapron 4. Lavsan
5. Polipropilen 6. Polietilen. 7. Formaldegid smolasi 8. Polivinilxlorid
A) 2,4,5 B) 1,6,8 C) 3,4, 7 D) 2,3,7
10. Glyukozadan kraxmal hosil bo'lishi kimyoviy reaksiyalarni qaysi turiga kiradi?
A) Hidrolizlanish B) Polikondensatlanish C) Polimerlanish D) Sovunlanish

IV. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNI MODIFIKATSIYALASH POLIMERANALOGIK O'ZGARISHLAR

Barcha polimerlar o'z makromolekulalarning tuzilishiga qarab, past molekulyar organik moddalarga xos bo'lgan hamma reaksiyalarga kirisha oladi. Bunday reaksiyalar natijasida polimerlarning xossalari tubdan o'zgaradi, bu esa o'z navbatidan bir tur polimerdan, xossalari butunlay boshqacha bo'lgan ikkinchi tur polimerlar hosil qilishga imkon beradi.

Odatda organik moddalarga xos bo'lgan gidrogenlanish, xlorlanish, sulfolanish, nitrolanish, alkillanish va atsillanish reaksiyalarini polimerlarda ham

olib borganimizda xossalari butunlay o'zgargan polimerlar olinadi. Bu hodisa polimerlarning modifikatsiyalanishi deyiladi.

Polimerlarga xos bo'lgan bunday reaksiyani birinchi bo'lib 1833 yilda Brakkonni tabiiy polimer-sellyulozani nitrolab, organik erituvchilarda erishi, portlovchanlik xususiyati va boshqa qator xossalari jihatidan sellyulozani olishni amalga oshirgan. Birinchi marta kontsentrallangan nitrat kislotada paxtani eritish orqali nitrosellyuloza olingan. Polimerlarga xos reaksiyalar faqatgina ularni modifiqatsiyalash uchun qo'llanilmasdan, balki polimerlarning tuzilishini o'rganish uchun ham ishlatiladi. Masalan, sirka ангидрид ta'sirida sellyuloza makromolekulasini atsetillash-sellyuloza-sellyulozani modifiqatsiyalash reaksiyasiga misol bo'la oladi. Birinchidan, bu reaksiya yordamida sellyuloza makromolekulasidagi gidroksil guruhlarining soni aniqlansa, ikkinchidan, hosil qilingan atsetillyulozadan sun'iy tola, plyonka va plastmassa buyumlar tayyorlanadi.

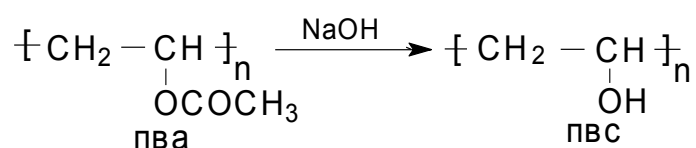
Polimerlarga xos bo'lgan hamma reaksiyalarni polimerlardagi kimyoviy o'zgarishlar yoki makromolekulyar reaksiyalar deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalardagi kimyoviy o'zgarishlar quyidagi 4 turga ajratiladi.

1. Polimeranalogik o'zgarishlar. Bunday o'zgarishlarda makromolekulalar o'zidagi funktsional guruhi hisobiga past molekulyar reagentlar bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi.
2. Makromolekulalrning funktsional guruhi hisobiga yoki past molekulyar reagentlar ta'sirida makromolekula ichida boradigan reaksiyalar.
3. Makromolekulalararo boradigan reaksiyalar. Bu reaksiyalar makromolekulaning funktsional guruhi hisobiga yoki past molekulyar moddalar yordamida borishi mumkin. Bu holatda makromolekulalar orasida ko'ndalang kimyoviy bog' hosil bo'lishi natijasida makromolekulalar tiqilib qoladi. Texnikada bunday reaksiyalar vulkonlanish, oshlash va harorat ta'sirida qotish jarayonlari deyiladi.
4. Makromolekulalar zanjirining qamayishi bilan boradigan reaksiyalar yoki boshqacha aytganda destruktsiyalar reaksiyalari.

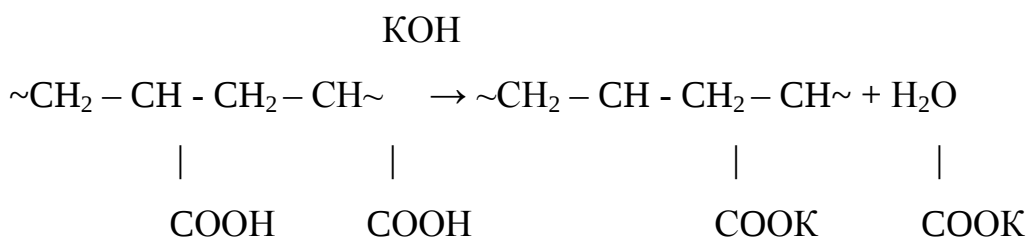
Endi yuqorida qayd qilib o'tilgan makromolekulalarga xos to'rt tur reaksiyalarini alohida-alohida ko'rib chiqamiz.

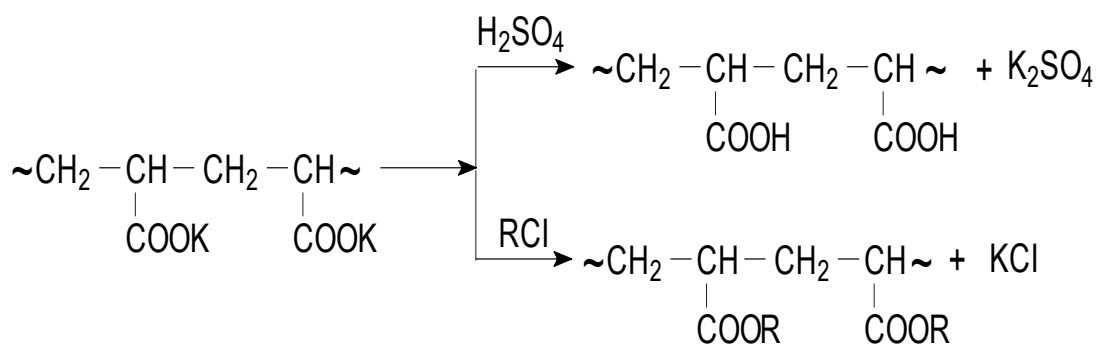
1. Polimeranologik o'zgarishlar

Polimeranologik o'zgarishlar makromolekulaning yon tomonida joylashgan funksional guruhlar tuzilishining o'zgarishi bilan boradi. Bunday reaksiyalar past molekulyar moddalarining atomlari yoki atomlar guruhi molekulalarining yoniga kelib o'tirishi yoki mavjud bo'lgan boshqa funktsional guruhlar bilan o'rin almashinishi mumkin. Lekin polimeranologik o'zgarishlar natijasida makromolekulaning asosiy zanjirining tuzilishida va shu zanjirning polimerlanish darajasida hech qanday o'zgarish bo'lmaydi. Polimeranologik o'zgarishlar yordamida monomer moddasi bo'lmagan polimerlarni ham sintez qilish mumkin. Buni yaqqol misoli sifatida polivinilatsetatni ishqoriy muhitda gidrolizlab polivinil spirt olish reaksiyasini ko'rsatish mumkin:



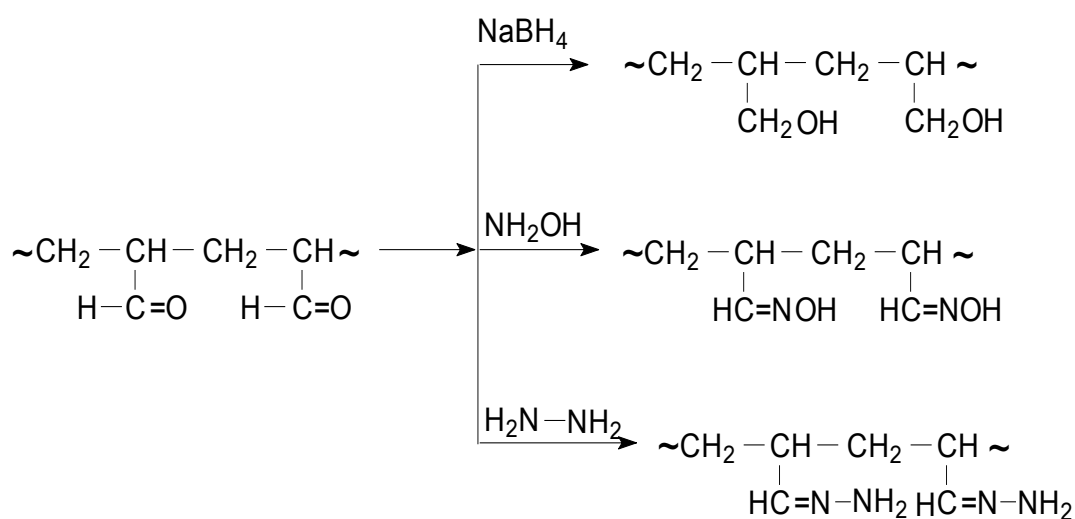
Polimeranalogik o'zgarishlarning oddiy reaksiyalardan birini poliakril kislotada kuzatish mumkin. Masalan, poliakril kislotada ishqor ta'sir etilsa, tuz hosil bo'ladi. Agar shu tuzga kislota eritmasi qo'shilsa, qaytadan poliakril kislota ajralib chiqadi. Galoidalkillar ta'sir ettirilsa poliakril kislotaning murakkab efirlari hosil bo'ladi:



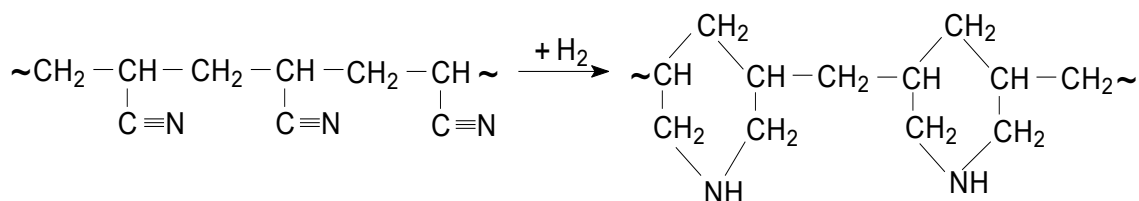


Bunday reaksiyalar natijasida ham makromoleklarning polimerlanish darajasi o'zgarmasdan qoladi.

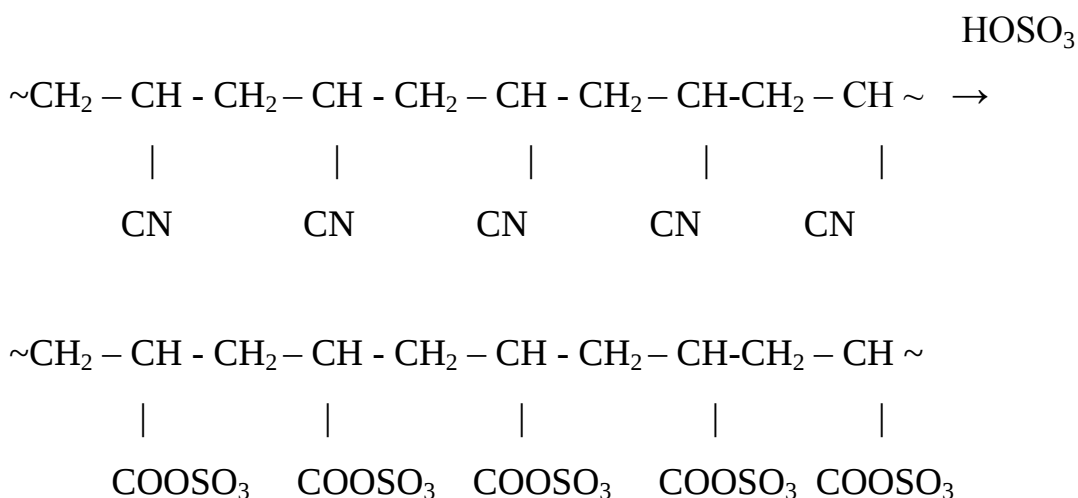
Polialdegidlar ham, past molekulyar aldegidlar kabi o'rin olish, birikish va qaytarilish reaksiyalariga oson kirishadi. Masalan, poliakrolein qaytarilganda poliallilspirt hosil qilsa, gidroqsilamin bilan birikkanida esa oksim hosil bo'ladi. Poliakroleinni gidrazin bilan reaksiyasi yana ham oson boradi; bunda makroleinning poligidrazoni hosil bo'ladi. Reaksiyalarning sxemasi quyidagicha ko'rinishga ega:



Poliakrilonitrilni gidrogenlaganimizda zanjirda aminnoguruhlar bilan bir qator pipiridin halqalari hosil bo'ladi.



Agar shu poliakroilonitrilga spirtli muhidda (400 Kda) kontsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirsak, tarkibida 86%gacha murakkab efir va 5%gacha karboksil guruh bo'lgan sopolimer hosil bo'ladi:

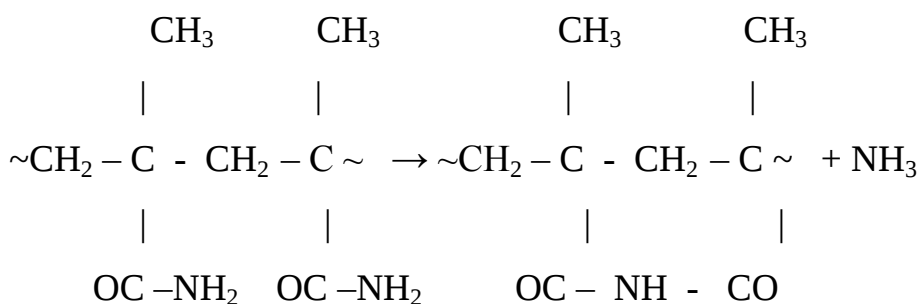


Demak, polimeranologik o'zgarishlar yordamida polimer makromolekulalarining polimerlanish darajasini o'zgartirmagan holda turli-tuman xossalarga ega bo'lgan polimerlar va sopolimerlar sintez qilish mumkin.

2. Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalar

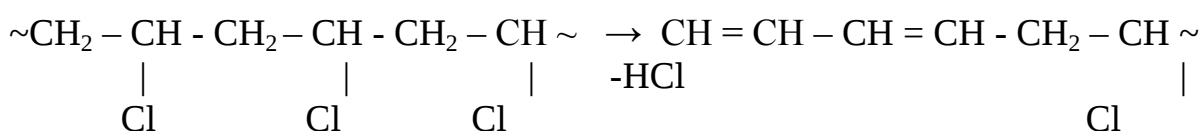
Makromolekulalarning ichida boradigan reaksiyalarda faqat shu makromolekulaning funksional guruhlri yoki ma'lum atomlari ishtiriok etishi mumkin. Buning natijasida makromolekulaning tuzilishini, ba'zi makromolekula tarkibining o'zgarishini kuzatish mumkin. Lekin bunday jarayonlarda makromolekulalarning quyi molekulyar reagentlar bilan birikishi kuzatilmaydi; odatda bunday reaksiyalar yorug'lik, yuqori energiyali nurlar, issiqlik va kimyoviy reagentlar (polimer bilan reaksiyaga kirishmaydigan) ta'sirida boradi.

Makromolekulalarning ichida boradigan o'zgarishlar bir necha turga bo'linadi. Bularga asosan makromolekulaning yonida joylashgan guruhlarining o'zaro ichki o'zgarishlari, makromolekulaning asosiy zanjiridagi reaksiyalar, shuningdek makromolekulada ichki izomerlanishga olib keluvchi o'zgarishlarni ko'rsatib o'tish mumkin. Endi bir necha reaksiyalarni ko'rib chiqaylik. Agar metakrilamitni polimerlanish jarayonida harorat ko'tarilsa, ammiyak ajralishi bilan polimerning strukturasida siklik tuzilish hosil bo'ladi:



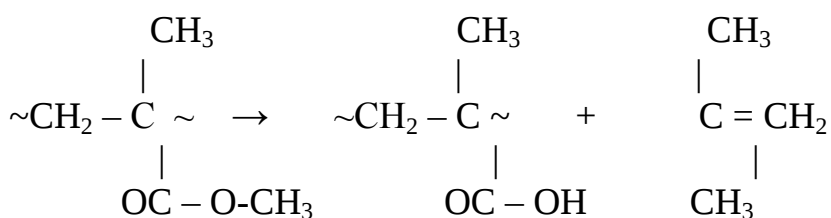
Polivinilxlorid makromolekulasida degidroxlorlash reaksiyasi natijasida yonma-yon joylashgan uglerod atomlarida ko'pgina qo'shbog'lar hosil bo'ladi.

Buning natijasida polimer asta-sekin qaramtir jigar ranga kiradi va xossalari yomonlashadi:

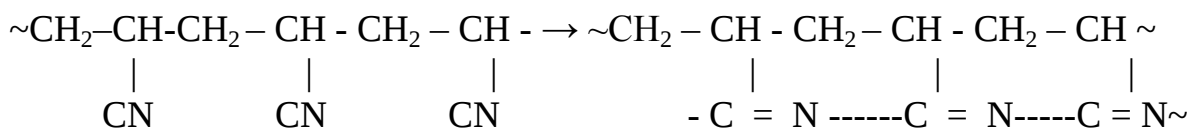


Polimetakrilatlarda ham makromoleklani yonidagi funktsional guruhlarda ichki qayta guruhlanish kuzatilishi mumkin. Masalan, uchlamchi butilmetakrilatni (430-440K) pirolis qilinganda polimetakril kislotasi hosil bo'ladi.

Makromolekulalarning ichki izomerlanish jarayonini esa izobutilenning ajralib chiqishi bilan boradi.



Ba'zi polemirlarni havosiz joyda qizdirganinmizda ularning makromolekulasida yopiq halqali tuzilish hosil bo'ladi. Bu reaksiya akrilonitril polimerli misolida quyidagicha boradi:



Demak, makromolekulaning ichida boradigan reaksiyalar tufayli ba'zi hollarda ularning xossalari yaxshilansa, ba'zi hollarda esa polimerning fizikaviy-kimyoviy xossalari yomonlashadi.

3. Makromolekulalararo reaksiyalari

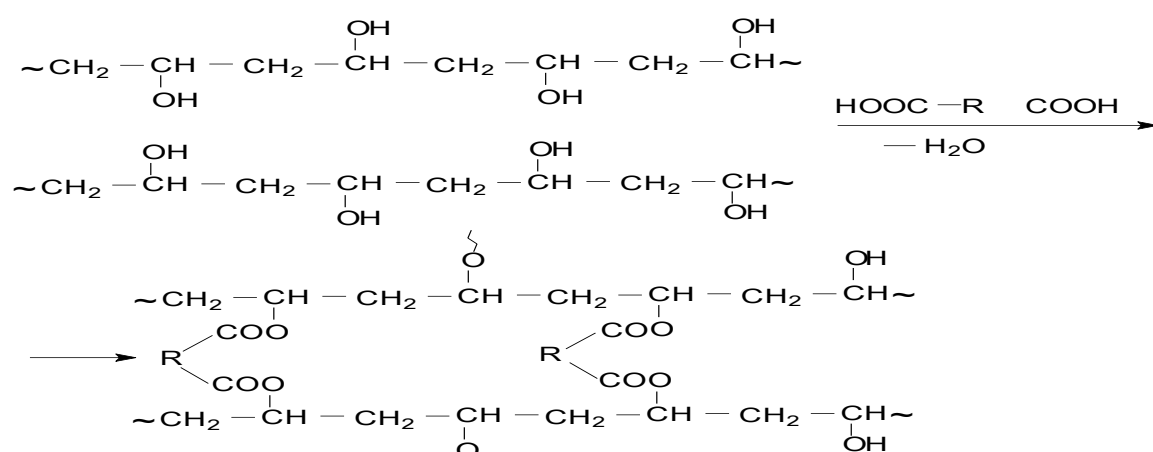
Makromolekulaaro reaksiyalar deganda asosan, makromolekulalarni ko'ndalang bog'lar orqali bir-birlari bilan tiqilish reaksiyalarini tushunmok kerak.

Bunday reaksiyalar natijasida fazoviy (ya'ni to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan) polimerlar hosil bo'ladi. Makromolekulaning choklanish tufayli ularning termodinamik hamda kinetik mustaqilligi yo'qoladi. Shuning uchun bunday polimerlar issiqlik ta'sirida suyuqlanmaydi, erituvchilarda esa erimaydi. Makromolekulada choklanish tufayli texnologik jihatdan har tomonlama qulay va yaxshi xossalar vujudga kelishi mumkin. Fikrimizni dalili sifatida vulkanlanish reaksiyalarini qayd etib o'tishimiz mumkin. Shu birgina vulkanlanish jarayonini o'rganish va uning ilmiy natijalarini sanoat va texnikada tadbik etish katta-katta iqtisodiy samaradorlikqa olib keladi. Demak, makromolekulalararo boradigan reaksiyalarni o'rganish ham ilmiy ham amaliy ahamiyatga ega.

Odatda to'rsimon polimerlar asosan 2 usul bilan olinadi.

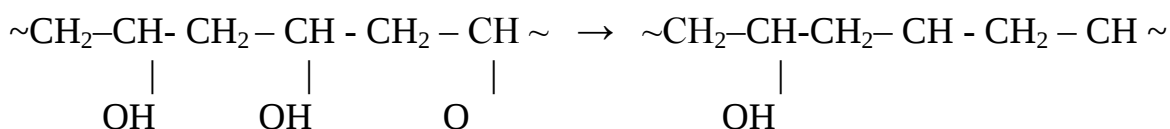
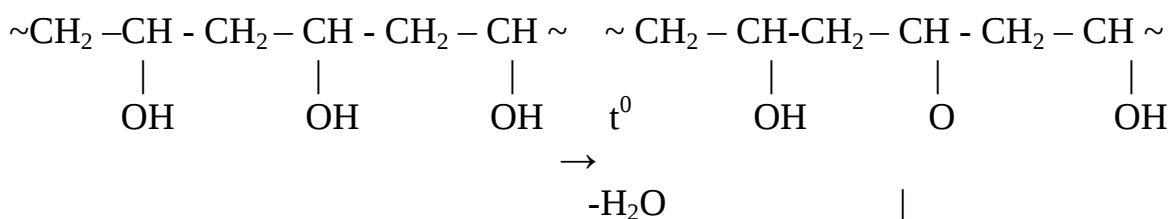
Birinchi usul, tayyor polimer makromolekulalarini choklovchi reagentlar ishtirokida tikish, shuningdek inisirlanish reaksiyalarini ro'yobqa keltiruvchi omillar, radiasion nurlantish, yuqori harorat ta'sir ettirish bilan amalga oshiriladi.

Ikkinchi usul, polifunksional monomerlar yoki shunga o'xshash oligomerlar bizga aniq bo'lgan polimerlanish yoki polikondentsiyaning reaksiyalari bo'yicha choklanadi. Chiziqsimon tuzilishdagi makromolekulalarni ikki funksional guruhlari bo'lgan birikmalar o'zaro choklash sxemasini quyidagicha tasvirlash mumkin.

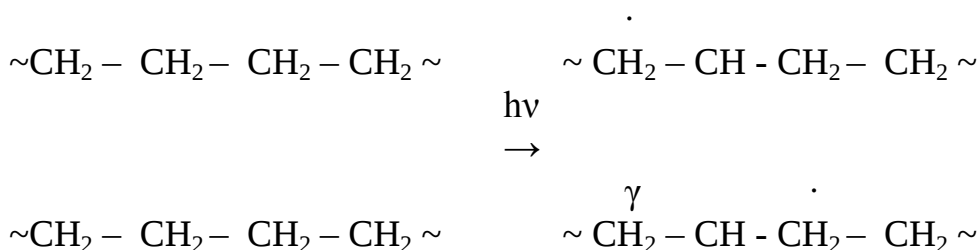


To'rsimon polimerlar choklovchi reagentlar bo'lmaganda ham makromolekulaning reaksiyaga kirish qobiliyatiga ega bo'lgan funksional

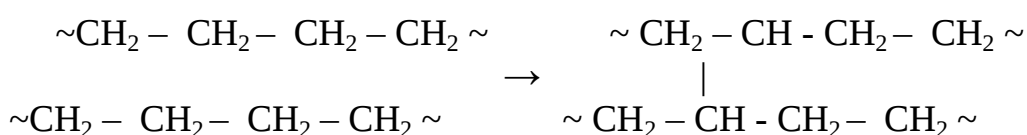
guruhlari hisobiga choklana oladi. Masalan, polivinil spirtni qo'shib yuqori haroratda dirganimizda suv ajralishi bilan choklanish sodir bo'ladi.



olimerlarni (radiatsion yoki fotokimyoviy usulda) nurlantirganda erkin radikallar paydo bo'ladi, bu radikallar o'zaro birikganida makromolekulalararo choklar hosil bo'lishi mumkin. Polietilinni nurlantirganda $-\text{CH}_2$ -guruhlaridan vodorotni ajratish hisobiga makroradikallar hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan makroradikallarning rekombinasiyalanishi natijasida ko'ndalang kimyoviy bog'lar hosil bo'ladi:



Agar bog'lar nisbatan qam bo'lsa polimerlarning xossalari rezinanikiga o'xshash bo'ladi, bog'lar ko'payib ketsa, ebonitsimon qattiq jism hosil bo'lib, erituvchilarda mutloqo buklanmaydigan holga keladi. Makromolekulalar choklanganida ularning molekulyar massasi keskin ortib ketadi. Odatda chiziksimon makromolekulalarning moksimal molekulyar massasi 10^{-8} dan oshmaydi. Choklangan polimerlarda esa molekulyar massasi shu polimer sintez qilinayotgan idishning hajmiga bog'liq bo'ladi. Buni quyidagicha tushunish mumkin. Monomer molekulasi massasi 100 bo'lsa, polimerlanishni olib

boruvchi idishning hajmi 1000sm^3 ga teng deb olinsa u holda to'rsimon tuzilishga ega bo'lgan polimerning massasi 10-27 ga teng bo'lishi kerak edi. Bu esa chiziksimon polimerning molekulyar massasidan cheksiz katta demakdir. Amalda esa bunda bo'lmaydi. Chunki makromolekulalarning yaxlit bitta gigant ko'rinishida hosil bo'lishiga qarshilik ko'rsatuvchi kinetik va termodinamik omillar mavjud.

Shuning uchun to'rsimon polimerlarda yaxlit yirik-yirik molekulyar (lekin cheksiz katta bo'lmagan) zarrachalar bo'lishi bilan bir qatorda, sistemada ajratib olish imkoniyati bo'lgan zol' zarrachalari paydo bo'ladi.

Shuni qayd etib o'tish kerakki, choklangan polimerning morfologiyasi choklanish darajasi bilan bog'liq bo'ladi. Agar makromolekulalar juda siyrak choklangan bo'lsa ularning morfologiyasi chiziksimon polimerlar morfologiyasidan deyarli farq qilmaydi. Siyrak choklangan polimerlarda chiziksimon polimerlarga xos bo'lgan globo'lyar, sferolit, fibrilyar tuzilishlar mavjud bo'lishi mumkin. Makromolekulalar «Zich» choklangan bo'lsa faqat globo'la ko'rinishidagi struktura hosil qilish imkoniyatga ega bo'ladi.

Odatda bunday polimerlar uchun faqat amorf ko'rinish mavjuddir, chunki makromolekulalararo choklar zanjirning zich joylashishiga halaqit beradi.

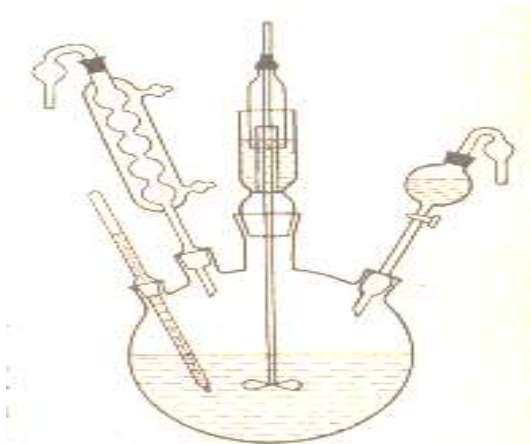
4.1.-laboratoriya mashg'uloti

STIROLNI MALEIN ANGIDRIDIDI BILAN SOPOLIMERINING ISHQORIY GIDROLIZI

Ishning maqsadi: stirolni malein angidridi bilan sopolimerining ishqoriy gidrolizi o'rganish va hosil bo'lgan mahsulotning erituvchilarda eruvchaligini aniqlash.

Reaktivlar: stirolni malein angidridi bilan sopolimerining tarkibi 1 : 1,15 g, 0,1 n li natriy gidroksid va kaliy gidroksid eritmasi, 150 – 250 ml petroley efiri.

Idish va asboblari: polimer zanjirida reaksiya olib borish uchun asbob (15 -rasm), 300 ml hajmli stakan, 25 ml li byuretki, 20 ml hajmli pipetka, Petri chinnisi yoki soat oynasi.



15-rasm. Polimer zanjirida reaksiya olib borish uchun asbob

Ishning bajarilishi:

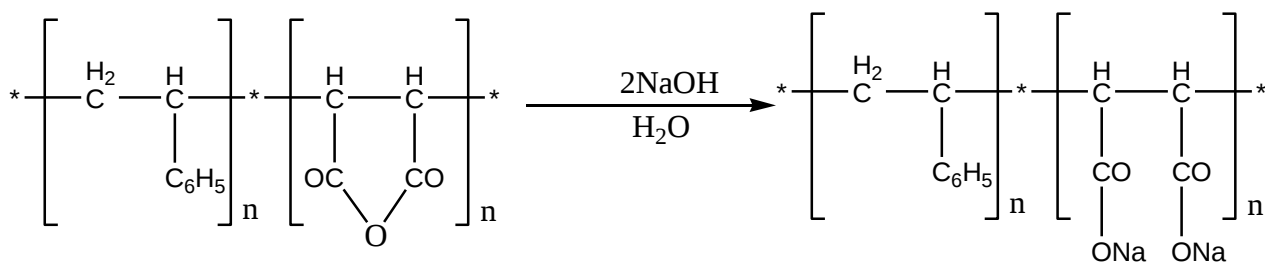
15-rasmdagi asbobda ko'rsatilgan kolbaga sopolimer va belgilangan miqdorda siklogeksanon solinib, 80 – 100⁰ C haroratgacha qizdiriladi va aralashtiriladi. 30 – 60 minutdan so'ng gomogenli eritma hosil bo'ladi va tomchi voronka orqali doimiy ravishda NaOH eritmasidan solib, 150⁰C haroratda tezlik bilan aralashtiriladi va tomchi voronka ajratib olinadi. Reaksiya boshlangandan 2, 4, 6 va 8 soatdan so'ng (harorat 150⁰C) 20 ml reaksiya massadan namuna olib stakanga petrolei efir bilan solinadi (50 – 80 ml). Cho'ktirilgan sopolimer filtrda ajratib olinadi, voronkada petrolei efirning yangi porsiyasi bilan yuviladi, soat oynasiga olinadi va 20⁰C haroratda va 5 – 20 mm.sim. ust. Doimiy massagacha quritiladi.

Sopolimerning kislota soni aniqlanadi va uning tarkibi hisoblanadi. Natijalar 22- jadvalga yuziladi.

22- jadval

Moddalar				Harorat, °C	Vaqt, min.	Unum		Kislota soni KOH/g
sopolimer	NaOH	erituvchi				g	%	

Stirolni malein angidridi bilan sopolimerining ishqoriy gidroliz tenglamasi:



Topshiriq:

1. Olingan mahsulotning suvda, asetonda, etilasetatda, butilasetatda, siklogeksanonda, xloroformda va toluolda eruvchanligini aniqlang.
2. Reaksiya davomiyligiga eterifikasiya darajasining bog'liqlik grafigini tuzing.
3. 20% li siklogeksanondagi dastlabki moddalarning konsentratsiyasi va NaOH : malein angidridining 4 : 1 mol nisbatida 150 – 160°C haroratda sterol va malein angidridining NaOH eritmasi bilan sopolimerning eterifikasiya darajasi 2, 4, 6 va 8 soatdagi reaksiyaning davomiyligiga ta'sirini aniqlang.

4.2.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAKRILAMID GIDROLIZINI ISHQORNING VA POLIMERNING TURLI KONSENTRATSIYALARIDA O'RGANISH

Ishning maqsadi: poliakrilamid gidrolizlanish tezligini ishqor va polimerning turli konsentratsiyalarda aniqlash va gidroliz reaksiyasining gidrolizlovchi agent va polimer bo'yicha tartibini topish.

Reaktivlar: poliakrilamidning suvdagi 1,0% li eritmasi, natriy gidroksidning 0,05 va 5M eritmasi, xlorid kislotasining 0,1M eritmasi, distillangan suv.

Idish va asboblari: polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (16-rasm), elektromexanik aralashtirgich, termostat, uzun ignali 2 ml li shprits, shisha va kumush xlorid elektrodli pH-metr, magnitli aralashtirgich, 100 ml

hajmli stakan, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov stilindri, 2 ml li mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi:

1) polimerning (ishqorning konsentratsiyasi doimiy) va ishqorning (polimerning konsentratsiyasi doimiy) turli konsentratsiyalarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizini o'rganish;

2) reaksiyon aralashma namunalarida gidroliz mahsulotining kimyoviy tarkibini aniqlash;

3) polimer va ishqor bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiyasi tartibini aniqlash.

Reaksiyon idishga (17-rasmdagi) poliakrilamidning 1,0 % li eritmasidan 50ml solib, termostat haroratini 50°C gacha ko'tariladi va reaksiyon aralashmaga 2,5 ml 5 M natriy gidroksid qo'shiladi va shu vaqtdan reaksiya boshlangan deb hisoblanadi. Reaksiya 2 soat davom etadi va potenstiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani 5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida har 30 minutda olinadi.

Poliakrilamidning gidroliz darajasini potenstiometrik aniqlash uchun 5,0 ml distillangan suv solingan byuksga reaksiyon aralashma solinadi va pH —metr yordamida potenstiometrik titrlanadi.

Gidroliz darajasini aniqlash

Polimerning gidrolizlanish darajasini (GD) potenstiometrik titrlash asosida gidrolizlangan poliakrilamidning makromolekulasidagi natriy akrilatning miqdori (% mol) aniqlanadi.

$$GD = (V - V_0) \cdot 71 \cdot 0,001$$

$$\frac{cV_1}{100} = (V - V_0) \cdot N \cdot 23 \cdot 0,001$$

V va V_0 —tahlil va nazorat uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan natriy gidroksidning hajmi, ml; N — natriy gidroksid eritmasining normal konsentratsiyasi, mol/l; c — polimer namunasining konsentratsiyasi, g;

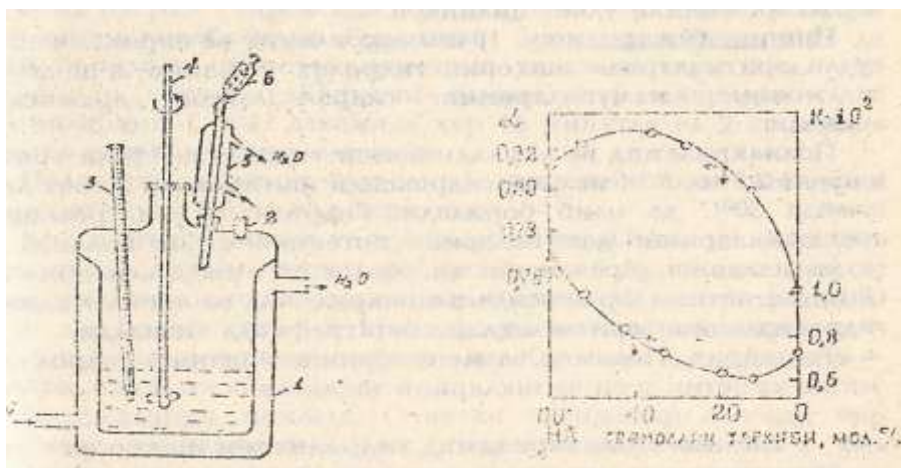
V_1 — olingan namunaning hajmi, ml. Olingan natijalar 23-jadvalga yoziladi.

23-jadval

Namuna olish vaqti, min.	Qo'shilgan ishqorning hajmi, ml	Gidroliz darajasi,%mol.

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida poliakrilamidning gidroliz darajasini kinetik o'zgarish egri chizig'i chiziladi.

Xuddi shunga o'xshash tajribalarni gidrolizlovchi agentning turli konsentratsiyalari bilan olib boriladi. Buning uchun reaksiy idishga poliakrilamidning 1,0 % li eritmasidan 50 ml dan solib, unga 1,5; 1,0 va 0,5 ml dan 5 M li natriy gidroksid eritmasidan qo'shiladi. Har bir tajriba natijalari jadvalga yoziladi.



16-rasm.

17-rasm.

16-rasm. Polimerni gidrolizlash reaksiyasini olib boriladigan asbob

1 – reaktor; 2 – namuna olinadigan teshik; 3 - termometr; 4 - aralashtirgich;
5 - sovutgich; 6 – CaCl_2 li shisha nay.

17-rasm. Mark - Kun - Xauvink $[\eta] = KM^\alpha$ tenglamadagi K va α doimiyliklarni PAA gidrolizlanish darajasiga bog'liqligi.

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidroliz darajasini 4 xil konsentratsiyadagi gidrolizlovchi agentlar uchun kinetik o'zgarishi egri chiziqlari chiziladi. Egri chiziqning boshlanish

qismidan o'tkazilgan urinmaning og'ish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Keyin V va natriy gidroksidining konsentratsiya qiymatlari logarifmlanadi. Tajriba natijalari 24-jadvalga yoziladi.

24-jadval

№	NaOH, mol/l	$\lg[\text{NaOH}]$	$V, \%(mol)/min$	$\lg V$

Olingan natijalar asosida $\lg V$ — $\lg[\text{NaOH}]$ bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensi—natriy gidroksidi bo'yicha poliakrilamidning gidrolizlanish reaksiya tartibi topiladi.

Polimer bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun natriy gidroksidning berilgan konsentratsiyasida polimerning har xil konsentratsiyalarida tajribalar o'tkaziladi. Buning uchun poliakrilamidning 1,0 % li eritmasi distillangan suv bilan suyultirilib, 50 ml dan 0,75; 0,5 va 0,25% li polimer eritmaları tayyorlanadi va magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirilib, har biriga 5 M natriy gidroksid eritmasidan 2,5 ml dan qo'shiladi. Olingan natijalar 25-jadvalga yoziladi.

25-jadval

Namuna olingan vaqt, min	[PAA], mol/l	Qo'shilgan ishqor hajmi, ml	Gidroliz darajasi, %(mol)

Natijalar asosida gidrolizlanish tezligining polimer konsentratsiyasiga bog'liqlik kinetik egri chizig'i grafigi chiziladi. Kinetik egri chiziqdan gidrolizning boshlang'ich tezligi topiladi, logarifmlanadi va natijalar 26- jadvalga yoziladi.

26-jadval

№	[PAA], mol/l	$\lg[\text{PAA}]$	$V, \%(mol)/min$	$\lg V$

$\lg V$ — $\lg[\text{PAA}]$ bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning absissa o'qiga nisbatan burchak tangensidan poliakrilamid bo'yicha reaksiya tartibi topiladi.

Topshiriq:

1. Poliakrilamid gidroliziga polimer va gidrolizlovchi agent konsentratsiyasi ta'sirini tushuntiring.
2. Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizlanish reaksiyasini yozing. Gidrolizgacha va gidrolizdan keyingi kimyoviy tarkiblarni taqqoslang.

4.3.-laboratoriya mashg'uloti

TURLI HARORATLARDA POLIAKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI

Ishning maqsadi: poliakrilamidning turli haroratlarda suvdagi eritmalarini ishqoriy gidroliz tezligini aniqlash va gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

Reaktivlar: poliakrilamidning suvdagi 1,0% li eritmasi, natriy gidroksidning 0,05 va 0,5M eritmasi, xlorid kislotaning 0,1M eritmasi, distillangan suv.

Idish va asboblari: polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (9-rasm), elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali 2 ml li shpirts, shisha va kumush xlorid elektrodli pH -metr, magnitli aralashtirgich, 20 ml li byuretk, 100 ml hajmli stakan, 2 ml li mikrobyuretk, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov stilindri.

Ishning bajarilishi:

- 1) poliakrilamidning turli haroratlarda suvdagi eritmasida ishqoriy gidroliz o'tkazish;
- 2) reaksiya aralashmadan olingan polimer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash;
- 3) gidroliz jarayonining faollanish energiyasini hisoblash.

Reaksiya idishga (12—rasmdagi) poliakrilamidning 1,0 % li eritmasidan 50 ml solib, termostat haroratini 50°C gacha oshiriladi va reaksiya aralashmaga 2,5 ml 5 M li natriy gidroksid qo'shiladi va shu vaqtdan reaksiya boshlangan hisoblanadi. Reaksiyani 2 soat davomida 50°C da olib boriladi va potentsiometrik titrlash uchun 2 ml dan namunalar olinadi. Birinchi namunani

5 minutdan so'ng, qolganlarini 1 soat davomida har 15 minutda va 2 soat davomida hap 30 minutda olinadi.

Poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini potenstiometrlik aniqlash usuli 4.6-ishda berilgan.

Xuddi shunga o'xshab tajribalarni 40, 60 va 70°C larda olib boriladi. Olingan natijalarni quyidagi 27-jadvalga ko'chiriladi.

27-jadval

№	Namuna olingan vaqt, minut	Tajriba harorat, C	Qo'shilgan ishqor, ml	Gidroliz darajasi, % (mol)

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida bir grafikda poliakrilamidning gidrolizlanish darajasini 4 xil harorat uchun kinetik o'zgarish egri chizig'i chiziladi. Egri chiziqning boshlanish qismidan o'tkazilgan urinmaning og'ish burchak tangensi gidrolizning boshlang'ich tezligi V ning qiymatini beradi. Olingan natijalarni quyidagi jadvalga ko'chiriladi.

28-jadval

№	Harorat, K	V,% (mol)/min	lgV	E,kJ/mol

Jadvaldagi natijalar asosida $\lg V$ — $1/T$ grafigi chiziladi va absissa o'qiga nisbatan hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning burchak tangensidan poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi faollanish energiyasi aniqlanadi.

$$E = (4,57 \cdot \text{tg}\alpha) \cdot 4,19$$

Topshiriq:

1. Poliakrilamidning ishqoriy gidrolizlanish kinetikasiga haroratning ta'sirini tushuntiring.
2. Poliakrilamid gidroliz jarayonining faollanish energiyasini aniqlang.

4.4.-laboratoriya mashg'uloti

SELLYULOZA ASETATLARI TARKIBIDAGI ASETIL GURUHLAR MIQDORINI ANIQLASH (ISH MO'RILI SHKAFDA BAJARILADI)

Ishning maqsadi: sellyulozaning diatsetat bilan triatsetat efirlarini olish.

Reaktivlar: sellyuloza, konstitrlangan sulfat kislota, suvsiz sirka kislota (muzsimon), sirka ангидриди, метиленхлорид, метанол, бензол, этанол.

Idish va asboblari: 250 ml li keng bo'g'izli kolba yoki zich berkitiladigan qopqoqli shisha idish, shisha tayoqcha, 200-250 ml hajmli stakan, elektroplitka, 100°C li termometr.

Ishning bajarilishi:

- 1) sellyuloza diatsetat va triatsetat efirlarini olish;
- 2) olingan sellyuloza hosilalarining xossalarini solishtirish.

Maydalangan 2g sellyulozani 250 ml li keng bo'g'izli kolbaga solib, uning ustiga 3 ml konst. sulfat kislotasi bilan 7 ml sirka kislota aralashmasi qo'shiladi. Sellyulozani bir xilda ho'llash uchun shisha tayoqcha bilan aralashmani aralashtiriladi. Kolba og'zini shisha yopqich (tiqin) bilan mahkam berkitib, uy haroratida 15 minut qoldiriladi. Keyin kolbadagi aralashma ustiga 15 ml toza sirka ангидриди bilan 5 ml sirka kislota aralashmasi quyiladi va kolba og'zini berkitib, 50°C li suv hammomida qizdiriladi, 15 minut o'tgandan keyin sellyuloza eriydi va 20 minutdan so'ng reaksiya tugaydi. Olingan eritmani teng ikki qismga bo'lib, sellyuloza diatsetati va triatsetati olish uchun foydalaniladi.

1. Sellyuloza triatsetatini olish

Olingan eritmaning bir qismini ehtiyotkorlik bilan 250 ml li stakanga quyib, undagi ortiqcha sirka ангидridini parchalash uchun unga 8 ml 80% li sirka kislota (60°C) qo'shiladi. Bunda sellyuloza atsetatini cho'ktirmaslikka e'tibor berish kerak. Eritmani 60°C da 5 minut davomida qizdirilgandan so'ng sellyuloza triatsetat oson yuviladigan oq g'ovak cho'kma hosil bo'ladi, cho'kmani filtrlab, 100 ml distillangan suv bilan yuvib, 15 minutdan keyin

dekantastiya qilinadi. Oqova suvda neytral sharoitga kelguncha yuvish davom ettiriladi. Filtrlash yo'li bilan polimer suvdan ajratiladi va 150°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

2. Sellyuloza diatsetatini olish

Sellyuloza diatsetatini olish uchun eritmani ikkinchi qolgan qismiga 60°C da isitilgan 10 ml 70% li sirka kislota bilan 3 - 4 tomchi sulfat kislota aralashmasi asta-sekin aralashtirib quyiladi. Reaktsion aralashmani berkitilgan holda 1 - 1,5 soat davomida 80°C da ushlab, xuddi 1- tajribada ko'rsatilganidek ishlanadi.

Astetil guruhlar miqdorini aniqlash

Hajmi 250 ml li 3 ta konussimon kolbalarga sellyulozaning monoatsetat, diatsetat va triatsetat efirlaridan 0,2 g dan olib, har birini 20 ml erituvchida (2 ml distillangan suv bilan 18 ml atseton aralashmasi) eritib, 20 ml 0,5 n natriy gidroksid eritmasidan quyib, 45 minut qoldiriladi. Eritmani filtrlab, 0,5 n li sulfat yoki xlorid kislota eritmasi bilan titrlanadi. Bir vaqtning o'zida polimer namunasiz tajriba o'tkaziladi. Namunasiz o'tkazilgan tajribada atsetonga yutilgan ishqor uchun kerakli tuzatma aniqlanadi.

Hisoblash: bog'langan sirka kislota miqdorini foiz hisobida (X) quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$X = \frac{0,03 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{q} = \frac{3 \cdot (V_1 - V_2) \cdot K}{q}$$

bunda: V_1 - namunasiz eritmani titrlash uchun sarflangan 0,5 n li sulfat kislota hajmi, ml;

V_2 - atsetatlarni titrlash uchun sarflangan 0,5 n li sulfat kislota hajmi, ml;

K - sulfat kislota eritmasining konsentratsiyasini aniq 0,5 n ga keltirish uchun kerakli tuzatma koeffitsienti;

q - sellyuloza atsetatning massasi, g;

0,03-1 ml 0,5 n sulfat kislotasiga to'g'ri kelgan sirka kislota og'irlik miqdori, g.

Astetil guruhlar miqdorini topish uchun bog'langan sirka kislotasi miqdori (X) ni 0,7167 ga ko'paytiramiz: astetil guruhlar (%) miqdori = $X \cdot 0,7167$

Topshiriq:

1. Sellyuloza diatsetatini olish reaksiyasini yozing va selluloza diatsetati miqdorini foizlarda aniqlang;
2. Sellyuloza diatsetati metilxlorid va metanol (9:1) aralashmasi va atsetonda eruvchanligini kuzating.

4.4.1.-laboratoriya mashg'uloti

KARBOKSIMETILTSELLULOZA OLIISH

Ishning maqsadi: tarkibida karboksil guruh tutgan selluloza olish.

Reaktivlar: ishqoriy selluloza, natriy monoxloratsetat, metil spirti.

Idish va asboblari: 250 ml sig'imli og'zi mahkam yopiladigan kolba 1 dona, chayqatish asbobi, Byuxner voronkasi, chinni kosacha, Sokslet asbobi, 1 l li stakan.

Ishning bajarilishi. Sellulozaga konsentrlangan ishqor eritmasi ta'sir ettirilsa, ishqoriy selluloza hosil bo'ladi. Natijada sellulozaning kimyoviy va fizik —kimyoviy xossalari o'zgaradi.

Tarkibida 30% atrofida α — selluloza bo'lgan ishqoriy sellulozadan 10g va 8g natriy monoxloratsetatdan chinni kosachaga solib, shisha tayoqcha bilan 20 minut davomida yaxshilab aralashtiriladi. Aralashma 250 ml li kolbaga solinib, chayqatish asbobi yordamida 1 soat chayqatiladi. Shundan keyin kolba oldin 45°C li termostatda 4 soat, so'ngra uy haroratda bir necha soat saqlanadi. Hosil bo'lgan modda 60 ml suvda eritilib, 1 l li stakanga quyiladi. Stakandagi eritmaga asta - sekin metil spirti qo'yilsa, karboksimetilsellyuloza cho'ka boshlaydi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlab olinib, hovonchada ozgina metil spirti bilan aralashtiriladida, yana filtrlanadi. Karboksimetilsellyuloza tarkibidagi osh tuzini yo'qotish uchun u Sokslet asbobiga solinib, metil spirti bilan 20- 24 soat ekstraktsiya qilinishi kerak.

Karboksimetilsellyuloza (KMS) ning efirlanish darajasini aniqlash

Bu usul KMS ning misli tuzini hosil qilib, undagi mis miqdorini aniqlashga asoslangan. KMS ning misli tuzi quyidagicha hosil qilinadi: KMS ning natriyli tuzidan 8g olib, 1 l li stakanda 800 ml distillangan suvda eritiladi. Eritma sulfat kislotaning 0,1 n li eritmasi yordamida fenoltalein ishtirokida neytrallanadi. Eritmada kuchsiz kislota muhiti hosil qilishi uchun unga 0,1 n li sulfat kislota eritmasidan 5 ml qo'shiladi. Hosil bo'lgan tiniq eritma filtrlanib, uning ustiga mis sulfatning 0,25n li eritmasidan byuretka yordamida 150 ml quyiladi. Karboksimetilsellyulozaning misli tuzi to'la cho'kishi uchun u uy haroratida 20 minut saqlanadi. So'ngra KMS ning cho'ktirilgan misli tuzi chinni hovonchaga ohistalik bilan olinadi. Hovonchadagi tuz ustiga 30 ml etil spirti solib aralashtiriladi va spirtning 20 % li eritmasi bilan bir necha marta dekantasiya qilinadi. So'ngra tuzga yana 30 ml spirt qo'shib, u yana 3 — 4 marta yuviladi. Natijada tuz tarkibidagi sulfat ionlari yuvilib ketadi. KMS ning tozalab yuvilgan misli tuzini siqib, uning tarkibidagi suyuqlik chiqarib yuboriladi va muzning o'zi soat oynasiga solinib, 40°C da 20 minut quritiladi. KMS ning hosil bo'lgan tuzi maydalanib, undagi misning miqdori va namligi aniqlanadi. Mis miqdorini aniqlash asosida KMS ning efirlanish darajasi topiladi.

Misning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

Hajmi 250 ml li konussimon kolbaga KMS ning misli tuzidan 0,5 - 0,6g va distillangan suvdan 100 ml solinadi, Natijada tuzning suvdagi suspenziyasi hosil bo'ladi. Uning ustiga ammiakning 5,0 % li eritmasidan 5- 8 ml tomiziladi. Agar suspenziya tinmasa, ammiak eritmasidan yana 2- 3 ml quyiladi. Bunda eritma oqara boshlaydi. So'ngra eritma ustiga sirka kislotaning 6 n li eritmasidan 5 ml va 15g kaliy yodid solinadi, Oradan 2 minut o'tgach, eritma natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasi bilan titrlanadi. KMS dagi mis miqdori quyidagicha topiladi:

$$\text{Mis miqdori} = \frac{a \cdot 0,006357 \cdot 100}{b}$$

bunda: a - 0,1 n li natriy tiosulfat eritmasining titrlashga sarflangan miqdori, ml hisobida; b - KMS ning mutlaqo suvsiz holdagi og'irligi, g;

0,006357 - natriy tiosulfatning 0,1 n li eritmasidagi 1 ml ga to'g'ri kelgan misning miqdori, g.

So'ngra KMS ning efirlanish darajasi (γ) quyidagi formula bilan hisoblab topiladi:

$$\gamma = \frac{Cu \cdot 100}{12,67}$$

bunda: Cu —misning miqdori,%; 12,67—KMS ning monoefiridagi miqdori.

Topshiriq:

1. Hosil bo'lgan karboksimetilsellyulozaning miqdori aniqlang.
2. Karboksimetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlang.

4.4.2.-laboratoriya mashg'uloti

SELLYULOZANING STIANETIL EFIRINI OLISH

Ishning maqsadi: tarkibida stian guruhi tutgan sellyuloza birikmasini olish.

Reaktivlar: paxta momig'i, akrilonitril, natriy gidroksidning 0,75% li eritmasi, benzol.

Idish va asboblari: teskari sovutgich bilan jihozlangan yumaloq tagli kolba, Byuxner voronkasi, suv hammomi.

Ishning bajarilishi:

1—usul. Hajmi 250 ml li konussimon kolbaga paxta momig'idan 2g va natriy gidroksidning 0,75% li eritmasidan 100 ml solinib, kolba 15 minut to'xtovsiz chayqatiladi. So'ngra momiq ikki varaq filtr qog'oz orasiga olinib ishqor eritmasi paxta momiqning og'irligi 3,4g ga kelguncha siqib chiqariladi. Paxta momiq ikkita qisqich bilan titiladida, 150 ml li kolbaga solinib, ustiga 10 ml akrilonitril va 40 ml benzol quyiladi. Kolba 85°C li suv hammomida 1 soat isitiladi. Hosil bo'lgan seanetilsellyuloza Byuxner voronkasida filtrlanib, avval metanol, keyin suv bilan neytrallanguncha yuviladi. Olingan efir 80-90°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

2—usul. 150 ml li kolbaga 2 g paxta momig'i, 10 ml akrilonitril, 40 ml benzol va natriy gidroksidning 1,25 % li eritmasidan 15 ml solinadi. Aralashma vaqti — vaqti bilan chayqatilib turilgan holda 85°C li suv hammomida 1 soat isitiladi.

So'ngra hosil bo'lgan seanetilsellyuloza avval metanol, keyin suv bilan yaxshilab yuviladida, 80-90°C da og'irligi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Topshiriq:

- a) Hosil bo'lgan seanetilsellyulozaning miqdori aniqlang.
- b) Seanetilsellyulozaning efirlanish darajasi aniqlang.

4.4.3.-laboratoriya mashg'uloti

YOG'OCH QIPIG'IDAN SELLYULOZA OLISH

Ishning maqsadi: yog'och qipig'idan selluloza olish.

Reaktivlar: yog'och qipig'i, 3,0% li nitrat kislota eritmasi, natriy gidroksidning 3,0 % li eritmasi.

Idish va asboblari : 200 ml li stakan, Byuxner voronkasi.

Ishning bajarilishi: 200 ml li stakanga 60 ml 3,0 % li nitrat kislota eritmasi va 3 g yog'och qipig'i solinib, aralashma 60 minut davomida qaynatiladi. So'ngra stakandagi kislota eritmasi to'kib tashlanib, selluloza bor namuna Byuxner voronkasidan o'tkaziladi va 50 ml qaynoq distillangan suv bilan 4 - 5 marta yuviladi. Keyin u yana stakanga solinib, ustiga natriy gidroksidning 3,0% li eritmasidan 60 ml quyib, 60 minut davomida qaynatiladi. Shundan keyin ishqor eritmasi to'kib tashlanib, olingan selluloza qaynoq distillangan suv bilan neytral muhitga kelguncha yuviladi va 105°C da quritiladi. Ko'pincha olingan sellulozaning miqdori dastlabki namuna miqdorining 40-43% ini tashkil qiladi.

Topshiriq:

1. Olingan sellulozaning mis —ammiak eritmasida eruvchanligi va uning unumi (%) aniqlang.
2. Yog'och qipig'idan olingan sellulozaning miqdorini aniqlang.

4.5.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASINING QISMAN GIDROLIZI

Ishning maqsadi: poliakrilonitrilning sovunlanish reaksiyasini o'rganish

Reaktivlar: poliakrilonitril 1g, 10 % li o'yuvchi natriy eritmasi, 100 ml 0,5 n HCl eritmasi, 50 ml fenolftalein spirtli eritmasi.

Idish va asboblari: 250 ml li kolba, sovutgich, gaz chiqarish nayi, 250 ml li konussimon kolba, tomizgich voronka, byuretk, 4 ta 250 ml li stakan.

Ishning bajarilishi: Poliakrilonitrilni maydalab 250 ml li tagi dumaloq kolbaga solinadi. Kolbaga teskari sovutgich o'rnatib, uning tepasidan gaz chiqarish nay ulanadi. Gaz chiqarish nayining ikkinchi uchini 0,5n 50 ml avvaldan titrlangan HCl eritmasi solingan konussimon kolbaga tushiriladi. Kolbaga 10 ml 10% li o'yuvchi natriy eritmasidan solib, undagi eritmani 2 soat davomida qaynatiladi. Ajralib chiqayotgan NH₃ ikkinchi kolbadagi HCl eritmasiga yuttiriladi. Tajriba tugagandan so'ng, 0,5 n HCl eritmasi titri aniqlanadi.

Reaksiya tenglamasi:



Nitril guruhi miqdori (% da) quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$N_{CN} = \frac{(T_0 - T_1) \cdot 0,715 \cdot 100}{q}$$

T₀ - HCl eritmasining boshlang'ich titri;

T₁ - HCl eritmasi oxirgi titri;

0,0715 – nitril guruhiga hisoblangan koeffitsient;

g – namuna massasi, g.

Topshiriq:

1. Poliakrilonitrilning ishqoriy muhitda gidrolizlanish reaksiyasi tenglamasini yozing.
2. Poliakrilonitril maydalanganda uning qanday xossalari o'zgarishini tushintiring.

4.6.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAKRILONITRIL (NITRON) TOLASI ASOSIDA

TOLASIMON ANIONIT OLISH

Ishning maqsadi: poliakrilonitrildan poliamfolit akril kislota va polivinilamin sopolimerini olish

Reaktivlar: 100 ml 5 % li NaOH, 1,5g poliakrilonitril, bromli suv, 10% li HCl eritmasi, NaCl tuzi, indikator qog'ozi.

Idish va asboblari: 250 ml li tubi dimaloq kolba, ichi sharsimon sovutgich, 100°C li termometr, 250 ml li stilindr, tomchilatgich voronka, suv hammomi, 250 ml li stakan, shisha tayoqcha, isituvchi elektr asbobi.

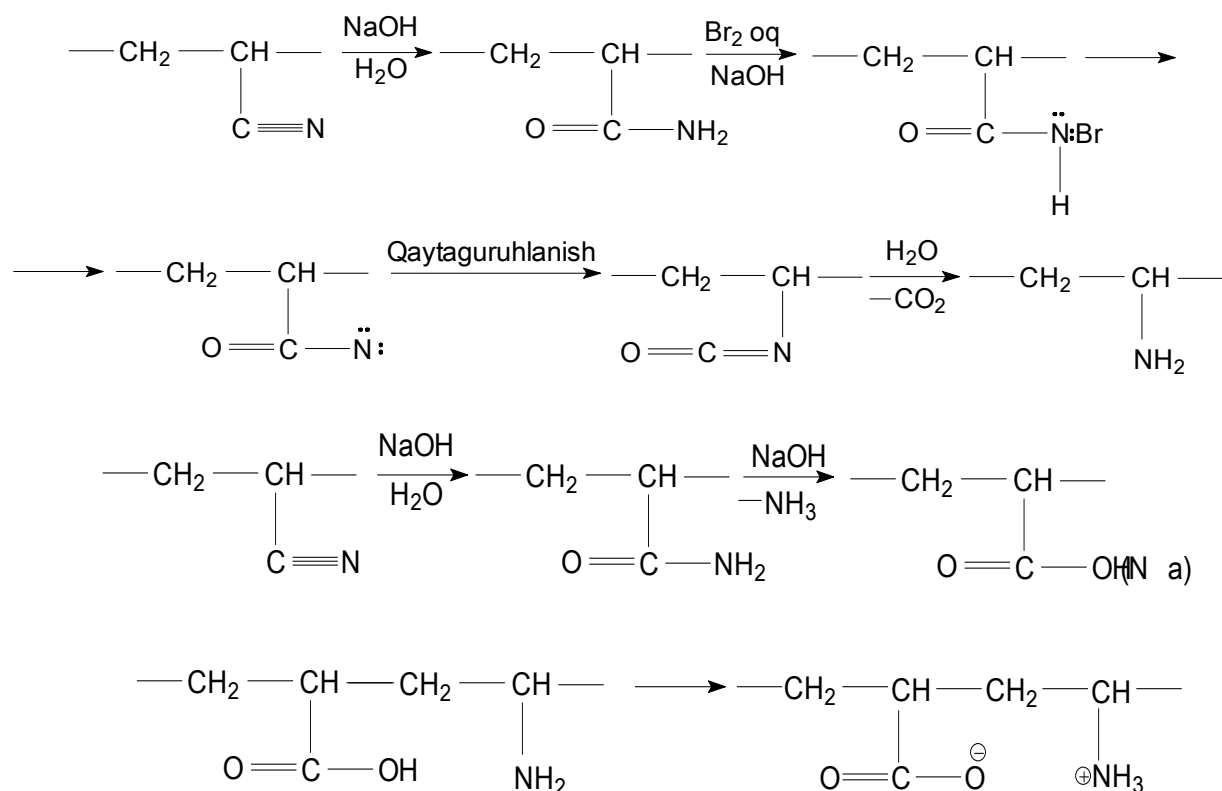
Ishning bajarilishi: Poliakrilonitrildan 1,5g olib 100 ml 5,0 % li o'yuvchi natriy eritmasidan solib asta-sekin suspenziya hosil bo'lguncha aralashtiriladi, so'ngra qaynaguncha qizdiriladi. Reaksiyon aralashma harorati qaynash haroratiga yaqinlashganda polimer sariq rangga bo'yaladi. NH_3 ajralib chiqishi bilan 2 soat davomida aralashma rangi sariqdan qizil rangga o'tib boradi. Polimer bo'kishi natijasida eritma qovushqoqligi ortib boradi.(18-rasm)



18-rasm. Poliakrilonitrildan poliamfolit polimer olish asbobi

Hosil bo'lgan qovushqoq eritma sovutiladi va eritma rangi sariq bo'lguncha bromli suv qo'shib chayqatiladi, reaksiyon aralashma harorati 10°C dan oshmasligi kerak. Bromli suv qo'shib bo'lgandan so'ng, aralashma sovuq holida 1 soat aralashtiriladi, so'ngra suyultirilgan HCl eritmasi bilan izoelektrik nuqtagacha neytrallanadi, sut rangli poliamfolit polimer hosil bo'ladi. Poliamfolit polimerni NaCl eritmasi yordamida cho'ktiriladi va xlor ionlaridan dializ yordamida tozalanadi.

Reaksiya tenglamasi:



Topshiriq:

1. Polimerni filtrlab, doimiy og'irlikka kelguncha quriting. Olingan mahsulot chiqimini grammda va foizda aniqlang.
2. Gofman reaksiyasi bo'yicha aminlar hosil bo'lish mexanizmini tushintiring. Poliamfolitlar ishlatilishiga misollar keltiring.

4.7.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAKRILAMID VA AKRILAMIDNING ISHQORIY GIDROLIZI

Ishning maqsadi: monomer va polimerning suvli eritmalarida ishqor ishtirokida gidrolizlanish tezligini aniqlash.

Reaktivlar: poliakrilamidning suvdagi 1% li eritmasi, akrilamidning suvdagi 1% li eritmasi, 0,05 va 0,5 M natriy gidroksid, 0,1 M xlorid kislota, distillangan suv.

Idish va asboblari: polimerni gidroliz qilish uchun ishlatiladigan asbob (16-rasm), elektromexanik aralashtirgich, termostat, sekundomer, uzun ignali

2 ml.li shprits, shisha va kumush xlor elektrodli pH —metr, 20 ml li byuretk, 100 ml hajmli stakan, 2 ml.li mikrobyuretk, 50 ml li byukslar (8 ta), 50 ml hajmli o'lchov stilindri.

Ishning bajarilishi:

1) poliakrilamid va akrilamidning suvli eritmalarida ishqoriy gidroliz o'tkazish;

2) polimer va monomer namunalarining gidrolizlanish darajasini aniqlash.

Poliakrilamid va akrilamidning 1,0 % li gidroliz eritmasini 2,5 ml 5M natriy gidroksid ishtirokida 2 soat davomida 50°C da olib boriladi. Gidroliz usuli, reaksiyon aralashmalarining namunalarini potenstiometrik tahlili va gidrolizlanish darajasini hisoblash 4.2.- ishda keltirilgan. Olingan natijalar asosida poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish egri chiziqlari bir grafikda chiziladi.

Topshiriq.

1. Polimer va monomerning ishqoriy gidrolizlanish kinetik egri chiziqlarini taqqoslang.

2. Poliakrilamid va akrilamidning gidrolizlanish kinetikasini tushintiring.

4.8.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINILATSETATNING ALKOGOLIZI

Ishning maqsadi: polivinilatsetatni ishqoriy yoki kislotali muhitda alkogolizlab polivinil spirti olish.

Reaktivlar: polivinilatsetat, etil spirti, natriy gidroksidning spirtidagi 20% li eritmasi (ishqoriy usul) yoki ($\rho = 1,84 \text{ g/ml}$) sulfat kislota (kislotali usul), atseton, uglerod (IV)-xlorid.

Idish va asboblari: 250 ml li uch bo'g'izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronkasi, 100°C li termometr, suv hammomi, Byuxner voronkasi, Bunzen sklyankasi, 2 ta 500 ml li stakan, 250 ml li yumaloq kolba, shpatel, soat oynasi, 6 ta probirka

Ishning bajarilishi: 1) Polivinilatsetatning ishqoriy yoki kislotali alkogolizini o'tkazish; 2) olingan sopolimerning tarkibini gidroksil guruhlarning miqdori orqali topish; 3) olingan sopolimerni va polivinilatsetatning eruvchanligini aniqlash.

Ishqoriy usul. 250 ml li uch bo'g'izli kolbani tomchilatgich voronkasi, teskari sovutgich va aralashtirgich bilan birga yig'ib, 15g polivinilatsetat va 100g etil spirtini solib, 60–70°C da suv hammomida qizdirib eritiladi. Olingan eritmani 30–35°C gacha sovutib, eritmani aralashtirilgan holda natriy gidroksidning spirtidagi 20% li eritmasi qo'shiladi. Ishqorning miqdori polivinilatsetatga nisbatan 1:5 miqdorida hisobga olinadi. Polivinilatsetatni gidrolizi davomida hosil bo'lgan polimer iviq holda cho'kmaga tushadi. Reaksiya 2-3 soat davomida boradi. Iviqsimon mahsulotni shiddat bilan aralashtirib, unga 30 ml sovutilgan etil spirti qo'shiladi, natijada talqonsimon mahsulot hosil bo'ladi. Shundan so'ng aralashma 20 - 30 minut davomida qaynatiladi.

Olingan polimerni Byuxner voronkasida filtrlab, unga atseton yoki etil spirtidan oz-ozdan qo'shib, muhit neytral bo'lguncha yuviladi va 50–60°C da vakuum quritgich shkafida quritiladi. Filtrlangan polimerni tozalash uchun 60-70°C li issiq distillangan suvda eritilib, 5-7 hissa (hajmiy) atseton yoki etil spirt bilan cho'ktiriladi. Cho'ktirib filtrlangan polimerni doimiy og'irlikka kelguncha vakuum quritgich shkafda quritiladi.

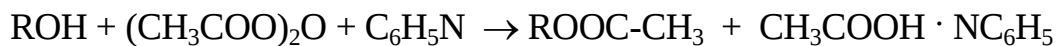
Kislotali usul. Hajmi 250 ml li uch bo'g'izli kolbaga tomchilatgich voronkasi, teskari sovutgich, aralashtirgich va termometr o'rnatiladi, so'ngra unga 10g polivinilatsetat va 100g etil spirti solib 60–70°C da eritiladi. Polimer erib bo'lgandan so'ng, eritmani 30°C gacha sovutib, uning ustiga tomchilatgich voronkasidan 15 ml etil spirtida eritilgan 3,5 ml sulfat kislotasi qo'shiladi. So'ngra eritmani 4 soat davomida aralashtirgan holda qaynatiladi. Reaksiya tamom bo'lgandan keyin kolbadagi aralashma sovutiladi. Gidroliz natijasida cho'kkan polimer filtrlanadi va yuqorida ishqoriy gidroliz usulida ko'rsatilganidek tajriba davom ettiriladi.

Olingan polimerning foiz miqdorini, polivinilatsetat va hosil bo'lgan polimer eruvchanligini atseton, suv va uglerod (IV)-xloridda 0,5 - 1,0 soat

davomida aniqlanadi. Hidroksil guruhning miqdorini topib, olingan polimer tarkibi hisoblanadi.

Gidroksil guruh miqdorini topish

Bu usul gidroksil guruhlar bilan sirka angidridi o'zaro birikib, murakkab efir hosil bo'lishiga asoslanadi.



Atsetillash uchun sirka angidridi va piridin aralashmasi ishlatiladi. Piridin ajralayotgan sirka kislotasini bog'laydi, suv qo'shilganda parchalanadi va ajralayotgan sirka kislotani ishqor bilan titrlanadi. 0,2-0,5g maydalangan va quritilgan gidroksil guruhi tutgan birikma kolbaga solinadi (0,0002g aniqlikda tortilgan), unga 20 ml astetillovchi aralashma qo'shib, kolbaning bir uchi xlorkalstiyli nay tutgan havo sovutgichiga biriktirib, 1 - 2 soat davomida qaynayotgan suv hammomida qizdiriladi. Kolbani sovutgandan so'ng sovutgichning yuqori tomonidan 50 ml distillangan suv qo'shiladi va aralashma 2 - 3 soat uy haroratida ushlagandan keyin 10 minut suv hammomida qizdiriladi. Sovutilgan aralashmani ishqor bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang paydo bo'lguncha titrlanadi. Ikki tahlil natijasidan o'rtachasi olinadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi.

Gidroksil guruhining miqdori $X(\%)$ quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)K \cdot 0,0085 \cdot 100}{q}$$

V_1 va V_2 - nazorat va tahlil uchun olingan namunani 0,5 n natriy gidroksid eritmasi bilan titrlash uchun sarflangan miqdori, ml;

K — 0,5 n natriy gidroksidi eritmasi uchun tuzatish koeffitsienti;

0,0085 — 1 ml 0,5 n natriy gidroksidi eritmasiga to'g'ri kelgan OH - guruhining miqdori, g;

q — polimerning massasi, g.

Gidroksil soni 1g moddadagi gidroksil guruhlar bilan reaksiyaga kirishgan angidridni neytrallash uchun sarf bo'ladigan KOH ni mg da hisoblangan miqdorini ko'rsatadi.

Gidroksil sonini topish uchun poliefirni yuqorida bayon etilgan usul bilan astetillash reaksiyasiga uchratiladi. 1 - 2g gidroksil guruhli polimer namunasini 60 °C da 2 soat davomida astetillovchi aralashma bilan qizdiriladi.

Gidroksil soni (ΓC , mg KOH) quyidagi formula bilan hisoblanadi;

$$\Gamma C = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0028 \cdot 100}{g}$$

V_1 va V_2 lar nazorat va tajriba namunalarini titrlash uchun sarf bo'lgan 0,5 n KOH eritmasini hajmlari, ml;

F- 0,5 n KOH eritmasi uchun tuzatish koeffitsienti;

0,0028 - KOH eritmasini titri, g/ml;

g- namuna massasi, g;

Gidroksil guruhining miqdoridan foydalanib, polimer tarkibi hisoblanadi:

$$m_1 = \frac{X \cdot A_1}{A_2}$$

m_1 - polimerlash gidroksil guruh tutgan bo'g'inlarning miqdori, % .mass;

X - gidroksil guruhlarning miqdori, %;

A_1 - gidroksil guruhli (monomer) bo'g'inning molekulyar massasi;

A_2 - gidroksil guruhning molekulyar massasi.

Topshiriq:

1. Polivinilatsetatning ishqoriy va kislotali muhitda alkogolizlanish reaksiyasini yozing.
2. Polimeranologik o'zgarishlarga misollar keltiring.

4.9.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINILSPIRTINI SIRKA ANGIDRID BILAN ETERIFIKATSIYALASH

Ishning maqsadi: polivinil spirtni sirka angidrid bilan eterifikatsiyalab polivinilatsetat olish

Reaktivlar: polivinil spirti, sirka angidrid, natriy atsetat (suvsiz), 0,5 n natriy gidroksid eritmasi, fenolftalein, 0,5 n xlorid kislota eritmasi.

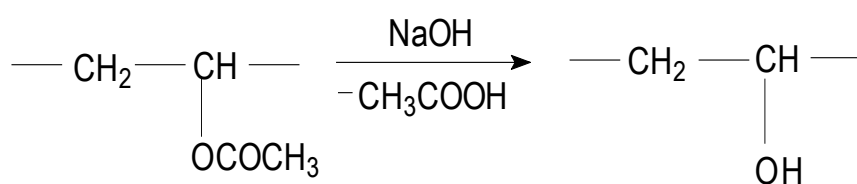
Idish va asboblari: 100 ml li yumaloq tagli kolba, teskari sovutgich, 2000 ml hajmli stakan, shisha tayoqcha, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri kosachasi, 100 ml.li stakanlar, suv hammomi, shpatel, soat oynasi, elektr plitkasi.

Ishning bajarilishi: 1) polivinil spirtini sirka ангидрид bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini o'tkazish; 2) olingan sopolimerning tarkibini atsetat guruhlar miqdori orqali topish; 3) olingan sopolimerni va polivinil spirtning eruvchanligini aniqlash.

100 ml li kolbaga teskari sovutgich ulab, 4,5g polivinil spirt, 60g sirka ангидриди, 4,5g natriy atsetat solinadi va 1,5—2 soat davomida suv hammomida, so'ngra elektroplitka yordamida polimer eriguncha qizdiriladi. Olingan eritmani 3/4 qismini issiq suv to'ldirilgan stakanga (2000 ml hajmli) oz-ozdan aralashtirib solinadi. Cho'ktirilgan polimerni Petri kosachaga olinadi. Stakandagi issiq suvni almashtirib, polimerning keyingi qismi yuqoridagidek ajratiladi. Polimer Byuxner voronkasi yordamida neytral muhitgacha (metiloranj yordamida) yuviladi. Yuvilgan polimerdagi sirka kislotasini to'la yo'qotish uchun oz miqdordagi atsetonda eritiladi va yuqoridagidek issiq suvda cho'ktiriladi. Olingan polimer maydalanadi va 50-60°C da quritish shkafida quritiladi. So'ngra olingan sopolimer va polivinil spirti eruvchanligi va sopolimerdagi atsetat guruhining miqdori aniqlanadi.

Atsetat guruhlar miqdorini aniqlash

Ushbu usul polimerdagi atsetat guruhlarining ishqoriy gidroliziga asoslanadi va ortiqcha ishqorning miqdori xlorid kislotasi bilan titrlanadi.



Aniqlash usuli. Maydalangan va quritilgan 0,3-1,0g (atsetat guruhining miqdoriga qarab) polivinilatsetat (0,0002g aniqlikda tortilgan) tagi yumaloq kolbaga joylashtiriladi va byuretkadan 50 ml 0,5n natriy gidroksidi qo'shiladi. Yuqori qismi xlorkalstiyli nayga biriktirilgan sovutgichni kolbaga biriktirib, 5-6 soat davomida qaynayotgan suv hammomida yoki qum hammomida qizdiriladi. Sovutilgan kolbadagi aralashmani 0,5 n xlorid kislotasi eritmasi

bilan fenolftalein ishtirokida pushti rang yo'qolguncha titrlanadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi. Ikki tajriba natijasidan o'rtacha qiymat olinadi.

Atsetat guruhlar miqdori X(%) quyidagi formuladan topiladi:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0295 \cdot 100}{g}$$

V_1 - va V_2 — nazorat va tahlil uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5 n xlorid kislotasining hajmi, ml;

F - 0,5 n xlorid kislotasi uchun tuzatish koeffitsienti;

0,0295 - 1 ml 0,5 n xlorid kislotasi eritmasiga to'g'ri kelgan atsetat guruhining miqdori, g; g – sopolimerning massasi, g.

Tahlil natijalaridan foydalanib, sopolimerdagi vinilatsetat bo'g'inlari miqdori X (%) ni hisoblanadi.

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,043 \cdot 100}{g}$$

0,043— 1 ml 0,5 n xlorid kislota eritmasiga to'g'ri kelgan vinilatsetat miqdori.

Sopolimer tarkibi yuqorida (2.1-ish) keltirilgan usulda aniqlanadi. Eterifikatsiyalanish darajasi α (%) quyidagi formula orqali hisoblanadi:

$$\alpha = \left(\frac{\Delta m_{taj}}{\Delta m_{naz}} \right) \cdot 100$$

Δm_{taj} - polimer massasining eterifikatsiya natijasida tajribada o'zgarishi;

Δm_{naz} - polimer massasining to'liq kimyoviy o'zgarishidan keyingi o'zgarishi.

Topshiriq:

1. Polivinil spirtning sirka angidrid bilan eterifikatsiyalash reaksiyasini yozing.

2. Polivinil spirti va olingan sopolimer eruvchanligini taqqoslang va atsetat guruhlarining miqdori va eterifikatsiyalash darajasini toping.

4.10.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINIL SPIRTINI FORMALDEGID BILAN ATSETALLASH

Ishning maqsadi: polivinil spirtni formaldegid bilan spirtli eritmada atsetallab polivinilformal olish.

Reaktivlar: polivinil spirti, etil spirti, sulfat kislota ($\rho=1,84$), 37% formalin eritmasi, 10% li bariy xlorid eritmasi, 1 n gidroksilaminning xlorid kislotali tuz eritmasi, bromfenol ko'ki (zangorisi).

Idish va asboblari: 250 ml uch bo'g'izli kolba, teskari sovutgich, termometr 100°C li, Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, Petri kosachasi, 50 ml hajmli stakan, suv hammomi, shpatel, soat oynasi, 500 ml li yumaloq tagli kolba, 8 ta probirka.

Ishning bajarilishi:

- 1) polivinil spirtni formaldegid bilan atsetallashni o'tkazish;
- 2) olingan sopolimerdagi astetil va gidroksil guruhlar miqdorini aniqlash;
- 3) polivinil spirti va polivinilformalning eruvchanligini aniqlash.

Reaksiya kolbaga 45g etil spirti, 37% li formalin eritmasi (uning miqdori 4,1g formaldegidga teng bo'lishi kerak), 0,15g sulfat kislota (katalizator) solib, uning ustiga 10g polivinilspirt aralashtiriladi. Suspenziyani bir necha minut aralashtirilgandan so'ng, sekin - asta suv hammomida 70–75°C da qizdiriladi va shu haroratda tiniq eritma hosil bo'lguncha atsetallashni davom ettiriladi. Olingan polivinilformalni sovutgandan so'ng, suvda aralashtirib cho'ktiriladi va SO_4^{2-} ionlari qolmaguncha (BaCl_2 eritmasi bilan) yuviladi. Sopolimerni 40–50 °C da vakuum quritgich shkafida doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va massasi aniqlanadi. So'ng polivinil spirti va hosil bo'lgan sopolimerni suvda, atsetonda, etil spirtida va ugderod (IV)- xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natijalar jadvalga ko'chiriladi. Shundan so'ng sopolimerdagi gidroksil (4.1 - ishga qarang) va atsetal guruhlar miqdori aniqlanadi.

Atsetal guruhlarini aniqlash. Bu usul gidroksilaminning xlogidradi va atsetalning o'zaro birikishi natijasida xlorid kislotali hosil bo'lishi va uning

ishqor bilan titrlanishiga asoslangan. Sarflangan ishqorning miqdoridan atsetal guruhlarning yoki vinilatsetat bo'g'inlarning miqdori aniqlanadi.

Aniqlash yo'li. 1,5 - 2g (0,0002g aniqlikda tortilgan) maydalangan va quritilgan polivinilatsetalni tagi yumaloq kolbaga solib, ustiga 50 ml etil spirti quyib, teskari sovutgichni ulab, suv hammomida polimer eriguncha yoki juda bo'kkuncha qizdiriladi. Tahlil uchun olingan polimer spirtida erimasa, u holda erituvchi sifatida spirt - suv aralashmasi ishlatiladi. Spirt-suv nisbatini tajriba yo'li bilan topiladi. So'ngra 25 ml 1 n li gidroksilaminning (spirt yoki suvdagi) eritmasidan solinadi va 1,0-1,5 soat davomida bir me'yorda qaynaguncha qizdiriladi. Polivinilspirt qoldigini eritish uchun teskari sovutgichning yuqori qismidan 100 ml suv quyiladi. Aralashmani aralashtirib, yana polivinilspirt eriguncha 10-15 minut qizdiriladi. Eritma sovutiladi va 0,5 n li natriy gidroksid bilan 4 - 5 tomchi bromfenol ko'ki ishtirokida sariqdan kulrangga o'tguncha titrlanadi. Parallel nazorat tajribasi o'tkaziladi.

Tahlil uchun ikki namuna olinadi va o'rtacha natija chiqariladi. Oldindan polivinilatsetaldagi kislota soni (2.1— ishga qarang) aniqlanadi va kerakli tuzatma (V_z) kiritiladi.

Tahlil natijalariga qarab atsetal guruhlarning [-O-CHR-O-] tarkibini X (%) hisoblanadi.

$$X = \frac{(V_1 - V_2 - V_3) \cdot f_k \cdot 100}{g}$$

V_1 va V_2 - nazorat va tahlil uchun olingan namunani titrlash uchun sarflangan 0,5n li natriy gidroksid eritmasining hajmi, ml;

V_3 — atsetalning kislotali tuzatmasi, ml;

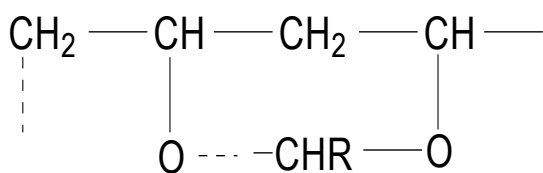
f - 0,5 n li natriy gidroksid eritmasining tuzatish koeffitsienti;

K-1 ml 0,5 n li natriy gidroksid eritmasiga to'g'ri kelgan atsetal guruhlar miqdori, g;

$K = \frac{0,5 \cdot M}{1000}$ bu erda M - atsetal guruhining [-O-CHR-O-] massasi;

q — atsetalning massasi, g.

Sopolimerdagi vinilatsetal bo'g'irlarning



miqdorini quyidagi formula orqali topiladi:

$$X = (V_2 - V_1 - V_3) \cdot K^1 \cdot 100$$

K^1 - 1 ml 0,5 n li natriy gidroksid eritmasiga to'g'ri keladigan vinilatsetal guruhlarining miqdori, g;

$$K^1 = \frac{0,5 \cdot M^1}{1000}, \text{ bu yerda } M^1 \text{ —vinilatsetal guruhining molekulyar massasi.}$$

Polivinilatsetal tarkibini aniqlash

Polivinilatsetal makromolekulasida vinilatsetal guruhidan tashqari vinilspirti bo'g'ini va ozgina vinilatsetat bo'g'irlari bo'ladi. Polivinilatsetal tarkibini hisoblash uchun ikki turdagi bo'g'irlarning tarkibi topilsa, ularning ayirmasidan uchinchi guruhni topish mumkin. Shuni nazarda tutish lozimki, bir atsetal bo'g'ini ikki elementar vinil bo'g'ini biriktiradi. Shuning uchun atsetal guruhining molyar qismini hisoblashda bir elementar atsetal bo'g'ini massasiga to'g'ri kelgan atsetal molyar massasining yarmiga ega bo'lishi kerak.

Polivinilatsetalning molyar tarkibi quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$A = \frac{\frac{m}{2} \cdot x \cdot 100}{M}; \quad B = \frac{17 \cdot y \cdot 100}{M}; \quad C = \frac{59(100 - x - y) \cdot 100}{M}$$

A, B va C — makromolekuladagi atsetal, gidroksil va atsetat guruhlarining tarkibi, % massa; m-atsetal guruhning molekulyar massasi; M-100 elementar bo'g'inga to'g'ri kelgan polivinilatsetal zanjirining molekulyar massasi.

$$M = 27 \cdot 100 + m \frac{x}{2} + 17y + 59(100 - x - y) = 8600 + x \left(\frac{m}{2} - 59 \right)$$

Topshiriq:

1. Polivinilformal olish reaksiyasini yozing.
2. Olingan sopolimer tarkibini xarakterlang va polivinil spirti, polivinilformal eruvchanligini taqqoslang.

4.10.1-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINIL SPIRTINI MOY ALDEGIDI BILAN ATSETALLASH

Ishning maqsadi: polivinil spirtni moy aldegid bilan suvli sharoitda atsetallab polivinilbutiral olish.

Reaktivlar: polivinil spirti, moy aldegidi, distillangan suv, sulfat kislotasi ($\rho=1,84$ g/ml).

Idish va asboblari: 250 ml li uch bo'g'izli kolba, teskari sovutgich, tomchilatgich voronkasi, 100°C li termometr, Bunzen kolbasi, Byuxner voronkasi, Petri kisachasi, suv hammomi, shpatel, soat oynasi, 8ta probirka.

Ishning bajarilishi:

- 1) polivinil spirtni moy aldegid bilan atsetallashni o'tkazish;
- 2) sopolimerdagi atsetal va gidroksil guruhlarning miqdorini aniqlash;
- 3) polivinilbutiralning eruvchanligini aniqlash.

250 ml li uch bo'g'izli kolbani teskari sovutgich va tomchilatgich voronkasi bilan yig'ib, unga 100 ml suv solib, 60-70°C gacha qizdirib va aralashtirib, oz - ozdan (erish davomida) 10g polivinil spirtini 30-40 minut davomida qo'shiladi. So'ngra polivinil spirt eritmasiga 0,6 g konstantrlangan sulfat kislotadan qo'shib, eritmaga 9,8g moy aldegididan aralashtirib tushiladi. Reaksiya 60°C haroratda bir necha minut davomida aralashtirib olib boriladi. Atsetallash natijasida hosil bo'lgan polivinilbutiral cho'kmaga tushadi. Reaksiya tugagandan so'ng kolbadagi polimerni uy haroratigacha sovutib, Byuxner voronkasida filtrlab, iliq suv (40°C) bilan yuviladi va vakuum - quritgich shkafida 40°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va uning massasi aniqlanadi. So'ngra polivinil spirti va olingan sopolimerning eruvchanligi suv, etil spirti va uglerod (IV)- xloridda aniqlanadi. Olingan

natijalar jadvalga ko'chiriladi. Keyin olingan sopolimerdagi atsetal (4.3-ishga qaralsin) va gidroksil (4.1-ishga qaralsin) guruhlarining miqdori topiladi.

Sopolimerning tarkibi 4.3- ishda keltirilgan usulda hisoblanadi. Atsetallash darajasi $Q(\%)$ quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$Q = \left(\frac{\Delta m_{taj}}{\Delta m_{naz}} \right) \cdot 100$$

Δm_{taj} - tajriba yo'li bilan topilgan atsetallash natijasida polimer massasining o'zgarishi;

Δm_{naz} - polimerning to'liq o'zgarishidan keyingi massasining o'zgarishi.

Topshiriq:

1. Polivinilbutiral olish reaksiyasini yozing, sopolimer tarkibini tavsiflang va polivinil spirti bilan sopolimerning eruvchanligini solishtiring.
2. Sopolimer tarkibi va atsetallash darajasini toping.

4.10.2.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMETAKRIL KISLOTASINI ε -KAPROLAKTAM BILAN AMINLASH

Ishning maqsadi: polimetakril kislotasini ε -kaprolaktam bilan aminlab metakril kislota bilan N — metakriloilkaprolaktam sopolimerini olish.

Reaktivlar: polimetakril kislota, dimetilformamid, ε - kaprolaktam, etil spirti, 5—10% li xlorid kislota, dietil efir, kaliy gidroksidning 0,1 n li spirtli eritmasi, fenolftalein.

Idish va asboblari: 250 ml li uch bo'g'izli kolba, teskari sovutgich, 250°C li termometr, hajmi 200 ml li kimyoviy stakan (8 ta), soat oynasi (8 ta), termoregulyatorli moy hammomi, 5 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi:

- 1) polimetakril kislota bilan ε — kaprolaktam eritmasida aminlashni o'tkazish;

2) reaksiya jarayonida aralashmadagi karboksil guruhlar miqdorini aniqlash;

3) olingan sopolimer va polimetakril kislotasining eruvchanligini aniqlash.

Hajmi 250 ml.li uch bo'g'izli kolbani teskari sovutgich, termometr va aralashtirgich bilan birga yig'ib, unga 25,8g polimetakril kislota va 100 ml dimetilformamid quyib, polimer eriguncha aralashtiriladi va 70°C da qizdiriladi. Polimer to'liq erigandan so'ng, 34g ϵ -kaprolaktam qo'shiladi, so'ng dimetilformamid (153°C) qaynaguncha qizdiriladi. Reaksiya shu haroratda 4 - 6 soat davomida olib boriladi. Reaksiya jarayonida reaksiyon aralashmadan 5 ml dan olinadi: birinchisi - komponentlar erigandan so'ng, keyingisi - 30 minutdan keyin va har soatda dimetilformamid qaynayotganda olinadi. Polimerni ajratish uchun kolbadagi aralashmani 5-10% li xlorid kislotasi saqlagan 200 ml li stakanga aralashtirib quyiladi, ajralgan polimerni distillangan suv bilan xlor ionlari (AgNO_3 eritmasi bilan tekshirib turiladi) qolmaguncha yuviladi. Polimerni tozalash uchun qayta cho'ktiriladi. Olingan ikki va uchinchi namunalarni spirtda eritib, dietil efirda cho'ktiriladi, qolganlarini dimetilformamidli eritmadan suv bilan cho'ktiriladi. Polimer avval havoda, so'ngra 50-60°C da vakuumda quritgich shkafiga quritiladi, Karboksil guruhlarining miqdori aniqlanib, sopolimerning tarkibi aniqlanadi. So'ngra polimetakril kislotasi va olingan sopolimerning suv, etil spirti, atseton va dimetilformamidga eruvchanligi aniqlanadi. Natijalar 29- jadvalga yoziladi.

29- jadval

Reaksiya vaqti, minut	Titrlash uchun olingan polimer massasi, g	Titrlash uchun sarflangan ishqor eritmasining hajmi, ml	Karboksil guruhlar miqdori, % (massa)

Topshiriq:

1. Polimetakril kislotasi bilan ϵ — kaprolaktamni aminlash reaksiyasini yozing, polimetakril kislotasi va sopolimer eruvchanligini taqqoslang.

2. Aminlash reaksiyalariga misollar keltiring.

4.11.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMETILMETAKRILATGA VINILATSETATNI PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: polimetilmetakrilat va vinilatsetat asosida payvand polimer olish.

Reaktivlar: polimetilmetakrilat, vinilatsetat, benzoil peroksid, atseton, etil spirti.

Idish va asboblari: ampula (3 ta), stakanlar (4 ta), Byuxner voronkasi, Bunzen kolbasi, inert gaz, termostatlari (3 ta).

Ishning bajarilishi: 1) polimetilmetakrilatga vinilatsetatning payvandlash reaksiyasini o'tkazish; 2) payvandlash reaksiyasi natijasida namuna massasining o'zgarishini aniqlash.

100 ml hajmli stakanda 10g vinilatsetatda 2,5g polimetilmetakrilat eritiladi. Polimer erigandan so'ng unga 0,05g benzoil peroksididan solib, aralashma aralashtiriladi. Olingan eritma 3 ta ampulaga teng bo'linadi. Ampulalardagi eritmalarga 5 minut davomida inert gaz yuboriladi va ampulalar kovsharlab, termostatlarda 5 soat davomida kerakli haroratlarda (I ampula 70°C, II ampula 80°C va III ampula 90°C da) ushlanadi. Reaksiya tugagach, ampulalarni termostatlardan olib, suvda uy haroratigacha sovutiladi va ehtiyotlik bilan (sochiqqa o'rab) sindiriladi. Ampuladagi mahsulotni 4-5 ml atsetonda eritiladi va to'xtovsiz aralashtirish bilan 5 hissa ko'p etil spirtida cho'ktiriladi. Olingan polimer cho'kmasi dekantastiyalanadi, cho'ktiruvchi bilan yuviladi, Byuxner voronkasida filtrlanadi va vakuum — quritgich shkafda 20-30°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi. Gomopolimer — polivinilatsetat eritmada qoladi, uni suv bilan cho'ktirib ajratiladi.

Payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi X — ni (%) quyidagi formuladan topiladi:

$$X = \left(\frac{\Delta m_{pr}}{\Delta m_{bosh}} \right) \cdot 100$$

Δm_{pr} — payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi;

Δm_{bosh} — namunaning payvandlashgacha bo'lgan massasi.

So'ngra payvandlangan polimerni va polimetilmetakrilatni atseton, spirt, dimetilformamid va uglerod (IV)-xloridda eruvchanligi aniqlanadi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi.

Topshiriq:

1. Polimetilmetakrilat va vinilatsetat asosida payvandli sopolimer olish reaksiyasini yozing.
2. Olingan payvand polimer va polimetilmetakrilat eruvchanliklarini taqqoslang.

4.11.1.-laboratoriya mashg'uloti

**SINTETIK (YOKI TABIIY) KAUCHUKKA METILMETAKRILATNI
PAYVANDLASH**

Ishning maqsadi: zanjir uzatilish usuli bilan sintetik butadien kauchukka yoki tabiiy kauchukka payvandlangan polimetilmetakrilat olish va cho'ktiruvchilar ishtirokida cho'ktirilgan polimerning xossalarini tekshirish.

Reaktivlar: tabiiy yoki butadien kauchuk, metilmetakrilat, benzoil peroksidi, toluol, etil spirti, benzol, atseton, petroley efiri.

Idish va asboblari: 100 ml li uch bo'g'izli kolba, suv hammomi, teskari sovutgich, 150°C li termometr, 2 ta Petri kosachasi, elektromexanik aralashtirgich, latr (reostat).

Ishning bajarilishi: 1) polibutadienga metilmetakrilatni payvandlash reaksiyasini o'tkazish; 2) payvand sopolimer xossalarini o'rganish.

Hajmi 100 ml uch og'izli kolbaga kauchukning toluoldagi 1,5-2,0% eritmasidan 20-25 ml solib, uning ustiga 5 ml metilmetakrilat va 5 mg benzoil peroksid aralashmasini qo'shib, teskari sovutgichli kolbaga ulanadi va reaksiya aralashma orqali 15-20 minut davomida inert gaz (azot) o'tkaziladi. Gaz o'tkazishni to'xtatmasdan aralashmani aralashtirgan holda kolbani suv hammomida 98-100°C gacha qizdiriladi (qizdirish 75°C gacha tez, so'ngra haroratni minutiga 1-1,5°C dan ko'tarish kerak). Payvandlash reaksiyasini 1-1,5 soat davomida 98-100°C haroratlarda olib boriladi. Reaksiya tugagach, inert gaz

yuborishni to'xtatib, asboblari ajratiladi va reaksiya aralashmasi 60 ml etil spirti solingan 250 ml li tagi yumaloq kolbaga o'tkaziladi. Bunda qanday hodisa yuz berishi kuzatiladi. So'ngra 10-15 minutdan reaksiya aralashmasi maxsus idishga quyiladi. Asbob yig'ilgach, ketma - ket payvand sopolimer aralashmasidan gomopolimerlar (polimetilmetakrilat va kauchuk) quyidagicha ekstraktsiya qilinadi.

1. Polimetilmetakrilatni ajratish. Polimer eritmasiga 30 ml atseton quyib, teskari sovutgichni ulab, 15 minut davomida qizdiriladi. Hosil bo'lgan eritmani cho'kmadan ajratib maxsus idishga quyiladi.

2. Sintetik (tabiiy) kauchukni ajratish. Qolgan polimerlar eritmasiga 100 ml petroley efiri quyib, teskari sovutgichga ulab, 30 minut davomida suv hammomida qizdiriladi. Eritmani cho'kmadan ajratib, maxsus idishga quyiladi. Qolgan cho'kmaga 5-10 ml benzin quyib, uni 15-20 minut davomida qizdirib eritiladi. Eritmani 50 ml li stakanga quyib, ikki qismga ajratiladi.

3. Payvand polimerni ajratish. Polimer eritmasi quyilgan birinchi stakanga asta — sekin 15 ml etil spirti, ikkinchisiga esa 15 ml petroley efiri quyiladi. Qanday hodisa yuz berishi kuzatiladi. Polimerlarni 60-65°C da 30 minut davomida vakuumda quritiladi.

Topshiriq.

1. Polibutadien kauchuk va metilmetakrilat asosida payvand polimer olish reaksiyasini yozing.

2. Olingan polimerning erituvchilarda eruvchanligini hamda fizikaviy-mexanik xossasini (elastikligini) dastlabki polimer bilan solishtiring.

4.11.2.-laboratoriya mashg'uloti

QUYI MOLEKULAR POLIETILENGA ETERIFIKATSIYALANGAN GIPANNI (GIDROLIZLANGAN POLIAKRILONITRIL) PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: quyi molekular polietilenga eterifikatsiyalangan GIPANNi payvandlash jarayonini o'rganish, payvandlangan polietilen olish va har

xil cho'ktiruvchilar ishtirokida eritmadan cho'ktirilgan polimerning xossalarini tekshirish

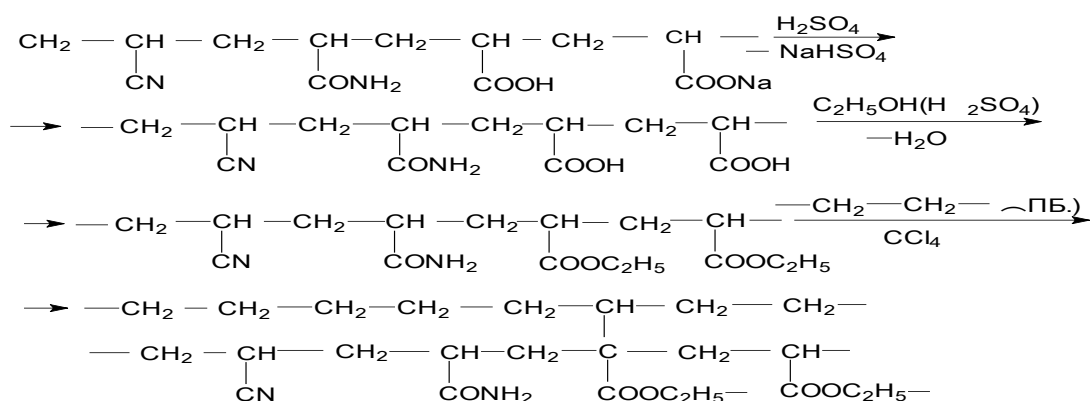
Reaktivlar: polietilen, eterifikatsiyalangan GIPAN, benzoil peroksidi, toluol, etil spirti, benzol, atseton, petroley efiri

Idish va asboblari: 100 ml li uch bo'g'izli kolba, suv hammomi, teskari sovutgich, 150°C li termometr, 2 ta Petri kosachasi, elektromexanik aralashtirgich, latr (reostat).

Ishning bajarilishi: 100 ml hajmli stakanda 1g polietilen 5 ml CCl₄ da eritiladi. Polimer erigandan so'ng unga 0,05g benzoil peroksid solib aralashtirildi, so'ng aralashmaga 1g eterifikatsiyalangan GIPAN dan solib, 80°C da qizdirildi. Reaksiya inert gaz muhitida 5 soat davomida 80- 100°C haroratda olib borildi.

Reaksiya tugagach stakan uy haroratigacha sovutiladi, so'ngra mahsulot 5 ml CCl₄ da eritiladi va aralashtirilgan holda etil spirtida cho'ktiriladi. Olingan mahsulot cho'kmasi dekantastiyalash yo'li bilan ajratiladi, cho'ktiruvchi bilan yuviladi va Byuxner voronkasida filtrlanadi va vakuum quritgich shkafda 30°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

Polietilen va eterifikatsiyalangan GIPANning payvand polimerini olish reaksiya tenglamasi:



Payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi M (%) quyidagi formuladan topiladi

$$M = \left(\frac{\Delta m_{pr}}{\Delta m_{bosh}} \right) \cdot 100$$

Δm_{pr} –payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi

Δm_{bosh} –namunaning payvandlashgacha bo'lgan massasi

So'ngra payvandlangan polimerni va polietilenni turli erituvchilarda atseton, spirt, DMFA da eruvchanligi aniqlandi.

Topshiriq:

1. Quyi molekulyar polietilen va eterifikatsiyalangan GIPAN asosida payvand polimer olish reaksiyasini yozing
2. Olingan polimerning erituvchilarda eruvchanligini hamda fizikaviy — mexanik xossasini dastlabki polimer bilan solishtiring.

4.11.3.-laboratoriya mashg'uloti

POLIETILENGA METILMETAKRILATNI PAYVANDLASH

Ishning maqsadi: polietilenga metilmetakrilatni payvandlash jarayonini o'rganish, payvandlangan polietilen olish va har xil cho'ktiruvchilar ishtirokida eritmadan cho'ktirilgan polimerning xossalarini tekshirish.

Reaktivlar: polietilen, metilmetakrilat, benzoil peroksidi, toluol, etil spirti, benzol, atseton, petroley efiri.

Idish va asboblari: 100 ml.li uch bo'g'izli kolba, suv hammomi, teskari sovutgich, 150°C li termometr, 2 ta Petri kosachasi, elektromexanik aralashtirgich, latr (reostat).

Ishning bajarilishi: 100 ml hajmli stakanda 5g polietilen 20g metilmetakrilat p-ksilolda eritiladi. Polimer erigandan so'ng unga 0,1g benzoil peroksid solib aralashtirildi, hosil bo'lgan aralashma uchta ampulaga quyiladi. Ampulalardan 5 minut davomida inert gaz o'tkaziladi va og'zi kavsharlab termostatga joylashtiriladi, hamda birinchi ampula 70°C da, ikkinchisi 80°C da va uchinchisi 90°C da qizdirildi. Reaksiya tugagach, ampulalar termostatdan olinadi xona haroratigacha sovutiladi va og'zi ochilib, undagi aralashma 5 ml li atsetonda eritiladi va etil spirtida cho'ktirib olinadi.

Olingan polimer cho'kmasi dekantasiya qilinib, cho'ktiruvchi bilan yuviladi va byuxner voronkasida filtrlanadi, hamda quritgich shkafda 20-30°C da doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi.

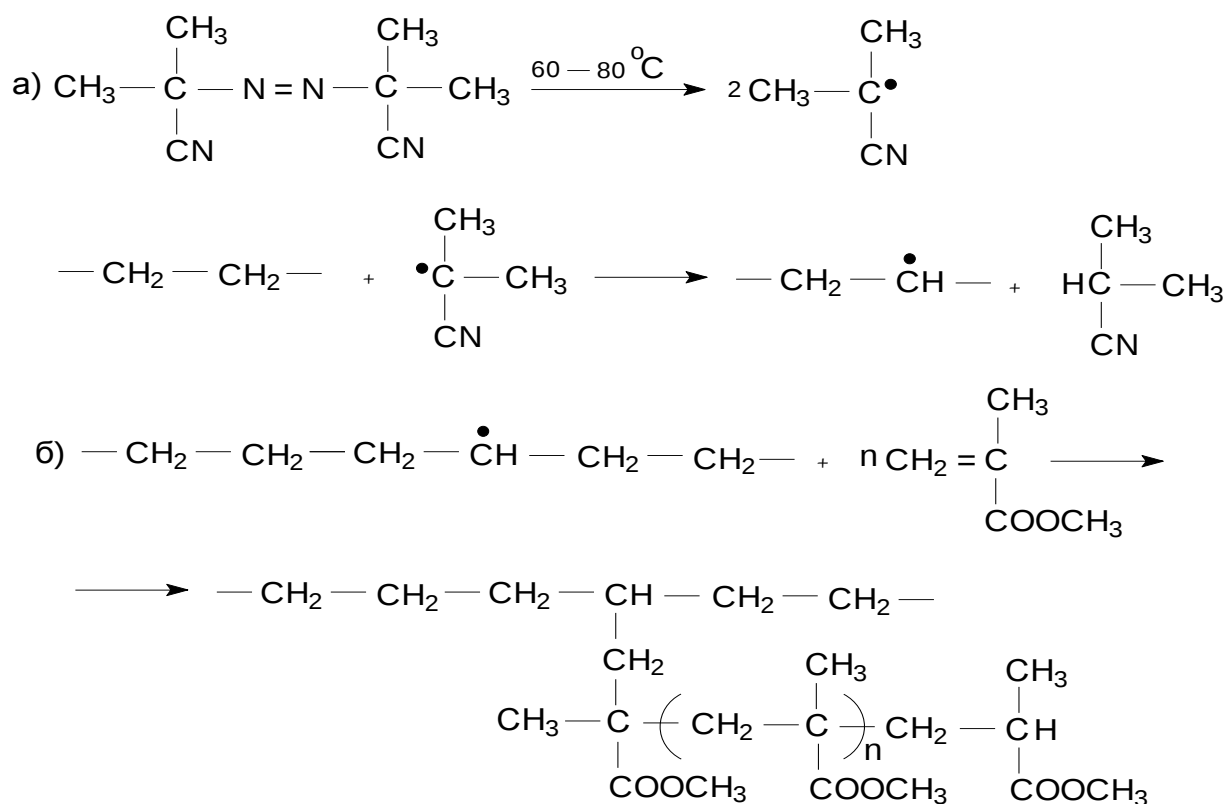
Payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi M (%) quyidagi formuladan topiladi

$$M = \left(\frac{\Delta m_{pr}}{\Delta m_{bosh}} \right) \cdot 100$$

Δm_{pr} – payvandlash natijasida namuna massasining o'zgarishi

Δm_{bosh} – namunaning payvandlashgacha bo'lgan massasi

Polietilen va metilmetakrilatning payvand polimerini olish reaksiya tenglamasi:



Polimetilmetakrilat benzolda eriydi. Polietilen 70–80°C da benzol, toluol, ksilol, xlorbenzol, uglerod (IV) – xloridda eriydi.

Topshiriq:

1. Polietilen va metilmetakrilat asosida payvand polimer olish reaksiyasini yozing

2. Olingan polimerning erituvchilarda eruvchanligini hamda fizikaviy — mexanik xossasini dastlabki polimer bilan solishtiring.

Testlar

1. Polivinilspirtga qanday moddalarni ta'sir ettirilganda polivinilatsetat yuqori unumda hosil bo'ladi?

- A) sirka kislota B) sirka angidrid va suvsiz natriy atsetat
C) sirka angidrid D) natriy atsetat eritmasi

2. Tabiiy kauchukni vulkanlash qaysi olim tomonidan va nechanchi yilda kashf etilgan?

- A) Sigler -1896 y B) Charlz-Gudir -1832 y
C) Gustavson -1884 y D) Shtaundinger – 1909 y

3. Quyidagi xususiyatlardan qaysilari teflonga tegishli?

1. tabiiy polimer 2. polimer 3. polimerlanish reaksiyasi asosida olinadi.
4. polikondensatlanish reaksiyasi asosida olinadi. 5. tarkibida uglerod, vodorod va xlor atomlari mavjud 6. tarkibida uglerod, vodorod va ftor atomlari mavjud. 7. galogen atomlariga ega emas.

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

4. Polistirolni gidrogenlaganda qanday mahsulot hosil bo'ladi?

- A) polivinilbenzol B) polivinilgeksan C) poligeksanetilen D) polivinilsiklogeksan

5. Etilen va stirol sopolimeri qanday kauchukni gidrogenlab olinadi?

- A) butadien – vinilxlorid B) butadien – etilen
C) butadien – vinilbenzol D) izopren stirol

6. Polimerlanishda choklanish benzol guruhi orqali qanday bo'ladi?

- A) stirol va butadien- 1,3 B) stirol va divinil benzol
C) stirol va izopren D) stirol va xloropren

7. Oqsil tarkibida peptid bo'gi mavjidliligini qanday reaksiyalar orqali aniqlash mumkin?

- A. Biuret reaksiyasi B. Malon reaksiyasi C. $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ D. HNO_3

8. Oqsil molekulasi tarkibida bir atom oltingugurt saqlab, uning miqdori 0,32% ni tashkil etsa, oqsilning taxminiy nisbiy molyar massasini aniqlang

- A. 10000 B. 15000 C. 12000 D. 16000

9. No'xat tarkibida oqsilning massa ulushi 26% da teng. Organizimda sutkasiga talab etiladigan oqsil miqdorini ta'minlash uchun (120g) ratsionga qancha massa no'xat qoshish kerak?

A.461,5 g B.450,5 g C.440,5 g D.430,5 g

10. Quyidagi yoqori molekulyar birikmalarning qaysilari biopolimer hisoblanadi? 1) polietilen; 2) oqsil; 3) kapron tolasi; 4) nuklein kislota; 5) polistirol; 6) kraxmal

A. 2 va 6 B. 2,5 va 6 C. 2,4 va 6 D. 1,2 va 6

V. DESTRUKSIYA

Polimer makromolekulalarida polimerlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalarni destruksiya reaksiyalari deyiladi. Polimerlardan foydalanish, ularni saqlash va qayta ishlashda, shuningdek kimyoviy o'zgarishlarga uchratish vaqtida destruktiv jarayonlari sodir bo'ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning ko'pgina fizik-kimyoviy va mexanikaviy xossalari o'zgaradi (ya'ni yomonlashadi). Bunga asosiy sabab destruksiya vaqtida polimer makromolekulasida boradigan parchalanish reaksiyalaridir. Demak destruktiv jarayonlar ko'p hollarda maqsadga muvofiq, kelmaydigan zararli oqibatlariga olib keladi. Bundan destruksiya jarayonlarining hammasi zararli deb xulosa chiqarish xato bo'lar edi. Ko'p hollarda tabiiy va sintetik polimerlardan destruksiya yordamida qimmatbaho past molekulyar moddalar hosil qilish mumkin. Masalan, kraxmal va sellyulozani gidrolizlab glyukoza olinadi yoki tabiiy oqsil kollagenin gidrolizlanganda tibbiyotda va oziq-ovqat sanoatida ishlatiladigan har xil aminokislotalarning aralashmalarini hosil qilishi mumkin. Yoki biror bir polimerning strukturasini o'rganish uchun ko'p hollarda uni destruksiyaga uchratish va tahlil qilish foydadan holi emas. Sintetik polimer polimetilmetakrilat destruksiyaga uchratilganda monomer metilmetakrilat olinadi. Demak destruksiya jarayonlari sharoitga qarab foydali yoki zararli bo'lishi mumkin.

Destruksiya jarayonlari ikki qonuniyatga: tasodifiy yoki depolimerlanish qonuniyatlariga bo'ysungan holda boradi. Depolimerlanish—polimerlanishning teskari jarayoni bo'lib, makromolekula tarkibidan monomer molekulasini ketma-ket ajralib chiqishi bilan boradigan reaksiyalardir. Bu ikkinchi holatda polimerning molekulyar massasi tasodifiy qonuniyatga bo'ysunuvchi holatdagiga nisbatan sekin o'zgaradi

Polimerlarning destruksiya jarayoni tasodifiy qonuniyat bo'yicha o'zgarsa, τ vaqt oraligida hosil bo'layotgan makromolekulaning o'rtacha statistik uzunligi shu makromolekulaning o'rtacha polimerlanish darajasi $\bar{P}_\tau$ va shu polimerning dastlabki polimerlanish darajasi P_0 hamda bog'larning o'rtacha soni $\bar{S}$ bilan quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\bar{P}_\tau = \bar{P}_0 / (S + 1)$$

Bu holda destruksiya reaksiyasining tezligi quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$V = \ln\left(1 - \frac{1}{P_0}\right) - \ln\left(1 - \frac{1}{P_\tau}\right) = k\tau \quad (11.1)$$

Bu yerda k — parchalanish tezligi konstantasi.

τ — parchalanish vaqti.

Destruksiya jarayonlari qanday tashqi ta'sir ostida borishligiga qarab bir nechta turga ajratiladi.

Destruksiya mexanik kuchlar ta'sirida borsa, bunga mexano-destruksiya, nur ta'sirida — fotodestruksiya, issiqluk ta'sirida — termodestruksiya, radiasiya ta'sirida — radiation destruksiya, oksidlovchilar ishtirokida borsa — oksidlanish destruksiya; bakteriya va zamburug'lar ta'sirida borsa — biologik destruksiya deyiladi.

Geterozanjirli polimerlarning kimyoviy destruksiya yaxshi o'rganilgan. Bunday polimerlarning kimyoviy destruksiya zanjirdagi uglerod-geteroatom orasidagi bog'dan boshlanadi. Agar destruksiya to'liq borsa, dastlabki monomer ham hosil bo'lishi mumkin. Bunday reaksiyalar, xuddi organik kimyodagidek gidroliz, alkogoliz, asidoliz, ammonoliz deb ataladi.

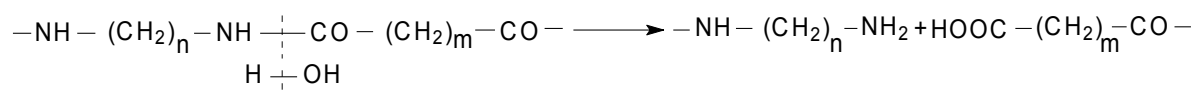
1. Kimyoviy destruksiyanish jarayonlari

Polimerlarning kimyoviy destruksiyasi, amalda katalizatorlar ishtirokida olib boriladi. Bunda muhit sifatida suv ishlatilsa, gidrolitik destruksiya yoki gidroliz deb ataladi. Gidroliz jarayonida uglerod-geteroatom bog'ining uzil-gan joyiga suv molekulasini birikib oladi.

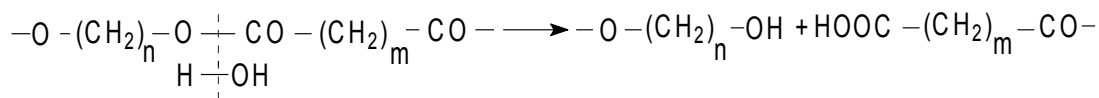
Agar destruksiya reaksiyalari spirt ishtirokida borsa, jarayon alkogoliz, muhit sifatida kislota ishlatilsa asidoliz deb ataladi. Bu jarayonlar ichida katta amaliy ahamiyatga ega bo'lgani gidroliz reaksiyasidir.

Oqsillar, poliamidlar va poliefirlarning gidrolizida so'nggi mahsulot sifatida aminokislotalar, dikarbon kislotalar, diaminlar, glikollar hosil bo'ladi.

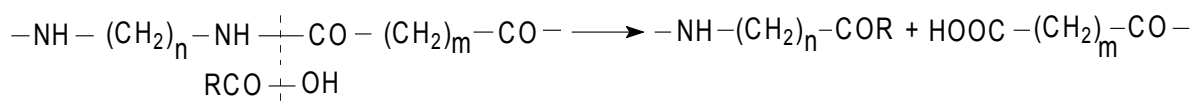
1) poliamid gidrolizi



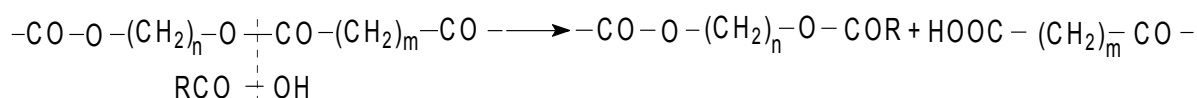
Poliefir gidrolizi



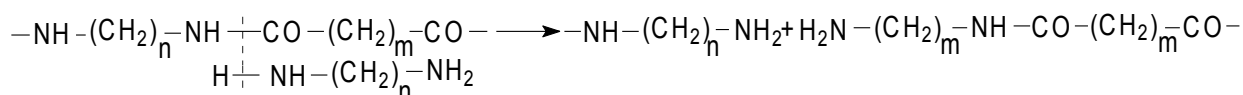
2) Poliamid atsidolizi:



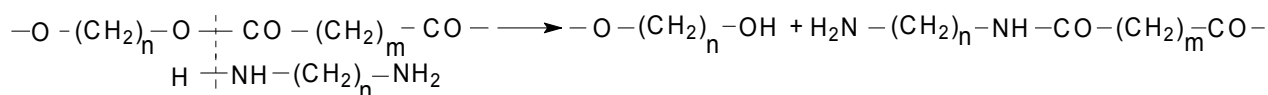
Poliefir atsidolizi:



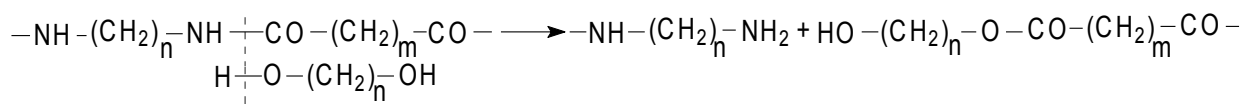
3) Poliamid aminolizi:



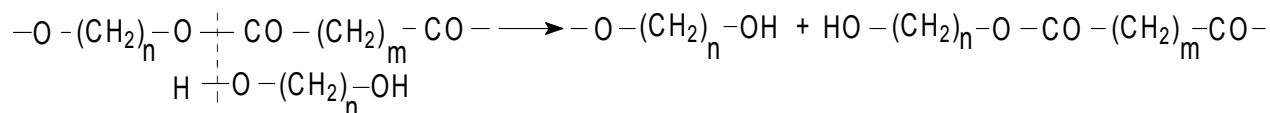
Poliefir aminolizi



4) Poliamid alkagolizi



Poliefir alkagolizi



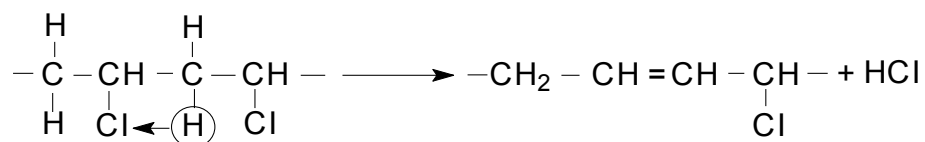
2.Termik destruksiya

Polimerlardagi parchalanish reaksiyalari faqat issiqlik ta'sirida borsa, u hodisani termik destruksiya deyiladi. Polimerlardagi termik destruksiya juda keng tarqalgan hodisa bo'lib, zanjirli mexanizmga muvofiq sodir bo'ladi. Destruksiya natijasida polimerlarning molekulyar massasi kamayadi. Termodestruksiya bilan bir vaqtda degidratasiya, sikllanish va shunga o'xshash jarayonlarning sodir bo'lishi polimer tarkibida ya'ni funksional guruhlar paydo bo'lishiga sabab bo'ladi. Barcha zanjirli reaksiyalar kabi termik destruksiya jarayoni oson radikal hosil qiluvchi moddalar ishtirokida tezlashadi. Erkin radikal akseptorlari ishtirokida esa sekinlashadi. Peroksid, o'zgaruvchan valentlikka ega bo'lgan metall ionlari, azo va diazobirikmalar destruksiya jarayonini tezlashtiradi. Masalan, kauchukning suyuq eritmasi inisiator ishtirokida 100° gacha qizdirilsa uning molekulyar massasi juda tez pasayadi. Konsentrlangan eritmalarida esa destruktiv jarayonlar bilan bir qatorda choklanish ham kuzatiladi. Ba'zan termik destruksiya jarayoni monomer molekulalari hosil bo'lishi bilan borishi mumkin. Bunda ajralib chiqayotgan monomerning miqdori polimer tuzilishiga bog'liq bo'ladi.

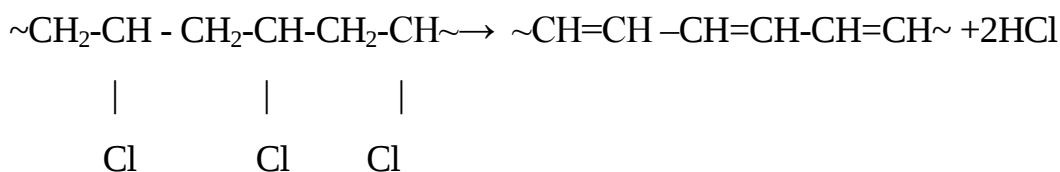
Destruksiya jarayoni monomer hosil bo'lishi bilan borsa bunga depolimerlanish deyiladi. Depolimerlanish natijasida toza monomer hosil bo'lsa, bu polimer chiqindilaridan monomerlar olish imkonini beradi. Kauchuk selliyuloza, polistirol va boshqa polimerlarning tuzilishini tekshirishda termodestruktiv jarayonlardan keng foydalanilgan. Demak polimerlarning termik destruksiyasini o'rganish ularning tuzilishini bilishga imkon yaratadi.

Termik depolimerlanish vaqtida makromolekulaning dastlabki ikki qismga parchalanishi va uning natijasida erkin radikallarning hosil bo'lishi nisbatan sekin boradi.

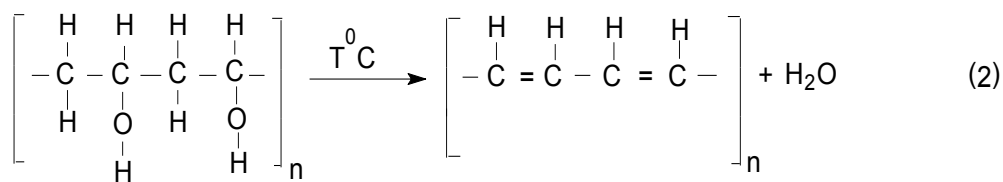
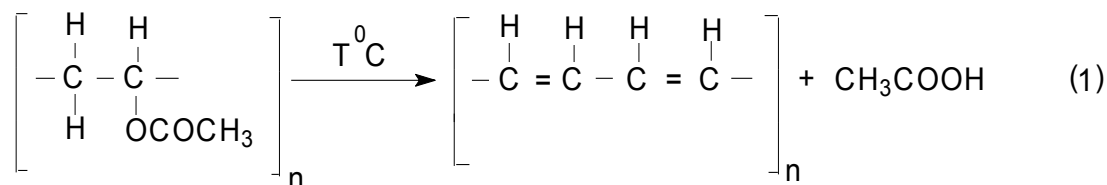
Polivinilxlorid strukturasi termik destruksiya natijasida qo'shbog' hosil bo'ladi. Qancha ko'p miqdor vodorod ajralib chiqsa, shuncha ko'p miqdor to'yinmagan bog'lar paydo bo'ladi (300°C dan past haroratda):



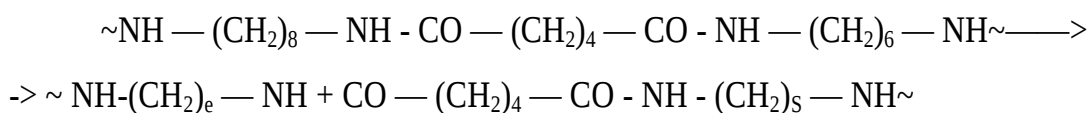
Agar xlor atomlari to'liq ajralib chiqsa, barqaror polien makromolekulasi hosil bo'ladi:



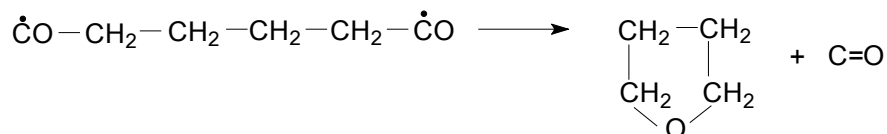
Polivinilasetat va polivinil spirtlarida ham termik destruksiya shunga o'xshash holda boradi. Polivinil asetatning termik destruksiyasi natijasida dastlab sirka kislotasi ajralib chiqadi va bunda zanjirda qo'shbog' hosil bo'ladi. Bular o'z navbatida qo'shni halqalardan sirka kislotasi ajralishini tezlashtiradi.



Geterozanjirli polimerlarning termik destruksiyasi ham murakkab mexanizmga ega. Bunda molekula massasining kamayishi bilan bir qatorda turli mahsulotlar ham hosil bo'ladi. Masalan, poligeksametilendiaminadipinatning molekulyar massasi 100° dan yuqori haroratda keskin pasayadi va metan, etan, propan, butan, etilen, butilen, siklopentanon va shunga o'xshash birikmalar hosil qiladi. Destruksiya quyidagi sxema bo'yicha boradi



Hosil bo'lgan erkin radikallar uglevodorodlarga aylanadi yoki sikllanadi:



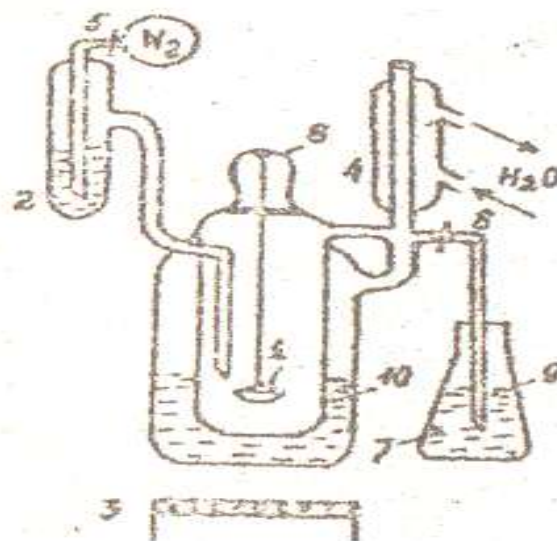
5.1.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINILKLORIDNING TERMIK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: polivinilxloridning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida tekshirish.

Reaktivlar: polivinilxlorid, NaOH va HCl ning 0,05n eritmasi.

Idish va asboblari: polivinilxloridning termik destruksiyalash uchun ishlatiladigan asbob (19 - rasm), 6 dona 250 ml hajmli konussimon kolba, elektr plitka, azotli gaz balloni.



19-rasm. Termik destruksiyasini o'tkazish uchun foydalaniladigan asbob

Ishning bajarilishi:

- 1) polivinilxloridning termik destruksiyasini inert gaz atmosferasida o'tkazish.
- 2) Destruksiya natijasida hosil bo'lgan xlorid kislotasi orqali destruksiya darajasini aniqlash.

19 -rasmda ko'rsatilgan uskunaning germetikligi tekshiriladi. Buning uchun (2) quritgich orqali gaz ballondan 1 sekundda 1 ta pufakcha hosil bo'ladigan o'zgarmas tezlikda azot yuboriladi. O'zida 15 ml distillangan suv tutgan 250 mlli konussimon kolba (7) orqali gaz chiqishini kuzating. Yetarli germetiklikka erishgach (2) va (7) idishlardagi gazning chiqishi tezlashadi va (5) kran berkitiladi. Elektr plitkani (3) tokka, sovutgich (4) ni esa suvga ulab, (10) suvni qaynaguncha qizdiriladi. NaOH ning 0,05n eritmasidan 5 ta 250 ml li konussimon kolbaga 15 ml dan quyiladi. Kolbalarni navbat bilan ajralib chiqayotgan vodorod xlorid gazini yuttirish uchun (9) naychani kolbaga tushuriladi. (8) qalpoqsimon qopqoqni olib (1)kosachaga (0,12 – 0,20g) polivinilxlorid namunasini (1) kosachaga joylashtirib, maxsus ilgichga osiladi va kolbaga tushuriladi, Asta –sekinlik bilan (6) kran ochiladi. O'tayotgan vodorod xlorid gazining o'tishi sekundiga 1 ta pufakcha bo'lishi kerak. Gazning yutilishini 10, 15, 20, 25 va 30 minut davomida o'tkaziladi va har bir kolbadagi ortiqcha NaOH eritmasini vodorod xloridning 0,05 n li eritmasi bilan titrlavadi. Olingan natijalar 30-jadvalga yoziladi

30-jadval

№	0,05n li NaOH miqdori, ml	Gazning yutilish vaqti, minut	Titrlash uchun ketgan HCl miqdori, ml	Ajralgan HCl miqdori, ml	Reaksiya boshlanishidan ajralgan HCl miqdori, ml
0	15	0			
1	15	10			
2	15	15			
3	15	20			

Topshiriq:

- 1.Ajralgan HCl miqdorini destruksiya vaqtiga bog'liqlik grafigini chizing
- 2.Destruksiya mexanizmini yozing
- 3.Qoldiqning eruvchanligini tekshiring

5.1.1.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINILXloridNING DEGIDROXlorLANISHI

Ishning maqsadi: polivinilxloridning harorat tasirida desturuksiyalanishini o'rganish va degidroxlorlangan bo'g'inlar miqdorini topish.

Reaktivlar: 2 g polivinilxlorid, 0,1 n li 50 ml ammiak eritmasi, 0,1 n li HCl eritmasi 50ml, indikator, silikon moyi.

Idish va asboblari: degidroxlorlash asbobi, 500 ml hajmli stakan, 50 ml hajmli konussimon kolba, 250 °C li termometr, byuretk, pipetka, sekundomer.

Ishning bajarilishi: Degidroxlorlash asbobi probirkasiga 2g polivinilxlorid solib uning og'zini gaz chiqarish nayi tiqini bilan berkitib, ikkinchi uchi 0,1 n 50 ml ammiak eritmasiga tushiriladi. Probirkani stakandagi silikon moyiga tushirib 10 minut davomida 170–175°C haroratigacha qizdiriladi. Berilgan vaqt tugagandan so'ng probirkani qizdirib turib gaz chiqarish nayining uchini ammiak eritmasidan olinadi. So'ngra ammiak eritmasi 0,1 n HCl eritmasi bilan titrlashdan oldin boshlang'ich ammiak eritmasi titrlangan bo'lishi zarur.

Olingan natijalar asosida polivinilxloriddan ajralib chiqqan vodorod xlorid miqdori hisoblanadi:

$$D = \frac{(a - b) \cdot T \cdot K \cdot 100}{g}$$

D – 1g polimerdan ajralib chiqqan vodorod xlorid miqdori, %;

a,b – reaksiyadan oldingi va keyingi ammiak eritmasini titrlash uchun sarf bo'lgan vodorod xlorid hajmi, ml;

g – polimer massasi, g;

T – 1 ml 0,1 n li eritmadagi vodorod xlorid miqdori;

K – 0,1 n HCl eritmasining xatoligini to'g'irlovchi koeffisienti.

Topshiriq:

1. Polivinilxloridning degidroxlorlash reaksiyasi tenglamaasini va uning mexanizmini yozing.

2. Polivinilxloriddagi degidroxlorlangan bo'g'inlar miqdorini toping.

5.1.2.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMETILMETAKRILAT VA POLISTIROLNING TERMIK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: Polimetilmetakrilat yoki polistirolni depolimerlab monomer hosil qilish

Reaktivlar: Polimetilmetakrilat, polistirol

Idish va asboblari: 200 ml hajmli Byurs kolbasi, termometr, sovutgich, alonj, yig'gich kolba

Ishning bajarilishi: Kolbaga 25g maydalangan polimetilmetakrilat yoki polistirol solinadida sovutgichdan suv o'tkazib quyiladi. So'ngra kolba gaz gorelkasi alangasida bir tekisda qizdiriladi. Bu vaqtda kolbadagi polimer yumshay boshlaydi. Taxminan 300°C atrofida polimetilmetakrilat, 350°C da polistirol parchalana boshlaydi. Kolbada hosil bo'lgan monomer bug'lanib, sovutgichda kondensatsiyalanib yig'gich kolbaga o'tadi.

Polimerni haydash kolba ostida 3–4g qora smola qolguncha davom ettiriladi. So'ngra yana metilmetakrilat kolbaga solinib $100\text{--}110^{\circ}\text{C}$ da qaytadan haydaladi. Olingan 25g polimerdan 20g atrofida monomer chiqadi.

Topshiriq:

1. Hosil bo'lgan metilmetakrilatni yoki stirol miqdorini foiz va grammda hisoblang.
2. Polimetilmetakrilatni yoki polistirolni depolimerlab monomer hosil qilish reaksiya tenglamasini yozing.

5.2.-laboratoriya mashg'uloti

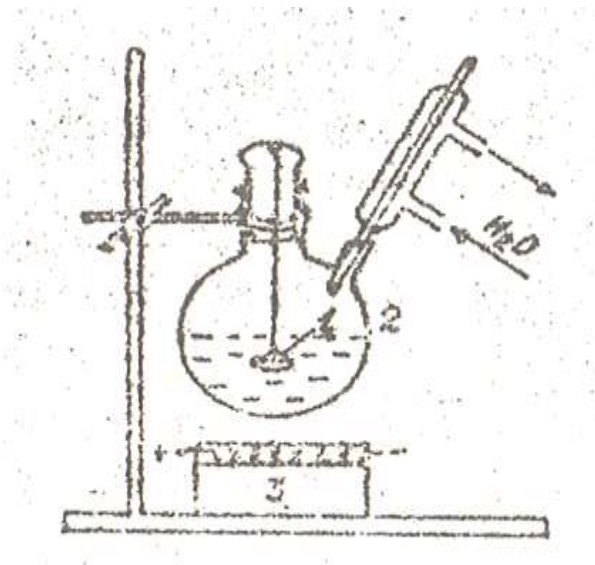
POLIAMIDLARNING GIDROLITIK DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: gravimetrik usul bilan poliamidlarning gidrolitik destruksiyasining kinetikasini sulfat kislota eritmasida o'rganish.

Reaktivlar: poliamid (kapron, neylon) donachalari; 15, 20, 25 va 30 % li sulfat kislota eritmalari, distillangan suv.

Idish va asboblari: gidroliz olib borishga mo'ljallangan asbob, teskari sovutgich, elektr isitish asbobi (20 – rasm).

Ishning bajarilishi: gravimetrik usul bilan kapron (neylon) ning gidrolitik destruksiya kinetikasini sulfat kislotasi eritmalarida o'tkazish.



20-rasm. Gidrolitik destruksiya o'tkaziladigan qurilma

1. Asbobning butunligi va sovutgichda suv borligi tekshiriladi.
2. 0,1 g kapron donachalarini analitik tarozida tortib, uni maxsus kosachaga (2) joylashtiriladi.
3. Kolba (2) ga namuna botadigan bo'lguncha sulfat kislotasi eritmasi quyib, asbob ichiga polimerli kosacha (1) ni joylashtiriladi va kislotasi eritmasi qaynaguncha elektr plitkasida (3) tez qizdiriladi.
4. Reaksiya davomida har 10 minutda polimerli kosacha (1) ni olib namunani filtr qog'oz orasiga qo'yib siqiladi va namunani analitik tarozida tortiladi. Hammasi bo'lib o'lchash 6 – 8 marta takrorlanadi.

Topshiriq:

1. Poliamidning kislotali gidroliz mexanizmini yozing va tushuntiring.
2. Namuna massasining vaqtga bog'liqlik grafigini chizing va uning yo'nalishini tushuntiring.

5.3.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERLARNING TERMOOKSIDLANISH DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: gravimetrik usul bilan polimerlarning termooksidlanish destruksiya kinetikasini o'rganish.

Reaktivlar: polimetilmetakrilat, polistirol.

Idish va asboblari: torsion tarozi, havoli sovutgich, termostat, 350⁰C li termometr, shisha tayoqcha, kosachani osishga mo'ljallangan shisha ilmoqcha.

Ishning bajarilishi: gravimetrik usul bilan polimetilmetakrilat yoki polistirolning termooksidlanish kinetikasini o'rganish.

1. Torsion tarozisiga bo'sh kosacha ilinadi va unga 0,2g polimer namunasini joylashtirib tarozida tortiladi va ko'rsatkichlar farqidan polimer namunasining og'irligi topiladi.

2. Tortilgan namuna bilan kosacha 280-282⁰C haroratda termostatga joylashtiriladi va 5 minut o'tgandan so'ng birinchi o'lchash boshlanadi. Destruksiya davomida torsion tarozining arretiri yopiq holatda turadi.

3. Keyingi o'lchashlar har 10 – 15 minutda o'tkaziladi. Hammasi bo'lib 8 – 10 marta o'lchab, yo'qotilgan og'irlikni (%) vaqtga bog'liqlik grafigi chiziladi. Olingan natijalarni 31-jadvalga yoziladi.

31-jadval

Reaksiya vaqti, minut	Tarozi ko'rsatkichi	Yo'qotilgan massasi, mg	Yo'qotilgan massasi, %

Topshiriq:

1. Polimetilmetakrilat va polistirolning termooksidlanish destruksiyasi mexanizmini yozing;

2. Polimer massasining kamayishi (%) – vaqt bog'liqligi grafigini chizing va destruksiyaning boshlang'ich holatdagi tezligini (%/min) hisoblang.

5.4.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINIL SPIRTNING OKSIDLANISH DESTРУKSIYASI

Ishning maqsadi: viskozimetrik usul bilan polivinil spirti (PVS) ning oksidlanish destruksiya kinetikasini tekshirish.

Reaktivlar: PVS ning 3,0 % li suvli eritmasi, peryodat kislotasining ($\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) eritmasi, distillangan suv.

Idish va asboblari: Ostvald viskozimetri, (kapilyar diametri 0,4 – 0,6 mm), suvli termostat, 5 ml li pipetka – 2 dona, sekundomer, rezina nok.

Ishning bajarilishi:

1) Viskozimetrik usul bilan polivinil spirtning oksidlanish destruksiya kinetikasini o'rganish;

2) Oksidlangan PVS ning molekulyar massasini aniqlash.

1. Termostatdagi harorat 25°C ga to'g'rilanadi.

2. Eritma tayyorlash: 5 ml 3,2 % li peryodat kislota eritmasiga 5 ml distillangan suv qo'shib 25°C da 10-15 minut saqlaganidan keyin Ostvald viskozimetri yordamida eritmaning oqib o'tish vaqti aniqlanadi va τ_0 deb belgilanadi. Eritmani aynan viskozimetrning o'zida tayyorlanadi.

3. Viskozimetr ehtiyotlik bilan distillangan suv bilan yuviladi, buning uchun kapilyar orqali bir necha marta suv tortib qo'yib yuboriladi va suvni to'kib tashlab, uning o'rniga 5-10 ml atseton quyib yuviladi. So'ngra viskozimetrni noksimon rezina orqali puflab quritiladi.

4. 5 ml 3,0 % li PVS eritmasiga 5 ml suv qo'shib, eritmaning oqish tezligining o'rtacha qiymati, ya'ni t_1 aniqlanadi.

5. 5 ml 3,0 % li PVS eritmasiga 5 ml 3,2 % li peryodat kislotasi qo'shib aralashtiriladi va eritmaning o'rtacha oqish vaqti 3 – 6 marta aniqlanadi. PVS eritmasi va peryodat kislotasini 1 minut davomida termostatda ushlanadi va aralashmaning oqish vaqti t_2 ni 4 - 5 marta o'lchab, o'rtachasi olinadi.

6. Keyingi o'lchashlar har 5 minutda davom ettiriladi. Hammasi bo'lib 6 – 7 marta o'lchash kerak bo'ladi. Olingan natijalar 32-jadvalga yoziladi.

Tekshirilayotgan eritma konsentratsiyasi g/100 ml	Oqish vaqti τ , sek	Solishtirma qovushqoqlik,		Xarakteristik qovushqoqlik, $[\eta]$, dl/g	Molekulyar massa M	Konstanta	
		$\eta_c = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta'_c = \frac{t_2}{t_0} - 1$			K_m	α

Xarakteristik qovushqoqlik Shulst – Blashke tenglamasi orqali hisoblanadi:

$$[\eta] = \frac{\eta_c / c}{1 + K_2 \cdot \eta_c};$$

bunda $K_s = 0,27$ ga teng deb olinadi

Molekulyar massa K_m – Xauvink tenglamasidan topiladi:

$$\lg[\eta] = \lg K_m + \alpha \lg M$$

bunda $K_m = 3 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,50$ ga teng.

Topshiriq:

1. PVS ning molekulyar massasining destruksiya davomida o'zgarish grafigini chizing.
2. Polivinil spirtning oksidlanish destruksiya mexanizmini yozing.

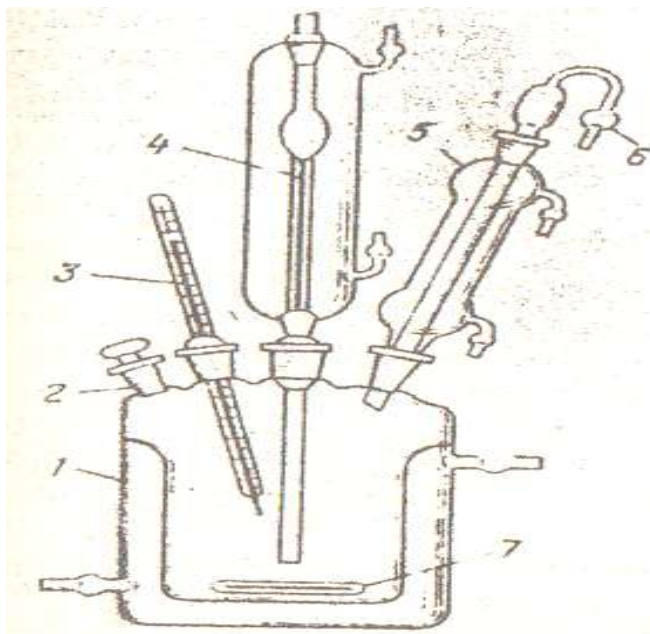
5.5.-laboratoriya mashg'uloti

TURLI HARORATLARDA POLIAKRILAMIDNING ERITMADA DESTRUKSIYASINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: poliakrilamidni suvli eritmada kaliy persulfat ishtirokida destruksiyanishiga haroratni ta'sirini o'rganish va jarayonning faollanish energiyasini topish.

Reaktivlar: qisman gidrolizlangan poliakrilamidni 0,4% li eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat.

Idish va asboblari: 21 - rasmda ko'rsatilgan reaktor, viskozimetri, VPJ -3 kapillyar diametri $0,56 \cdot 10^{-3}$ m, termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 ml li ignali shpis, 2 ml li mikrobyuretki, soat oynasi, shativ, 30 ml li o'lchov silindri, rezina nok.



21-rasm. Polimerning destruksiyasini olib borish uchun qurilma

1-reaktor; 2-eritma quyish uchun shpus; 3-termometr; 4-viskozimetr; 5-sovutgich; 6-kalsiy xlorid trubkasi; 7- aralashtirgich

Ishning tartibi:

- 1) Turli xil haroratlarda poliakrilamidning eritmasini persulfat yordamida destruksiyalash;
- 2) qisman gidrolizlangan poliakrilamidni va uni destruksiyadan keying eritmalarini qovushqoqligini o'lchash;
- 3) destruksiyani faollanishi energiyasini qiymatini topish;
- 4) polimerni viskozimetrik usulda mol massasini topish.

Ishning bajarilishi: 70 ml hajmli reaksiyon idishga (20- rasm) 50 ml qisman gidrolizlangan poliakrilamidning 0,1% li suvli eritmasi quyilib, 50°C da aralashtirilib turgan holda eritma termostatga qo'yiladi.

Reaksiyon aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilanib olinadi. Reaksiya 40°C , 50°C , 60°C va 70°C da 2

soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 minut o'tgach va 2 soat davomida har 15 minutda viskozimetr yordamida eritmani oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng har 30 minutda eritmani viskozimetrda oqish vaqti o'lchanib boriladi. Olingan natijalar jadvalga yoziladi. Jadvaldagi $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$ tenglama bo'yicha yozib boriladi.

t_1 – destruksiya boshlangan vaqtdan to qovushqoqlik o'lchaguncha ketgan vaqt;

t_2 – viskozimetr kapilyaridan eritmaning o'tish vaqti

33-jadval

№	Eritmani olish vaqti, t, min.	Polimer konsentrasiyasi, g/ml	η_{nis}	η_{sol}	η_{sol}/C

Ishni bajarilgandan so'ng har bir haroratda keltirilgan qovushqoqlikning qiymatini vaqt bilan o'zgarishi grafigi chiziladi.

Grafikdan chiziqlarni boshlang'ich to'g'ri chiziqli qismidan $\text{tg}\alpha$ hisoblanib destruksiya tezligi topiladi. So'ngra $\text{tg}V$ ni $1/T$ ga bog'liqlik grafigi chizilib hosil bo'lgan to'g'ri chiziqning $\text{tg}\alpha$ dan faollanish energiyasining qiymati hisoblanadi.

$$E = 19,15 \cdot \text{tg}\alpha$$

Topshiriq: Qisman gidrolizlangan poliakrilamidning eritmalarini turli haroratda destruksiyadan oldingi va keyingi qovushqoqliklari va polimerning mol massalarini solishtiriladi.

5.6.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAKRILAMIDNING ERITMADA DESTRUKSIYASI

Ishning maqsadi: kaliy persulfat ta'sirida poliakrilamidni destruksiyanishida molekulyar massasini o'zgarishini tekshirish.

Reaktivlar: poliakrilamidning ($M > 10^6$) 0,1% li suvli eritmasi, distillangan suv, kaliy persulfat, osh tuzining 0,5M va 1M eritmaları.

Idish va asboblari: destruksiya o'tkazish uchun asbob (20- rasm) viskozimetri, VPJ -3 (kapilyar diametri $0,56 \cdot 10^{-3}$ m), termostat, magnitli aralashtirgich, sekundomer, viskozimetriya uchun termostat, 5 ml li ignali shpis, 2 ml li mikrobyuretk, soat oynasi, shativ, 50 ml li o'lchov silindr, rezina nok.

Ishning bajarilishi:

1. Kaliy persulfat ishtirikida poliakrilamidni destruksiyalash;
2. Destruksiya davomida poliakrilamid eritmasining qovushqoqligini o'lchash;
3. Destruksiyadan oldin va keyin poliakrilamidning molekulyar massani viskozimetrik usulda aniqlash.

70 ml hajmli reaksiya idishga (21 - rasm) 50 ml poliakrilamidning 0,1% li suvli eritmasi quyilib, 50°C da aralashtirilib turgan holda eritmani termostatlanadi.

Reaksiya aralashmada harorat turg'unlangach 0,04 g kaliy persulfat solinadi va destruksiya vaqti belgilanib olinadi. Reaksiyani 50°C da 3 soat davomida olib boriladi. Reaksiya boshlangandan 5 minut o'tgach va bir soat davomida har 15 minutda viskozimetr yordamida eritmani oqish davri o'lchanadi. Bir soatdan so'ng har 30 minutda eritmani viskozimetrda oqish vaqti o'lchanib boriladi. Olingan

natijalar jadvalga yoziladi. Jadvaldagi $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$ tenglama bo'yicha yozib boriladi.

t_1 – destruksiya boshlangan vaqtdan to qovushqoqlik o'lchaguncha ketgan vaqt;

t_2 – viskozimetr kapilyaridan eritmaning o'tish vaqti

Natijalar 5.5 –laboratoriyada ko'rsatilgan 32-jadval asosida to'ldiriladi.

Olingan natijalardan foydalanib poliakrilamid eritmasining keltirilgan qovushqoqligini vaqt bilan o'zgarishi egrisi chiziladi. Poliakrilamidni mol massasini o'zgarishini aniqlash uchun viskozimetrik usul bilan aniqlash destruksiyadan oldingi va keyingi mol massani topish uchun eritmadan 5 ml ni shpis bilan olinib, toza viskozimetrda quyiladi va ustiga 5 ml 1 M NaCl

eritmasidan quyiladi. Qovushqoqlik 25°C o'lchanadi. So'ngra 0,76; 1,00; 1,25; 2; 4 ml dan 0,5M NaCl eritmasidan qovushqoqlik hisoblanib, uni konsentrasiya bilan o'zgarish grafigi chiziladi va xarakteristik qovushqoqlikning qiymati topiladi. Mark-Kun-Xauvnik tenglamasidan M hisoblanadi

$$[\eta] = 7,19 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,77}$$

Topshiriq:

1. Poliakrilamidning destruksiyanish sxemasini yozing;
2. Keltirilgan qovushqoqlikning jarayon davomida o'zgarishini tushuntiring va destruksiyadan oldingi va keyingi mol massalarini taqqoslang.

5.7.-laboratoriya mashg'uloti

SELLYULOZANING GIDROLIZLANISHI

Ishning maqsadi: sellyulozaning gidrolizlanishi va hosil bo'lgan mahsulotning qovushqoqligini aniqlash.

Reaktivlar: paxta va suyultirilgan sellyuloza, vizkoza gidrat – sellyuloza (stelofan) 5 g, 100 ml 10 % li CuSO_4 , mis-ammiakli reaktiv $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1000 ml distillangan suv, 3,0 % li o'yuvchi natriy eritmasi, 50 ml ammiak eritmasi.

Asbob va idishlar: 250 ml hajmli stakan, 100 ml li hajmli shilifli kolba, Byuxner voronkasi, suv nasosi, quritish shkafi, rezina nok, sekundomer, chayqatish apparati.

Ishning borishi: Sellyuloza namunasidan 2 ta 5 g dan o'lchab stakanga solinadi, uning ustiga 100 ml 10 % sulfat kislota solib, suv hammomida qaynaguncha 1 soat davomida qizdiriladi.

Gidrolizlangan sellyulozani shisha tayoqcha yordamida Byuxner voronkasida filtrlab, distillangan suv bilan neytral muhitga kelguncha yuviladi. So'ngra 60°C da quritish shkafida quritiladi. Mahsulotning dastlabki va gidrolizlangan hamda mis - ammiakli reaktivda eritilgan 1,0 % li eritmasining qovushqoqligi aniqlanadi.

Mis - ammiakli reaktiv quyidagicha tayyorlanadi:

69,3 g mis kuporosi 1000 ml distillangan suvda eritiladi. So'ngra 3,0 % li o'yuvchi natriy eritmasi tayyorlanadi va mis kuporos eritmasiga oz – ozdan mis gidroksidi to'liq cho'kmaga tushguncha qo'shiladi. Cho'kma Byuxner voronkasida filtrlanib, distillangan suv bilan yuviladi va xona haroratida quritiladi. Quritilgan kukun 50 ml ammiakda eritiladi. ($\rho_{\text{NH}_3} = 0,91 \text{ g/ml}$). 1,0 % li sellyuloza eritmasining qovushqoqligi kapillyar viskozimetrdan aniqlanadi. Erituvchi sifatida mis - ammiakli reaktiv ishlatiladi.

100 ml hajmli konussimon kolbada 0,02 aniqlikda o'lchangan sellyuloza namunasi va hisoblangan miqdorda mis - ammiakli reaktiv eritmasi solinadi. Eritish xona haroratida chayqatish apparatida kuchli chayqatish bilan olib boriladi. To'liq eriganligi kolbani yorug'likka tutib kuzatish orqali nazorat qilinadi.

Tayyorlangan eritmadan pipetka yordamida 5 ml olib viskozimetrga solinadi va termostatga o'rnatiladi. Eritma qovushqoqligi quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$[\eta] = ktp$$

k – viskozimetr doimiysi;

t – eritmaning oqib o'tish vaqti, sek;

ρ – o'rganilayotgan eritmaning zichligi, g/ml;

Sellyulozaning mis - ammiakli reaktiv eritmasi zichligi 0,97 g/ml ga teng.

Topshiriq:

1. Sellyulozaning gidrolizlanish jarayoni sxemasini yozing
2. Olingan natijalarga asoslanib destruksiya jarayoniga xulosa qiling.

Testlar

1. Polimerlarning o'rtacha polimerlanish darajasi kamayadi, eruvchanligi ortadi, elastomerlarning plastikligi kichrayadi. Bu yerda qaysi destruksiya haqida aytilgan?

A) mexanik B) radiatsion C) fotodestruksiya D) termooksidlanish

2. Fizikaviy destruksiya qanday omillar ta'sirida boradi?

- 1) kislotalar 2) radiasiya 3) yorug'lik 4) ishqorlar 5) mexanik kuch
6) oksidlovchilar 7) ultratovush

A 1,3,5 B 2,5,7 C. 4,6,7 D 1,4,6

3. Polipeptid gidrolizlanganda qanday guruhlar hosil bo'ladi?

- A. faqat amino guruhi B. amino va gidroksil
C. gidroksil va karboksil D. karboksil va amino

4. Destruksiya reaksiyalari deb nimaga aytiladi?

- A. polimer makromolekulalarida polimirlanish darajasining ortishi bilan boradigan reaksiyalar
B. oligomer makromolekulalarida polimirlanish darajasining o'zgarmasligi bilan boradigan reaksiyalar
C. oligomer makromolekulalarida polimirlanish darajasining kamayishi bilan boradigan reaksiyalar
D. A va B

5. Oksidlanish destruksiyasining mexanizmi kimyoviy destruksiya mexanizmidan qanday farq qiladi?

- A) Zanjir reaksiyalar qonuniyatiga bo'ysunadi.
B) Zanjir reaksiyalar qonuniyatiga bo'ysunmaydi.
C) Gidrolizlanish reaksiyalar qonuniyatiga bo'ysunadi
D) Depolimerlanish reaksiyalari qonuniyatiga bo'ysunadi

6. Oksidlanish destruksiyasida oksidlovchi sifatida qanday moddalar ishtirok etadi?

- A) Kislorod B) Ozon C) etanol D) B, D

7. Polimerlarning oksidlanish jarayoni qanday elementar bosqichlarini o'z ichiga oladi?

- A) Erkin makroradikallarning hosil bo'lishi
B) Zanjirning uzatilishi peroksid radikallarning hosil bo'lishi.
C) Gidroksidlarning parchalanish, zanjirning tarmoqlanishi
D) Zanjirning uzilishi

8. Destruksiya jarayonida monomer hosil bo'lishi ... deyiladi?

- A) kondensatlanish B) depolimerlanish C) sopolimerlanish D) telomerlanish

9. Termik destruksiya jarayonlari qaysi qonuniyatlar asosida boradi?

- A) tasodifiy va depolimerlanish B) tasodifiy va sopolimerlanish
C) radikal polimerlanish D) polimerlanish va depolimerlanish

10. Destruksiya jarayonida muhit sifatida kislota ishlatilsa, reaksiya qanday nomlanadi?

- A) Atsedoliz B) gidroliz C) Aminoliz D) alkogoliz

VI. POLIMER ERITMALARI

Yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar organik va anorganik suyuqliklar bilan o'zaro munosabatini o'rganish polimerlar sintez qilish, ularni qayta ishlash va ulardan tayorlangan buyumlardan turli agressiv suyuqliklar muhitida foydalanish kabi jarayonlar uchun muhim ahamiyatga ega. Shuningdek, polimerlarni qayta ishlash jarayonida plastifikator (ko'pincha organik suyuqlik) larning polimerlar bilan qo'shimcha olishga moyilligi, ya'ni bir jinsli hosil qilish xususiyatiga bog'liq bo'ladi. Bulardan tashqari, polimer eritmaları makromolekulalarning shaklini aniqlash, ularning tarmoqlanish darajasi va xarakterini o'rganishda ham muhim ahamiyatga ega. Polimer molekulyar massasini aniqlashda qo'llaniladigan muhim usullar ham eritmaların xossalarini o'rganishga asoslangan.

Polimerlarning quyi molekulyar suyuqliklar bilan o'zaro ta'siridan eritma, dispers sistema va iviqlar hosil bo'lishi mumkin. Masalan, komponentlar orasida bir- birga nisbatan moyillik bo'lsa, ular to'qnashganda hech qanday tashqi energiya ehtiyojisiz, ularning o'zaro bir-biriga disperslanisi boshlanadi. Jarayon davom eta borib, bora-bora dispeslanish molekula va ion o'lchmi darajasiga yetadi. Bunday o'z-o'zidan disperslanish, erish, barch o'z-o'zidan amalga oshadigan jarayonlar kabi doimiy bosim va haroratda Gibbs ta'riflagan erkin energiyaning kamayishi ($\Delta G < 0$) bilan bir vaqtda sodir bo'ladi. Natijada bir jinsli komponentlari orasida sirt chegara bo'lmagan (bir

fazali) sistema hosil bo'ladi. Bu hodisa komponentlarning molekulyar disperslikka ega bo'lgan termodinamik barqaror sistemalar uchun xosdir.

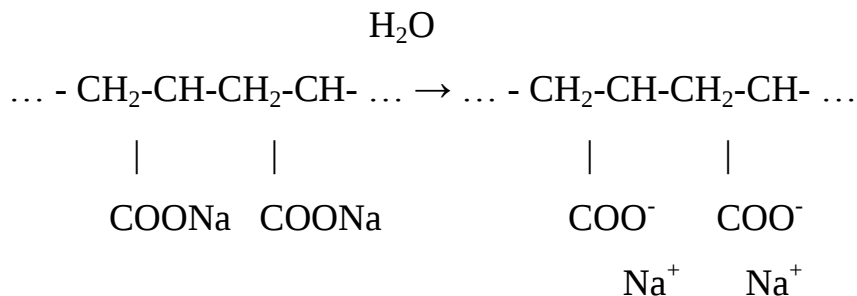
Har qanday bir jinsli eritmada, agar u cheksiz suyultirilgan bo'lsa erigan modda molekulalarining bir-biri bilan o'zaro ta'siridan assosiatlar hosil bo'ladi. Bunday assosiatlar issiqlik harakati ta'siridan buzilib, molekulalarining qayta o'zaro to'qnashuvi natijasida yana assosiatlanib turaveradi. Bu demak, tashqi ta'sir yordamida eritma xususiyatini qaytar o'zgarishlarga uchratish mumkinligidan dalolat beradi.

Har qanday yuqori molekulyar birikmalarni quyi molekulyar birikmalar kabi ularning bu suyuqlikka nisbatan moylligiga qarab, bir jinsli eritma va kolloid dispers sistema holiga o'tkazish mumkin. Masalan, tabiiy kaucuk o'z-o'zidan alifatik uglevodorodlar va ular aralashmasi (benzin) da, polisterol esa o'z-o'zidan benzolda erib bir jinsli chin - eritma hosil qiladi. Ammo bu polimerlar o'z-o'zidan metanol va suvda erimaydi. Shunday bo'lsa ham bu suyuqliklarda ularning kolloid dispers sistemalarini hosil qilish mumkin.

Kauchukli o'simliklar sharbati va turli xil sharbatlar kolloid sistemalarning tipik vaqilidir. U ham kauchukning suvdagi dispersiyasi yoki kauchuk emulsiyasi tomchilarining suvdagi eritmasidir. Tabiiy va sintetik kauchuklarning shunga o'xshash disperssiyalari tabiiy yoki sun'iy deb ataladi. Latekslar uchun ham kolloid sistemalarning barcha qonunlari ta'luqlidir. Kolloid zarrachalar o'zaro qo'shilganda sistema buzilmasligi uchun unga maxsus barqarorlashtiruvchi moddalar (stabilizatorlar) qo'shiladi. Tabiiy latekslar uchun stabilizator bo'lib turli xil oqsil moddalari xizmat qiladi. Sintetik latekslar esa emulgatorlar stabilizatorlik xossalari namoyon qiladi.

Yuqori molekulyar birikmalar eritmasi quyi molekulyar moddalar: eritmasi kabi ionlarga ajraladigan elektrolitga hamda ionlarga ajralmaydigan elektrolitmas eritmalarga bo'linadi. Hozirgi vaqtda bir qator ionlarga ajraluvchi sintetik polielektrolitlar sintez qilingan. Ular erish paytida ionlarga ajralib, makromolekulada davriy ravishda qaytarilib turuvchi zaryadlangan ionlarga ajraladi. Misol uchun poliakril kislota, polimetakril kislota va boshqalar.

Bunday polimerlarning tuzlari suvda eriganda quyidagicha ionlarga ajralib turadi:



Yoki asosli xossaga ega bo'lgan poliasoslar sifatida polivinil piridanit kabi polielektrolitlarni ko'rish mumkin:



Polielektrolitlarning suvdagi eritmasi chin eritmalar namoyon qiladigan xossalarga ega bo'ladi. Biroq polimerlarning ion eritmasi o'ziga xos bir qator xossalari bilan boshqa eritmalaridan keskin farq qiladi. Polimerlarning juda suyultirilgan erutmalarini yuqori qovushqoqlikka egaligi va erish davrida bo'kish hodisasini kuzatilishi bunga misol bo'ladi.

Demak, polimerlarning erish jarayoni juda murakkab bo'lib u asosan quyidagi faktorlarga:

- a) erituvchi va polimerning kimyoviy tabiatiga;
- b) polimerning molekulyar massasiga;
- v) polimer zanjirining qayishqoqligi;
- g) makromolekula tarkibiy qismlarining zichligiga;
- d) polimerning fazoviy holatiga;
- e) zanjir kimyoviy tarkibining bir xil emasligiga;
- f) harorat va hokazolarga bog'liq bo'ladi;

Moddalarning qator fizikaviy xossalari, ularning kimyoviy tuzilishiga bog'liq bo'ladi. Shu sababdan polimerlarning fizikaviy va mexanikaviy xususiyatlari to'g'risida ma'lumotga ega bo'lishdan oldin, ularning odatdagi sharoitda qattiq va suyuq holatda bo'lgan past molekulyar moddalardan qanday farq qilinishini bilish kerak.

Polimer moddalar o'ziga xos mexanik xossalarga ega bo'lib, ular aksariyat hollarda shu xossalari bilan farqlanadi. Odatda past molekulyar qattiq jismlar o'ta mustahkam bo'lib, oz miqdorda bo'lsa-da, qaytar deformasiyaga ega bo'ladi. Aksincha, suyuq holdagi past molekulyar moddalar esa hech qanday mustahkamlikka ega bo'lmay, oz miqdordagi tashqi ta'sir ostida ham qaytmas (cheksiz) deformasiyaga uchraydi. Polimerlarda qattiq va suyuq holdagi jismlarning ana shu ikkala xususiyatlari mujassamlangan bo'ladi. Ular muayyan mustahkamlikka ega bo'lishi bilan bir qatorda ma'lum hajm va shaklga ega. Shuningdek suyuqliklarga xos bo'lgan qaytmas deformasiya ularda ham ro'y berishi mumkin. Odatda polimerlar oddiy moddalardan erituvchilarda erish jarayoni bilan farq qilibgina qolmay, balki ular eritmalarining ko'pgina xossalarini o'xshash bo'lmasligi bilan ham farqlanadi.

Polimerlarda erishdan oldin bo'kish jarayoni boradi. Buni esa polimer moddasida erituvchini erishi deb qarash mumkin. Bunday holat past molekulyar moddalar uchun xos emas. Polimer eritmalarida qovushqoqlik juda yuqori bo'lib, eritma konsentratsiyasi ozgina o'zgarganida ko'pincha keskin o'zgaradi.

Yuqori molekulyar birikmalarning bo'kishi va erishi

Yuqori molekulyar birikmalar bilan quyi molekulyar suyuqliklarning bir-biri bilan to'qnashishi natijasida suyuqliklarning molekulyari polimer fazasiga osonlik bilan o'ta boshlaydi, mana shu holatda makromolekulalar suyuq fazaga(erituvchi fazasiga) o'tishga ulgurmaydi va natijada polimerning suyuqlikda erishi o'rniga uning bo'kishi boshlanadi.

Bo'kish jarayonida polimer makromolekulasi suyuqlikni yoki uning bug'larini o'ziga yutib, suyuqlik molekulyari ta'sirida uning hajmi va massasi ortadi va natijada o'zining mikroskopik bir jinsliligini yo'qotmagan holda makromolekulaning tuzilishi o'zgarib u yumshoq, qovushqoqva cho'ziluvchan bo'lib qoladi.

Demak, yuqori molekulyar birikmalarning quyi molekulyar suyuqliklarini o'ziga yutish (yoki singdirish) jarayoni natijasida polimerlarning hajmiy o'zgarish hodisasiga *bo'kish* deyiladi. Yuqori molekulyar birikmalar sirtidagi g'ovak

bo'shliqlar va naychalarning suyuqlikdan to'lishi va makromolekulaning harakatchan qismlarining suyuq molekulari bilan o'zaro ta'siri natijasida ham sirtqi molekulyar va ichki molekulyar qismlarida bo'kish kuzatiladi. Chunki, yuqori molekulyar birikmalar quyi molekulyar suyuqliklar bilan to'qnashganda suyuqlik (erituvchi) molekulari polimer makromolekulasiga nisbatan ko'proq harakatchan bo'lganligidan ularning makromolekulari orasiga diffuziylanish ro'y berib, polimer bo'kadi. Erituvchining diffuziylanayotgan molekulari bilan polimer makromolekulasining o'zaro (kimyoviy) ta'siri *solvatlanish* deyiladi. Erituvchi molekularining diffuziylanishi polimerning tuzilishiga bog'liq. Agar polimer amorf bo'lsa, egiluvchan-qayishqoq makromolekula qismlarining issiqlik harakati natijasida ularning tuzilishida bo'shliq paydo bo'ladi, natijada suyuqlikning yutilishi ortadi. Bunda erituvchi molekulari bo'shliqlarni to'ldirib, polimer molekulasining bo'g'inlarini bir-biridan ajrata boshlaydi. Bu holda makromolekulaning bir-biridan uzoqlashishiga yangi-yangi bo'shliqlar hosil bo'lishiga olib keladi. Hosil bo'lgan bo'shliqlarni yana erituvchi molekulari to'ldiradi. Natijada polimerning hajmi kattalashadi. Bu jarayon polimer molekularini bir-biridan ajralguncha ya'ni eritmaga to'liq o'tguncha asta-sekinlik bilan rivojlanib boradi. Shunday qilib polimerning cheksiz ravishda bo'kishi uning erituvchida erishini ifodalaydi. Bo'kishning o'zi esa erishdan oldin sodir bo'ladigan jarayon bo'lib, erishning kinetik samarasidir.

Yuqori molekulyar birikmalarning bo'kishi va erishi uning molekulyar massasiga bog'liq. Molekulyar massa, qanchalik katta bo'lsa, bo'kishi va erishi shunchalik qiyin bo'ladi. Molekulyar massaning kamayishi bilan polimerning erishi, quyi molekulyar birikmalarning erishiga o'xshab boradi. Masalan, obdon destruksiyalangan kauchuk bo'kmay turib eriy boshlaydi.

Shunday qilib, yuqori molekulyar birikmalarning cheksiz bo'kishi, yani polimerning erishi ikki suyuqlikning o'zaro cheksiz aralashishi kabi bo'ladi. Sistemadagi bir komponent molekulasining egiluvchan uzun zanjirli tuzulishiga ega ekanligi yuqorida keltirilgan ikki jarayon orasidagi farqqa sabab bo'ladi.

Polimerning chegarali bo'kishini ko'rib chiqalik. Chegarali bo'kish eritmaga o'tmaydigan bo'kishdir. Boshqacha aytganda, polimer ma'lum darajagacha bo'kkach, jarayon to'xtaydi va erish bo'lmaydi. Buning sababi-yuqori molekulyar birikma bilan erituvchi o'zaro cheklangan ravishda aralasha olish imkoniyatiga egaligidir. Buning natijasida, jarayon oxirida, sistemada ikkita faza hosil bo'ladi: polimerning erituvchidagi to'yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to'yingan eritmasi (bo'kkan polimer) hosil bo'ladi. Chegarali bo'kishda polimerning hajmi va eritmasining konsentrasiyasi doimiy bo'ladi.

Bo'kish miqdorini aniqlash maqsadida polimerning bo'kish darajasi degan tushunchadan foydalaniladi. U $Q = \frac{m - m_0}{m_0}$ formula orqali aniqlanadi.

Bunda: m_0 -polimerning bo'kishgacha bo'lgan massasi;

m -polimerning bo'kishdan keyingi massasi.

Namunaning bo'kish darajasini uning hajm o'zgarishi orqali ham aniqlash mumkin. Bu holda tenglama $Q = \frac{V - V_0}{V_0}$ ko'rinishda bo'ladi.

Makromolekulaning o'lchami katta bo'lganligidan polimerning bo'kish va erish jarayonlari uzoq vaqtga cho'ziladi. Polimerni ma'lum vaqt oralig'ida tarozida tortish yoki uning hajm o'zgarishini maxsus asbobda o'lchash yo'li bilan polimerning bo'kish jarayoni kinetikasini o'rganish mumkin.

Molekulalararo o'zaro ta'sir kuchli va molekulyar massasi juda katta bo'lgan ba'zi polimer (masalan, oqsillar) juda sekinlik bilan eriydi. Bunday polimerlarning bo'kish darajasining maksimum qiymati juda uzoq vaqt o'zgarmasdan saqlanib qoladi. Chegarali bo'kadigan polimerlarni eritish uchun harorat darajasini oshirish, sistemani aralashtirib turish bilan molekulalararo o'zaro ta'sir kuchini kuchaytirib, polimer makromolakulasini harakatchanligi oshirilsa, ularning erishi tezlashib boradi.

6.1.-laboratoriya mashg'uloti

TO'RSIMON POLIMERLARNING BO'KISH TEZLIGIGA ERITUVCHI TABIATINING TA'SIRI

Ishning maqsadi: choklangan natriy butadien kauchugi asosida olingan to'rsimon polimerning toluol va etilatsetatda bo'kish tezligi va bo'kish koeffitsientini o'lchash.

Reaktivlar: SKB – 2 – rezinasi, toluol, etilatsetat.

Idish va asboblari: bo'kishni o'lchash asbobi (2 dona), sekundomer, rezina nok, analitik tarozi.

Ishning bajarilishi: Bo'kish tezligi nabuxometrda hajmiy usul bilan o'lchanadi. 0,1 – 0,2 g atrofida 2 ta rezina bo'laklarini analitik tarozida tortib biriga toluol, ikkinchisiga etilatsetat solingan, avvaldan darajalangan, nabuxometrlarga tushiriladi. Rezinaning bo'kishini har ikki erituvchida parallel holda har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan suyuqlik miqdorini o'lchash orqali kuzatiladi.

Tekshirilayotgan tizimlar:

t – tajriba boshlanishidan o'lchanayotgan vaqt, daqiqa;

h – nabuxometr naychasidagi suyuqlik balandligi (darajalangan naychadagi bo'linishlarga to'g'ri keladigan suyuqlik miqdori nabuxometrda ko'rsatilgan);

V_1 – yutilgan suyuqlik hajmi, ml;

m_0 – rezinaning dastlabki massasi, g;

q_∞ - maksimal bo'kish darajasi, ρ – suyuqlikning zichligi.

34-jadval

t	h	V_1	$q = V_1 \cdot \rho / m_0$	$\lg(q_\infty - q)$

Olingan natijalar asosida bo'kish darajasi q va $\lg(q_\infty - q)$ larning vaqtga bog'liqlik grafiklarini ikkala erituvchi uchun ham chiziladi. Rezinaning toluol va etilatsetatdagi bo'kish doimiylarini quyidagi tenglama asosida topiladi.

$$\lg(q_\infty - q) = \lg q_\infty - kt$$

$\lg(q_{\infty}-q)$ ning vaqtga bog'liqlik grafigidagi to'g'ri chiziq og'ishining tangens burchagi k bo'kish doimiysining qiymatini beradi.

Topshiriq:

1. Rezinaning ikkala erituvchida bo'kish tezliklari har xil bo'lishini tushuntiring.
2. Kauchuk va rezina tuzilishidagi farqni tushuntiring.

6.1.1.-laboratoriya mashg'uloti

KAUCHUKLARNING BO'KISH TEZLIGINI O'RGANISH

Ishning maqsadi: kauchukning turli organik erituvchilarda bo'kish tezligini o'rganish.

Reaktivlar: Tabiiy kauchuk (TK), sintetik kauchuklar: izopren (SKI-3), butadien (SVK), divinil (SDK), butadien-stirol (SVSK), butadien-nitril (SVNK), uretan (STSK-8), xlorpren (nairit), bo'kish va yuvish uchun suyuqlik: (CCl_4 , butilatsetat, etilatsetat, toluol, benzin, etilspirt, ksilol, metiletilketon)

Idish va asboblari: 100 va 250 ml hajmli stakanlar, analitik tarozi, filtr qog'ozi, pinstet, byukslar, quritgich, bo'kishni o'rganish asbobi.

Ishning bajarilishi: Namuna massasi o'zgarishiga qarab bo'kish darajasini aniqlash uchun 20x20 sm o'lchamda kauchukdan namuna kesib, uni analitik tarozida 0,001 g aniqlikda o'lchab, bo'kish asbobiga joylashtiriladi. Har bir namuna simga bog'langan bo'lib, bir-biridan 5 sm, idish devoridan 10 sm masofada joylashgan bo'lishi zarur. So'ngra asbobga har xil namunaga 30 ml hisoblab bo'ktirish suyuqligi solinadi.

Oldindan suyuqlik 15 minut 20°C haroratda termostatda saqlanadi va uning zichligi aniqlanadi. Suyuqlikka namuna tashlangan vaqti belgilanadi. Bo'kish termostatda ma'lum haroratda, aniqlangan vaqtlar oralig'ida namunani har 15 minutda o'lchab olib boriladi. O'lchashdan oldin namunani idishdan olib, uni stakanda yuvish suyuqligi bilan 30 sek mobaynida yuviladi. Namuna yuvilgandan so'ng filtr qog'ozi bilan artilib analitik tarozida 0,001g aniqlikda o'lchanadi. Olingan o'lchash natijalari jadvalga joylashtiriladi. Namuna og'irligi o'zgarmay

qolgandan so'ng bo'kishni o'rganish to'xtatiladi. Bo'kish darajasi quyidagi formula bilan topiladi:

$$\alpha = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \cdot 100$$

m_0 va m – bo'kishdan oldingi va keyingi namunaning og'irligi;

35 - jadval

Bo'kishni olib borish sharoiti

Kauchuk nomi	Bo'kish suyuqligi	Bo'kish vaqtidagi harorat, °C	Yuvish suyuqligi
TK	Uglerod xlorid	20	Benzin
SKI-3	Butilatsetat	50	Benzin
	Etilatsetat	20	Yuvilmaydi
	Toluol	20	Yuvilmaydi
SBK	Benzin	20	Yuvilmaydi
	Spirt	20	Yuvilmaydi
SDK	Ksilol	40	Spirt
	Metiletilketon	40	Spirt
SBSK-30	Benzin	20	Yuvilmaydi
	Etilatsetat	40	Yuvilmaydi
SBNK-40	Butilstetat	50	Yuvilmaydi
	Uglerod xlorid	50	Benzin
SUK-8	Spirt	50	Yuvilmaydi
	Toluol	50	Yuvilmaydi
Nairit	Etilatsetat	20	Yuvilmaydi
	Benzin	40	Yuvilmaydi

Topshiriq

1. Bo'kish darajasining vaqtga bog'liqligini ifodalovchi grafik chizing.
2. Polimerning yuqori bo'kish darajasini $\alpha_{\max}$ aniqlang.
3. Bo'kish tezligini quyidagi formula yordamida topib, grafik tarzida ifodalang.

$$\frac{d_m}{d_t} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t); \quad k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{(\alpha_{\max} - \alpha_t)}$$

d_m/d_t – bo'kish tezligi;

k – bo'kishning tezlik doimiysi;

d_e – ma'lum vaqtdagi bo'kish darajasi;

$\alpha_{\max}$ – yuqori yoki muvozanatli bo'kish darajasi

6.1.2. – laboratoriya mashg'uloti

MAKROMOLEKULANING BO'KISH KOEFFITSIENTINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer zanjirining qo'zg'almagan o'lchamlarini, polistirol makromolekulalarining yaxshi erituvchida bo'kish koeffitsienti va makromolekulaning statistik sigment o'lchamini aniqlash.

Reaktivlar: 0,5g/ml konsentratsiyali polistirol fraktsiyalarining siklogeksanli eritmalari.

Idish va asboblari: T-16 rusumli termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: Ushbu ishda siklogeksandagi polistirol eritmasining xarakteristik qovushqoqligini θ – haroratda (polistirol – siklogeksan sistemasi uchun 34°C va 44°C) da aniqlash. Har ikkala haroratda toza erituvchi va undan keyin polimer eritmasining oqish vaqti o'lchanadi. Buning uchun xona haroratida bir – biridan ajralib qavatlanib koladigan polistirol va siklogeksan aralashmasini magnitli aralashtirgichda qizdirib turib eritma holiga keltiriladi. Ishni Ubbelode viskozimetrida amalga oshiriladi. Viskozimetрни termostatga (34°C) o'rnatib, undagi toza erituvchining oqish vaqtini kamida 3 marta o'lchanadi. Bunda sekundomerda o'lchangan vaqt 0,4 sekunddan farq qilmasligi kerak. Viskozimetrdagi erituvchini to'kib tashlab uni quritib polimer eritmasidan 7 ml quyiladi va uning ham kapillyardan oqib o'tish vaqti o'lchanadi. Eritmani suyultirish bevosita viskozimetрning o'zida avval 7 ml, keyin 14 ml va oxirgi suyultirishda 28 ml toza erituvchi qo'shib amalga oshiriladi va har suyultirilgandan so'ng eritmaning oqish vaqti aniqlanadi.

Olingan natijalarni 35- jadvalga yoziladi va har bir harorat uchun alohida jadval tuziladi.

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida keltirilgan qovushqoqlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigi ikkala harorat (34°C va 44°C) uchun chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqlarni ordinata o'qigacha davom ettirib xarakteristik qovushqoqlikni har bir harorat uchun topiladi. Polistirol qo'zg'almagan makromolekulasining o'lchamini quyidagi formula orqali

hisoblanadi:
$$[\eta]_0 = F \cdot \frac{(h^{-2})^{3/2}}{M}$$

Bunda h^{-2} – zanjir uchlari orasidagi o'rtacha kvadratik masofa;

F –doimiy qiymat; $2,84 \cdot 10^{23}$;

M – monomer bo'g'inining molekulyar massasi.

36- jadval

Eritma hajmi, ml	Eritma konstant-rastiyasi, g/dl	Eritmaning oqish vaqti, sek	$\eta_{\text{huc}} = \frac{t}{t_0}$	$\eta_{\text{col}} = \frac{t - t_0}{t_0}$	$\eta_{\text{kel}} = \frac{\eta_{\text{col}}}{c}$

Polistirol makromolekulalari o'ramasining yaxshi erituvchidagi (44°C da siklogeksanda) bo'kish koeffitsienti $\alpha = \left(\frac{[\eta]}{[\eta]_0} \right)^{1/3}$ orqali aniqlanadi.

Polistirol statistik sigmentining o'lchami, karbozanjirli vinil polimerlar uchun C–C bog'ining uzunligi 0,154 nm da valent burchagi $\nu=109,5^\circ$ ($\sin \frac{\nu}{2} = 0,816$) ekanligini hisobga olgan holda quyidagi formula yordamida

hisoblanadi:
$$b = \frac{h_0^{-2}}{n \cdot l \cdot \sin \nu / 2}$$

Bular asosida segmentdagi monomer bo'g'inlar sonini hisoblash mumkin:

$$n_s = \frac{b}{2l \cdot \sin \nu / 2}$$

Olingan natijalarni 37- jadvalga yoziladi:

37- jadval

$(h^{-2})_0^{1/2}, \text{ nm}$	α_{44}^0	b, nm	n_s

Topshiriq:

1. Haroratning erituvchi sifatiga va makromolekula o'lchamlariga ta'sirini; polimerning statistik sigmenti va uning o'lchami nimalarga bog'liq ekanligini tushuntiring.
2. Makromolekulaning bo'kish ko'effitsienti qanday aniqlanadi.

6.2.-laboratoriya mashg'uloti

**CHOKLANGAN POLIMER TO'RINING BA'ZI BIR
STRUKTURAVIY PARAMETRLARINI MUVOZANATLI BO'KISH
DARAJASI BO'YICHA BAHOLASH**

Ishning maqsadi: choklanish darajasi bilan farqlanuvchi nitril - butadien kauchugi asosida olingan ikkita rezina namunasining toluolda bo'kish tezligi o'lchash va fazoviy to'rning qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'laklarining o'rtacha molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: choklanish darajasi har xil bo'lgan SKB – 2 va SKB – 8 rezinalari, toluol.

Idish va asboblari: nabuxometr (2 ta), sekundomer, analitik tarozi.

Ishning bajarilishi: Bo'kish tezligini hajmiy usul bilan nabuxometrda o'lchanadi (6.1-ishga qarang). Choklanish darajasi har xil bo'lgan rezinadan uncha katta bo'lmagan ikkita bo'lak (0,2g) ni analitik tarozida tortib olib, toluol solingan nabuxometrda joylashtiriladi. Namunalarning bo'kish darajasini parallel ravishda

har 10 daqiqada 3 soat davomida yutilgan toluol miqdorini o'lchash orqali aniqlanadi. Natijalarni quyidagi 38-jadvalga yoziladi:

38-jadval

t	h	V ₁	q=V ₁ ·ρ/m ₀

Bu yerda t – tajriba boshlangandan so'ng o'lchangan vaqt, (daqiq);

h – nabuxometr nayidagi toluol sathining balandligi;

V₁ – yutilgan toluolning hajmi, ml (nabuxometr nayining har bir darajasi necha ml ga to'g'ri kelishi o'qituvchi tomonidan beriladi);

m₀ – rezina namunasining bo'kishgacha bo'lgan dastlabki massasi,

ρ – suyuqlikning zichligi.

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida ikkala rezina uchun bo'kish darajasi q ning t vaqt bo'yicha o'zgarish grafigi chiziladi.

Polimer fazoviy to'ring qo'shni tugunlari orasidagi zanjir bo'g'inining molekulyar massasi M_s ni hisoblash uchun muvozanatli bo'kish qiymatidan foydalaniladi. Bo'kkan geldagi dastlabki polimerning hajmiy ulushi quyidagi formula orqali hisoblab topiladi:

$$\varphi_2 = \frac{m_0 / \rho_2}{m_0 / \rho_2 + V_{1\infty}}$$

bunda V_{1∞} - muvozanat vaqtida yutilgan suyuqlik (toluol) ning hajmi: ρ₂ – SKB asosidagi rezinaning zichligi (0,91 g/sm³ deb olinadi).

Suyuqlikning molyar hajmi toluolning molekulyar massasi (92,1) va zichligi (0,87 g/ml) orqali hisoblanadi. SKB asosida olinagan rezina-toluol sistemasi uchun Flori-Xaggins ko'rsatgichi 0,40 ga teng deb olinadi.

M_s ning qiymati quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$\overline{M}_c = \frac{\rho_2 \cdot \overline{V}_1 (\varphi_2^{1/3} - \varphi_2 / 2)}{\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 + X \varphi_2^2}$$

$\overline{M}_c$ ma'lum bo'lgach rezinaning choklanishgacha bo'lgan elastomerning bitta makromolekulasiga to'g'ri keladigan fazoviy to'r tugunlari o'rtacha soni γ

hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{M_0}{M_c}$$

M_0 – choklanishgacha bo'lgan rezinaning molekulyar massasi, nitril butadien kauchugi uchun $(0,85 - 2,0) \cdot 10^5$, bunda choklanish dastlabki polimerda destruksiya jarayoni sodir bo'lmaydi, deb olinadi. Olingan natijalar quyidagi 39-jadvalga yoziladi:

39-jadval

Tizim	φ_2	$\overline{M}_c$	Γ
I rezina – toluol			
II rezina – toluol			

Topshiriq:

1. Choklangan polimer to'rining strukturaviy ko'rsatkichlarini aniqlash nimaga asoslanganligini tushuntiring.
2. Chiziqsimon va choklangan polimerlarning bo'kish kinetikasini tushuntiring.

6.3.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERNING ERISH KRITIK HARORATLARIDAN

θ - HARORATINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polistirol fraktsiyalarining fazaviy diagrammasini hosil qilish va polimerning siklogeksandagi θ – haroratini aniqlash.

Reaktivlar: Har xil molekulyar massali polistirol fraktsiyalarining siklogeksandagi turli konsentratsiyali eritmalar

Idish va asboblari: Havo termostati, T – 16 rusumli termostat; eritma solingan ampulalar.

Ishning bajarilishi: Fazaviy diagrammalarni har xil tarkibli aralashmani ketma - ket qizdirish va sovutish orqali loyqalanish haroratni nuqtalardan hosil qilinadi.

Polistirol fraktsiyalari va siklogeksanning har xil tarkibli aralashmalari solib kavsharlangan ampulalarni 40-50°C gacha qizdirilgan havo termostatiga kiritib shu haroratda gomogen tiniq eritmalar hosil bo'lguncha vaqt – vaqti bilan ampulalardagi aralashmalar aralashtirgan holda 30 daqiqa ushlab turiladi.

So'ngra ampulalar 35°C li suvli termostatga ko'chiriladi. Ampulalarni shu haroratda 6 daqiqa davomida ushlab turib, keyin ularni sovutiladi. Buning uchun termostat haroratini 5°C ga kamaytiriladi. Suvli termostatning harorati har 10 daqiqada 1 – 2°C ga kamayishi kerak. Ampulalardagi eritmalarining loyqalanishini oddiy ko'z bilan kuzatiladi.

Fazaviy bo'linish harorati, ($T_{f.b.}$) deb, termostatdagi ampulalar orqasiga joylashtirilgan gazetadagi bosma matnni eritma orqali o'qib bo'lmaydigan darajadagi loyqalanish harorati olinadi. Haroratni suvli termostatga joylashtirilgan nazorat termometri bo'yicha belgilanadi.

Hamma ampulalardagi eritmalar loyqalanib bo'lgach termostat haroratini oshirish orqali ular qizdiriladi. Eritmalar orqasidagi gazeta matnni o'qish mumkin bo'lgan holda haroratni belgilab olinadi. Polimer-erituvchi aralashmasini qizdirilganda va sovutganda fazalarga bo'linish haroratlari 0,5°C dan yuqori darajada farq qilishi kerak emas. Har bir aralashma uchun o'rtacha $T_{f.b.}$ topiladi. Natijalar 40- jadvalga tushiriladi.

40- jadval

Fraktsiyaning molekulyar massasi	Ampulalar tartib raqami	Konsten- trastiya, g/dl	$T_{f.b.}$		
			Sovut- gandagi	Qizdir- gandagi	O'rtacha

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida ordinata o'qiga $T_{f.b.}$ absstissa o'qiga esa eritma konsentratsiyasi C ni qo'yib polimerning hamma fraktsiyalari uchun fazaviy diagrammalar chiziladi. Siklogeksandagi har xil

molekulyar massali polistirolning erish kritik haroratlari T_{kr} aniqlanadi.

θ – haroratni topish uchun
$$\frac{1}{T_{kp}} = f\left(\frac{1}{M^{0,5}}\right)$$

bog'lanishda grafik chiziladi. Bunda M – polimerning molekulyar massasi. Hosil bo'lgan chiziqni $\frac{1}{M^{0,5}} = 0$ gacha ekstrapolyastiya qilib $1/\theta$ ning qiymati topiladi.

Natijalarni quyidagi jadvalga yoziladi

41-jadval

M	$1/M^{0,5}$	T_{kr}, K	$1/T_{kr}$	θ, K	$\theta, ^\circ S$

Topshiriq:

1. Polistirol – siklogeksan sistemasining fazaviy diagrammasini tahlil qiling va tushuntiring.
2. Polimerning siklogeksandagi θ – harorati qanday aniqlanadi.

6.4.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMER ERITMALARINING REOLOGIK XOSSALARINI O'RGANISH

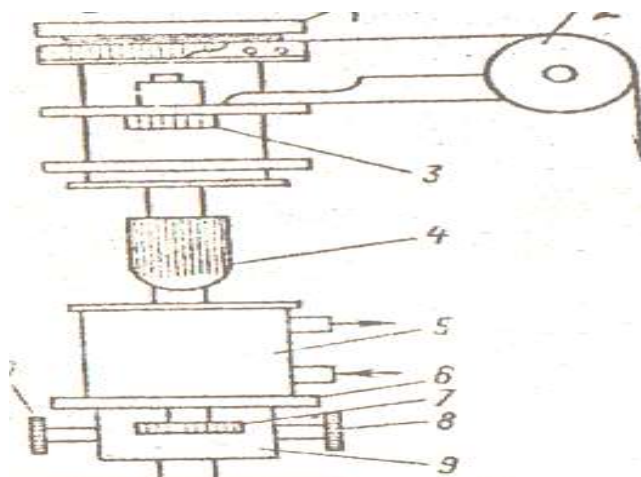
Ishning maqsadi: polimer eritmasining oqish grafigini chizish va eritmaning effektiv qovushqoqligini aniqlash.

Reaktivlar: suvda eriydigan polimer (polivinil spirit yoki poliakrilamidning 2% li eritmasi), distillangan suv, gliserin

Idish va asboblari: koaksial silindrlar, rotasion viskozimetr, 100 ml hajmli silindri, sekundomer, 200 ml hajmli stakan, soat oynasi, shisha tayoqcha.

Ishning bajarilishi: polimerning 1-5% eritmasini tayyorlash uchun analitik tarozida tortib olingan polimer namunasini stakanga solib, ustiga distillangan suv quyiladi va shisha tayoqcha bilan polimer to'liq erib ketguncha aralashtirib turiladi. Viskozimetrda (22 - rasm) avval Nyutonning standart suyuqligi – gliserin qovushqoqligi o'lchanadi. Buning uchun gliserinni silindrlar orasidagi bo'shliqqa quyiladi va tashqi silindrni chiqarib olib ichki silindrning darajalangan belgilari

bo'yicha silindrning suyuqlikka botish chuqurligi h o'lchanadi. So'ngra asbobni yig'ib ko'rsatgichini nolga keltirilib minimal yuk qo'yiladi va shkiv fiksatorini bo'shatib ichki silindr aylantiriladi. Sekundamerda silindrning 3 marta aylanish vaqti o'lchanadi. Agar qo'yilgan yukda silindr bir tekisda aylanmasa, yuk ko'paytiriladi. Gliserin bilan ishlaganda sekundamer aylanish boshlanishi bilan polimer eritmasi bilan ishlaganda esa silindr aylanish stasionar holatga kelganda (silindr 3 – 4 marta aylangandan keyin) yurgiziladi. Olchashlar tugallangandan keyin fiksator yana mahkamlab qo'yiladi. Har bir yuk qo'yilganda o'lchashlar soni 3 tadan kam bo'lishi kerak emas. Keyin yukni oshirib tajriba yana qaytariladi. Silindrning 3 marta aylanish vaqtini aniq o'lchab olmaguncha yukni orttirib borib o'lchashlar davom ettiriladi.



22- rasm. Rotasion viskozimetr

1 – limb; 2 – blok; 3 – stopor; 4 – ichki silindr; 5 – termostatdagi tashqi silindr; 6-ko'tarma maydoncha; 7-vint; 8 – mexovik; 9- ko'tarma mexanizm; 10-stopar vinti

Tajriba natijalari quyidagi jadvalga yoziladi

42-jadval

Suyuqlik	Silindrning 3 marta aylanish vaqti, τ , sek				Yuk, q, g.	Aylanish soni N, ayl/sek
	τ_1	τ_2	τ_3	$\tau_{o'r}$		

Natijalarni hisoblash: Qovushqoqlik qiymatini ratasion viskozimetrda o'lchanadigan tajribalarga tatbiq qilish mumkin bo'lgan Nyuton tenglamasi bo'yicha hisoblanadi.

$$N = k_{\eta}^q$$

Bu yerda N – viskozimetr ichki silindrning aylanish soni;

q – qo'yilgan yuk;

k - viskozimetr doimiysi

Olingan natijalar asosida standart (gliserin) suyuqlik va polimer eritmasining oqish grafigi N – q koordinatalarida chiziladi. Grafikdagi standart suyuqlik uchun egrining abssisa o'qi bilan kesishgandagi kesmasi viskozimetr koordinatalarida ishqalanish kuchi qiymatiga to'g'ri keladi.

Viskozimetrga ilova qilingan $k=f(h)$ darajalash grafigidan standart suyuqlik va polimer eritmasi uchun **k** ning qiymati topiladi va η hisoblanadi: $\eta=k(q/N)$

Shundan so'ng standart suyuqlik qovushqoqligi va har xil og'irlikdagi yuklar [q] uchun effektiv qovushqoqlik topiladi va $\eta=f(q)$ grafigi chiziladi.

Topshiriq:

- 1) Polimer eritmasining effektiv qovushqoqligini baholang
- 2) Polimer eritmasi uchun olingan oqish egri chizig'ini tahlil qiling va u qanday suyuqliklar xiliga mansub ekanligini aniqlang.

6.5.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERLAR ERUVCHANLIGINI SIFAT JIHATDAN ANIQLANISH

Ishning maqsadi:

1. O'rganilayotgan polimer qaysi erituvchida erishini aniqlash.
2. Chiziqsimon va fazoviy to'rsimon tuzilishli fenolformaldegid smolasiga erituvchi nisbati ta'sirini solishtirish.
3. Karboksimetilsellyuloza va metilselyullozaning sovuqda va qizdirilganda suvda erishini aniqlash.

Reaktivlar: fenol-formaldegid smolasi, spirt-benzol aralashmasi, novolok smolasi, bakelit, karboksimetilsellyuloza, metilselyulloza, polivinilxlorid.

Idish va asboblari: toza quruq probirkalar, shisha tayoqcha, elektr isitish asbobi, stakanlar, suv hammomi

Ishning bajarilishi:

1. Toza quruq probirkaga 0,5g maydalangan polimer va 5 ml erituvchi solinadi. Probirka tiqin bilan berkitilib chayqatiladi va polimerning xona haroratida erishi kuzatiladi. Bunda polimer xona haroratida erimasa, probirkani suv hammomiga joylashtirib, og'ziga havoli sovutgich o'rnatib qizdiriladi. Probirka doimo chayqatib turiladi. Agar polimer erimasa, bo'kish holati kuzatildimi yoki yo'qligi aniqlanadi.

2. Toza quruq probirkaga 0,5g fenolformaldegid smolasidan birinchi probirkaga novolok smolasidan, ikkinchi probirkaga bakelitdan solinadi va 5 ml spirt-benzol aralashmasi quyiladi. Probirka suv hammomida 60°C haroratda qizdiriladi va polimer eruvchanligi kuzatiladi.

3. Toza quruq probirkaga 0,2g karboksimetilsellyuloza yoki metilsellyuloza solib, unga 7 ml distillangan suv quyib 90°C da qizdiriladi. Harorat ortib borishi bilan polimerga erituvchi ta'siri kuzatiladi. So'ngra probirka xona haroratigacha, hatto 10°C gacha sovutiladi. Harorat pasayishida erituvchining polimerga ta'siri belgilanadi.

4. Toza quruq probirkaga 0,3g polivinilxlorid solib, unga 10 ml dixloreten quyib 90°C da qizdiriladi. Harorat ortib borishi bilan polimerga erituvchi ta'siri kuzatiladi. So'ngra probirka xona haroratigacha, hatto 8°C gacha sovutiladi. Harorat pasayishida erituvchining polimerga ta'siri belgilanadi.

Topshiriq

1. O'rganilgan erituvchilarda bir jinsli va aralash poliamidlarning eruvchanligidagi farqning sababini tushuntiring.

2. Fenolformaldegid smolasining erituvchiga har xil munosabatida bo'lish sababini tushuntiring.

3. Harorat ortib borishi bilan polivinilxloridga erituvchi ta'siri qanday o'zgardi?

6.6.-laboratoriya mashg'uloti

POLIVINILSPIRTDAN SUVDA ERIMAYDIGAN TOLA OLISH

Ishning maqsadi: polivinilspirtning suvli eritmasidan suvda erimaydigan tola olish

Kerakli reaktivlar: polivinil spirt – 8g, natriy sulfat – 0,5g, to'yingan natriy sulfat eritmasi – 50 ml, 25 ml 37% li formalin eritmasi, 25 ml 40% li natriy sulfat eritmasi, 5 ml sulfat kislota.

Ishning bajarilishi: ish bir necha bosqichda olib boriladi.

- a) polivinilspirt eritmasini tayyorlash;
- b) cho'ktirish vannasida tolani hosil qilish;
- c) tolani atsetallash va uning xossalarini o'rganish;

Yigiriladigan polivinil spirt eritmasi 18g PVS va 0,5g natriy sulfatni 14,5ml suvda eritib sekin-asta 20–60°C ga qizdirib tayyorlanadi. Toza tayyorlangan PVSning qovushqoq eritmasida havo pufakchalari bo'ladi. Buni yuqotish uchun eritma 1-1,5 soat tinch quyiladi. Tiniq eritmani asbobga solinadi. Tolaga forma berish ho'l usulda bajariladi. Eritmani 20 – 30°C da qizdirilib sekin cho'ktiruvchi solingan idishga oqiziladi. Natriy sulfat eritmasi 350 g/l. da tola ehtiyot bo'lib probirkaga yoki shisha tayoqchaga o'raladi.

Tolani atsetallash mo'rili shkaf ostida quyidagi eritmalar: natriy sulfatning 40% li eritmasi va formalinning 37% li eritmasi 1:1 nisbatda, so'ngra ularga 1,5 ml konst. H_2SO_4 100 ml suvli eritmasi qo'yilgan idishda olib boriladi. Idishdagi eritma harorati 50°C va tolani qayta ishlash vaqti 10-30 minut davom etadi.

Topshiriq:

1. Polivinil spirtning olinish usullarini keltiring.
2. Polimerlar nima uchun tola hosil qilish xususiyatiga ega?

6.7.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMER ERITMALARIDAN POLIMER PARDANING AJRALISHI

Ishning maqsadi: Parda hosil bo'lishini cho'ktiruvchi ta'sirida eritmadan polimer pardasi ajralib chiqish jarayonini kuzatish. Hosil bo'lgan pardaning g'ovakligini aniqlash.

Reaktivlar: Polivinilxlorid, suspenziyada olingan polivinil spirt, poliamid, poliefiruretan, 70% li etanol, dioksan yoki atseton, kerosin ($\rho=0,7977$), tozalangan tuproq.

Idish va asboblari: Teskari sovutgich va aralashtirgich o'rnatilgan 250 mlli kolba, suv hammomi, 150°C li termometr, parda olish uchun shisha, rakli termostat, kyuveta, 50 mlli piknometr, qalinlikdagi o'lchov asbob, metall chizg'ich yoki shtangenstirkul, texnik tarozi.

Ishning bajarilishi: Quyidagi jadvalda ko'rsatilgan usullardan biri yordamida 100 ml polimer eritmasi tayyorlanadi. Polimerlarning erish sharoitlari va qo'llaniladigan cho'ktiruvchilar:

43-jadval

Polimer	Erituvchi	Eritmaning konstant-rastiyasi	Erish harorati, °C	Cho'ktiruvchi
Polivinil-xlorid	Dimetilformamid	10	90-95	Suv
Polivinil spirt	Distillangan suv	12	90-95	Dioksan Atseton
Poliamid	70%li etanol	20	80-85	Suv
Poliefir-uretan	Dimetilformamid	15	90-95	Suv

Polimer va erituvchi teskari sovutgich o'rnatilgan kolbaga solib chayqatiladi. Erish jarayonini tezlatish uchun polimer namunasiga oz miqdorda erituvchi solib polimer bo'kkancha 30 minut quyiladi. So'ngra erituvchining qolgan miqdorini

solib, qizdiriladi va aralashtiriladi. Polimer to'liq erib bo'lgandan keyin eritmani tindirish uchun 10 minut saqlab, uni shisha qolip chetidan quyiladi. Metall rakli yordamida eritma xona haroratgacha qizdirilib, kerakli qalinlikda shisha yuzida eritma qavati tayyorlanadi. Shishani xona haroratida stol ustida gorizontol holatda 30-45 sekund quyib, so'ngra ehtiyot bo'lib, cho'ktiruvchi solingan idishga solinadi. Cho'ktirish vannasida eritma qavati loyqalanib, so'ngra tiniq oq parda ajralib chiqadi. Hosil bo'lgan parda cho'ktiruvchi solingan idishda 10-15 minut davomida qoldiriladi.

Shundan so'ng pardani cho'ktirish idishdan olib vakuum quritish shkafida 50-70°C haroratda doimiy og'irlikka kelguncha quritiladi va pardaning g'ovakligi aniqlanadi. Solishtirish uchun shu polimer eritmasidan parda olib, cho'ktirish vannasiga solmasdan yana 50-70°C da quritilib, uning ham g'ovakligi aniqlanadi.

Pardaning g'ovakligi quyidagi formula yordamida aniqlanadi.

$$F = \frac{V_x \cdot 100}{V_k}$$

V_x – 1 gramm polimer pardasining hajmi;

V_k – 1 gramm pardaning g'ovakli hajmi.

Haqiqiy hajm piknometr yordamida aniqlanadi. Buning uchun olingan pardadan 2x20 mm o'lchamida namuna qirqib, 5 g o'lchab piknometr yoki 50ml hajmli kolbaga solinadi. Piknometr chizig'igacha kerosin quyiladi. Kerosin hajmi (V_1) o'lchab, piknometr tiqin bilan berkitilib 24 soat qoldiriladi. Tola g'ovaklari kerosin bilan to'liq to'lishi uchun piknometr havosi siqib chiqarilgandan keyin kerosin hajmi o'lchanadi. (V_2). Polimer pardasining haqiqiy hajmi quyidagicha hisoblanadi:

$$V_x = V_0 - (V_1 - V_2)$$

V_0 – piknometr hajmi;

V_k – o'lchash bilan topiladigan hajm;

Buning uchun polimer pardasiga diametri 70 mm bo'lgan aylana namunasi qirqib olinib va unga har 2 sm dan nuqta quyiladi. Nuqtalar shunday quyiladiki, bu nuqtalardan uchburchak yasash mumkin bo'lsin. Uchta nuqtadan parda qalinligi

shtangenstirkul yordamida aniqlanib, so'ngra 1 g pardaning keltirilgan hajmi aniqlanadi.

Topshiriq:

1. Qanday polimerlardan plyonka olish mumkin?
2. Polimer plyonka hosil qilish jarayoniga erituvchi ta'sirini tushintiring.

Testlar

1. Polimer suspenziyasidagi zarrachalar vaqt o'tishi bilan o'zining og'irlik kuchi ta'sirida cho'kadi. Bu hodisa qanday nomlanadi?

A) Sublimasiya B) Sedimentasiya C) Lyuminisensiya D) Kondensasiya

2. Eritma qovushqoqlikning barcha xususiyatlari nimaga bog'liq?

A) makromolekulaning zanjirsimon tuzilishi va ularning o'lchami katta bo'lishiga

B) makromolekulaning kichik ulchamli bo'lishiga

C) polimerning tez oksidlanish xossasiga

D) monomerlarning 3 va undan ortiq turda bo'lishi

3. Eritma qovushqoqligining erituvchi qovushqoqlikka nisbatiga nima deyiladi?

A) nisbiy qovushqoqlik B) elastiklik darajasi C) to'liq erish darajasi

D) erish darajasi

4. Qovushqoqlik koeffisientining haroratga bog'liqligini qo'yidagi qaysi tenglama bilan ifodalangan?

A) $\eta = A I^{\frac{E}{RT}}$ B) $\pi = \frac{CRT}{M}$ C) $\pi = \frac{G}{M}$ D) $\frac{\eta_{sol}}{C} = K_m M$

5. Xaggins gidrodinamik faktor va polimer molekulasi qovushqoqligini hisobga olgan holda qanday nazariy tenglamani ishlab chiqdi?

A) eritmaning solishtirma qovushqoqligi B) qovushqoqlik haddi

C) nisbiy qovushqoqlik

D) xarakteristik qovushqoqlik

6. Polimer eritmlariga oid asosiy nazariy tushunchalarni tadbiq qilish uchun qo'yidagi qaysi shartlar mavjud bo'lishi kerak?

A) A.B.C

B) Ergan modda zarrachasi sferik shaklga ega bo'lishi va u erituvchi bilan o'zaro ta'sirlashmasligi kerak

C) dispers fazaning hajmi sistemaning umumiy hajmiga nisbatan nihoyatda kichik bo'lishi kerak

D) Ergan modda zarrachasi sferik shaklga ega bo'lishi

7. Qaysi vaqtda polimerning qovushqoqligini aniqlab bo'lmaydi?

A) polimer bo'kkanda B) suyultirilgan eritmada

C) konsentrasiyasi o'rtacha bo'lgan eritmada

D) to'yingan eritmada

8. Polimer eritmaları osmotik bosimni ifodalovchi formulani toping.

A) $\pi = \frac{RT}{M}C + bc^2$ B) $\pi = \frac{PT}{M}C + b^2c$ C) $\pi = \frac{RP}{M}C + bc$ D) $\pi = \frac{RT}{M}C$

9. Polimerlarning suyultirilgan eritmalarining qanday xossasini o'rganish orqali o'rtacha soniy molekulyar massani aniqlash mumkin?

A) osmotik bosim B) porsial bosimni C) konsentrasiyasini D) A va B

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

A) 40000- 1000000 B) 100000 – 1000000 C) 40000- 500000 D) 10000 – 500000

VII. POLIMERNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR – MASSAVIY TAQSIMLANISHI

Quyida molekulyar moddalar uchun molekulyar massa M o'zgarish qiymatiga ega bo'lib, shu moddaning xarakterli kattaligi hisoblanadi.

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

O'rtacha molekulyar massa

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

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

bunda, α - o'rtachalash darajasi

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

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

$$\bar{M} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{1}{\sum_i \frac{f_i}{M_i}} \quad (2)$$

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

O'rtacha massaviy molekulyar massa M_w ($\alpha = 1$):

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

M_z – o'rtacha vazniy molekulyar massa M_z ($\alpha = 2$):

$$\bar{M}_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i f_i M_i^2}{\sum_i f_i M_i} \quad (4)$$

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

Bir xil makromolekulalar aralashmasi uchun $M_n = M_w = M_z$, polidispers sistemalar uchun esa $M_n < M_w < M_z$ bo'lishini ko'rish oson. Amalda qo'llanilishi mumkin bo'lgan ma'lum diapozondagi qiymatga teng molekulyar massani aniqlash uchun umumiy usullarning yo'qligi va bu polidisperslikning o'rtacha xususiyatga ta'siri tyfayli molekulyar massani hisoblashda har xil usullardan foydalanishga to'g'ri keladi

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

$$M_n = \frac{M_1 N_1 + M_2 N_2 + \dots M_m N_m}{N_1 + N_2 + \dots N_m} = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} = \sum M_i N_i \quad (5)$$

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

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

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

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

$$M_w = \frac{M_1 G_1 + M_2 G_2 + \dots M_m G_m}{G_1 + G_2 + \dots G_m} = \frac{\sum M_i G_i}{\sum G_i} = \frac{\sum M_i^2 N_i}{\sum M_i N_i} \quad (6)$$

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

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

Yorug'likning sochilishi (yoyilishi) va sedimentasion muvozanati yordamida aniqlangan molekulyar massa polimerning o'rtacha massaviy molekulyar massasi to'g'risida ma'lumot beradi, chunki bu kattaliklar faqat polimer eritmasining konsentrasiyagagina bog'liq bo'lmay, balki polimer molekulalarining massasiga, disperslik darajasiga ham bog'liq. M_z - o'rtacha molekulyar massa quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$M_z = \frac{\sum M_i^3 G_i}{\sum M_i G_i} = \frac{\sum M_i^3 N_i}{\sum M_i^2 N_i} = \frac{\sum M_i^3 n_i}{\sum M_i^2 n_i} \quad (7)$$

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

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

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

Odatda o'rtacha molekulyar massalarning bir-biriga nisbatan katta-kichikligi quyidagi tengsizlik nisbatida bo'ladi.

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

masalan, polietilenning $(-CH_2-CH_2-)_n$ N molekulasining molekulyar massasi 28000 ga teng, 3N molekulasi esa - 140000.

Polimerning molekulyar massasi qanday?

O'rtacha (soniy) qiymatini topamiz:

$$M_{or}(polimer) = \frac{28000 \cdot N + 140000 \cdot 3N}{4N} = \frac{28000 + 420000}{4} = 112000$$

Bu holda polimerlanishning o'rtacha raqamiy darajasi n_{or} quyidagiga teng:

$$n_{or} = \frac{M_{or}(polimer)}{M_{(C_2H_4)}} = \frac{112000}{28} = 4000$$

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

7.1.-laboratoriya mashg'uloti

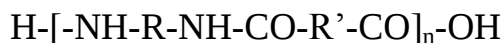
POLIAMIDLARNING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab, molekulyar massani hisoblash.

Reaktivlar: poliamid namunasi, HCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, KOH ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, metiloranj

Idish va asboblari: hajmi 250 ml li shlifli konussimon kolbalar, byuretkalar, Byuxner voronkasi

Ishning bajarilishi: Poliamidlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra yuqori molekulyar aminokislotalar deb qaralishi mumkin:



1 g polimerga to'g'ri keladigan karboksil guruhlar soni uning molekulyar massasiga bog'liq bo'lib, bu aminoguruhlariga ham tegishli.

Qator poliamidlar oddiy organik erituvchilarda erimaydi, ammo krizol va fenolda oson eriydi. Shunday poliamidlar (masalan, ba'zi sopolimerlar va N – o'rindosh poliamidlar) ham borki, ular spirtlarda yaxshi eriydi. Poliamidlar tahlili uchun ularning eruvchanligiga qarab tayyorlash usulini tanlash lozim. Spirtida erimaydigan poliamidni avval maydalab, so'ng krizol yoki dimetilformamidda eritiladi. Shu eritmani juda tez aralashtirilgan holda spirtga quyiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlanib erituvchi batamom chiqib ketguncha spirt bilan yuviladi va havoda sovutiladi. Spirt eriydigan poliamidning spirtli eritmasidan suvda choktiriladi. Byuxner voronkasida cho'kma filtrlanib issiq suv bilan ko'p marta yuviladi va vakuum eksikatorida sulfat kislota ustida quritiladi.

Amin sonini aniqlash. 2 ta aniq tortilgan (0,5 – 1,0 g) poliamid namunasini shlifli yopqichi bo'lgan konussimon kolbaga solinadi va ustiga 25 ml 0,1 n li HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajriba qo'yiladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kalsiy gidroksidning spirtidagi 0,1 n li eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1 g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (A.S.) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$A.S. = \frac{(aT - bT) \cdot 1000 \cdot 2,5}{g}$$

Bu yerda

a – nazorat tajribasida sarf bo'lgan HCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasining miqdori, ml;

b - KOH ning 0,1 n li spirtidagi eritmasining polimerli tajribasida sarf bo'lgan miqdori, ml;

g – namuna massasi, g;

T – HCl titri, g/ml;

T – KOH ning HCl bo'yicha titri, g/ml;

Spirtida eriydigan polimerlarning amin sonini polimerning spirtli eritmasini HCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin.

Molekulyar massani quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{A.S.}$$

Makromolekula ikkala uchidagi guruhlar bo'yicha molekulyar massani hisoblash uchun amin sonini 1 g moddaga to'g'ri kelgan KOH ning miqdori (mg) bilan ifodalash mumkin. Buning uchun 0,1 n li kislotaning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo'yicha olingan 0,1 n li kislotaning eritmasi titriga ko'paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.S + A.S.}$$

Poliamidlar kislota sonini poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmalarini potensiometrlik titrlash usuli bilan (bu ayniqsa kuchsiz asos xususiyatiga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega) yoki polimer eritmalarini xlorid kislota bilan bevosita tayyorlangandagi elektr qarshiligini o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

7.2.-laboratoriya mashg'uloti

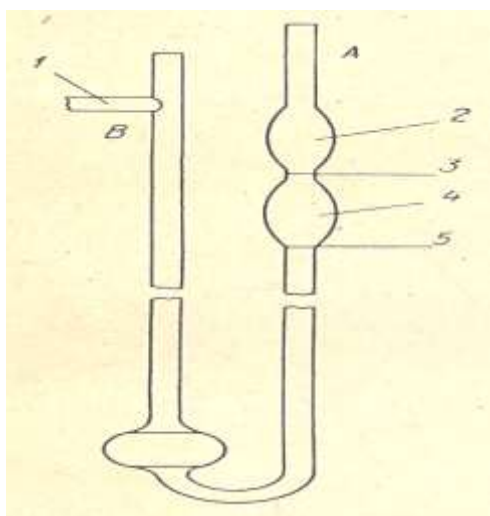
POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASINI VISKOZIMETRIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Turli xil konsentratsiyali polimer eritmaları qovushqoqligini aniqlab, molekulyar massani hisoblash.

Reaktivlar: poliakrilamid, polivinilpirrolidon, polistirol, polimetilmetakrilat yoki boshqa polimerlarni 0,2 g/100 ml konsentratsiyali eritmalar (o'qituvchi tomonidan beriladi).

Idish va asboblari: termostat, Ubbelode kapiyar viskozimetri (23 - rasm), sekundomer, pipetka, (10 ml li), rezina naycha, rezina nok.

Ishning bajarilishi: Ishning bajarilishi uchun polimer, erituvchi va harorat kitobning ilova qismida keltirilgan jadvalga asosan tanlanadi. Bu jadvalda tajriba sharoiti uchun Mark – Kun – Xauvink tenglamasining K va α qiymatlari ham keltirilgan.



23-rasm. Viskozimetr A va B – ustunlar, 1- chiqarish nayi, 2 va 4- kengayish, 3 va 5- belgilar.

Avvalo toza quritilgan viskozimetrga (1) erituvchi quyiladi va (4) naycha berkitilib turgan holda, (2) naychaning og'zi ochilganda erituvchi sharchadan viskozimetrning pastki qismiga oqib tusha boshlaydi. Sharchaning tepasiga qo'yilgan belgidan to kapillyarning yuqori qismidan oqib o'tish vaqti 3 – 4 marta sekundomer yordamida o'lchanadi. Shundan so'ng toza, quritilgan viskozimetrga birinchi eritma quyiladi. Eritmaning hajmi (odatda 7 – 8 ml) viskozimetrning kapillyari, yuqori va pastki sharchalarning to'lishiga yetarli bo'lishi kerak. Polimer eritmasi pipetka orqali aniq o'lchanishi lozim.

Birinchi qo'yilgan eritmani ham xuddi erituvchi bilan ishlangan tartibda viskozimetr sharchasidan o'tish vaqti o'lchanadi. Polimer eritmalarini suyultirish, shu viskozimetrning o'zida bajariladi. Buning uchun dastlab olingan eritmaning

ustiga teng hajmda pipetka orqali erituvchi quyiladi, 15 – 20 daqiqa eritmani muvozanatga keltguncha va uning harorati termostat haroratiga tenglashguncha kutib turiladi. Eritmani suyultirish kamida 3 marta amalga oshiriladi. Eritmaning har bir konsentratsiyasida bajariladigan ishlar xuddi yuqorida bayon etilganidek bajariladi. Olingan natijalar 44- jadvalga yoziladi.

44- jadval

N	Eritmaning konstanta- stiyasi, mol/l	Toza eri- tuvchining oqish vaqti, sek, τ_1	Eritmaning oqish vaqti, sek, τ_1	$\eta_{\text{mucb}} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{\text{con}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$	$\eta_{\text{rel}} = \frac{\eta_{\text{con}}}{C}$

Topshiriq:

1. Olingan natijalardan η_{rel} qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va grafikdan xarakteristik qovushqoqlikni toping.
2. Mark – Kun – Xauvink tenglamasi $[\eta] = KM^\alpha$ dan foydalanib polimerning molekulyar massasini hisoblang. K va α larning qiymatlari ilovada keltirilgan jadvaldan olinadi.

7.2.1.-laboratoriya mashg'uloti

MARK – KUN – XAUVINK TENGLAMASIDAGI

K VA α KO'RSATGICHLARINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polistirol – siklogeksan sistemasi uchun 34°C da Mark – Kun – Xauvink tenglamasidagi K va α doimiylarini aniqlash.

Reaktivlar: siklogeksan va konsentratsiyasi 0,5 g/dl bo'lgan polistirol 3 ta fraktsiyasining siklogeksandagi eritmalari.

Idish va asboblari: T-16 xilidagi termostat, Ubbelode viskozimetri, sekundomer, rezina nok, 10 ml li pipetka (2 dona), magnitli aralashtirgich.

Ishning bajarilishi: 7.2–ishda ko'rsatilgan usul bilan polistirolning 3 ta fraktsiyasi xarakteristik qovushqoqligini 34°C da aniqlanadi. Xona haroratida

polistirol va siklogeksan aralashmasi qavatlariga ajralib qolishi sababli uni qizdirib magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirib eritma holiga keltiriladi.

O'lchash ishlarini Ubbelodening kapillyar viskozimetrida amalga oshiriladi (7.2 – ishga qarang). Natijalarni yozish shakli ham xuddi 7.2 – dagidek amalga oshiriladi. Keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqlik grafigi chiziladi va undan polistirol 3 ta fraktsiyasi uchun xarakteristik qovushqoqlik topiladi. Molekulyar massa va xarakteristik qovushqoqlikni bilgan holda $\lg[\eta]$ ning $\lg M$ ga bog'liqlik grafigi chiziladi. Undan foydalanib $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$ tenglamasidan K va α aniqlanadi. Natijalar quyidagi 45- jadvalga yoziladi:

45- jadval

Fraktsiyalarning molekulyar massasi	$\lg M$	$\lg[\eta]$	K	A

Polimerning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan topiladi. Polimer eritmasining viskozimetrik tahlil usuli polimerning molekulyar massasi $\frac{\eta_{sol}}{C}$ ning C ga bog'liqlik grafigidan $[\eta]$ — xarakteristik qovushqoqlikni topib, sopolimer molekulyar massasi Mark - Kun - Xauvink formulasidan $[\eta] = KM^\alpha$ aniqlanadi, K va α — konstantalari poliakrilamidning gidroliz darajasiga bog'liqlik grafigidan topiladi.

Topshiriq:

1. Eritmadagi polistirol makromolekulasining shakli haqida xulosa qiling; polistirolning hamma fraktsiyalari uchun qo'zg'almagan o'lchamlar va segmentni hisoblang.
2. Polimer molekulyar massasi bilan segmentning o'lchami orasida bog'liqlik bor yoki yo'qligini tushuntiring.

7.2.2.-laboratoriya mashg'uloti

ERITMALARNING QOVUSHQOQLIGINI ANIQLASH USULI BILAN MOLEKULAR MASSANI TOPISH

Ishning maqsadi: eritmalarning qovushqoqligini o'rganish orqali polimerning molekulyar massasini topish.

Reaktivlar: poliizoprienning benzoldagi eritmasi ($C=0,25\text{g/dl}$) polimetilmetakrilatning benzoldagi, polistirolning toluoldagi, poliakrilonitrilning dimetilformamiddagi eritmaları.

Idish va asboblari: viskozimetr, sekundomer, rezina nok, 100 ml hajmli stilindr, 5 va 10 ml hajmli pipetka, 50 ml hajmli kolba, sovutgich.

Ishning bajarilishi: Poliizoprenning benzoldagi $0,25\text{g/dl}$ konsentratsiyali eritmasi tayyorlanadi. Buning uchun analitik tarozida $0,25\text{g}$ polimer o'lchanib, kolbaga solinadi. Unga 100 ml benzol quyiladi. Kolbadagi aralashmani ehtiyot bo'lib chayqatib teskari sovutgich o'rnatilib, suv hammomida polimer to'liq eriguncha qizdiriladi. To'liq eriganligi polimerning bo'kkan zarrachalari qolmaganligi bilan nazorat qilinadi. Eritma sovutiladi, qovushqoqligini aniqlash uchun beriladi.

Qovushqoqlikni aniqlash uchun viskozimetrdan foydalanadi. Avvalo uni yaxshilab yuvib, so'ngra quritish shkafida quritiladi. Pipetka yordamida 5 ml suyuqlik viskozimetr rezurvariga solinadi. So'ngra rezina nok yordamida suyuqlik kapilyar orqali viskozimetrning sharsimon qismiga ko'tariladi. Sekundomer bilan suyuqlikning oqib o'tish vaqti aniqlanadi. So'ngra C_1 konsentratsiyali polimer eritmasining oqib o'tish vaqti uch marotaba o'lchanadi va o'rtacha qiymati yozib quyiladi. Viskozimetr quritilib C_2 konsentratsiyali suyultirilgan polimer eritmasidan solib termostatda 10 minut davomida saqlanib, belgilar orasidan oqib o'tish vaqti aniqlanadi. Yana polimer eritmasini suyultirish davom ettiriladi. Olingan tajriba natijalari 46-jadvalga quyiladi.

46-jadval

Eritma konsentratsiyasi C , g/dl	Erituvchining oqib o'tish vaqti t_0 , sek	Eritma oqib o'tish vaqti t , sek	Nisbiy qovushqoqlik	Solishtirma qovushqoqlik	Keltirilgan qovushqoqlik

Topshiriq

- Jadvaldagi natijalar asosida keltirilgan qovushqoqlik bilan eritma konsentratsiyasi bog'liqlik grafigini tuzib, xarakteristik qovushqoqlikni toping.

2. Polimerning molekulyar massasini toping. Molekulyar massa quyidagi formula yordamida topiladi: K va α ilovadagi 9 - jadvaldan olinadi.

$$\lg M = \frac{(\lg[\eta] - \lg K)}{\alpha}$$

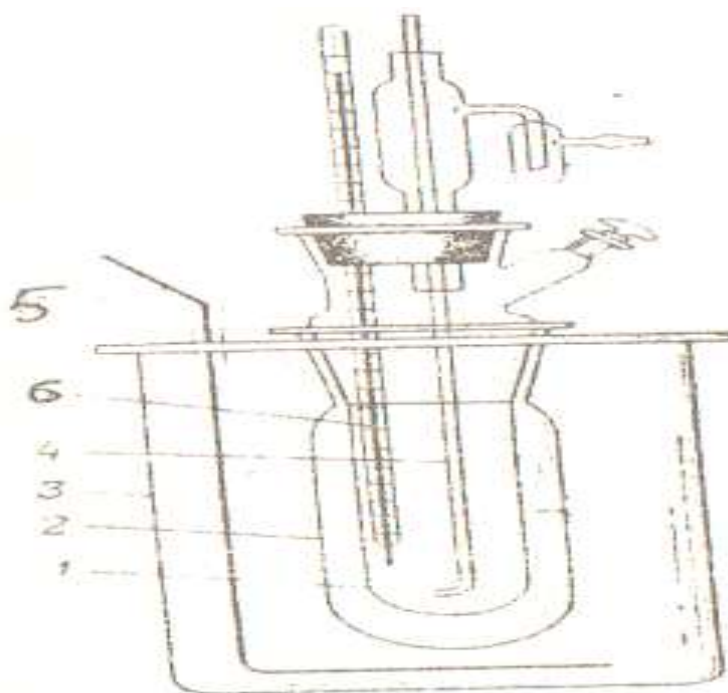
7.3.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI KRIOSKOPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Har xil konsentrasiyalı polimer eritmasi muzlash haroratini aniqlash va uning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: polimer, erituvchi, sovituvchi aralashma.

Idish va asboblari: krioskop (24- rasm) suv hammomi, 25 ml hajmli pipetka, shpatel, soat oynasi



24-rasm. Krioskopik usul bilan polimerning molekulyar massasini aniqlovchi asbob.

1- krioskop yacheyka; 2 – probirka; 3 – stakan; 4,5 – aralashtirgichlar;
6 – Bekman termometri

Ishning bajarilishi: Krioskop yacheykasini tortib olib unga 25 ml tozalangan erituvchi quyiladi va erituvchili krioskopni analitik tarozida tortib erituvchining og'irligi (P_0) aniqlanadi. Krioskop yacheykasini kriostatga

joylashtirib, erituvchini aralashtirgan holda (kriostatdagi sovutuvchi aralashmaning harorati erituvchining muzlash haroratidan $1 - 2^{\circ}\text{C}$ past bo'lishi kerak) muzlash harorati aniqlanadi. Bekman termometri yordamida yacheykadagi erituvchi haroratining o'zgarishi kuzatiladi.

Erituvchining o'ta sovutilganligi natijasida avvaliga harorat kristallanish haroratidan pastga tushib ketadi, so'ngra kristallanish issiqligi hisobiga harorat ko'tarilib keyinchalik o'zgarmay qoladi, Shu harorat erituvchining kristallanish haroratiga to'g'ri keladi.

Yacheykani kriostatdan olib iliq suvli suv hammomiga tushuriladi (suv hammomining harorati erituvchi kristallanishning suyuqlanish haroratidan $2 - 5^{\circ}\text{C}$ yuqori bo'lishi kerak). Erituvchi kristallari suyuqgandan keyin uning kristallanish harorati yana qaytadan aniqlanadi. Ikkala tajribada aniqlangan kristallanish haroratlarining o'rtachasi erituvchining kristallanish harorati (T_0) sifatida olinadi.

Analitik tarozida polimer namunasi $0,05\text{ g}$ atrofida tortib olinib (P_1) erituvchili krioskop yacheykasiga solinadi va to'liq eritiladi. So'ngra eritmaning kristallanish harorati (T_1) aniqlanadi. Suv hammomida yacheykadagi eritma eritilib, tajriba yana qaytariladi, Xuddi shunday tajribalar shu erituvchidagi polimerning 3 xil konsentrasiyalari eritmasi bilan ham qilinadi. Bunda polimerning qolgan namunalari ham yacheykadagi erituvchiga solinaveradi ($\Delta p^I = \Delta p^{II} = \Delta p^{III} = 0,05\text{g}$) Natijalar 47- jadvalga yoziladi.

47- jadval

№	Polimer miqdori, g	Polimer eritmasi konsentrasiyasi, %	Eritmaning kristallanish harorati, $^{\circ}\text{C}$	Muzlash haroratining pasayishi
1	P_1	$C_1 = (P_1 \cdot 100) / P_0$	T_1	$\Delta T_1 = T_0 - T_1$
2	$P_1 + \Delta p^I = P_2$	$C_2 = (P_2 \cdot 100) / P_0$	T_2	$\Delta T_2 = T_0 - T_2$
3	$P_2 + \Delta p^{II} = P_3$	$C_3 = (P_3 \cdot 100) / P_0$	T_3	$\Delta T_3 = T_0 - T_3$
4	$P_3 + \Delta p^{III} = P_4$	$C_4 = (P_4 \cdot 100) / P_0$	T_4	$\Delta T_4 = T_0 - T_4$

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida polimer eritmasining har bir konsentrasiyasi uchun $\Delta T/C$ hisoblanadi va $\Delta T/C$ ning C bo'yicha grafigi chiziladi. Hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni cheksiz suyultirishgacha ekstrapolyasiya qilib $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ topiladi. Topilgan $(\Delta T/C)_{c \rightarrow 0}$ qiymati va erituvchi krioskopik doimiysi (ilovadagi jadvalga qarang) polimerning o'rtacha raqamiy molekulyar massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi

$$M_n = \frac{K_k}{(\Delta T_k / C)_{c \rightarrow 0}}$$

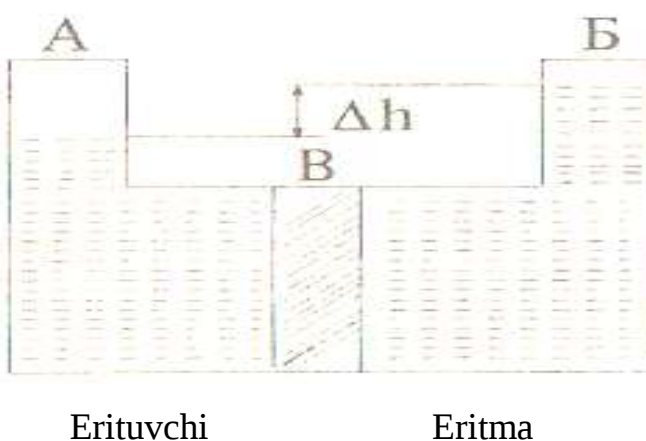
7.4.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERLARNING MOLEKULYAR MASSASINI OSMOMETPIK USULDA ANIQLASH

Ishning maqsadi: Polimer eritmasining har xil konsentrasiyalari eritmalari osmatik bosimini aniqlash va polimerning molekulyar massasini hisoblash.

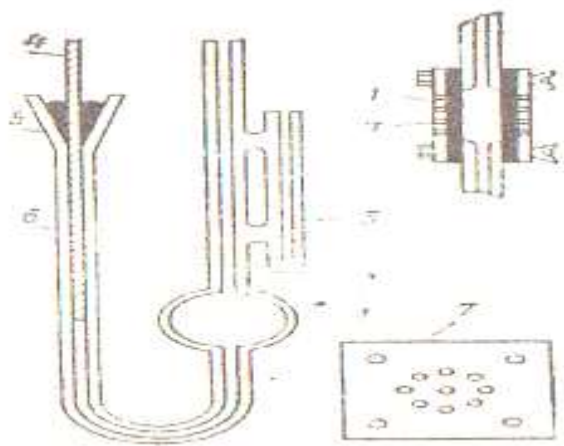
Reaktivlar: polimer - polistirol, erituvchi - toluol, simob.

Idish va asboblari: Simm-Meyerson (25- rasm) osmometri, osmometr uchun idish (26 - rasm), yarim o'tkazgich membranalar, thermostat, katetometr, 100 ml hajmli o'lchov kolbalar, shlifli qopqog'i bilan (4 ta), 50 ml li stakan, uzun ignasi bilan 10 ml li shipis, shpatel, soat oynasi



25-rasm. Osmometr sxemasi:

A,B - kapilayrlar; B – yarim o'tkazgich membrana



26-rasm. Simm-Meyerson osmometri

Simm-Meyerson osmometri shisha yacheyka (1) (hajmi 3 ml) dan iborat bo'lib, unga ikkita kapillyar ulandan. Kapillyarning bittasi ($d=0,5$ mm) (2) o'lchash uchun, ikkinchi kapillyar (6) esa ($d=2$ mm) uskunani eritma bilan to'ldirishga xizmat qiladi.

Yacheykaning (1) ikki tomoni juda tekis qilib shliflangan, uning ikkala tomoni sellofandan yoki boshqa materialdan tayyorlangan membrana bilan qoplanib, 7 – moslama bilan siqib qo'yiladi. Kapillyar eritma bilan to'lg'azilgan metallardan yasalgan sterjen bilan kapillyarni yuqori qismi berkitiladi. 3 – kapillyar solishtirilish uchun xizmat qilib, erituvchining satxini ko'rsatib turadi.

Ishning bajarilishi: Polimerning 4 xil konsentratsiyali eritmasini tayyorlash uchun hajmi 100 ml bo'lgan 4 ta o'lchov kolbasiga 0,05; 0,075; 0,100 va 0,125 g miqdorida qayta cho'ktirilgan va doimiy og'irlikka ega bo'lguncha quritilgan polimer solib ustiga tozalangan erituvchidan 50 ml dan quyiladi. Polimer to'liq erib ketgach shipis yordamida yacheykaga kapilyar orqali eritma quyiladi. So'ngra kapilyarga nixrom sim kiritilib, kapilyarning kengaygan joyiga simob quyiladi. To'ldirilgan ushbu osmometrni idishga solinadi va erituvchi sathi solishtirish kapilyari pastki qismidan 1 ml yuqori qilib erituvchi quyiladi. Idishni qopqog'i bilan yopib $30 \pm 0,01^{\circ}\text{C}$ li termostatga joylashtirilib 30 daqiqa davomida eritma harorati muvozanatga keltiriladi. So'ngra sim (4) vositasida kapilyar (2) dagi eritma sathini 3 kapilyardagi erituvchi sathiga to'g'rilanadi. Bu o'lchashlarning boshlanishi deb olinadi. Katetometr yordamida Δh o'zgarmas

qiymatga ega bo'lguncha osmometr kapilyarlaridagi suyuqliklar sathlarining farqi har soatda o'lchab turiladi. Muvizanatga kelgan Δh 3 – 4 soat mobaynida o'zgarmasligi kerak.

Olingan natijalarning ishonchli ekanligini tekshirish uchun sim (4) vositasida o'lchov kapilyari (2) dagi sathni muvozanat qiymatidan 0,5 ml yuqori ko'tariladi va uning o'zgarishini teskari yo'nalishda o'lchanadi. Suyuqlik sathining so'nggi holati bilan dastlabki holati orasidagi farq 0,05ml dan ortiq bo'lishi kerak emas.

Eng past konsentratsiyali polimer eritmasini o'lchab bo'lgandan so'ng yuqori konsentratsiyali eritmalar o'lchanadi. Har bir konsentratsiyali eritmani o'lchab bo'lgandan keyin osmometrni navbatdagi konsentratsiyali eritmaning 2 – 3 ml miqdori bilan 2 – 3 marta yuviladi. Osmometrni o'lchashlar oldidan erituvchi bilan yuvish mumkin emas.

Tajribani tugatib osmometr bo'shatiladi va erituvchi bilan kamida 3 marta yuviladi, so'ngra shu erituvchi bilan to'ldirib qo'yiladi.

Polimer eritmasining har bir konsentratsiyasi uchun o'lchov kapillyari (2) dagi (h_1) va solishtirish kapillyari (3) dagi (h_2) suyuqlik sathining vaqt bo'yicha o'zgarishi o'lchanadi va kapillyardagi suyuqliklar sathining farqi (Δh) topiladi. Natijalar 48-jadvalga yoziladi.

48- jadval

Vaqt τ , soat	h_1 , mm	h_2 , mm	Δh , mm

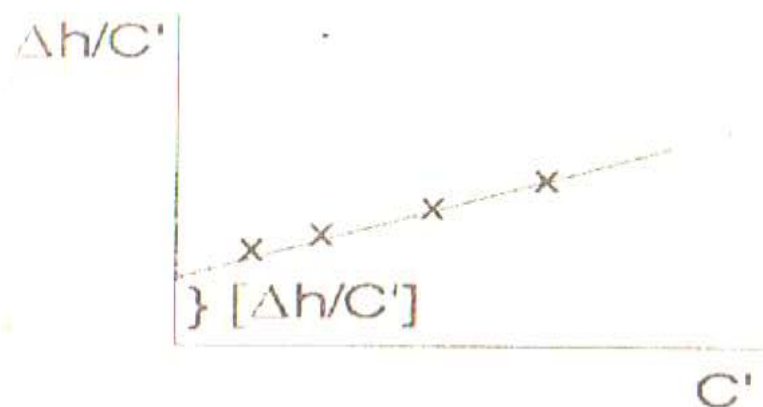
Natijalarni hisoblash. Osmatik bosimi o'lchanishi lozim bo'lgan polimer eritmasi konsentratsiyasini (C' , g/100) quyidagi formula orqali topiladi:

$$C' = \frac{p \cdot 100}{P + p}$$

Bunda p – polimer miqdori, g; P – erituvchi miqdori

Tajribada topilgan Δh asosida polimerning to'rt xil konsentrasiyali eritmasi uchun $\Delta h/C'$ topiladi va $\Delta h/C' = f(C')$ grafigi chiziladi. Grafikdagi to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiya qilib ordinata chizig'ida hosil bo'lgan kesmani $\Delta h/C'$ deb olinadi.

Agar $\Delta h/C' = f(C')$ grafigi to'g'ri chiziq hosil qilinsa, u holda $\sqrt{\Delta h/C'}$ ning C' bog'liqlik grafigi chiziladi va hosil bo'lgan to'g'ri chiziqni ekstrapolyasiya qilib $\sqrt{\Delta h/C'}$ qiymati topiladi.



Olingan natijani kvadratga ko'tarib $\Delta h/C'$ qiymati topiladi.

$\bar{M}_n$ ni hisoblash uchun $\bar{M}_n = RT/(\pi/C)$ tenglama yordamida topilgan $\Delta h/C'$ qiymatidan π/C qiymatiga o'tiladi. π ning qiymati (Pa da) $\pi = 0,0980665 \Delta h \cdot \rho$ (a) formula bilan hisoblanadi (ρ – erituvchi zichligi).

Polimer eritmasi konsentrasiyasini (g/ml) quyidagi nisbat orqali aniqlanadi: $C' = \frac{C \cdot \rho}{100}$ ning qiymatini (a) tenglamaga qo'yib quyidagi ifodani

$$\text{olamiz: } \frac{\pi}{C} = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 0,0980665 \rho (100 / \rho) = \left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066$$

π/C qiymatni (a) englamaga qo'yib

$$\bar{M}_n = \frac{RT}{\left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066} = \frac{8,3134 \cdot 10^3 T}{\left(\frac{\Delta h}{C'} \right) \cdot 9,8066} = \frac{8,479T}{\frac{\Delta h}{C'}} \text{ ifodani olamiz.}$$

30°C da $T = (273 + 30), K$;

$$\bar{M}_n = \frac{257000}{\frac{\Delta h}{C'}}$$

7.5.-laboratoriya mashg'uloti

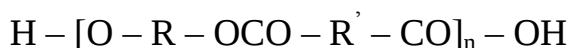
POLIEFIRLARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: poliefir polimerning molekulyar massasini kislota va gidroksil sonlarni aniqlash orqali topish.

Reaktivlar: poliefir polimeri KOH ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, 0,1 n li HCl eritmasi, fenolftalein, sirka angidridi bilan piridin aralashmasi, KOH ning 0,1 n li eritmasi.

Idish va asboblari: teskari sovutgich, kalstiy xloridli shisha naylar, 25 ml hajmli pipetka, 250 ml li konussimon kolbalar, byuretkalar, suv hammomi.

Ishning bajarilishi: agar chiziqli poliefirlarni yuqori molekulyar oksikislotalar sifatida qabul qilinsa, ularning molekulyar massasini makromolekulalar uchidagi karboksil guruhlar sonini aniqlash orqali topish mumkin:



Bunday polimerning eritmasini 0,1 n li kaliy gidroksidining spirtidagi eritmasi bilan titrlab kislota soni (K.S.) topiladi va undan makromolekula massasi quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi:

$$M = \frac{56 \cdot 1000}{K.S.}$$

bunda 56 – KOH ning molekulyar massasi; K.S. – 1 g polimerga to'g'ri kelgan KOH ning mg. larda olingan miqdori, ya'ni kislota soni.

Poliefir sintezida uchlarida ikkita gidroksil yoki ikkita karboksil guruhlar tutgan makromolekulalar ham hosil bo'lishi mumkin. Buni hisobga olgan holda ham gidroksil (gidroksil soni G.S.), ham karboksil (kislota soni K.S.), guruhlarini aniqlash maqsadga muvofiq bo'ladi. U holda yuqoridagi hisoblash formulasi quyidagicha yoziladi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.S. + G.S.}$$

Makromolekula uchlaridagi guruhlarini aniqlashdan avval polimerni qayta cho'ktirish kerak.

Kislota sonini aniqlash. 250 ml li konussimon kolbalarga ikkita (1–2g) aniq tortilgan qayta cho'ktirilgan polimer namunasi solib ustiga KOH ning 0,1 n li spirtli eritmasidan 25 ml.dan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimer namunasi solinmagan nazorat tajribasi ham o'tkaziladi.

Ikki soatdan keyin eritmalar filtrlanadi. Undan 10 ml olib 0,1 n HCl eritmasi bilan fenolftaleinning pushti rangi yo'qolguncha titrlanadi. Kislota soni quyidagi formula yordamida hisoblanadi.

$$K.S = \frac{(a - b)T \cdot 25 \cdot 1000}{g}.$$

Bunda a – nazorat tajribasida sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori (ml); b – namunali eritma uchun sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori (ml); g – polimer miqdori (g); T – HCl ning KOH bo'yicha titri (g/ml).

Ikki tajriba natijalari asosida K.S. ning o'rtacha qiymati olinadi.

Spirtda eriydigan polimerlar K.S. ni polimerning spirtli eritmasini KOH ning 0,1 n spirtli eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin.

Gidroksil sonini aniqlash: Shliflar orqali ulangan teskari sovutgichli ikkita konussimon kolbalarning har biriga 1 g dan polimer va astetillovchi aralashmada (12 ml suvni sirka ангидрид va 88 ml piridin) 25 ml solinadi. Uchinchi kolbaga esa nazorat tajriba uchun faqat astetillovchi aralashmadan 25 ml solinadi. Har bir sovutgich tepasiga kalstiy xlorli shisha naylar o'rnatilib, kolbalarni 60°C li suv hammomida 2 soat qizdiriladi.

Uchchala kolba sovugach har biriga 25 ml dan distillangan suv quyiladi va hosil bo'lgan sirka kislotasini fenolftalein ishtirokida 0,5 n KOH eritmasi bilan titrlanadi.

1g gidroksil tutgan birikmaga to'g'ri keladigan KOH (mg) miqdori – gidroksil soni quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$G.S. = \frac{(a - b)T \cdot 2,5 \cdot 1000}{g}.$$

Bunda a – KOH ning nazorat tajribada titrlashga sarflangan 0,1 n li eritma miqdori (ml); b–KOH ning namunali tajribada titrlashga sarflangan 0,1 n li eritma miqdori (ml); g–namunaning massasi (g); T–KOH eritmasining titri (g/ml).

Topshiriq:

1. Poliefirning molekulyar massasini kislota va gidroksil sonlarni aniqlash orqali toping.
2. Poliefirlarga misollar keltiring va ularning kimyoviy destruksiyanishini tushintiring.

7.5.1.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAMIDLARNING MOLEKULAR

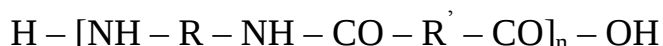
MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: poliamidlardagi amin guruhlarini (amin sonini) aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblash.

Reaktivlar: poliamid namunasi, HCl ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, KOH ning 0,1 n li spirtidagi eritmasi, metiloranj.

Idish va asboblari: hajmi 250 ml li shlifli konussimon kolbalar, byuretkalar, stakanlar.

Ishning bajarilishi: poliamidlar kimyoviy tuzilishiga ko'ra yuqori molekulali aminokislotalar deb qaralishi mumkin:



1g polimerga to'g'ri keladigan karboksil va aminoguruhlar soni uning molekulyar massasiga bog'liq.

Qator poliamidlar oddiy organik erituvchilarda erimaydi, ammo krezol va fenolda oson eriydi. Shunday poliamidlar (masalan, ba'zi sopolimerlar va N – o'rindosh poliamidlar) ham borki, ular spirtlarda yaxshi eriydi. Poliamidlar tahlili uchun ularning eruvchanligiga qarab tayyorlash usulini tanlash lozim. Spirtida erimaydigan poliamidni avval maydalab, so'ng krezol yoki dimetilformamidda eritiladi. Shu eritmani juda tez aralashtirgan holda spirtga quyiladi. Hosil bo'lgan kukunsimon polimer Byuxner voronkasida filtrlanib erituvchi batamom ketguncha

spirt bilan yuviladi va havoda quritiladi. So'ngra poliamidni spirtli eritmasidan suvda cho'ktiriladi. Byuxner voronkasida cho'kma filtrlanib, issiq suv bilan ko'p marta yuviladi va vakuum eksikatorida sulfat kislota ustida quritiladi.

Amin sonini aniqlash: Ikkita aniq tortilgan (0,5–1,0g) poliamid namunasini shlifli yopqichi bo'lgan konussimon kolbaga solinadi va ustiga 25 ml 0,1 n li HCl ning spirtli eritmasidan quyiladi. Bir vaqtning o'zida polimersiz nazorat tajribasi bajariladi. 3 soatdan so'ng kolbalardagi aralashmalar filtrlanib, 10 ml filtrat olinadi va kaliy gidroksidning spirtidagi 0,1 n eritmasi bilan metiloranj ishtirokida titrlanadi.

1g poliamidga to'g'ri kelgan xlorid kislota miqdori (mg) amin soni (A.S.) deyiladi va ushbu formula orqali hisoblanadi:

$$A.S. = \frac{(aT - bT) \cdot 1000 \cdot 2,5}{g}$$

bu yerda a– nazorat tajribasida sarf bo'lgan 0,1 n HCl eritmasining miqdori, ml; b–KOH 0,1 n li eritmasining polimerli tajribada sarf bo'lgan miqdori, ml; g – namuna massasi, T – HCl titri, g/ml; T – KOH ning HCl bo'yicha titri, g/ml.

Spirtida eriydigan polimerlarni amin sonini polimerning spirtli eritmasini HCl 0,1 n li spirtli eritmasi bilan bevosita titrlab aniqlash mumkin. Molekulyar massasi quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$M = \frac{36 \cdot 1000}{A.C.}$$

Makromolekulalar ikkala uchidagi guruhlar bo'yicha molekulyar massani hisoblash uchun amin sonini 1 g moddaga to'g'ri kelgan KOH ning miqdori (mg) bilan hisoblanadi. Buning uchun 0,1 n li kislota ning millilitrdagi miqdorini (a) KOH bo'yicha olingan 0,1 n li kislota eritmasi titrga ko'paytirish kerak. U holda molekulyar massani ushbu formula bilan topiladi:

$$M = \frac{56 \cdot 2 \cdot 1000}{K.S. + A.S.}$$

Poliamidlar kislota sonini poliefirlar kislota soni kabi aniqlanadi.

Amin soni va kislota sonini suvsiz eritmaları potentsiometrik titrlash usuli bilan (bu ayniqsa kuchsiz asos xususiyatga ega bo'lgan, aromatik diaminlardan olingan polimerlarni tahlil qilishda katta ahamiyatga ega), yoki polimer eritmalarini xlorid kislota bilan bevosita tayyorlagandagi elektr qarshilikni o'lchash usuli bilan ham aniqlash mumkin.

Topshiriq:

1. Poliamidlardagi amin guruhlarini aniqlab polimerning molekulyar massasini hisoblang.
2. Poliamidlarlarga misollar keltiring va ularning atsedolizini tushintiring.

7.6.-laboratoriya mashg'uloti

EPOKSID SMOLALARINING MOLEKULYAR MASSASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: epoksid smolasidagi eroksid sonini aniqlash orqali uning molekulyar massasini hisoblash.

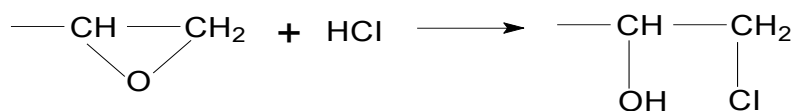
Reaktivlar: epoksid smolasi, HCl ning 0,2 n li va NaOH ning 0,1 n li asetondagi eritmaları, fenolftalein.

Idish va asboblari: hajmi 250 ml li shlifli konussimon kolbalar, byuretkalar, pipetka, stakanlar.

Ishning bajarilishi: Epoksid smolalarning makromolekulalari uchlarida epoksid guruhlar tutadi. Epoksid guruhlar miqdorini (E) aniqlash orqali chiziqsimon epoksid smolalar molekulyar massasini quyidagi tenglama orqali hisoblash mumkin.

$$M_n = \frac{(43 \cdot 2 \cdot 1000)}{E}$$

Epoksid guruhlar miqdorini topish, ularning vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishib xlorgidrin hosil qilish xossasiga asoslangan:



Ko'pincha epoksid guruhlar foizini emas balki "epoksid ekvivalent" yoki "epoksid soni" aniqlanadi.

Epoksid ekvivalent – grammlarda ifodalangan bir gramm ekvivalent massadir.

Epoksid soni – 100 g oligomerdagi epoksid guruhlar sonidir. Epoksid sonini 100 ga bo'lib epoksid ekvivalent qiymati topiladi.

0,0002 g aniqlikdagi tortilgan oligomer namunasini (0,2 -0,6 g) konussimon kolbara solib ustiga HCl ning 0,2 n li asetondagi eritmasidan pipetkada 30 ml quyamiz. Kolbani yopqich bilan yopib 2,5 soat o'z holicha qoldiriladi va 10 ml aseton qo'shiladi. (titrlash vaqtida eritma loyqalanishini oldini olish uchun) Kolbadagi moddalarni aralashtirib keyin ortiqcha HCl ni fenolftalein ishtirokida NaOH ning 0,1 n li asetondagi eritmasi bilan titrlanadi. 2 ta namuna tahlil qilinadi. Natijalarning o'rtacha qiymati olinadi. Parallel ravishda polmer namunasiz tajriba qo'yiladi.

Epoksid guruhlar miqdori X ni (% da) quyidagi formula bilan hisoblanadi.

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot F \cdot 0,0043 \cdot 100}{g}$$

Bunda V_1 – polimersiz eritmani titrlash uchun sarf bo'lgan NaOH ning 0,1 n li eritmasining hajmi, ml;

V_2 – tahlil qilinayotgan namunani titrlash uchun sarf bo'lgan NaOH ning 0,1 n li eritmasining hajmi, ml;

F - NaOH ning 0,1 n li eritmasining 1 ml ga to'g'ri kelgan epoksid guruhlar miqdori, g.

g – namuna miqdori, g.

Eslatma:

- 1) HCl ning 0,2 n li asetondagi eritmasini tayyorlash uchun haydalgan quruq asetonning 1000 ml iga 17 ml konsentrlangan HCl ($\rho=1,18-1,9$ g/ml)
- 2) Tahlil qilishdan avval polimerning kislotali yoki ishqorliligi aniqlanadi. (0,1 n li ishqor yoki kislota eritmasi bilan titrlanadi) va hisoblash vaqtida tegishli tuzatma kiritiladi.

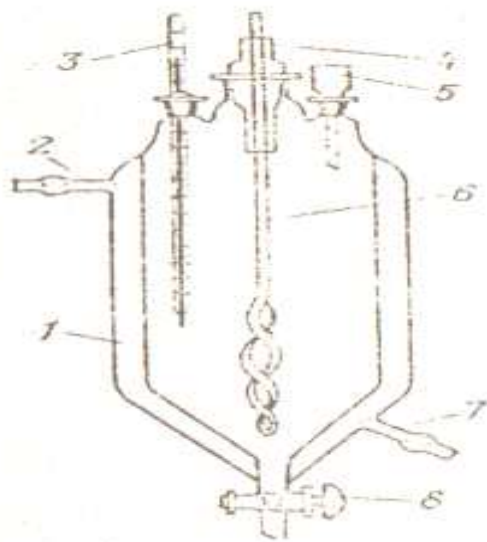
7.7.-laboratoriya mashg'uloti

BO'LAKLAB CHO'KTIRISH USULI BILAN POLIMERLARNING MOLEKULAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polimerni fraksiyalarga ajratish, har bir fraksiyaning miqdori va molekulyar massasini aniqlash hamda molekulyar - massaviy taqsimlanishning integral egri chizug'ini chizish.

Reaktivlar: namuna - polistirol, erituvchi - metiletilketon, cho'ktiruvchi – metil spirti, toluol - benzol.

Idish va asboblari: fraksiyalarga ajratish qurilmasi (27 - rasm): termometr(3), elektromexanik aralashtirgich (6), voronka (5), fraksiyalarni ajratib olish krani (8) va termostatlovchi qavat bilan jihozlangan hajmi 500 ml li uch og'izli kolbadan iborat. U – 10 markali termostat (2 ta), 0,1°C aniqlikdagi 50°C li termometr, 50 ml hajmli byuretk, hajmi 1000 ml li konussimon kolba, 300 ml (5 ta) va 500 ml hajmli stakanlar, shisha voronka, shisha paxta, suv nasos, vakuum eksikator, shpatel, soat shishasi.



27-rasm. Fraksiyalarga ajratish qurilmasi

1- termostatlovchi qobiq; 2,7 – naychalar; 3 – termometr; 4 – aralashtirgich uchun shlifli naycha; 5 – voronka; 6 – aralashtirgich; 8 - kran

Ishning bajarilishi: Fraksiyalashni polimer eritmasiga cho'tiruvchi qo'shib borish yo'li bilan amalga oshiriladi. Har gal cho'tiruvchi miqdorini oshira borib,

molekulyar massasi kamayib boruvchi polimer fraksiyalari olinadi. Fraksiyalash kolbasini 2 ta uch tarmoqli kran vositasida 2 ta suvli termostatga ulanadi. Kolbadagi eritma haroratini qurilmani termostatlarga navbati bilan ulab boshqarib turiladi.

1000 ml hajmli konussimon kolbaga 5 g qayta cho'ktirish va massasi o'zgarmas holga keltirilgan polistirol kukuni va 500 ml metiletilketon quyiladi. Polimer batamom erigandan so'ng, qattiq zarrachalardan tozalash uchun eritma paxtadan o'tkazilib filtrlanadi va fraksiyalovchi qurilmaga quyib aralashtirgan holda $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ da thermostat haroratigacha isitiladi. Eritmaga voronka orqali byuretkada barqaror loyqa hosil bo'lguncha tomchilatib metil spirt qo'shuiladi. Metil spirti zaharli va oson alanganadi. Shuning uchun tajriba mo'rili shakf ostida alangadan xoli holda bajarilishi kerak. So'ngra polimer eritmasini loyqa yo'qolguncha aralashtirib tirib qizdiriladi va aralashtirmasdan boshlang'ich haroratga kelguncha asta-sekin sovutiladi, bunda polimer fraksiyasi cho'maga tushadi. Fazalar to'liq qavatlarga ajraganidan keyin gelsimon fazani jo'mrak (8) orqali yig'gich – stakanga quyib olinadi.

Ajratib olingan gelni ozroq toluolda eritildi va aralashtirib turib eritma hajmiga nisbatan 10 marta ko'p metil spirti quyiladi. Tushgan cho'mani bir necha marta metil spirti bilan yuvib dekantasiya qilinadi va №3 filtr orqali filtrlab, filtratdagi cho'kmani yana metil spirt bilan yuviladi. Cho'kmani filtrdan tortilgan byuksga solinadi. Byuksni vakuum-eksikatorga joylashtirib 60°C da massasi o'zgarmasdan qolguncha quritiladi.

Navbatdagi fraksiyani olish uchun polimer eritmasiga 20°C tomchilatib metil spirt quyiladi. Spirt aralashmani aralashtirib turgan holda oq loyqa hosil bo'lguncha qo'shiladi. Fraksiyalash shu tarzda davom etaveradi. 10 ta fraksiya ajratib olingandan so'ng qolgan eritma juda suyulib ketadi, bu esa keyingi fraksiyalarni olishni murakkablashtirib qo'yadi va ko'p vaqt talab qiladi. Fraksiyalash samarasini oshirish uchun polimer eritmasi konsentrlanadi. Buning uchun 1% li eritma hosil bo'lguncha vakuumli suv nasosi vositasida eritmadagi

erituvchining ma'lum qismi bug'latiladi va fraksiyalash davom ettiriladi. So'ngra fraksiyadan erituvchini to'liq bug'latish natijada olinadi.

Dastlabki 3 – 5 farsiyalarni yuqoridagi usul bilan qayta fraksiyalanadi va yana 3-5 ta fraksiya olinadi.

Dastlabki va qayta fraksiyalash natijasida 15 – 20 ta fraksiya olinadi. Har bir fraksiyaning massasi P_i va viskozimetrik usul bilan molekulyar massalari M_i aniqlanadi. Tajriba natijalari 49- jadvalga yoziladi.

49-jadval

Dastlabki fraksiyalash			Qayta fraksiyalash		
Fraksiyalar tartib raqami, №	Fraksiyalar massasi, P_i	Fraksiyalar molekulyar massasi M_i	Fraksiyalar tartib raqami, №	Fraksiyalar massasi, P_i	Fraksiyalar molekulyar massasi M_i

50-jadval

Fraksiyalar tartib raqami, №	Fraksiyalar massasi, P_i	Fraksiyaning massa ulushi W_i	Fraksiyaning integral massa ulushi $W_x = \sum_{i=1}^x W_1$	$[\eta]_i$, ml/g	M_i

Natijalarni hisoblash. Olingan natijalar asosida har bir fraksiyaning massa ulushi hamma fraksiyaning massa ulushiga nisbati hisoblanadi:

$$W_i = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^x P_1}$$

Hamma fraksiyalarni M_i qiymatining ortib borishi tartibida bir qatorga joylashtiriladi va eng kichik molekulyar massali fraksiyadan boshlab hamma fraksiyalar ulushi yig'indisidagi har bir fraksiyaning integral massa ulushi aniqlanadi. Natijalar 49 – jadvalga yoziladi.

Fraksiyalashning to'g'ri amalga oshirilganligini tekshirish quyidagi formula orqali amalga oshiriladi:

$$[\eta] = \sum_{i=1}^x W_1[\eta]_i$$

Hamma fraksiyalar uchun $\sum_{i=1}^x W_1[\eta]_i$ qiymati fraksiyalanmagan polimerning $[\eta]$ ga teng bo'lishi kerak. Yuqoridagi tenglama bilan hisoblangan $[\eta]$ qiymati va tajriba yo'li bilan topilgan $[\eta]$ farqlari orqali polimer fraksiyalarining yo'qolgan qismi aniqlanadi. Agar $[\eta]$ ning hisoblab topilgan qiymati tajribadagidan katta bo'lsa u holda yo'qotish quyi molekulyar fraksiyalar hisobiga bo'ladi. Hisoblab topilgan $[\eta]$ qiymati tajriba asosida topilgan $[\eta]$ qiymatidan kichik bo'lsa yo'qotish yuqori molekulyar fraksiyalar hisobiga bo'ladi.

49 – jadvaldagi natijalar asosida $W_x - M_i$ koordinatalarida polimerning molekulyar – massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

7.8.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMERLARNING MOLEKULYAR-MASSAVIY TAQSIMLANISHINI BO'LAKLAB ERITISH USULI BILAN ANIQLASH

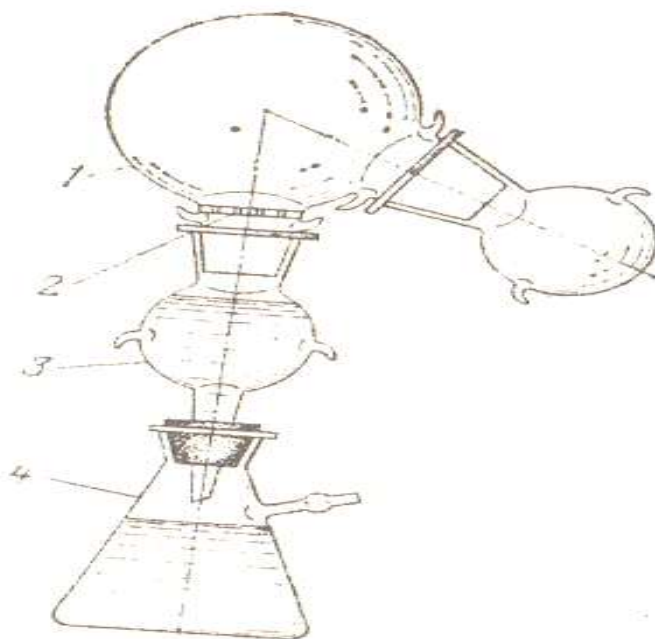
Ishning maqsadi: polimerni fraksiyalash, har bir fraksiya uchun polimerning massasi va molekulyar massasini aniqlash hamda molekulyar - massaviy taqsimlanishning integral egri chizug'ini chizish.

Reaktivlar: namuna - polistirol, erituvchi - benzol, ("krioskopiya uchun") cho'ktiruvchi – metil spirti.

Idish va asboblari: fraksiyalovchi qurilma (28- rasm): termometr(3), kristallizator (d=15-20 cm), vakuum –eksikator, suv bakuum nasosi, rektifikasion

klonka uchun shisha nasadka ($d = 0,5 \text{ mm}$, aylanish soni 1 - 2), suv hammami, Erlenmeyer kolbasi, keng og'izli 200 ml hajmli kolba, 100 ml hajmli silindr, Petri tovoqchasi, shpatel, soat oynasi.

Eritish yo'li bilan fraksiyalash hajmi 500 ml bo'lgan ikki og'izli kolbadan iborat qurilmada (28 - rasm) olib boriladi. Kolbaning bitta og'ziga shisha filtr (№2) ulangan. Ekstraktni ajratib olish uchun ikki og'izli kolba (1) kengaytiruvchi quvur (3) orqali Bunzen sklyankasi (4) ga va suv bakuum nasosga ulangan.



28-rasm. Bo'laklab eritish orqali fraksiyalash qurilmasi

Ishning bajarilishi: Fraksiyalash polimer pardasidan navbatma – navbat fraksiyalar ajratib olish bilan amalga oshiriladi. Buning uchun avval har xil tarkibli erituvchi - cho'tiruvchi aralashmalari tayyorlab olinadi. Polimer pardasini navbatma – navbat erituvchi bilan boyitib boruvchi aralashma bilan ishlash usuli vositasida molekulyar massasi oshirib boruvchi polimer fraksiyalari olinadi. Fraksiyalash tajribasini shisha donachalarini polimer pardasi bilan qoplashdan boshlanadi. Buning uchun 60 ml miqdordagi shisha donachalar benzol bilan yuvilib quritiladi, tortiladi va bir xil qalinlikda kristalizatorga solinadi, so'ngra polistirolning benzoldagi 1% li eritmasi quyiladi. Mo'rili shakf ostida erituvchi bug'latilib yuborilgandan so'ng donachalar tortilgan Petri tovoqchasiga solinadi va vakuum –eksikatorida 50°C da massasi o'zgarmay qolguncha quritiladi.

Polimer parda bilan qoplangan donachalarni fraksiyalash uchun kolba (1) ga solinadi va tarkibida 20% (hajmiy) benzol tutgan benzol va metil spirti aralashmasidan 100 ml quyiladi. Benzol va metil spirti bug'lari zaharli va tez alangalanuvchi bo'lganligi tajribani mo'rili shkafda olib boriladi.

Fraksiyalash kolbasini qopqoq bilan yopib harorati $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ da thermostatga joylashtirib 15 daqiqa davomida chayqatiladi. Termostatdan kolbani chiqarib olib filtrli og'izdagi qopqoq'i olib tashlanadi va kengaytiruvchi quvur orqali Bunzen sklyankasiga ulanadi, so'ngra suvli vacuum-nasos vositasida ekstrakt Bunzen sklyankasiga so'rib olinadi. Ekstraktda birinchi fraksiya bo'ladi.

Polimerli donachalar bor kolbaga yana 100 ml tarkibida 25-30% % (hajmiy) benzol tutgan benzol va metil spirti aralashmasidan 100 ml quyib ekstraksiyalash qaytariladi. Keyingi fraksiyalashda asta-sekin benzol va metil spirti aralashmasidagi benzol miqdori 100% gacha oshirib boriladi. Oxirgi ya'ni eng katta molekulyar massali fraksiyani ajratib olish uchun polimerli donachalarga benzol quyib 1 sutka davomida qoldiriladi.

Polimer fraksiyalarni ajratib olish uchun eritmani Bunzen sklyankasidan 200 ml hajmli keng og'izli kolbaga solinadi va 70°C li suv hammomida 10 – 15 ml eritma qolguncha mo'rili shkaf ostida bug'latiladi. Qolgan eritmani shlif qopqoqli Erlenmeyer kolbasiga quyib olinadi. Bug'latish amalga oshirilgan kolbaga ozgina benzol bilan chayqab Erlenmeyer kolbasini vakuumli qurutish shkafida massasi o'zgarmay qolguncha 50°C da qurutiladi. So'ngra har bir fraksiya massasi P_i va o'rtacha qovushqoq molekulyar massa M_i aniqlanadi. Natijalar 51-jadvalga yoziladi.

51- jadval

Fraksiyalar tartib raqami	Fraksiyalar massasi P_i , g	Molekulyar massa M_i

Natijalarni hisoblash. Amalga oshirilgan fraksiyalashning to'g'riligini aniqlash va hisoblashlarning aniqligi 7.7. ishda ko'rsatilgandek tekshiriladi. Fraksiyalab eritish natijalar quyidagi 52-jadvalga yoziladi.

52- jadval

Aralashma tarkibi (hajm,%)		Fraksiyalar massasi, P_i	Fraksiyaning massa ulushi W_i	Fraksiyaning integral massa ulushi $W_x = \sum_{i=1}^x W_i$	$[\eta]_i$, ml/g	M_i	$[\eta]_i W_i$
benzol	Metil spirti						

Natijalar asosida $W_x - M_i$ koordinatalarida molekulyar massaviy taqsimlanish integral egri chizig'i chiziladi.

Testlar

- Qaysi kattalik polimer eritmasining konsentrasiyasigagina bog'liq bo'lmay balki polimer molekulalarining massasiga disperslik darajasiga ham bog'liq?
A) o'rtacha massaviy B) o'rtacha vanzli C) o'rtacha raqamli D) o'rtacha hajmiy
- Polimerning molekulyar massasi qancha katta bo'lsa
A) konsentrasiyaga ta'sir qilmaydi
B) konsentrasiya shuncha katta bo'ladi
C) konsentrasiya shuncha kichik bo'ladi
D) konsentrasiyaga bog'liq holatda o'zgaradi
- Shtaundenger formulasi yordamida qanday molekulyar massali polimerlarning molekulyar massasini topish mumkin?
A) 300 dan 100 000 B) 500 dan 100 000
C) 300 dan 110 000 D) 600 dan 100 000
- O'rtacha soniy molekulyar massani topishning osmometr usuli qanday intervalda qo'llaniladi?

A) 40 000- 1000000 B) 100 000 – 1000000

C) 40 000- 500000 D) 10000 – 500000

5. Polivinilxloridning o'rtacha molekulyar massasi 10000 ga teng bo'lsa uning polimerlanish darajasi nechiga teng bo'ladi?

A) 1,60 B) 16,6 C) 16 D) 160

6. Polimerlanish darajasi 240 ga teng bo'lgan polietilen molekulasiining massasini (g) toping

A) $28 \cdot 10^{-2}$ B) 28 C) 240 D) $1,12 \cdot 10^{-24}$

7. $\frac{M_n}{M_w}$ Ushbu nisbat nimani anglatadi?

A) polimer massasini B) monomer sonini

C) polimerlanish darajasini D) polidisperslik darajasini

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

A) o'rtacha massaviy B) o'rtacha raqamli C) o'rtacha vaznli D) o'rtacha hajmiy

9. Polimerlarning qaysi xususiyati ularning o'rtacha molekulyar massasi bilan ifodalashga sabab bo'ladi?

A) polifunksionallik B) polimer molekulyar massasi yuqori bo'lishi

C) polimerlar asosiy zanjiri tarkibi turlicha bo'lishi D) polidisperslik

10. Polimer molekulyar massalari bilan suyultirilgan eritma qovushoqliklari orasidagi boglanishni ifodalovchi tenglama qaysi?

A) $M = \frac{\eta_{sol}}{KmC}$; B) $M = \frac{\eta_{sol}}{Km}$; C) $M = \frac{KmC}{\eta_{sol}}$; D) $M = \frac{\eta - m_0}{m_0}$

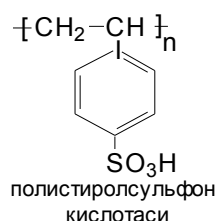
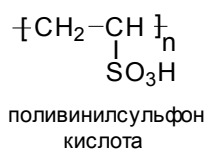
VIII. POLIELEKTROLITLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI

Eritmalarda ionlarga ajrala oladigan yuqori molekulyar birikmalarga polielektrolitlar deyiladi. Polielektrolitlar sanoatda keng qo'llaniladi va tabiiy polimerlarning eng ko'p qismini tashkil qiladi.

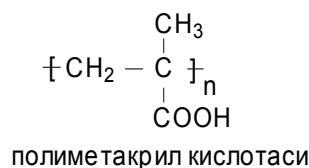
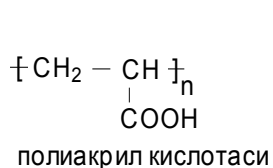
Polielektrolitlar ionlanadigan guruhlarining tabiatiga qarab uch turga bo'linadi.

1. Polikislotalar – tarkibida kislotali guruhlar tutgan polimerlar. Masalan:

a) Kuchli polikislotalar

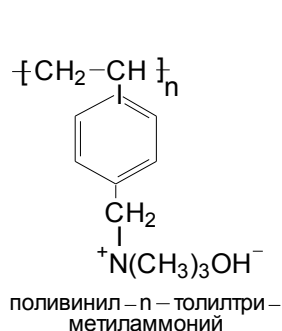


б) Kuchsiz polikislotalar

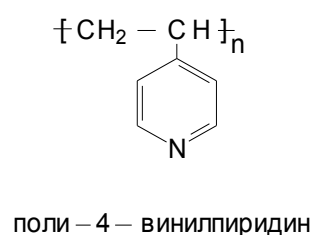
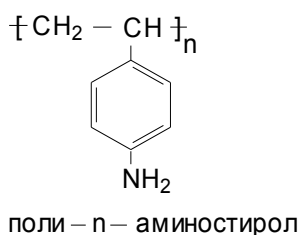


2. Poliasoslar – tarkibida asosli guruhlar tutgan polimerlar. Masalan:

a) Kuchli poliasoslar

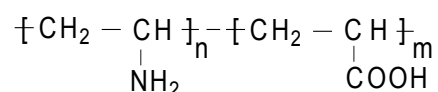


б) Kuchsiz poliasoslar

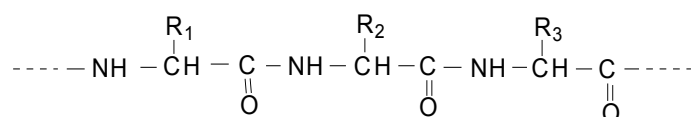


3. Poliamfolitlar – tarkibida kislotali va asosli guruhlar tutgan polimerlar.

Masalan: vinilamin bilan akril kislotasining sopolimeri:



Oqsillar turli xil (20 turga yaqin) α -aminokislotalarning sopolimerlari bo'lib quyidagi umumiy formulaga ega:



Bu yerda R_1 , R_2 va R_3 – ba'zilar kislotali, ba'zilar asosli guruhlar tutgan yon o'rindoshlar.

Polielektrolit eritmalarining gidrodinmik xossalari

Polielektrolit eritmalarining qovushqoqligini konsentrasiyaga bog'liqligi elektrolitmas polimerlarnikidan farq qiladi.

Ko'rinib turibdiki, polielektrolit eritmasini suyultirishi bilan uning keltirilgan qovushqoqligi, elektrolitmas polimerlarnikiga o'xshab kamayishi o'rniga, aksincha ortib boradi. Bu hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin: eritmaning suyultirishi polielektrolit molekulalaridan ionogen guruhlarni ko'proq dissosiyalanishiga olib keladi, natijada makromolekula ichidagi bir xil zaryadlar orasida elertroststik itarilish kuchayadi va u yoyiladi. Yuqorida ko'rsatilgan hodisaga “polielektrolit bo'kishi” deyiladi. Bunday “bo'lishdan” elektrolit qo'shish bilan qutilish mumkin, chunki elektrolit tarkibidagi ionlar makromolekulaning zaryadlarini ekranlaydi, natijada elertrostatik itarilish yo'qoladi. Ayniqsa qovushqoqlikni o'rganishda izoion suyultirish usuli katta ahamiyatga egadir. Eritmaning ion kuchini doimiy qilib ushlab tirish uchun uning kamayishini quyi molekulayar elektrolit qo'shish yordamida qoplash mumkin. Eritmaning umumiy ion kuchi (I) quyi molekulayar elektrolit (I_{qme}) va polielektrolitning (I_{pe}) ion kuchlarini yig'indisidan iborat bo'ladi.

$$I = I_{\text{qme}} + I_{\text{pe}}$$

Ion kuchini doimiy ushlab turishning murakkabligi I_{pe} qiymatini noaniqligidir. Agar polielektrolit kuchli bo'lsa:

$$I_{pe} = c\psi$$

Bu yerda c – polielektrolitning konsentrasiyasi mol/l

Ψ -bog'lanmagan qarama –qarshi ionlarning uzishi.

Odatda $\psi \sim 1$ chunki qarama –qarshi C_0 konsentrasiyaga ega bo'lgan polielektrolitning tuzli suvdagi eritmasini X_∞ doimiy konsentrasiyali neytral eritmasi bilan suyultiriladi. Amalda suyultirishni to'xtatib qovushqoqlikning konsentrasiyaga bog'liqligi to'g'ri chiziqli ko'rinishga kelmaguncha, tuzning har xil konsentrasiyali eritmalari bilan olib boriladi. Bu holda tuzning konsentrasiyasi dastlabki polielektrolit eritmasining ion kuchiga teng bo'lib qoladi, ya'ni

$$X_\infty = C_0\phi$$

Tenglamadan foydalanib bog'lanmagan qarama –qarshi ionlarning va $(1-\phi)$ bog'langan qarama –qarshi ionlarning ulishini topish mumkin.

Polielektrolit eritmalarining qovushqoqlikni konsentrasiyaga bog'liqligini ifodalash uchun Fuoss quyidagi empirik tenglamasini taklif qilgan:

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}}$$

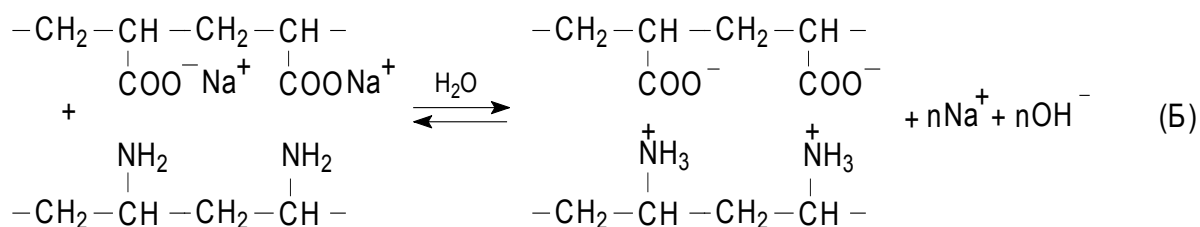
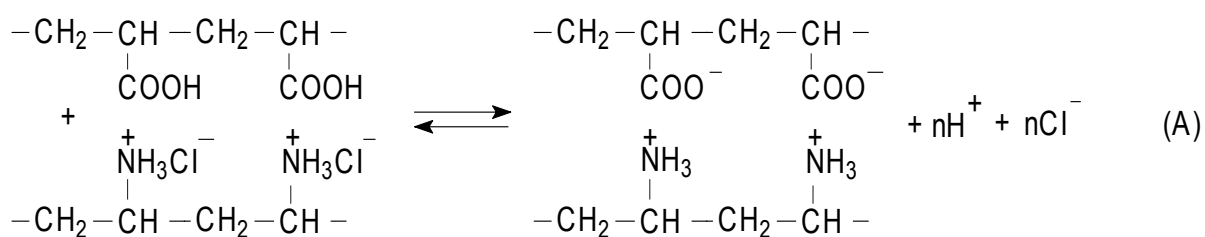
Bu tenglamadan ko'rinishidagi qovushqoqlik $\frac{1}{\sqrt{C}}$ ga to'g'ri proporsionaldir. Agar $C \rightarrow 0$ bo'lsa, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi.

$$\frac{C}{\eta_{sol}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C}$$

Bu yerda A va B konstantalardir: A – maksimal ionlangan polimer molekula hajmini ko'rsatadi, B – polion va unga qarama –qarshi zaryadlangan ionlar orasidagi elektrostatik tortishuv qiymatini belgilaydi.

Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar

Quyi molekulyar elektrolitlar orasida boradigan kimyoviy reaksiyalar bilan polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar kooperativ xususiyatga ega bo'lganliklari bilan farq qiladilar misol tariqasida kislotali va ishqoriy muhitlar almashuvi reaksiyasini ko'rib chiqamiz:



Ikkala reaksiya ham muvozanat o'ng tomonga siljigan yani kuchsiz polimer kislotasi kuchli quyimolekulyar kislotatani, uning polimer asos bilan bergan tuzidan siqib chiqargan kuchsiz polimer asos esa polimer kislotaning tuzi bilan ta'sirlanib kuchli asos hosil qiladi. Agar yuqorida ko'rsatib o'tilgan reaksiyalar quyimolekulyar elektrolitlar oralarida borganda muvozanat asosan chap tomonga qarab siljigan bo'lar edi (A) va (B) reaksiyalarning mahsulotlaridan biri, dastlabki polimer komponentlarning stexiometrik nisbatda olingandagi va reaksiya to'liq borganda, tuz holdagi komplekslari bo'lib erimaydigan bo'ladilar va muvozanat o'ng tomonga siljigan bo'ladi.

Polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyani tugallanish darajasini θ -ni tuz hosil qilgan funksional guruhlarni umumiy funksional guruhlardagi ulushi sifatida aniqlash mumkin (qarama-qarshi zaryadlangan polielektrolitlar aralashmada ekvimol nisbatda bo'lganda):

$$\Theta = C_q / C_0$$

Bu yerda C_k ion bog'larni hosil qiluvchi funksional guruhlarning konsratsiya (mol/l bo'g'in bo'yicha) C_0 -polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi.

Kuchsiz kislota va poliasos tuzining aralashmasini potensimetrik titrlash egri chizig'idan eritmani har xil pHlaridagi θ -ni qiymatini quyidagi formula orqali hisoblash mumkin :

$$C_k = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{pk}$$

Bu yerda q - NaOH qo'shilgan ishqorning miqdori mol/ekv, V_0 – reaksiyon aralashmaning halmi l: $[H^+]$ - eritmadagi vodorod ionlarinig konsentratsiyasi mol/l $[H^+]_{PK}$ - reaksiyaga kirisha olmagan polikislotani eritmaga chiqarayotgan protonlarning konsentratsiyasi mol/l.

Tenglamadagi uchinchi a'zo $[H^+]_{IIIK}$ amaliy usul bilan aniqlab bo'lmasligi uchun uni $[H^+]_{PK} = \sqrt{K_{har.pk} C_0}$ tenglama yordamida hisoblash mumkin Bu yerda poliektrolitning xarakteristik ionlashish konstantasi. Lekin 1 tenglama bo'yicha hisoblar eritmaning pH ko'rsatkichi shu yoki unga teng vaqtdagina bajarilish mumkin

Ishqoriy muhitda boradigan kuchsiz asos va polikislota tuzi orasidagi reaksiyalarda θ quyidagi tenglama orqali topiladi :

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

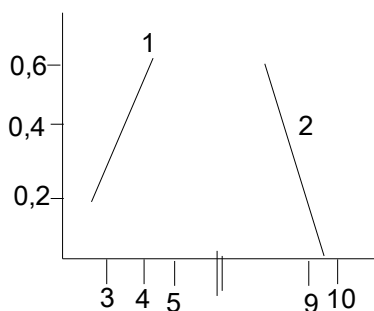
Bu yerda q - qo'shilgan kislotaning ekvivalent miqdori $[OH^-]$ - reaksiyon aralashmadagi gidrooksid ionlarining konsentratsiyasi mol/l; $[OH^-]_{PA}$ -reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidrooksid ionlarni konsentratsiyasi mol/l, uni $[OH^-]_{PA} = \sqrt{\frac{K_w C_0}{K_{har.PA}}}$ tenglama yordamida hisoblanadi K_w -suvning ion ko'paytmasi,

$K_{har.PA}$ - polielektrolitning xarakteristik ionlanish konstantasi

Yuqorida ko'rsatilgan tenglama bo'yicha hisoblarni faqatgina eritmani pOH^- ko'rsatkich poliasosning pOH^- dan katta yoki unga teng bo'lganida bajarish mumkin.

Tajribada keltirilgan θ -ni pHga bog'liqligini polielektrolitlar orasida boradigan reaksiyalar pH o'zgarishining juda tor oralig'ida kooperativ mexanizm bo'yicha borishlarini ko'rsatadi. Bu reaksiyalarni muhim xususiyatlaridan biri, qatnashyotgan reagentlarning polimerlanish darajasi yetarli darajada katta bo'lsa, reaksiyani muvozanat funksional guruhlarni lokal konsentratsiyasiga bog'liq bo'lgan tarzda polimerlarning eritmadagi umumiy konsentratsiyasiga bog'liq emasligidir. Shuning uchun polielektrolitlarni konsentratsiyasi bir necha barobar oshirilishi ham θ -ni pH ga bog'liqligiga ta'sir qilmaydi 29 - rasmda polikislota va

poliasosning tuzi orasida hamda poliasos bilan polikislota tuzi orasida boradigan reaksiyaning pH ga bog'liqligi keltirilgan



29 - rasm. Polikislota bilan poliasosni tuzi orasida (1) hamda poliasos bilan polikislota tuzi (2)orasida boradigan almashuv reaksiyasining unumini muhitning pH ga bog'liqligi

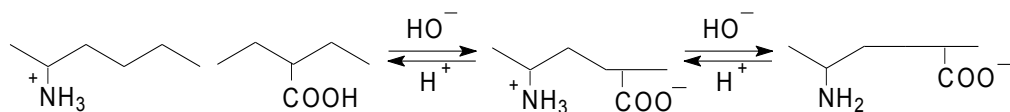
Agar sistemada oligomer molekulalari har xil uzunlikda bo'lsa, polimer tanlash yo'li bilan zanjiri uzunroq bo'lgan oligomer bilan ta'sirlanadi. Agar bir xil uzunlikdagi har xil oligomer matritsa bilan reaksiya kirishsa unda matritsa birinchi holda bog'lanish energiyasi yuqoriroq bo'lgan oligomer bilan bog'lanadi .

Poliamfolinlarning o'ziga xos xususiyatlari

Poliamfolit makromolekulalari bir vaqtda ham kislotali ham asosli guruhlarga egadir. Muhit pH ga qarab ular yoki polikislota yoki poliasos xossalarini namoyon qilishlari mumkin va bu holatlarda ularga, yuqorida bayon etilgan polielktrolitlar xossalarining barchasi xosdir. Lekin poliamfolitlar, har xil tabiatli guruhlar tutganlari uchun o'zlariga xos xususiyatlarga ega bo'ladilar. Poliamfolitlarni o'zlariga xos bo'lgan xususiyatlarni ular eritmalarining qovushqoqligi bilan pH ga bog'liqligini o'rganishda yaqqol ko'rish mumkin bo'ladi.

Poliamfolitlarni o'zlariga xos bo'lgan xususiyatlarini ular eritmalarining qovushqoqligini pH ga bog'liqligini o'rganishda yaqqol ko'rish mumkin bo'ladi. Eritmada, vodorod ionlarining ma'lum bir konsentrasiyasida, har qanday amfoter birikmada ionlangan asosli guruglarning soni ionlangan kislotali guruhlarning soniga teng bo'lib qoladi va bunday holat izoelektrik holat deb ataladi. Oqsil

molekulasi izoelektrik holatida ionlangan guruhlariga ega bo'lishiga qaramasdan, elektroneytral bo'ladi. Shartli ravishda bu holatni quyidagicha ko'rish mumkin:



Oqsillarning kislotaligi asoslilikidan kuchliroq bo'lganligi uchun, izoelektrik niqtasi $\text{pH}=7$ dan pastroq boladi. Ya'ni, izoelektrik niqtada, oqsil eritmasidagi ortiqcha karboksil guruhlarining ionlanishini bosib turish uchun ozgina kislota bo'lmog'i lozim.

Izoelektrik niqtada, makromolekulani butun uzunligi bo'yicha, bir xil miqdorda ionlangan asosli va kislotali guruhlar joylashganligi uchun, bukuluvchan makromolekula o'ralma (kalava) shakliga o'tadi. Har xil zaryadlangan ionogen guruhlarining tortilishi hisobiga, bu o'ralmaning zichligi maksimal entropiya yoki statistik ehtimollik hisoblariga javob beradigan o'ralmaga qaraganda zichroq bo'ladi. Shuning uchun izoelektrik niqtaga javob beradigan $\text{pH}=4,7$ jelatinaning eritmasi eng kihik qovushqoqlikka ega bo'ladi va bu holatda eritmadagi makromolekulalar qo'zg'almagan o'ralma (globula) shaklini egallab turishadi.

Ishqor yoki kislota qo'shilganda jelatinaning ionlanish darajasini oshiradi va pH ning ortishi kislota guruhlarini, pH ning kamayishi esa asosli guruhlarini dissosiasiyalanishiga olib keladi.

Ikkala kuzatilayotgan holatda ham, yangi paydo bo'lgan bir xil zaryadlar hisobiga polimer zanjiri yoyiladi va molekulyar o'ralmaning zichligi, bukiluvchan makromolekula hosil qilaoladigan o'ralmaning zichligiga qaraganda ancha kamayadi va bu esa eritmaning qovushqoqligini juda ham ortib ketishiga olib keladi. Kislotali va asosli guruhlarining dissosiasiyalanishi ma'lum bir darajaga yetganda (ko'pincha 80%), pH ning o'zgarishi eritmaning qovushqoqligini kamayishiga olib keladi. Chunki endi qo'shilayotgan elektrolitlarning ionlari polimer zanjirining zaryadlarini to'sadi va ularning o'zaro itarilishiga halaqit beradi. Shuni ham aytib o'tish kerakki polimer eritmalarining osmatik bosimini qiymati ularning makromolekulalarini hajmiga bog'liq bo'ladi. ($P=q/MRT/(V-B)$; bu yerda B -makromolekulaning hajmi). Shuning uchun polielektrolit

eritmalarning osmatik bosimi pH ga juda bog'liq bo'ladi va bu bog'lanish η -pH bog'lanishga o'xshab ketadi.

8.1.-laboratoriya mashg'uloti

KATIONIT VA ANIONITLARNING STATIK ALMASHINISH SIG'IMINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: kationit va anionitlarning statik almashinish sig'imini aniqlash

Reaktivlar: kationit va anionit, 0,1 n li NaOH eritmasi, 0,1 n li HCl eritmasi, aralash indikator (8 mg metal qizili va 160 mg metilen ko'kini 100 ml 50%li etil spirtida eritib tayyorlanadi), fenolftalein

Idish va asboblari: 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbalar, 25 ml va 100 ml li pipetlalar, byuretkalar, shisha filtr

Ishning bajarilishi:

A) Kationitning statik almashinish sig'imini aniqlash

Hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g H – ko'rinishdagi kationit solinadi, (H – kationit sintez qilish uchun tomizgich voronka, teskari sovutgich va mexanik aralashtirgich bilan jihozlangan uch og'izli tagi dumaloq kolbaga osh tuzining 20 % li eritmasidan 50 ml, polivinilspirtining 2% li eritmasidan 0,5 ml quyiladi. Aralashmani suv hammomida aralashtirib turib, 80°C darajagacha qizdiriladi (unda hammomning darajasi 90°C tashkil qiladi). So'ngra tomizgich voronkadan asta sekin 0,1 g benzoilperoksid va 0,1 ml divinilbenzol qo'shib eritilgan metakril kislotasidan 5 ml qo'shiladi. Eritmani 2 soat ko'rsatilgan darajada qizdiriladi va reaksiya to'xtatiladi. Hosil bo'lgan mayda donador polimer eritmadan ajratiladi va shisha filtrda to'liq H – ko'rinishga o'tkazish uchun 200 ml 2 n HCl ishlanadi va oqib tushayotgan suvda neytral muhit hosil bo'lguncha distillangan suvda yuviladi. Polimer filtr qog'oz ustida, havoda bir necha soat doimiy vaznga ega bo'lguncha quritiladi) unga 200 ml 0,1 n li NaOH eritmasidan quyiladi va 24 soat qoldiriladi. Ertasiga kationit suyuq fazadan filtrlanib ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib bir necha tomchi aralash indikator

qo'shilib 0,1 n li HCl eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash 3 marotaba olib boriladi va o'rtacha qiymat olinadi.

Kationitni statik almashuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_1 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

Bu yerda K - NaOH ni konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti;

K_1 – HCl ni konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti;

a – titrlanishga ketgan HCl ning hajmi;

g- kationitning massasi

B) Anionitning statik almashinish sig'imini aniqlash

Anionitni to'liq OH – ko'rinishga o'tkazish uchun 1,0 g ni hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga solinadi va ustiga 50 ml 2 n li NaOH eritmasi quyilib 3 soatga qoldiriladi, so'ngra shisha filtrga olinib, to oqib tushayotgan suv neytral muhit bermaguncha (indikator qog'oz yordamida aniqlanadi) distillangan suv bilan yuviladi va filtr qog'oz ustida eksikatorida vakuumda qurutiladi. So'ng hajmi 250 ml bo'lgan tagi yassi kolbaga analitik tarozida tortilgan 1,0 g OH – ko'rinishga anionit, 200 ml 0,1 n HCl solinadi va 1 sutka qoldiriladi. Ertasiga anionit suyuq fazada ajratiladi, filtratdan 25 ml olinib fenolftaleindan bir necha tomchi qo'shilib 0,1 n li NaOH yordamida titrlanadi. Titrlash 3 marotaba olib boriladi va hisoblar o'rtacha qiymat olinadi.

Anionitni statik almashuv sig'imi quyidagi tenglama bo'yicha hisoblanadi:

$$X_2 = \frac{200K - 8aK_1}{10g}$$

Bu yerda K - HCl ni konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti;

K_1 – NaOH ni konsentrasiyasini 0,1 n ga keltirish uchun qo'llaniladigan tuzatish koeffisienti;

a – titrlanishga ketgan NaOH ning hajmi;

g- anionitning massasi

8.2.-laboratoriya mashg'uloti

POLIAMFOLITNI IZOELEKTRIK NUQTASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: viskozimetriya usuli bilan jelatinaning izoelektrik nuqtasini aniqlash.

Reaktivlar: jelatina, NaOH ning 0,02 n suvdagi eritmasi, HCl ning 0,03n suvdagi eritmasi.

Idish va asboblari: pH – metr, analitik tarozi, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 50 ml li stakan, 50 ml li tubi yassi kolba, 25 ml stilindr, 20 ml li byuretka 2 dona.

Ishning bajarilishi: Jelatinaning izoelektrik nuqtasini, ishqor va kislota bilan titrlash jarayonida, uning eritma qovushqoqligini o'zgarishiga qarab aniqlanadi. Jelatinani suvdagi 1,0 % eritmasidan 50 ml tayyorlanadi: tayyorlashda doimiy aralashtirish va harorat 40°C dan oshmasligi zarur.

Stakanga 20 ml tayyorlangan eritma olinib 0,03n HCl eritmasi bilan titrlanadi, bir vaqt ichida eritmaning qovushqoqligi xuddi birinchi ishda ko'rsatilganidek o'lchanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma va titrlanish jarayonida pH - ning 4,75; 4,5; 4,25; 4,0; 3,5; 3,0; 2,5; va 2,1 qiymatlari atrofida o'lchanadi. Titrlash tugaganidan so'ng pH - metr elektrodleri distillangan suv bilan, viskozimetr esa issiq suv bilan yuviladi va distillangan suvning oqish vaqti topiladi.

Xuddi shu tarzda jelatinaning yangi 20 ml eritmasi 0,02 n NaOH bilan titrlanadi. Qovushqoqlik dastlabki eritma pH ning 6,0; 8,0; 9,0; 10,0; qiymatlari atrofida o'lchanadi. Erituvchi (toza suvning) oqish vaqti τ_0

Olingan natijalar quyidagi 53 - jadvalga yoziladi.

53 - jadval

Ishqor yoki kislotaning qo'shilgan miqdori, ml	pH	τ – eritma- ning vaqti, sek	$\eta_{\text{huc.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{co.n.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Topshiriq:

1. Jelatina eritmasi uchun potenstiometrik titrlanish va solishtirma qovushqoqlikni pH ga bog'liqlik egri chiziqlari chizib jelatinani izoelektrik nuqtasi ko'rsating.

2. Poliamfolitning izoelektrik nuqtasi qanday aniqlanadi?

8.3.-laboratoriya mashg'uloti

SUVLI VA TUZLI POLIELEKTROLIT ERITMALARNING GIDRODINAMIK XOSSALARI

Ishning maqsadi: Qisman neytrallangan poliakril kislotasining (PAK) eritmasini izoion suyultirish sharoitini topish va makroionlar tomonidan qarama – qarshi ionlarni bog'lanish darajasini aniqlash.

Reaktivlar: neytrallanish darajasi 0,5 ga teng konsentratsiyasi 0,1 dl/g bo'lgan poliakril kislotasining (PAK) suvli eritmasi, NaCl ning 0,005M; 0,0025M; 0,00125 M; 0,000625 M eritmalari.

Idish va asboblari: termostat, viskozimetr, sekundomer, rezinali nok, 10 ml li stilindr, 10 ml li pipetka.

Ishning bajarilishi. Ish Ubbelode viskozimetrida 25⁰C li termostatda bajarilish uchun viskozimetrga 7 ml distillangan suv solinadi va suvning oqish vaqti o'lchanadi. Suvni to'kib, polielektrolit eritmasidan 7 ml solinadi va oqish vaqti o'lchanadi. So'ng eritmani ketma – ket 7 ml, 14 ml, 21 ml suv bilan bevosita viskozimetr ichida suyultirilib har bir hosil bo'lgan yangi konsentratsiyali eritmani oqish vaqti o'lchanadi. Har bir o'lchash to bir – biridan 0,2 sek farq qiladigan uchta natija olingunga qadar bajariladi. O'lchashlar tugaganidan so'ng viskozimetr yaxshilab toza suvda yuviladi.

Izoion suyultirishning sharoitini topish uchun polielektrolit eritmasi olinadi va ikki qator suyultirishlar olib boriladi. Suyultirish o'qituvchi ko'rsatgan C_1 va C_2 konsentratsiyalarga ega bo'lgan NaCl ning suvli eritmasi bilan olib boriladi.

7 ml PAK ning eritmasi toza viskozimetrga solinadi, oqish vaqti o'lchanadi, keyin C_1 konsentratsiyasidan NaCl eritmasi bilan suyultiradi. Suyultirish 3,5 ml; 7

ml; 14 ml eritma miqdori bilan olib boriladi va yuqorida aytib o'tilganidek, hosil bo'lgan yangi polielektrolit eritmalarining oqish vaqti o'lchanadi. O'lchashlarni tugatib viskozimetr yuviladi. Yana 7 ml PAK ning dastlabki eritmasi olinadi, toza viskozimetrga solinadi va yuqorida ko'rsatilgan o'lchashlar olib boriladi. Faqat suyultirish uchun osh tuzining C_2 konsentratsiyali eritmasidan foydalaniladi.

Polimerning dastlabki eritmasi: polimer 0,1 g/dl konsentratsiyali PAK ning suvdagi eritmasi, erituvchi – suv (yoki NaCl eritmasi). O'lchash harorati – 25°C , τ_0 – toza erituvchining oqish vaqti – sek.

Olingan natijalar quyidagi 54 - jadvalga yoziladi:

54 - jadval

C-PAK eritmasining konsentratsiyasi, g/dl	τ – eritma ning oqish vaqti, sek.	$\eta_{\text{visc.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{col.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$	$\eta_{\text{rel}} = \frac{\tau_{\text{col.}}}{C}$

Olingan natijalarni hisoblash. Polielektrolit eritmasini suv va tuzli eritmalar bilan suyultirish jarayonida keltirilgan qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liq bo'lgan uchta egri chiziq bitta rasimga chiziladi. To'g'ri chiziq ko'rinishidagi bog'lanishni polielektrolitning nolga teng bo'lgan konsentratsiyasiga ekstrapolyatsiya qilib berilgan ion kuchidagi polielektrolitni xarakteristik qovushqoqligi topiladi. $(X_{\infty}=C_0\phi)$ –tenglama yordamida polielektrolitni dastlabki konsentratsiyasidagi bog'lanmagan qarama – qarshi ionlarning bog'lanish darajasi $(1-\phi)$ topiladi. Bunda polielektrolitning dastlabki konsentratsiyasi sifatida, suvli eritmada ionlarga ajrala oladigan tuz guruhlarning konsentratsiyasini hisobga olish zarurdir.

Hisoblangan natijalar quyidagi 55 - jadvalga yoziladi.

55 - jadval

PAK ning dastlabki konsentratsiyasi (mol/l)	$[\eta]$	I_{kme}	ϕ	$1 - \phi$

Topshiriq.

1. Makroion tomonidan qarama – qarshi ionlarning bog'lanish sabablarini va bog'lanish nimaga bog'liqligini tushuntiring.
2. Polielektrolit bo'kish va uning kelib chiqish sabablarini tushuntiring.

8.4.-laboratoriya mashg'uloti

POLIMER VA QUYIMOLEKULYAR KISLOTANING IONLANISH KINETIKASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polimer va quyi molekulyar kislotalar uchun pKning α ga bog'liqlik egri chiziqlarini polikislotaning gidrodinamik xossalarini va eritmaning ion kuchini polikislotani potensiometrlik titrlanishiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: 0,05 n poliakril yoki polimetakril kislotalarining suvli eritmalari; sirka, propion yoki izomoy kislotalarining 0,05 M li suvli eritmalari; NaOH ning 0,1 n eritmasi; NaCl ning quruq tuzi.

Idish va asboblari: pH – metr; analitik tarozi, viskozimetr, sekundamer, rezinali nok, 10 ml li stilindr; 50 ml li stakanlar; 20 ml li byuretk.

Ishning bajarilishi: Poliakrilkislota titrlash uchun uning 20 ml 0,05 M eritmasi NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanadi va bir vaqt ichida viskozimetr yordamida eritmaning qovushqoqligi o'lchiladi. Qovushqoqlik dastlaki polikislotaning eritmasi va titrlash jarayonida quyidagi pH qiymatlari atrofida o'lchiladi: 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0. Titrlash tugaganidan so'ng, viskozimetr toza qilib yuviladi va erituvchi - suvning oqish vaqti aniqlanadi.

Olingan natijalar 56- jadvalga yoziladi. Toza erituvchi - suvning oqish vaqti (sek.); $\tau_0 =$

56- jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori, ml	Eritmaning pH	Eritmaning oqish vaqti, τ_0 (sek.)	$\eta_{\text{muc.}} = \frac{\tau}{\tau_0}$	$\eta_{\text{col.}} = \frac{\tau}{\tau_0} - 1$

Quyi molekulyar kislotalarni titrlash uchun uning 0,05 M li suvli eritmasini NaOH ning 0,1 n eritmasi bilan titrlanadi.

Polikislotalarni neytral tuz ishtirokida titrlash uchun poliakril (PAK) yoki polimetakril kislotalarining (PMAK) suvli eritmalariga konsentratsiyasi 0,1 M bo'lguncha quruq NaCl qo'shiladi va hosil bo'lgan eritma titrlanadi.

Olingan natijalar 57- jadvalga yoziladi.

57- jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori, V ml	Eritmaning pH

Natijalarni hisoblash. Bitta rasmga uchchala potensiometrlik titrlash egri chiziqlari chiziladi (pH - V). Polimer va quyi molekulyar kislotalar uchun pKning qiymati $pH = pK \pm \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ tenglama yordamida hisoblanadi. α - ni topish uchun ishqor qo'shilmagan vaqti $\alpha=0$ va neytrallanish nuqtasidan $\alpha=1$ deb olinadi va α bilan ishqorni qo'shilgan miqdori orasi to'g'ri proporsional bog'lanish bor deb hisoblanadi. Olingan natijalar 58- jadvalga yoziladi.

58- jadval

α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	PAK (yoli PMAK)		Sirka (yoki propion kislota)	
		pH	pK	pH	pK

Polimer va quyi molekulyar kislotalar uchun pK – ni α ga bog'liqlik egri chiziqlari chiziladi. pK – ni $\alpha=0$ ga bog'liqlik egri chizig'ini ekstrapolyasiya qilib pK₀ – qiymat topiladi. Polimer kislota uchun solishtirma qovushqoqlikni (η_{sol}) pH ga bog'liq egri chizig'i chiziladi.

Topshiriq:

- 1) Polimer va quyi molekulyar kislotalarning xossalari orasidagi farqni tushuntiring;

- 2) Eritmaning ion kuchi polielektrolitni eritmadagi xossalariga ta'siri qanday bo'ladi?
- 3) Polimer kislotaning eritmasini qovushqoqligini pH ga bog'luqligini tushuntiring.

8.5.-laboratoriya mashg'uloti

POLIELEKTROLIT MAKROMOLEKULALARI ORASIDAGI KOOPERATIV REAKSIYALAR

Ishning maqsadi: potenstiometrik titrlash yordamida kuchsiz polielektrolitlar bo'lgan poliakril kislota (PAK) va polidimetilaminoetilmetakrilat (PDMAEMA) orasidagi reaksiyaning muvozanatini o'rganish.

Reaktivlar: 0,01 n PAK ning suvli eritmasi; 0,01 n poliakril kislotasining natriyli (PAK–Na) tuzining suvli eritmasi; 0,01 n polidimetilaminoetilmetakrilatni gidroxlorigini (PDMAEMA·HCl) suvli eritmasi; HCl ning 0,1 n eritmasi; NaOH ning 0,1 n eritmasi.

Idish va asboblari: pH – metr; 10 ml li stilindr; 50 ml li stakanlar; 2 ta 2 ml li mikrobyuretk.

Ishning bajarilishi:

a) Poliasos va polikislotaning eritmalarini titrlash. 20 ml PAK (yoki PDMAEMA) 0,01 n suvli eritmasi olinib pH=11 bo'lguncha 0,1 n NaOH bilan (yoki poliasos pH=3 bo'lguncha 0,1 n HCl eritmasi bilan) titrlanadi.

b) Polielektrolit aralashmalarini titrlash. 20 ml (PAK+PDMAEMA·HCl) eritmalarining ekvimolyar aralashmasini 0,1 n NaOH eritmasi bilan to pH = 8,5 bo'lguncha titrlanadi. Shunga o'xshash 20 ml li (PAK – Na + PDMAEMA) ekvimolyar aralashmasi pH = 3 bo'lguncha 0,1 n HCl eritmasi bilan titrlanadi.

Olingan natijalar quyidagi 59 - jadvalga yoziladi:

59 - jadval

V – NaOH yoki HCl ning qo'shilgan miqdori, ml	Eritmaning pH

Olingan natijalarni hisoblash. Bitta chizmaga olingan to'rtala potenstiomtrik titrlash egri chiziqlari chiziladi. Kislotali muhitda boradigan almashuv reaksiyasining tugallanish darajasi (θ) ni

$$\frac{\eta_{sol}}{C} = \frac{A}{1 + B\sqrt{C}} \quad \text{va} \quad \frac{C}{\eta_{sol}} = \frac{1}{A} + \frac{B}{A}\sqrt{C}$$

tenglamalar bo'yicha hisoblanadi. Hisoblar uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi. Lekin bu nuqtalar dastlabki aralashmaning pH bilan PAK ning pH ga to'g'ri keladigan qiymatlari oralig'ida olinishi lozim.

Olingan natijalar quyidagi 60- jadvalga yoziladi:

60- jadval

pH	[H ⁺], mol/l	NaOH			θ, C_0	θ
		l	mol	mol/l		

Ishqoriy muhitda boradigan reaksiyaning tugallanish darajasini

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

bu yerda q_{HCl} – qo'shilgan kislotaning ekvivalent miqdori, $[OH^-]$ – reaksiya aralashmadagi gidroksil ionlarining konsentratsiyasi, mol/ml; $[OH^-]_{PA}$ – reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlar konsentratsiyasi, mol/ml, uni quyidagi tenglama yordamida hisoblanadi.

$$[OH^-]_{PA} = \sqrt{K_W C_0} / K_{xar.PA}$$

Bu yerda K_W – suvning ion qo'paytmasi, $K_{xar.PA}$ – polielektrolitning xarakteristik ionlanish konstantasi. U $pK_{xar.PA}=6,7$ deb qabul qilinadi. Hisoblash uchun titrlanish egri chizig'idagi xoxlagan pH ning 5 ta ixtiyoriy nuqtasi uchun olib boriladi, bu nuqtalar dastlabki aralashma va poliasos eritmalarining pH lari oralig'ida bo'lishi lozim. Olingan natijalar quyidagi 61- jadvalga yoziladi:

pH	[OH ⁻] mol/l	HCl			θC_0	θ
		l	mol	mol/l		

Olingan θ – pH bo'lgan egri chiziqlar grafik ravishda bitta rasmda ifodalanadi.

Hisoblash uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{NaOH}}{V_0} + [H^+] - [H^+]_{PK}$$

q_{NaOH} – qo'shilgan ishqorning miqdori mol; V_0 – aralashmaning hajmi, ml; $[H^+]$ – eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi, mol/l; $[H^+]_{PK}$ – reaksiyaga kirisha olmagan polikislotani eritmaga chiqarayotgan protonlarning konsentratsiyasi, $[H^+] = \sqrt{K_{xar.pa} \cdot C_0}$, PAK uchun $K_{xar.pk} = 3,7$.

$$C_K = \theta C_0 = \frac{q_{HCl}}{V_0} + [OH^-] - [OH^-]_{PA}$$

q_{NaOH} – qo'shilgan kislotaning miqdori, mol; $[OH^-]$ – aralashmadagi gidroksid ionlarning konsentratsiyasi, mol/l; V_0 – aralashmaning hajmi, l; $[OH^-]_{PA}$ – reaksiyaga kirishmagan poliasosning gidroksil ionlarning konsentratsiyasi

$$[OH^-]_{PA} = \sqrt{K_W \cdot C_0 / K_{xar.PA}},$$

$K_{xar.PA} = 6,7$; $K_W = 10^{-16}$ dan foydalanib topiladi.

Topshiriq:

1. Kuchsiz polikislota (poliasos) va kuchli dissostiastiyalangan poliasos (polikislota) tuzi orasidagi almashuv reaksiyasining borish sabablarini tushuntirib bering.

2. θ – ni pH ga bog'liq bo'lgan egri chiziqlardan qanday xulosa qilish mumkin?

8.6.-laboratoriya mashg'uloti

POTENSIOMETRIK TITRLASH USULI BILAN POLIMER (POLIAKRIL) KISLOTASINING DISSOSIYALASH KONSTANTASINI ANIQLASH

Ishning maqsadi: polikislota va uning quyi molekulyar analogi uchun α dan pK ning bog'liqligini aniqlash; polikislota ning gidrodinamik xossasini va polikislota ni potensiomertik titrlash jarayonidagi eritmaning ion kuchiga ta'sirini o'rganish.

Reaktivlar: 0,05 M li poliakril kislota(PAK) ning suvli eritmasi; 0,05 M li propion va izomoy kislota sining suvli eritmasi; 0,1 n li NaOH ning suvli eritmasi; NaCl (quruq tuz)

Idish va asboblari: pH – metr, magnitli aralashtirgich, analitik tarozi; viskozimetr; sekundomer; rezina nok; 50 ml stakan 20 ml byuretki.

Ishning bajarilishi: Ish pH – metrda olib boriladi.

Poliakril kislota eritmasini titrlash

20 ml 0,05 M li poliakril kislota(PAK) ning suvli eritmasini 0,1 n li NaOH ning suvli eritmasi bilan titrlanadi va bir vaqtning o'zida viskozimetrdan eritmaning qovushqoqligi hisoblanadi. Sekundomer bilan 3 marta o'lchanadi, so'ngra pH = 4,0; 4,5; 5,0; 5,5; 6,0; 7,0; 8,5; 9,5; 11,0 ga teng bo'lgan ko'rsatgichlarda titrlanadi. Titrlash tugagandan so'ng viskozimetr yaxshilab yuviladi, so'ngra erituvchi sifatida distillangan suvning viskozimetrdan oqib o'tish vaqti hisoblanadi.

Natijalar quyidagi jadvalga yoziladi:

Toza erituvchining o'tish vaqti $t_0 = c$

62- jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori, ml	Eritma pH	Eritmaning o'tish vaqti, t, c	$\eta_{\text{mucb}} = \frac{t_1}{t_0}$	$\eta_{\text{con}} = \frac{t_1}{t_0} - 1$

Quyi molekulyar kislota eritmasini titrlash

Propion va izomoy kislotasining 20 ml 0,05 M li poliakril kislota(PAK) ning suvli eritmasini 0,1 n li NaOH ning suvli eritmasi bilan titrlanadi.

PAK eritmasini neytral tuz ishtirokida titrlash

20 ml 0,05 M li poliakril kislota(PAK) ning suvli eritmasini 0,1 n li NaOH ning suvli eritmasi bilan eritmada NaCl ning miqdori 0,1M bo'lguncha NaCl tuzi ishtirokida titrlanadi. Natijalar 63- jadvalga yoziladi.

63- jadval

Ishqorning qo'shilgan miqdori, ml	Eritma pH

Natijalarni hisoblash:

Bitta grafikda potensiommetrik titrlangan 3 ta egri chizig'i chiziladi. PAK va uning quyi molekulyar analogi uchun pK ko'rsatgichini quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$pH = pK + \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Natijalar 64- jadvalga yoziladi.

64- jadval

α	$\lg \frac{\alpha}{1 - \alpha}$	PAK		Propion kislota	
		pH	pK	pH	pK

PAK va uning quyi molekulyar analogi uchun α dan pK ning bog'liqlik grafigi chiziladi. $\alpha = 0$ ga α dan pK ga ekstrapolyasiyaga bog'liqligini PAK ning dissosiasiya konstantasi pK₀ aniqlanadi.

PAK eritmasining solishtirma qovushqoqligini eritma pH ga nisbatan bog'liqlik grafigi tuziladi.

Topshiriq:

1. PAK va uning quyi molekulyar analoglari o'rtasidagi farqini tushuntiring
2. Eritmada polielektrolitlarga eritmaning ion kuchi qanday ta'sir qiladi?
3. Eritma pH ning PAK eritmasining qovushqoqligiga bog'liqligini aniqlang

Testlar

1. Qanday polimer asosida polielektrolit olish mumkin?

- A) poliakril kislota B) polietilen
- C) poliizopren D) polipropilan

2. Sintetik polielektrolitlarning qanday turlari mavjud?

- A) polikislotalar, poliasoslar va poliamfolitlar
- B) poliuglevodorodlar, polispirtlar
- C) poliolefinlar, polialdegidlar
- D) karbozanjirli va geterozanjirli polimerlar

3. Fazoviy polielektrolitlar qanday olinadi?

- A) turli choklangan polimerlarga ion hosil qiluvchi guruhlarni kiritish orqali;
- B) polimer yon guruhiga qutubsiz guruhlarni kiritish orqali;
- C) stirolni divinilbenzol bilan choklangan polimerlarni olish;
- D) polietilenga metilmetakrilatni choklash orqali.

4. Polielektrolit polikislotalarga misollar keltiring.

- A) poliakril kislota, polivinilsulfokislota
- B) polivinilamin, poliviniltrimetilammoniy
- C) vinilamin va akril kislota sopolimeri, oqsil moddalar
- D) polimetilmetakrilat, polistirol.

5. Polielektrolit poliasoslarga misollar keltiring.

- A) polivinilamin, poliviniltrimetilammoniy
- V) poliakril kislota, polivinilsulfokislota
- S) vinilamin va akril kislota sopolimeri, oqsil moddalar
- D) polimetilmetakrilat, polistirol.

6. Polielektrolit poliamfolitlarga misollar keltiring.

- A) vinilamin va akril kislota sopolimeri, oqsil moddalar
- B) polivinilamin, poliviniltrimetilammoniy
- C) poliakril kislota, polivinilsulfokislota
- D) polimetilmetakrilat, polistirol.

7. Polikislotalarning potenstiommetrik titrlash egri chiziqlari qaysi tenglama yordamida ifodalanadi?

- A) Genderson-Xasselbax tenglamasi B) Fuoss tenglamasi
- C) Mayo-Lyuis tenglamasi D) Faynman-Ross tenglamasi

8. Donan yoki membrana muvozanati qanday eritmalar uchun mavjud bo'lgan xususiyatdir?

- A) polielektrolit eritmalar B) noelektrolit eritmalar
- C) quyi molekulyar birikmalar konsentrlangan eritmaları
- D) quyi molekulyar birikmalar suyultirilgan eritmaları

9. Polielektrolitlar yordamida qanday energiya almashinishini amalga oshirish mumkin?

- A) kimyoviy energiyani mexanik energiyaga
- B) elektr energiyani mexanik energiyaga
- C) yorug'lik energiyasini elektr energiyaga
- D) kimyoviy energiyani elektr energiyaga

10. Qaysi holda polielektrolit makromolekulalari orasida kooperativ reaksiyalar kuzatiladi?

- A) poliakril kislota va polivinilamin
- B) poliakril kislota va polimetilmetakrilat
- C) polivinilamin va poliakrilamid
- D) polietilen va polistirol

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati:

1. Мирзиёев Ш.М. Танқидий таҳлил, қатъий тартиб-интизом ва шахсий жавобгарлик - ҳар бир раҳбар фаолиятининг кундалик қондаси бўлиши керак. Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамасининг 2016 йил яқунлари ва 2017 йил истиқболларига бағишланган мажлисидаги Ўзбекистон Республикаси Президентининг нутқи. // Халқ сўзи газетаси. 2017 йил 16 январь, №11.
2. ЎЗР ПҚ-2909. Олий таълим тизимини янада ривожлантириш чора-тадбирлари тўғрисида. Тошкент ш., 2017 й. 20 апрель.
3. Тагер А.А. Физико - химия полимеров. Учебное пособие. М.: Химия, 1978. 544 с.
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. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. Учебник, М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
7. Мусаев Ў.Н., Бабаев Т.М., Қурбанов Ш.А., Ҳакимжонов Б.Ш., Мухаммедиев М.Г. Полимерлар кимёсидан практикум. Т. Университет, 2001. 328б.
8. Говарикер В.Р., Висванатхан Н.В., Шридхар Дж. Полимеры. М.: Наука, 1990, 396 с.
9. Қурбонов Ш.А., Мусаев Ў.М., Қиличев С. Полимерларнинг кимёвий хоссалари ва деструкцияси. – Т., Университет. – 1998. 42-48 б.
10. Практикум по химии и физике полимеров./ Под.ред. проф. В.Ф. Куренкова: М., Химия, 1990.-304 с.
11. Артеменко А.И., Молевоный В.А., Тикунова И.В. “Справочное руководство по химии” М.”Высшая школа” 1990.г 303 с.
12. Практикум по высокомолекулярным соединениям/ Под. ред. В.А.Кабанова: М.,Химия, 1985. 224 с.

13. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: Пер. с англ./ Под ред. В.В. Коршака. –М.: Мир. 1983. Ч.1,2. -202с.
14. Рабинович В.А., Хавин З.Я. «Краткий химический справочник» Ленинград. «Химия» 1977. 376 с.
15. Касьянова А.А., Добрынина Л.Е. Лабораторный практикум по физике и химии высокомолекулярных соединений. –М.: Легкая индустрия.-1979.-182с.
16. Торопцева А.М., Белгородская К В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. –Л.: Химия, 1972.- 416с.
17. Christopher S. Brazel, Stephen L. Rosen. Fundamental principles of polymeric materials // Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Published simultaneously in Canada, 2012. -427 p.
18. Seymour/Carraher's Polymer Chemistry: Sixth Edition, Revised and Expanded, Charles E Carraher, Jr. -Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 2003.- 902 p.
19. Babaev T.M. Yuqori molekulyar birikmalar. –Т.: “Fan va texnologiya”, 2015, 528 bet.
20. Аввакумова Н.И., Бударина Л.А. Практикум по химии и физике полимеров. – М.: Химия, 1990. – С. 250-262
21. Практикум по химии и физике полимеров./Н.И. Аввакумова и др.-М.: Химия. 1995. – 256 с.
22. Сливкин А.И. Учебные пособие к практическим занятиям. Воронеж. Воронеж гос.ун-т, 1996. – 136 с.
23. А.С.Шестаков Высокомолекулярные соединения. Практикум. Воронеж. 2005. – 48 с.
24. Афаунова З.И., Шустов Г.Б., Машуков К.И. и др. Лабораторный практикум по высокомолекулярным соединениям. – Нальчик: Каб.- Бадл. Ун-т., 2003. – 92 с.
25. В.А.Кабанов Практикум по высокомолекулярным соединениям. М.: Химия. 1985. 224 с.

26. Григорьев А.П., Федотова О.Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. М.: Высш. шк., 1986. 496 с.
27. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: Наука, 1989. 208 с.
28. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физической химии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.
29. Копылов В.В. В мире полимеров. М.: Знание, 1983. 176 с.
30. М.Кухарский, Я.Линдеман, Я.Мальчевский, Т.Рябек Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов.(Перевод с польского Л.Н.Седова, Л.К.Филиппенко). М.: 1965. 394 с.
31. Коршак В.В. Термостойкие полимеры. М.: Наука, 1969. 412 с.
32. Никитин М.К., Мельникова Е.П. Химия в реставрации. М.: Химия, 1990. 304 с.
33. Паншин Ю.А. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
34. Папков С. П. Полимерные волокнистые материалы. М.: Химия, 1986. 224 с.
35. Полиимиды - класс термостойких полимеров / под. ред. М.И. Бессонова. Л.: Наука, 1983. 328 с.
36. Полищук В.Р. Мастерские науки. М.: Наука, 1989. 286 с.
37. Попова Г.С., Будтов В.П., Рябикова В.М. Анализ полимеризационных пластмасс. Л.: Химия, 1988. 304 с.
38. В.В. Киреев "Высокомолекулярные соединения", М. "Высшая школа", 1992.
39. Ю.Д. Семчиков, С.Ф. Жильцов, В.Н. Кашаева "Введение в химию полимеров", М. "Высшая школа", 1988.
40. Смирнова О.В., Ерофеева С.Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975. 288 с.
41. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М.: Химия, 1979. 264 с.
42. Соколов Л.Б., Герасимов В.Д., Савинов В.М. Термостойкие ароматические полиамиды. М.: Химия, 1975. 256 с.

- 43.Технология пластических масс / под. ред. В.В. Коршака. М.: Химия, 1976. 606 с.
- 44.Трилор Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973. 240 с.
45. Эскин В.Е. Мир невидимых великанов. М.: Наука, 1976. 192 с.
- 46.Пат. №2425919 РФ. Бумагоподобный композиционный материал на основе минеральных волокон с использованием в качестве связующего солей алюминия и поливинилацетатной эмульсии (ПВАЭ) / В.К. Дубовый [и др.]; заявл. 15.04.2010. 6 с.
- 47.Пат. №2544997 РФ. Способ получения полиамидокислот с заданной степенью полимеризации из высокоактивных мономеров / Е.Б. Свиридов; заявл. 26. 02.2014. 6 с.
- 48.Пат. 2569687 РФ. Способ получения полиамидокислот с концевыми реакционноспособными группами и с заданной степенью полимеризации / Е.Б. Свиридов; заявл. 19. 02.2015. 10 с.
- 49.В.В.Киреев. Высокомолекулярные соединения: Учеб. для вузов по спец. «Хим технол.высокомлекуляр. соединений. М.: Высш.шк.1992. -512 с.
- 50.М.Б.Лачинов., Е.В.Черникова Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений./Под ред. Проф.д.х.н.В.П.Шибеева. (часть 1) М. 2002. 58 с
- 51.М.Б.Лачинов., Б.А.Королев., А.В.Оленин Методические разработки к практическим работам по синтезу высокомолекулярных соединений./Под ред. Проф.д.х.н.В.П.Шибеева. (часть 2) М. 2002. 40 с
- 52.Mark J.E., Allock H.R., West R. Inorganic Polymers. Second edition. Oxford University Press, 2005. 338 p.

Internet saytlari

- 53.<http://www.chem.msu.ru>.
- 54.<http://www.rushim.ru>

ILOVA

1-jadval

Ba'zi polimerlar uchun tavsiya etilgan erituvchi va cho'ktiruvchilar

Polimer	Erituvchi	Cho'ktiruvchi
Poliizobutilen	Benzol	Metil yoki etil spirt
Polivinilxlorid	Dixloretnan	Etil spirt
Perxlorvinil smolasi	Atseton, ammiak eritmasi	Suv, etil va metil spirtlar
Polistirol	Benzol	Metil spirt, benzin
Polivinil spirt	Suv, formamid	Metil va etil spirtlar
Polimetilmetakrilat	Benzol	Benzin
Polibutilmetakrilat	Atseton	Metil spirt
Polivinil atsetat	Metil va etil spirtlar	Suv, efir
Polivinilbutiral	etil spirt	Suv, efir
Poliuretanlar	Siklogeksanon	Suv
Poliefirlar	Atseton	Suv, etil va metil spirtlar
Poliamidlar	Krezol	Metil va etil spirtlar
Fenol-formaldegid smolasi	Atseton, etil spirtlar	Suv
Mochevina- formaldegid smolasi	suv	Xlorid kislota eritmasi

2-jadval

Polimerlar xossasiga funksional guruhning ta'siri

Guruh	Issiqlik bardoshligi	Yelimlanishi	Cho'zilishdagi mustahkamligi	Fotobarqarorligi	Elastikligi	Namlikni yutilishi
COOH	++	+++	++		-	+
CONH ₂	++	++	+		-	+
NH ₂			+		-	+
CN		-	++	+++	-	-
OH	+	++	++		-	+
Cl	+	-	+	-	-	--
F	+++	-	+	+	-	--
CH ₃	-	+ -	-		+	-

Izoh : + oshiradi; ++ kuchli oshiradi; +++ jida kuchli oshiradi;

- kamaytiradi; -- kuchli kamaytiradi; --- jida kuchli kamaytiradi;

-,+ turli hil ta'sir qiladi

3-jadval

Polimerlarning alangadagi xossalari

Polimer	Alangada bo'ladigan o'zgarish	Alanganing rangi	Chiqayotgan hidi
Mochevina- formaldegid smolasi	O'z shaklini saqlaydi va yonmaydi	---	Formaldegid va ammiak hidi
Melamin – formaldegid smolasi		---	O'tkir baliq hidi
Fenol-formaldegid smolasi		---	Fenol va formaldegid hidi
Politetraftoretillen	Yonmaydi, lekin parchalanadi	---	O'tkir hid
Polixlorpren	Yonadi, lekin alangadan olinsa	Alanga ostida ko'k zona	O'tkir hid

	o'chib qoladi		
Polivinilxlorid			Vodorod xloridning o'tkir hidi
Polivinilidenxlorid			O'tkir hid chiqadi
Kazein			Kuygan sut hidi
Atsetulsellyuloza	Yonayotganda eriydi	Sarg'ish-yashil, alangada uchqunlar chiqadi	Sirka kislota hidi
Sellyuloid va nitro sellyuloza	Alangadan olinganda ham yonadi	Oq, tez yonadi	Kamfora va azod oksidlari hidi
Polimetakrilat		Havo rang, usti oq	Gul va meva hidi
Polivinil formal			Kuchsiz formaldegid hidi
Polivinilbutiral			Yongan yog' hidi
Rezina, ebonit		Yashil	Kuygan rezina hidi
Polivinil atsetat		Alanga atrofi qip-qizil	Sirka kislota hidi
Sellyuloza atsetobutirat		Och sarg'ish, alangada uchqunlar chiqadi	Butil kislota hidi
Polistirol		Och sarg'ish, alangada tutaydi	Gul hidi
Sellyuloza			Yongan qog'oz hidi
Etilsellyuloza		Alanga atrofi sarg'ish-yashil	Yuqimliroq hid

Ba'zi polimerlarning fizik – kimyoviy xossalari

T. r.	Polimerning nomi	Elementar bo'g'nining tuzilishi	Mr (ming)	Zichligi ρ , g/sm ³
1	Polietilen	$[-CH_2-CH_2-]_n$ Yuqori bosimda Past bosimda	80-150 100-500	0,92 0,92-0,94
2	Polipropilen	$[-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	10-200	0,90
3	Poliizobutilen	$[-CH_2-C(CH_3)_2-]_n$	10-200	0,91
4	Polivinilxlorid	$[-CH_2-CH(Cl)-]_n$	10-176	1,6-1,75
5	Polivinilidenxlorid	$[-CH_2-C(Cl)_2-]_n$	11-300	1,875
6	Polistirol	$[-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$	110-600	1,05-1,07
7	Politetraftoretlen	$[-CF_2-CF_2-]_n$	100-1000	2,1-2,3
8	Politriftorxlor-etilen	$[-CF_2-CFCl-]_n$	20-360	2,09-2,16
9	Polivinil spirt	$[-CH_2-CH(OH)-]_n$	70-200	1,21-1,31
10	Polivinil atsetat	$[-CH_2-CH(OCOCH_3)-]_n$	122-1000	1,2-1,6
11	Polimetilmetakrilat	$[-CH_2-C(CH_3)(OCOCH_3)-]_n$	75-275	1,18-1,3
12	Poliakrilonitril	$[-CH_2-CH(CN)-]_n$	125-250	1,14-1,15
13	Polibutadien	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-]_n$	100-1000	0,89
14	Butadienstirol kauchuk	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(C_6H_5)-]_n$	150-4000	0,93-0,95
15	Butadiennitrid kauchuk	$[-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CH(CN)-]_n$	150-4000	0,93-0,95
16	Etilenpropilen kauchuk	$[-CH_2-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-]_n$	80-250	0,85-0,87
17	Poliizopren	$[-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-]_n$	100-1000	0,911

18	Polixlorpren	$[-CH_2-C(Cl)=CH-CH_2-]_n$	100-1000	1,229
19	Polietilenoksid	$[-CH_2-CH_2-O-]_n$	50-100	1,41
20	Polikaprolaktam	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]_n$	25-40	1,14
21	Poligeksametilen adipamid	$[-NH-(CH_2)_6-NH-(CH_2)_8-CO-]_n$	10-15	1,13
22	Polietilentereftalat	$[-CH_2-CH_2-OOC-C_6H_4-COO-]_n$	20-40	-
23	Fenol- formaldegid smolasi	$[-(OH)(C_6H_5)-CH_2-(C_6H_5)-(OH)-CH_2-]_n$	1-2	1,25-1,30
24	Melaminformald egid smolasi	$[-OCH_2-NHC_3N_3-NH-CH_2-O-]_n$ NH-CH ₂ -O-		1,4
25	Poliformaldegid	$[-CH_2-O-CH_2-O-]_n$	30-80	1,475
26	Asetilsellyuloza	$[C_6H_7O_2(OH)_x(OCOCH_3)_y]_n$	200-400	1,28
	triasetilsellyuloza		800-900	1,32

5-jadval

Termik destruksiyanishida monomer hosil bo'lish miqdorini polimerlarning tuzilishi va polimerlanish issiqligiga bog'liqligi

Polimer	Formulasi	Polimerlanish issiqligi (KD) j/mol hisobida	Monomerlar ning hosil bo'lish % miqdori
Polimetilmetakrilat	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \sim CH_2-C \sim \\ \\ COOCH_3 \end{array} $	41.8 – 54.3	90 – 100
Polimetilakrilat	$ \begin{array}{c} \sim CH_2-CH \sim \\ \\ COCH_3 \end{array} $	83.6	-
Poli- α -metilstirol	$ \begin{array}{c} CH_3 \\ \\ \sim CH_2-C \sim \end{array} $	39.7	90

	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$		
Polistirol	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	71.1	40
Poliizopren	$\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_2\sim \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	65.9	20 – 50
Polivinil xlorid	$\begin{array}{c} \\ \text{Cl} \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	70 – 80	—
Polietilen	$\sim\text{CH}_2-\text{CH}_2\sim$	92 – 104	-
Poliakrilonitril	$\begin{array}{c} \\ \text{CN} \\ \sim\text{CH}_2-\text{CH}\sim \end{array}$	74.3	-
Polimetakrilonitril	$\begin{array}{c} \\ \text{CN} \\ \sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\sim \end{array}$	70	85
Poliizobutilen	$\sim\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\sim$	42	50

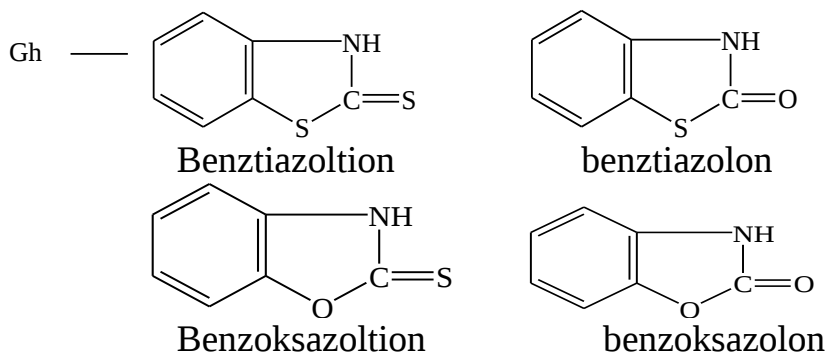
6-jadval

Eng muhim sopolimerlar

Monomerlar	Sopolimer molekulasining tuzilishi	Ishlatilishi
CH ₂ =CHCl va Vinilxlorid (60%) CH ₂ =HCN Akrilonitril (40%)	$\begin{array}{ccccc} -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}- \\ & & & & & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} & & \text{CN} & \end{array}$	Sintetik tolalar, plyonkalar
CH ₂ =CHCl va Vinilxlorid (50%) CH ₂ =CCl ₂ Vinilidenxlorid (50%)	$\begin{array}{ccccc} -\text{CH}_2- & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CCl}- & \\ & & & & \\ \text{Cl} & & \text{Cl} & & \end{array}$	Sintetik tolalar, plastmassa, loklar
CH ₂ =CH-CH=CH ₂ va Butadien CH ₂ =HCN Akrilonitril	$\begin{array}{ccccccc} - & \text{CH}_2- & \text{CH} = & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}- \\ & & & & & & \\ & & & & & & \text{CN} \end{array}$	Sintetik butadiennitrilli kauchuk
CH ₂ =CH-CH=CH ₂ va Butadien CH ₂ =CHC ₆ H ₅ stirol	$\begin{array}{ccccccc} -\text{CH}_2- & \text{CH} = & \text{CH}- & \text{CH}_2- & \text{CH}_2- & \text{CH}- & \\ & & & & & & \\ & & & & & & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Sintetik butadienstirolli kauchuk
CH ₂ =CH-CH=CH ₂ va Butadien CH ₂ =C(CH ₃) ₂ izobutilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$	Sintetik kauchuk (butilkauchuk)
CH ₂ =C(CH ₃)-COOCH ₃ va metilmetakrilat	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{COOCH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOCH}_2-\text{Gh})-$	Organik shisha

CH ₂ =CHCOOCH ₂ -Gh Akril kislotasining getro- halqali efiri (AKGE)		
CH ₂ =CHC ₆ H ₅ va stirol CH ₂ =CHCOOCH ₂ -Gh (AKGE)	-CH ₂ -CH(C ₆ H ₅)-CH ₂ -CH(COOCH ₂ - -Gh)-	Optik shisha

Izoh:



7-jadval

**Polimerlanish darajasi asosida polimerlarning molekulyar
massasini hisoblash**

№	Polimerlanish darajasi Polimerning nomi	1	100	1100	5000	1·10 ⁵
1	Polietilen	28	2800	30800	140000	28·10 ⁵
2	Polipropilen	42	4200	46200	210000	42·10 ⁵
3	Polibutilen	56	5600	61600	280000	56·10 ⁵
4	Polistirol	104	10400	114400	520000	104·10 ⁵
5	Poliizopropen	69	6900	75900	345000	69·10 ⁵
6	Polixlorpren	88,5	8850	97350	442500	88,5·10 ⁵
7	Polimetilakrilat	86	8600	94600	430000	86·10 ⁵
8	Polivinilxlorid	62,5	6250	68750	312500	62,5·10 ⁵
9	Polivinilatsetat	86	8600	94600	430000	86·10 ⁵
10	Poliakrilonitril	53	5300	58300	265000	53·10 ⁵

Monomerlar uchun Q va e qiymatlari

Monomer	e	Q	Monomer	e	Q
Akrilamid	1,30	1,18	Malein anhidrid	2,25	0,23
Akril kislota	0,77	1,15	Metakrilamid	1,24	1,46
Akilonitril	1,20	0,60	Metakrilonitril	0,81	1,12
Akrolein	0,73	0,85	Metilakrilat	0,60	0,42
Butadien-1,3	-1,05	2,39	Metilvinilketon	0,68	0,69
<i>n</i> -Butilakrilat	1,06	0,50	2-Metil-5-vinilpi-ridin	-0,58	0,99
Vinilatsetat	-0,22	0,026	Metilmetakrilat	0,40	0,74
Vinilbutirat	-0,26	0,042	α -Metilstirol	-1,27	0,98
Vinilidenxlorid	0,36	0,22	<i>m</i> -Metilstirol	-0,72	0,91
2-Vinilpiridin	-0,50	1,30	<i>n</i> -Metilstirol	-0,98	1,27
Vinilxlorid	0,20	0,044	Stirol	(-0,80)	(1,00)
N,N-Dimetilakril-amid	-0,50	1,08	<i>n</i> -Xlorstirol	-0,33	1,03
2,5-Dixlorstirol	0,09	1,60	Etilakrilat	0,22	0,52

Ba'zi polimerlar uchun K_m bilan α ning son qiymatlari va erituvchilar

Polimerlarning nomi	Bo'g'ini	Erituvchi	$T, ^\circ C$	K_m	α
Poliakrilonitril	$-CH_2-CH(CN)-$	Dimetilformamid	20	$1,75 \cdot 10^{-4}$	0,66
Polibutadien	$-CH_2-CH=CH-CH_2-$	Toluol	25	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,62
Polivinil atsetat	$-CH_2-CH(OCOCH_3)-$	Atseton	50	$2,8 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinil spirt	$-CH_2-CH(OH)-$	Suv	50	$5,9 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polivinilxlorid	$-CH_2-CH(Cl)-$	Tetragidrofuran	20	$0,26 \cdot 10^{-3}$	0,92
Poligeksametilen adipinamid	$HN(CH_2)_6NHCO(CH_2)_4CO-$	90 li chumoli kislota	25	$1,05 \cdot 10^{-4}$	1,0
Poliizobutilen	$-CH_2-C(CH_3)_2-$	Benzol	60	$11,0 \cdot 10^{-4}$	0,72
Poliizopren	$-CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2-$	Toluol	25	$3,6 \cdot 10^{-4}$	0,64
Polikaprolaktam	$-NH-(CH_2)_5-CO-$	40 li sulfat kislota	20	$5,02 \cdot 10^{-4}$	0,67
Polimetilmetakrilat	$-CH_2-C(CH_3)(OCOCH_3)-$	Benzol Xloroform Toluol	20 20 85	$2,4 \cdot 10^{-4}$ $0,94 \cdot 10^{-4}$ $0,49 \cdot 10^{-3}$	0,54 0,76 0,82
Polipropilen	$-CH_2-CH(CH_3)-$	Toluol	20	$9,6 \cdot 10^{-4}$	0,63

Polistirol	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-$	Toluol	30	$1,28 \cdot 10^{-4}$	0,70
Polixlorpren	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Toluol	25	$5,0 \cdot 10^{-3}$	0,62
Polietilen	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	dekalin	70	$0,39 \cdot 10^{-4}$	0,74
Sellyuloza	$-(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n-$ triasetil-sellyuloza	Mis ammiakat reaktivi	25	$0,85 \cdot 10^{-4}$	0,81
Sellyuloza ikkilamchi atsetat	$-\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_3(\text{OCOCH}_3)_2-$	atseton	25	$1,49 \cdot 10^{-4}$	0,82
Nitrosellyuloza	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3$	Atseton	27	$0,82 \cdot 10^{-4}$	1,0
Etilsellyuloza	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Atseton	20	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,71
Polimetilmet- akrilat	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OCOCH}_3)-_n$	Atseton	20	$0,45 \cdot 10^{-4}$	1,0

10-jadval

Ba'zi monomerlaning sopolimerlanish konstantalari

	Birinchi monomer	Ikknchi monomer	r_1	r_2
1	Akrilonitril	Butadien	0,25	0,33
2	Akrilonitril	Vinilidenxlorid	0,91	0,37
3	Akrilonitril	Vinil xlorid	3,28	0,02
4	Akrilonitril	Metilakrilat	0,67	1,26
5	Akrilonitril	Metilmetakrilat	0,15	1,20
6	Vinil atsetat	Akrilonitril	0,061	4,05
7	Vinil atsetat	Vinilbromid	0,35	4,5
8	Vinil atsetat	Vinilxlorid	0,23	1,68
9	Vinil atsetat	Metilakrilat	0,1	9
10	Vinil atsetat	Metilmetakrilat	0,015	20
11	Vinilxlorid	Vinilidenxlorid	0,31	3
12	Vinilxlorid	Vinilizo-butilefir	2,0	0,02
13	Vinilbenzil xlorid	Malein angidrid	1,08	0,002
14	Vinilbenzil xlorid	Akrilonitril	0,05	2,7
15	Metilmetakrilat	Akrilonitril	1,2	0,15
16	Metilmetakrilat	Butadien	0,25	0,75
17	Metilmetakrilat	Vinilidenxlorid	1	1
18	Metilmetakrilat	Vinilkarbazol	2,0	0,2
19	Metilmetakrilat	Metakrilonitril	0,67	0,65
20	Metilmetakrilat	Stirol	0,46	0,52
21	Metilmetakrilat	α -xlorstirol	0,415	0,89
22	Metilmetakrilat	m -xlorstirol	0,47	0,91
23	Metakrilat	Vinilxlorid	9,0	0,083
24	Malein angidrid	izopropilatsetat	0,202	0,032
25	Stirol	Akrilonitril	0,40	0,04

26	Stirol	Akril kislota	0,15	0,25
27	Stirol	Butadien	0,78	1,39
28	Stirol	Vinilkarbazol	5,5	0,012
29	Stirol	Vinilxlorid	17	0,02
30	Stirol	Vinilidenxlorid	2	0,14
31	Stirol	Vinilpiridin	0,55	1,135
32	Stirol	Metakrilonitril	0,30	0,16
33	Stirol	Metilakrilat	0,747	0,182
34	Stirol	Metilmetakrilat	0,52	0,46
35	Stirol	Metakrilat	0,15	0,7
36	BOTMEMAK	MMA	0,82	0,51
37	BOMEMAK	MMA	0,85	0,49
38	6-SI-BOMEMAK	MMA	0,65	0,58
39	6-Br-BOMEMAK	MMA	0,51	0,35
40	FIMEAK	MMA	0,83	0,25
41	BTMEMAK	MMA	0,60	0,42
42	BOTMEAK	Stirol	1,48	0,42
43	6-Br-BOTMEAK	Stirol	1,31	0,48
44	BOMEAK	Stirol	1,42	0,44
45	6-Br-BOMEAK	Stirol	1,20	0,53
46	BOMEMAK	Stirol	1,50	0,41
47	6-Cl-BOMEMAK	Stirol	1,35	0,45
48	FIMEAK	Stirol	1,23	0,59
49	BTMEAK	Stirol	0,76	0,45
50	BTMEMAK	Stirol	0,77	0,48

Izoh:

MMA – Metilmetakrilat

BOTMEMAK –metakril kislotasining benzoksazoltionilmetilen efiri

BOMEMAK - metakril kislotasining benzoksazonilmetilen efiri

6-Cl-BOMEMAK- metakril kislotasining 6-xlorbenzoksazonilmetilen efiri

6-Br-BOMEMAK- metakril kislotasining 6 - brombenzoksazonilmetilen efiri

FIMEAK-akril kislotasining ftalimidilmetilen efiri

BTMEMAK- metakril kislotasining benzotriazolilmetilen efiri

BOTMEAK- akril kislotasining benzoksazoltionilmetilen efiri

6-Br-BOTMEAK- akril kislotasining 6 - brombenzoksazoltionilmetilen efiri

BOMEAK- akril kislotasining benzoksazonillmetilen efiri

6-Br-BOMEAK- akril kislotasining 6 - brombenzoksazonillmetilen efiri

BTMEAK-akril kislotasining benzotriazolilmetilen efiri

11-jadval

Ba'zi ingibitorlarning fizik – kimyoviy xossalari

	Nomi	Formulasi	Mr	ρ g/sm ³	Ts, °C	Tq, °C	Suvda eruvchanligi
1	Fenol	C ₆ H ₅ -OH	94	1,059	42,3	18	er
2	Rezorsin	m-C ₆ H ₄ - (OH) ₂	110	1,285	110	276	er
3	Pirokatexin	o-C ₆ H ₄ - (OH) ₂	110	1,371	105	245	er
4	Gidroxinon	n-C ₆ H ₄ - (OH) ₂	110	1,358	170	286	er
5	Floroglyusin	1,3,5-C ₆ H ₃ - (OH) ₃	126	-	217	-	er
6	Pirogalol	1,3,5-C ₆ H ₃ - (OH) ₃	126	1,453	133	309	er
7	Pikrin kislota	C ₆ H ₂ - (OH)(NO ₂) ₃	229	1,763	121,8	-	k.e
8	Mis xlorid	CuCl ₂	198	4,1	430	1366	er

12-jadval

Kondensatlanuvchi ba'zi monomerlarning fizik – kimyoviy xossalari

T. r.	Monomerning nomi	Formulasi	Moleku- lyar og'rligi	Solishtirma og'rligi, g/sm ³	Suvda eruvchan ligi
1	2	3	4	5	6
1	Oksalat kislota	HOOC-COOH	90,04	-	k.e
2	Malon kislota	HOOC-CH ₂ -COOH	104,07	-	er
3	Qahrabo(yantar) kislota	HOOC- (CH ₂) ₂ -COOH	118,10	-	k.e
4	Glutar kislota	HOOC- (CH ₂) ₃ -COOH	132	-	er
5	Adipin kislota	HOOC- (CH ₂) ₄ -COOH	146	-	em
6	Pimelin kislota	HOOC- (CH ₂) ₅ -COOH	160	-	k.e
7	Po'kak kislota	HOOC- (CH ₂) ₆ -COOH	174	-	em
8	Azelain kislota	HOOC- (CH ₂) ₇ -COOH	188	-	em
9	Sebasin kislota	HOOC- (CH ₂) ₈ -COOH	202	-	em
10	Olma kislota	HOOC- CH(OH)CH ₂ - COOH	134	-	er
11	Limon kislota	HOOC- CH ₂ HOC(CH ₂ -COOH)-COOH	192,13	-	er
12	Ftal kislota	HOOC- C ₅ H ₄ -COOH	166,14	-	em
13	Izoftal kislota	HOOC- C ₅ H ₄ -COOH	166,14	-	k.e
14	Teretal kislota	HOOC- C ₅ H ₄ -COOH	166,14	-	em
15	Sebasin	ClOC-(CH ₂) ₈ -COCl	239	1,1212	-

	kislotaning dixlorangidridi				
16	Adipin kislotaning dixlorangidridi	$\text{ClOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COCl}$	183	-	-
1	2	3	4	5	6
17	Ftal anhidrid	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{O}$	148	-	k.e
18	Etilenglikol	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	62,07	1,1088	er
19	Trimetilenglikol	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	76,09	1,052	er
20	Tetrametilenglikol	$\text{HOCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	90,12	1,020	er
21	Geksametilenglikol	$\text{HO}(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	118,16	0,967	er
22	Gliserin	$\text{CH}_2(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2(\text{OH})$	92,09	1,2600	er
23	Dietilenglikol	$(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	106,12	1,1177	er
24	Etilendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60,11	0,962	er
25	Trimetilendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	74,13	0,884	-
26	Tetrametilendiamin	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	88,15	0,877	er
27	Pentametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	102,18	0,916	-
28	Geksametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	116,20	-	er
29	Geksametilentetra-amin	$(\text{CH}_2)_6(\text{NH}_2)_4$	140,19	-	er
30	Dekametilendiamin	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{NH}_2$	172,24	-	er
31	o-fenilendiamin	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	108	-	er
32	Benziden	$\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$	184	-	em
33	Aminokapron kislota	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	113	-	er
1	2	3	4	5	6
34	ϵ -Aminoenent kislota	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	131	-	er
34	Kaprolaktam	$\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$	95	-	er
35	Enentolaktam	$\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}$	127	-	er
36	Fenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	94	1,071	k.e
37	o-krizol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{OH}$	108	1,034	em
38	o-toluidin	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$	107	0,999	em
39	Anilin	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	93	1,0217	em
40	Mochevina	NH_2CONH_2	60	1,335	er
41	Tiomochevina	NH_2CSNH_2	76	1,405	er

42	Melamin	$C_3N_3(NH_2)_3$	126	1,573	em
43	Gidroxinon	$C_6H_5(OH)_2$	110	1,358	k.e
44	Rezorsin	$C_6H_5(OH)_2$	110	1,285	er
45	Pirokatexin	$C_6H_5(OH)_2$	110	1,731	er
46	Furfurol	C_4H_3COH O	96	1,1598	k.e
47	Epixlorgidrin	CH_2CHCH_2Cl O	92	1,183	ke
48	Etanolamin	$NH_2CH_2CH_2OH$	61,08	1,022	er
49	Dietanolamin	$NH(CH_2CH_2OH)_2$	105	1,097	er
50	Trietanolamin	$N(CH_2CH_2OH)_3$	149	1,126	er

Sintetik yuqori molekulyar birikmalarlarning alohida vakillari

T. r.	Polimerlarning nomi va uning tuzilishi	Monomerlar	Polimerlarning sintez sharoiti	Polimerlarning xossalari	Ishlatilishi	O'ziga xos xususiyatlari
1	Polietilen (-CH ₂ -CH ₂ -)n	Etilen CH ₂ =CH ₂	200 ⁰ C da yuqori bosimda yoki katalizator ishtirokida polimerlash	Mustahkam, yuqori elektroizolyasiya xossasiga ega, termoplast, kimyoviy jihatdan barqaror	Plyunkalar, trubalar, elektroizolyasiya materiallari, uy-ro'zg'or buyumlari	Qo'l bilan ishqalanganda yog'simon, qizdirilganda oson eriydi. Ko'kish alanda berib yonadi, erib parafin hidi keladi
2	Polipropilen (-CH ₂ -CH(CH ₃)-)n	Propilen CH ₂ =CH(CH ₃)	Katalizator ishtirokida eritmada polimerlash	Polietilenga nisbatan mexanik barqaror va issiq bardosh. kimyoviy jihatdan mustahkam yuqori	Polietilen kabi va sintetik tola	Polietilen xossasiga o'xshaydi
3	Polistirol (-CH ₂ -CH(C ₆ H ₅)-)n	Stirol CH ₂ =CH(C ₆ H ₅)	Inisiator ishtirokida (mas,benzoil peroksidi)yoki inisiatorsiz polimerlash	elektroizolyasiya xossasiga ega, termoplast, 70-80 ⁰ C da yumshaydi. Stereolegulyurli polistirol ancha termobarqaror. Sopolimerlari mo'rt emas	Elektroizolyasiyaliplyonkalar, uy-ro'zg'or buyumlari, o'yinchoqlar	Mo'rt, ko'p tutab yonadi, qizdirilganda ipga oson tortiladi, stirol hidi keladi, oson depolimerlanadi

4	Polibutadien (-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ -) _n	Butadien CH ₂ =CH- CH=CH ₂	Natriy metali ishtirokida qizdirilganda polimerlash Metall organil katalizator ishtirokida stereospesifik polimerlash	Kauchuksimon elastik polimer, namga barqaror, gaz o'tkazmaydi Stereolegulyur polimer, elastik va ishqalanish bo'yi- cha tabiiy kau- chukga o'xshaydi, past haroratda elastikligini saqlatdi	Birinchi sintetik kauchuk sifatida ma'lum, divinil deb nomlanadigan stereolegulyur kauchuk shinalar ishlab chiqariladi	Benzin va ben- zolda eriydi, bromli suvni rangsizlantiradi, termik parcha- langanda to'yin- magan mahsulot- lar hosil bo'ladi
5	Poliizopren (-CH ₂ -C(CH ₃)=CH- CH ₂ -) _n	Izopren CH ₂ =C(CH ₃)- CH=CH ₂	Metall organik katalizator ishtirokida stereospesifik polimerlash	Stereolegulyur po- limer bo'lib, mus- tahkam, elastikligi bilan tabiiy kauchukga o'xshaydi	Texnik rezinali buyumlar, samo- lyot va avtomobil uchun shinalar ishlab chiqariladi	Butadien kau- chukga o'xshash belgilar mavjid, parcha- langanda izopren ajraladi.
6	Polibutadienstirol (-CH ₂ -CH=CH- (CH ₂) ₂ -CH(C ₆ H ₅)-) _n	Butadien CH ₂ =CH- CH=CH ₂ Stirol CH ₂ =CH(C ₆ H ₅)	Inisiatorlar (peroksidlar) ishtirokida qizdirilganda sopolimerlash	Elastik kauchuk, natriy butadienli kauchukga o'xshash mustah- kam va barqaror	uy-ro'zg'or buyumlar uchun rezina mahsulotlar ishlab chiqariladi	Benzinda yomon va benzolda yaxshi eriydi
7	Polivinilxlorid (-CH ₂ -CH(Cl)-) _n	Vinilxlorid CH ₂ =CH(Cl)	Inisiatorlar (peroksidlar) ishtirokida qizdirilganda polimerlash	Mexanik mustah- kam, termoplast, kimyoviy jihatdan barqaror izolyasiya	Plyonkali buyum- lar(plyonka, sumka- lar) trubalar, shlang, kimyoviy apparatlar ushun detallar,	Kuchli alangada yonadi, 60 ⁰ C da yumshaydi, termik parchalanganda

				xossasiga ega	elekt vannalar	HCl ajraladi
8	Politetraftoretlen $[-CF_2-CF_2-]_n$	Tetraftoretlen $CF_2=CF_2$	Bosim ostida qizdirilganda polimerlanadi	300^0C gacha termik barqaror, kimyoviy jihatdan barqaror izolyasiya xossasiga ega	Kimyoviy apparatlar ushun detallar, plyonkal va tolalar, elektro,radio texnika detallar	Yonmaydi, yuqori haroratda parchalanadi, kuchli hidga ega, hech qaysi erituvchilarda erimaydi
9	Polixlorpren $(-CH_2C(Cl)=CHCH_2-)_n$	Xlorpren $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$	Peroksidli inisiatorlar ishtirokida 40^0C da polimerlanadi	Elastik, mustahkam, olovbardosh organik erituvchilar oksidlovchilarga va yorug'likga barqaror izolyasiya xossasiga ega	Transportyurli lentalar, rementlar elektrtoizolyasiya kabellar	Qiyinchilik bilan yonadi, qizdirilganda HCl ajraladi
10	Polivinil spirt $(-CH_2-CH(OH)-)_n$	Vinilatsetat $CH_2=CH(OCOCH_3)$	Polivinilatsetatni gidrolizlash $(-CH_2-CH-)_n$ $OCOCH_3$	Suvda eriydi, organik erituvchilar ta'sirida barqaror	plyonkal va sintetik tolalar (vinol)	Suvda eriydi, spirtida va atsetonda erimaydi
11	Poliformaldegid $(-CH_2-O-)_n$	Formaldegid CH_2O	Metall organik birikmalar ishtirokida polimerlanadi	Mustahkam, barqaror, odatdagi erituvchilarda erimaydi	Priborlar va detallar, trubalar, lentalar	Suvda eriydi, spirtida va atsetonda erimaydi

12	Fenolformaldegid smolasi	Fenol – C_6H_5OH Formaldegid - CH_2O	Kislota va ishqor ishtirikida qizdirish natijasida polikohdensatlanadi	Mustahkam, yuqori elektrolizlyator, suvga, organik erituvchilar va o'rta kons. kislotalarga bardoshli	Elector apparatlar, uy-ro'zg'or buyumlar, kimyoviy apparatlar uchun foydaniladi.	Kuchli alangada yonadi, qizdirilganda parchalanadi va fenol hidi keladi
13	PMMA $-CH_2-C(CH_3)(OCOCH_3)-_n$	MMA $CH_2=C(CH_3)(OCOCH_3)$	Inisiator ishtirikida qizdirilganda polimerlanadi	Tiniq, fitobarqaror, mexanik mustahkam, atseton va dixloretanda eriydi	Organik shishalar, uy-ro'g'or buyumlar tayyorlanadi	Ko'k alanda berib darz ketib , efir hidi keladi yonadi
14	PVA $(-CH_2-CH(OCOCH_3)-_n$	VA $CH_2=CH-OCOCH_3$	Inisiator ishtirikida qizdirilganda polimerlanadi	Tiniq, fitobarqaror, mexanik mustahkam, atseton va dixloretanda eriydi. Qizdirilganda va kimyoviy ta'sirga beqaror	“Priplesks” shishalar, yelimlar tarkiblari-da, xlorvinil va boshqa monomerlar bilan sopolimerlar ko'rinishdagi plastmassalar	Qizdirilganda sirka kislota hidi keladi
15	Polirtilentereftalat $(-OCH_2-CH_2OOC C_6H_4CO)-_n$	Etilen glikol $CH_2OH=CH_2OH$ Tereftal kislota $HOOC C_6H_4COOH$	Polikohdensatlanish	Mustahkam, elastik, harorat bardosh (200C) kislotalar ta'siga barqaror	Shishaplastlar ishlab chiqarishda, to'qimachilik sanoatida lavsan tola sifatida foydalaniladi	Qora sharlar hosil qilib yonadi
16	Epoksidli smola $(-CH_2-CH(OH)CH_2OC_6H_4-$	Epixlorgidrin $CH_2-CH-CH_2Cl$ O	Ishqor ishtirikida qizdirilganda polikoh-	Yaxshi elektr izoyaziya xossasiga ega,	Plyonkalar, yelimlar lok-bo'yoq qoplamalar,	Qovishqoq suyuqlik yoki qattiq modda,

	O) _n	2 atomli fenollar HO-C ₆ H ₄ -OH	densatlanadi	yog'ga, erituvchilar ta'siriga barqaror	qatlamli plastiklar ishlab chiqariladi	sariqdan bronza rangli bo'ladi, atsetonda va murakkab efirlarda eriydi.
17	PAN (-CH ₂ -CH(CN)-) _n	Akril kislota nitrili (AN) CH ₂ =CHCN	Inisiator ishtirikida polimerlanadi	Namga, yorug'- likka va suyulti- rilgan kislotalarga barqaror, harorat bardosh	Junga qo'shiladigan nitron tola sifatida	ZnCl ₂ va radonit tuzlari bilan tu'yingan eritmasida bo'kadi
18	Polibutadien nitril (-CH ₂ -CH=CH-CH ₂ - CH ₂ -CH(CN)-) _n	Butadien CH ₂ =CH-CH=CH ₂ Akrilonitrili CH ₂ =CHCN	Inisiator ishti- rikida sopoli- merlanadi	Yog' va benzabar- qaror kauchuk bo'lib gazni o'tkazmaydi, issiq bardosh va ishqal- lanishga mustah- kam	Rezinali benzabar- qaror qo'lqoplar, transportorlarli lentalar ishlab chiqariladi	Yonadi, yog'da va benzinda o'zgarmaydi
19	Mochefina formaldegid smolasi	Mochefina (NH ₂) ₂ CO formaldegid CH ₂ O	Kislota va ishqor ishtirikida qizdirish natijasida po- likohdensatlana- di	Mustahkam, o'rtacha kons.kislotalarga bardoshli	Dekarativli va mikrog'ovakli materiallar tayyorlanadi, issiq- lik va tovish izolyasiya sifatida ishlatiladi	Yonmaydi, formaldegid va ammiak hidi keladi
20	Polikaprolaktam (-HN-(CH ₂) ₅ -CO) _n	Kaprolaktam CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CO	Azot atmosferasida polimerlanadi	Yuqori mustahkam, termoplastik,	Kapron tola va plastmassalar sifatida ishlatiladi	Qizdirilganda tola suyuqlanadi va qattiq, yalti-

		$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}$		elastik		roq shar hosil qiladi, yonganda badbo'y hid keladi
21	Enant $(\text{-HN-(CH}_2)_6\text{-CO})_n$	Aminoenant kislota $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-COOH}$	Polikohdensatlanish	Yuqori mustahkam, termoplastik, elastik	To'qimachilik va texnik matolar uchun tola ko'rinishida ishlatiladi	Havo rangli alanga berib yonadi, gulli mevalarni hidi keladi
22	Anid (naylon) $(\text{-OC-(CH}_2)_4\text{-CO-NH-(CH}_2)_6\text{-NH-})_n$	Adipin kislota $\text{HOOC-(CH}_2)_4\text{-COOH}$ Geksametilendiamin $\text{H}_2\text{N-(CH}_2)_6\text{-NH}_2$	Polikohdensatlanish	Yuqori mustahkam, termoplastik, elastik	Texnik buyumlar uchun plastmassalar sifatida ishlatiladi	Havo rangli alanga berib yonadi, gulli mevalarni hidi keladi
23	Polisilanlar $(\text{-Si (R)}_2\text{-O-})$	Silandioli $\text{HO-Si(R)}_2\text{-OH}$	Qizdirish natijasida polikohdensatlanadi	Issiqlikbardosh (+60 dan +250 C gacha) ozon va havoga bardoshli, elastik	Kauchuk sifatida elektroizolyatorli materiallar ishlab chiqariladi	Uglivodlarda bo'kmaydi, yonganda oq iz qoldiradi

Monomerlarning binar sistemalari uchun sopolimerlanish konstantalari

Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
Akrilamid	0,60±0,02	Akril kislota	1,43 ±0,03	25
	1,357	Akrilonitril	0,875	30
	0,65	Akrilonitril	2,34	60
	0,19±0,02	Akrolein	1,65±0,1	50
	4,89±0,08	Vinilidenxlorid	0,15±0,08	60
	1,30±0,05	Metilakrilat	0,05±0,05	60
	0,56±0,09	2-Metil-5-vinilpiri-din	0,01±0,09	60
Akril kislota	1,43±0,03	Akrilamid	0,60±0,02	25
	1,15	Akrilonitril	0,35	50
	6,0±2,0	Akrilonitril	0,13±0,02	80
	2,0	Vinilatsetat	0,1	70
	0,4±0,05	N,N-Dimetilakril-amid	0,5±0,1	75
	0,45±0,1	Stirol	0,25±0,05	80
	0,25±0,02	Stirol	0,15±0,01	60
Akrilonitril	0,875	Akrilamid	1,357	30
	2,34	Akrilamid	0,65	60
	0,35	Akril kislota	1,15	50
	0,13±0,02	Akril kislota	6,0±2,0	80
	0,52±0,02	Akrolein	1,60±0,04	50
	3,0±0,2	Allil xlorid	0,05±0,01	60
	0,02	Butadien-1,3	0,28	5
	0,04±0,01	Butadien-1,3	0,40±0,02	50
	0,25	Butadien-1,3	0,33	60
	0,31	Butilmetakrilat	1,08	60
	5,6±0,5	Vinilatsetat	0,03±0,03	40
	4,05±0,3	Vinilatsetat	0,061±0,014	60
	0,91±0,10	Vinilidenxlorid	0,37±0,10	60
	0,113±0,002	2-Vinilpiridin	0,47±0,03	60
	3,6±0,2	Vinilxlorid	0,052±0,009	50
	3,28±0,06	Vinilxlorid	0,02±0,02	60
	0,26±0,02	2,5-Dixlorstirol	0,09±0,02	38,5
	0,22±0,05	2,5-Dixlorstirol	0,07±0,05	67,5
	0,21	Izobutilmetakrilat	1,04	60

Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
	0,32	Metakrilonitril	2,68	60
		Metilakrilat		5
	1,5±0,1	Metilakrilat	0,84±0,05	50
	1,4±0,1	Metilakrilat	0,95±0,05	60
	0,15±0,07	Metilmetakrilat	1,20±0,14	60
	0,10	Metilmetakrilat	1,35	90
	0,07±0,04	m-Metilstirol	0,43±0,1	
	0,05±0,02	n-Metilstirol	0,33±0,1	
	0,07±0,006	Stirol	0,37	50
	0,04±0,04	Stirol	0,40±0,05	60
	0,02±0,02	Stirol	0,45±0,33	65
	1,17±0,1	Etilakrilat	0,67±0,02	50
Akrolein	1,65±0,1	Akrilamid	0,19±0,02	50
	1,60±0,04	Akrilonitril	0,52±0,02	50
Butadien-1,3	0,28	Akrilonitril	0,02	5
	0,40±0,02	Akrilonitril	0,04±0,01	50
	0,33	Akrilonitril	0,25	60
	8,8	Vinilxlorid	0,035	50
	0,20	Metakril kislota	0,53	50
	0,76±0,04	Metilakrilat	0,05±0,02	5
	1,48±0,08	Stirol	0,23±0,07	50
	1,39±0,03	Stirol	0,78±0,01	60
	1,07	n-Xlorstirol	0,42	50
Buten-1	0,22	Vinilxlorid	3,4	60
n-Butilakrilat	1,08	Akrilonitril	0,31	60
	0,35	Metakril kislota	1,31	50
	1,54	Metilmetakrilat	0,05	60
n-Butilmetakrilat	62,1±3,8	Vinilatsetat	0,127±0,015	60
	13,5	Vinilxlorid	0,05	45
	0,69	Metakrilonitril	0,51	80
Vinilatsetat	0,03±0,03	Akrilonitril	5,6±0,5	40
	0,061±0,013	Akrilonitril	4,05±0,3	60
	0,1	Akril kislota	2,0	70

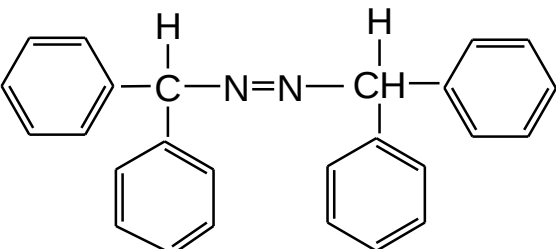
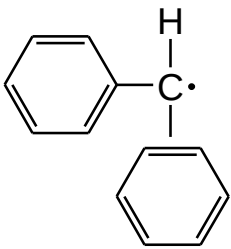
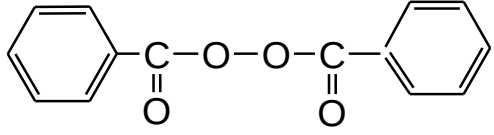
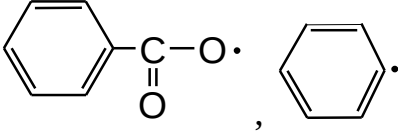
Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
Vinilatsetat	0,127±0,015	<i>n</i> -Butilmetakrilat	62,1±3,8	60
	0,0±0,03	Vinilidenxlorid	3,6±0,5	60
	0,23±0,02	Vinilxlorid	1,68±0,08	60
	0,05	Metilvinilketon	7,00	70
	0,01±0,01	Stirol	55±10	60
Vinilbenzoat	0,28	Vinilxlorid	0,72	45
Vinilidenxlorid	0,15±0,08	Akrilamid	4,89±0,08	60
	0,37±0,10	Akronitril	0,91±0,10	60
	4,5	Vinilxlorid	0,0±0,03	60
	3,2	Vinilxlorid	0,2	50
	3,3	Izobutilen	0,05	
	9	Malein anhidrid	0	60
	0,99±0,10	Metilakrilat	0,84±0,06	60
	0,24±0,03	Metilmetakrilat	2,53±0,01	60
	0,085±0,010	Stirol	1,85±0,05	60
Vinilidenstianid	0,54±0,2	Vinilxlorid	0,017±0,01	50
Vinilizobutil efir	0,02±0,01	Vinilxlorid	2,0±0,2	50
N-Vinilkarbazol	0,20±0,03	Metilmetakrilat	2,0±0,3	70
1-Vinilnaftalin	1,35±0,15	Stirol	0,67±0,03	60
2-Vinilpiridin	0,47±0,03	Akronitril	0,113±0,002	60
	1,14	Stirol	0,55	60
Vinilxlorid	0,052±0,009	Akronitril	3,6±0,2	50
	0,02±0,02	Akronitril	3,28±0,06	60
	0,035	Butadien-1,3	8,8	50
	3,4	Buten-1	0,22	60
	0,05	<i>n</i> -Butilmetakrilat	13,5	45
	1,68±0,08	Vinilatsetat	0,23±0,02	60
	0,72	Vinilbenzoat	0,28	45
	0,2	Vinilidenxlorid	4,5	50
	0,3	Vinilidenxlorid	3,2	60
	0,017±0,01	Vinilidenstianid	0,54±0,2	50
	2,0	Vinilizobutil efir	0,02	50
	0,053±0,01	Dimetilitakonat	5,0±0,2	50

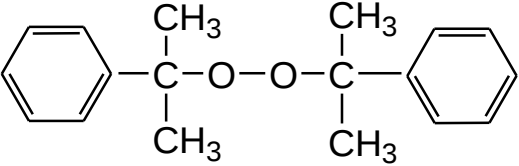
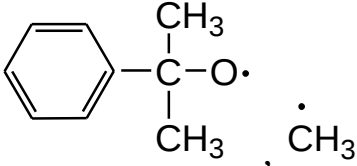
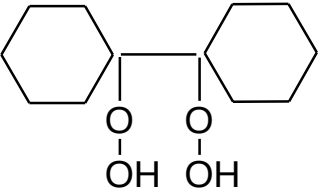
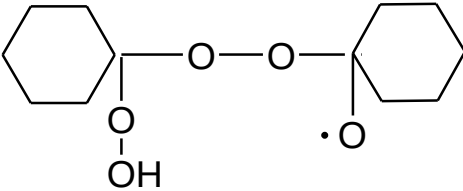
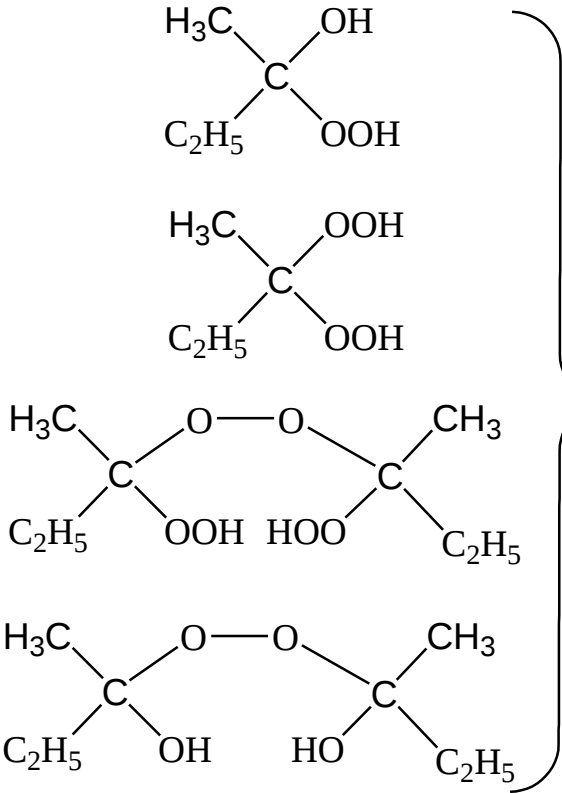
Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
Vinilxlorid	0,12±0,01	Metilakrilat	4,4±0,5	50
	0,12	<i>n</i> -Oktilakrilat	4,8	45
	2,25	Propilen	0,29	30
	2,3	Propilen	0,3	50
	0,067	Stirol	35	50
	0,02	Stirol	17±3	60
N,N-Dimetilakrilamid	0,5±0,1	Akril kislota	0,4±0,05	75
Dimetilitakonat	5,0±0,2	Vinilxlorid	0,053±0,01	50
2,5-Dixlorstirol	0,09±0,02	Akrilonitril	0,26±0,02	38,5
	0,07±0,05	Akrilonitril	0,22±0,05	67,5
	3,4±1,4	Metilakrilat	0,15±0,03	70
	0,08±0,05	Stirol	0,32±0,06	65
	1,8	Stirol	0,30	70
3,4-Dixlorstirol	1,23	Stirol	0,56	60
Izobutilen	0,05	Vinildenxlorid	3,3	
Izobutilmetakrilat	1,04	Akrilonitril	0,21	60
Malein angidrid	0	Vinilidenxlorid	9	60
	0	Stirol	0,02	60
	0	Stirol	0,042±0,08	80
Maleinonitril	0	Stirol	0,19±0,01	60
Metakrilamid	0,28	Metakril kislota	2,6	75
	0,22	Metilakrilat	2,0	65
	0,47±0,04	Metilmetakrilat	1,5±0,02	65
	0,80	Natriy metakrilat	0,21	75
Metakril kislota	0,53	Butadien-1,3	0,20	50
	1,31	<i>n</i> -Butilakrilat	0,35	50
	2,6	Metakrilamid	0,28	75
Metakrilonitril	2,68	Akrilonitril	0,32	60
	0,51	<i>n</i> -Butilakrilat	0,69	80
Metilakrilat	0,05±0,5	Akrilamid	1,30±0,05	60
		Akrilonitril		5
	1,22±0,20	Akrilonitril	0,70±0,20	20

Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
Metilakrilat	1,25±0,15	Akrilonitril	0,86±0,05	30
	0,84±0,05	Akrilonitril	1,5±0,1	50
	0,95±0,05	Akrilonitril	1,4±0,1	60
	8,45±0,37	Allil xlorid	0,054±0,039	60
	0,05±0,02	Butadien-1,3	0,76±0,04	5
	0,84±0,06	Vinilidenxlorid	0,99±0,10	60
	4,4±0,5	Vinilxlorid	0,12±0,01	50
	0,15±0,03	2,5-Dixlorstirol	3,4±1,4	70
	2,0	Metakrilamid	0,22	65
	1,5±0,01	Metilmetakrilat	0,3±0,005	65
	0,18±0,02	Stirol	0,75±0,03	60
	0,20±0,05	Stirol	0,75±0,1	70
Metilvinilketon	7,00	Vinilstetat	0,05	70
	0,35±0,02	Stirol	0,29±0,04	60
2-Metil-5-vinilpi-ridin	0,01±0,09	Akrilamid	0,56±0,09	60
Metilmetakrilat	1,20±0,14	Akrilonitril	0,15±0,07	60
	1,35	Akrilonitril	0,1	90
	48,1±5,00	Allil xlorid	0,048±0,038	60
	0,05	<i>n</i> -Butilakrilat	1,54	60
	2,53±0,01	Vinilidenxlorid	0,24±0,03	60
	2,0±0,3	N-Vinilkarbazol	0,20±0,03	70
	1,5±0,02	Metakrilamid	0,47±0,04	65
	0,3±0,005	Metilakrilat	1,5±0,01	65
	0,50±0,03	α -Metilstirol	0,14±0,01	60
	0,46±0,026	Stirol	0,52±0,026	60
α -Metilstirol	0,14±0,01	Metilmetakrilat	0,50±0,03	60
m-Metilstirol	0,43±0,1	Akrilonitril	0,07±0,04	
n-Metilstirol	0,33±0,1	Akrilonitril	0,05±0,02	
n-Metoksistirol	0,82±0,07	Stirol	1,16±0,09	60
<i>n</i> -Oktilakrilat	4,8	Vinilxlorid	0,12	45
Propilen	0,29	Vinilxlorid	2,25	30
	0,3	Vinilxlorid	2,3	
Natriy metakrilat	0,21	Metakrilamid	0,80	75

Birinchi monomer	r_1	Ikkinchi monomer	r_2	$t, ^\circ\text{C}$
Stirol	0,15±0,01	Akril kislota	0,25±0,02	60
	0,25±0,05	Akril kislota	0,45±0,1	80
	0,37±0,03	Akrilonitril	0,07±0,006	50
	0,40±0,05	Akrilonitril	0,04±0,04	60
	0,45±0,03	Akrilonitril	0,02±0,02	65
	0,23±0,07	Butadien-1,3	1,48±0,08	50
	0,78±0,01	Butadien-1,3	1,39±0,03	60
	55±10	Vinilatsetat	0,01±0,1	60
	1,85±0,05	Vinildienxlorid	0,085±0,010	60
	0,67±0,03	1-Vinilnaftalin	1,35±0,15	60
	0,55	2-Vinilpiridin	1,14	60
	35	Vinilxlorid	0,067	50
	17±3	Vinilxlorid	0,02	60
	0,32±0,06	2,5-Dixlorstirol	0,08±0,05	65
	0,30	2,5-Dixlorstirol	1,8	70
	0,56	3,4-Dixlorstirol	1,23	60
	0,02	Malein anhidrid	0	60
	0,042±0,008	Malein anhidrid	0	80
	0,19±0,01	Maleinonitril	0	60
	0,75±0,03	Metilakrilat	0,18±0,02	60
	0,75±0,1	Metilakrilat	0,20±0,05	70
	0,29±0,04	Metilvinilketon	0,35±0,02	60
	0,52±0,026	Metilmetakrilat	0,46±0,026	60
	1,16±0,09	n-Metoksistirol	0,82±0,07	60
Tetraftoretilen	0,85	Etilen	0,15	80
n-Xlorstirol	0,42	Butadien-1,3	1,07	50
Etilakrilat	0,67±0,02	Akrilonitril	1,17±0,1	50
Etilen	0,15	Tetraftoretilen	0,85	80

Initsiatorlar

T.r.	Initsiatorlar formulalari va nomi	Hosil bo'lgan radikallar
1	$ \begin{array}{c} \text{CN} \qquad \qquad \text{CN} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ (\text{CH}_2)_2 \qquad (\text{CH}_2)_2 \\ \qquad \qquad \\ \text{COOH} \qquad \text{COOH} \\ \text{Azo-bis-stianovalerian kislota} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CN} \\ \\ \text{COOH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{C} \cdot \\ \\ \text{CN} \end{array} $
2	 Azo-bis-difenilmetan	
3	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{COOCH}_3 \\ \text{Azo-bis-metilizobutirat} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \cdot \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array} $
4	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{N} = \text{N} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{C} \equiv \text{N} \quad \text{C} \equiv \text{N} \\ \text{Azo-bis-izobutironitril} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} \cdot \\ \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} $
5	 Benzoil peroksid	
6	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{O} - \text{O} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_3 \\ \text{Tret-butylperoksid} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{O} \cdot \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} , \quad \cdot \text{CH}_3 $

7	 Kumol peroksidi	
8	 Siklogeksanon peroksid	 ·OH va $\text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
9	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ Glutar kislota peroksidi	$\text{COOH}-(\text{CH}_2)_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}\cdot$
10	$\text{HO}-\text{OH}$ Vodorod peroksidi	$\cdot\text{OH}$
11	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$ Laurin peroksidi	$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_{10}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}\cdot$ $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_9-\dot{\text{C}}\text{H}_2$
12	 Metiletilketon peroksidi	$\cdot\text{OH}$

13	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Tret-butil hidroperoksidi	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}\cdot \quad \cdot\text{OH} \quad \cdot\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
14	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Kumol hidroperoksidi	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}\cdot \quad \cdot\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\cdot\text{CH}_3 \quad \cdot\text{OH}$
15	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \end{array}$ Persirka (Naduksus) kislota	$\text{H}_3\text{C}-\text{COO}\cdot \quad \cdot\text{OH} \quad \cdot\text{CH}_3$
16	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{OH} \end{array}$ Perbenzoy kislotasi	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}\cdot \quad \cdot\text{OH},$ $\cdot\text{C}_6\text{H}_5$
17	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Tret-butilperatsetat	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdot\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{COO}\cdot$
18	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Tret-butilperbenzoat	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{COO}\cdot \\ , \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \cdot\text{O}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
19	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \qquad \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ / \qquad \quad \quad \quad \backslash \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \qquad \qquad \text{H}_3\text{C} \end{array}$ Diizopropilperkarbonat	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \qquad \text{O} \\ \diagdown \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{O}\cdot \\ / \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$
20	$\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \quad \\ \text{KO}-\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}-\text{OK} \\ \quad \\ \text{O} \qquad \text{O} \end{array}$ Kaliy persulfat	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{OK}^+-\text{S}-\text{O}\cdot \\ \\ \text{O} \end{array}$

MUNDARIJA

Soʻz boshi	4
Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi laboratoriyasida ishlashning xavfsizlik texnika qoidalari	5
I. POLIMERLANISH REAKSIYALARI	
Nazariy qism.....	11
Laboratoriya mashgʻilotlari	
1.1. Stirolning polimerlanish kinetikasini oʻrganish	18
1.2. Metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga initsiator konsentratsiyasi taʼsirini oʻrganish.....	21
1.3. Monomer konsentratsiyasini polimerlanish tezligiga taʼsiri.....	23
1.4. Butilmetakrilatning radikal polimerlanishida initsiirlash tezligini aniqlash.....	25
1.5. Stirolni eritmada polimerlash.....	26
1.5.1. Vinilatsetatni erituvchida polimerlash.....	28
1.5.2. Stirolning zanjirni uzatish agenti ishtirokida massada polimerlanishi.....	29
1.6. Akrilonitrilning oksidlanish-qaytarilish initsiatori ishtirokida polimerlanishi.....	30
1.6.1. Ammomiyl persulfat bilan akrilonitrilning polimerlanishi.....	31
1.7. Stirolning munchoqsimon polimerlash.....	32
1.8. Stirolni massada polimerlash.....	33
1.8.1. Vinilatsetatni massada polimerlash.....	35
1.9. Metilmetakrilatni turli erituvchilarda polimerlanishi	36
1.10. Metilmetakrilatni massada turli haroratlarda polimerlanishi.....	37
1.11. Stirolning kationli polimerlanishi.....	38
1.12. Turli xil konsentratsiyali initsiator yordamida akrilamidning eritmada polimerlanishi.....	39
1.13. Monomer molekulasini orqali zanjirni uzatish konstantasini topish.....	41

1.14. Tarkibida N-, S-, O- va galogen saqlagan geterohalqali (met)akril monomerlarining radikal polimerlanishi.....	42
---	----

II. SOPOLIMERLANISH REAKSIYASI

Nazariy qism.....	45
-------------------	----

Laboratoriya mashg'ilotlari

2.1. Stirolni metakril kislota bilan sopolimerlanishi.....	51
2.2. Metilmetakrilatni metakril kislota bilan sopolimerlanishi.....	54
2.3. Tarkibi bo'yicha bir jinsli sopolimerlarning olinishi.....	55
2.4. Stirolni bilan metakril kislotasini turli erituvchilarda sopolimerlanishi.....	57
2.5. Metilmetakrilat bilan metakril kislotasini turli darajada sopolimerlanishi.....	58
2.6. Monomerlarning turli nisbatlarida stirolni akril kislotasi (benzoksazonilmetakrilat) bilan sopolimerlanishi.....	60

III. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI

Nazariy qism.....	63
-------------------	----

Laboratoriya mashg'ilotlari

3.1. Ftal angidridni glitserin bilan polikondensatlanishi.....	69
3.2. Ftal angidridni etilenglikol bilan polikondensatlanishi.....	71
3.3. Adipin kislotaning etilenglikol bilan polikondensatlanishi.....	72
3.3.1. Adipin kislotaning glitserin bilan polikondensatlanishi.....	74
3.4. Limon kislotasining etilenglikol bilan polikondensatlanishi.....	75
3.5. Fenolni benzaldegid bilan polikondensatlanishi.....	77
3.6. Geksametilendiamin bilan adipin kislota bilan polikondensatlanishi.....	78
3.7. Chiziqli poliuretan olinishi	80
3.8. Epoksid smolasining olinishi	82
3.9. Mochevinaning formaldegid bilan polikondensatlanishi	84
3.10. Fenolning formaldegid bilan polikondensatlanishi	84
3.11. Adipin kislota diklorangidridi bilan geksametilendiamin bilan fazalararo chegarada polikondensatlanishi.....	86

IV. YUQORI MOLEKULALI BIRIKMALARNI MODIFIKATSIYALASH POLIMERANALOGIK O'ZGARISHLAR

Nazariy qism.....	88
Laboratoriya mashg'ilotlari	
4.1. Stirolni malein angidridi bilan sopolimerining ishqoriy gidrolizi...	96
4.2. Poliakrilamid gidrolizini ishqor va polimerning turli konsentratsiyalarida o'rganish.....	98
4.3. Turli haroratlarda poliakrilamidning ishqoriy gidrolizi.....	102
4.4. Sellyuloza asetatlari tarkibidagi asetal guruhlarini miqdoriy aniqlash.....	104
4.4.1. Karboksimetilsellyuloza olish.....	106
4.4.2. Sellyulozaning stianetil efirini olish.....	108
4.4.3. Yog'och qipig'idan sellyuloza olish.....	109
4.5. Poliakrilonitril (Nitron) tolasining qisman gidrolizi.....	109
4.6. Poliakrilonitril (Nitron) tolasi asosida tolasimon anionit olish.....	110
4.7. Poliakrilamid va akrilamidning ishqoriy gidrolizi	112
4.8. Polivinilasetatning alkogolizi.....	113
4.9. Polivinilspirtning sirka angidrid bilan eterifikatsiyalash	116
4.10. Polivinilspirtning formaldegid bilan atsetallash.....	119
4.10.1. Polivinilspirtning moy aldegid bilan atsetallash.....	122
4.10.2. Polimetakril kislotasini ε -kaprolaktam bilan aminlash.....	123
4.11. Polimetilmetakrilatga vinilatsetatni payvandlash.....	125
4.11.1. Sintetik (yoki tabiiy) kauchukka metilmetakrilatni payvandlash.....	126
4.11.2. Quyi molekulyar polietilenga eterifikatsiyalangan gipanni (gidrolizlangan poliakrilonitril) payvandlash.....	127
4.11.3. Polietilenga metilmetakrilatni payvandlash	129

V. DESTРУКСИЯ

Nazariy qism.....	132
Laboratoriya mashg'ilotlari	

5.1. Polivinilxloridning termik destruksiyasi.....	137
5.1.1. Polivinilxloridning degidroxlorlanishi.....	139
5.1.2. Polimetilmetakrilat va polistirolning termik destruksiyasi.....	140
5.2. Poliamidlarning gidrolitik destruksiyasi.....	140
5.3. Polimerlarning termooksidlanish destruksiyasi.....	142
5.4. Polivinil spirtning oksidlanish destruksiyasi.....	143
5.5. Turli haroratlarda poliakrilamidning eritmada destruksiyasini o'rganish.....	144
5.6. Poliakrilamidning eritmada destruksiyasi.....	146
5.7. Sellyulozaning gidrolizlanishi.....	148

VI. POLIMER ERITMALARI

Nazariy qism.....	151
Laboratoriya mashg'ilotlari	
6.1. To'rsimon polimerlarning bo'kish tezligiga erituvchi tabiatining ta'siri.....	157
6.1.1. Kauchuklarning bo'kish tezligini o'rganish.....	158
6.1.2. Makromolekulaning bo'kish koeffitsientini aniqlash.....	160
6.2. Choklangan polimerlarning ba'zi bir strukturaviy ko'rsatgichlarini muvozanatli bo'kish darajasi bo'yicha baholash.....	162
6.3. Polimerning erish kritik θ - haroratini aniqlash.....	164
6.4. Polimer eritmalarining reologik xossalarini o'rganish.....	166
6.5. Polimerlar eruvchanligini sifat jihatdan aniqlanish.....	168
6.6. Polivinilspirtidan suvda erimaydigan tola olish.....	169
6.7. Polimer eritmalaridan polimer pardaning ajralishi.....	171

VII. POLIMERNING MOLEKULAR MASSASI VA MOLEKULAR – MASSAVIY TAQSIMLANISHI

Nazariy qism.....	175
Laboratoriya mashg'ilotlari	
7.1. Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash.....	178
7.2. Polimerlarning molekulyar massasini viskozimetrik usul bilan aniqlash.....	180

7.2.1. Mark – Kun – Xauvink tenglamasidagi K va α ko'rsatgichlarini aniqlash.....	182
7.2.2.Eritmalarning qovushqoqligini aniqlash usuli bilan molekulyar massani topish.(Viskozimetrik usul)	183
7.3.Polimerlarning molekulyar massasini krioskopik usulda aniqlash.....	185
7.4.Polimerlarning molekulyar massasini osmometrik usulda aniqlash.....	187
7.5. Poliefirlarning molekulyar massasini aniqlash.....	191
7.5.1.Poliamidlarning molekulyar massasini aniqlash.....	193
7.6.Epoksid smolalarining molekulyar massasini aniqlash.....	195
7.7.Bo'laklab cho'ktirish usuli bilan polimerlarning molekulyar-massaviy taqsimlanishini aniqlash.....	197
7.8.Polimerlarning molekulyar-massaviy taqsimlanishini bo'laklab eritish usuli bilan aniqlash.....	200
VIII. POLIELEKTROLITLARNING FIZIK-KIMYOVIY XOSSALARI	
Nazariy qism.....	205
Laboratoriya mashg'ilotlari	
8.1. Kationit va anionitlarning statik almashinish sig'imini aniqlash.....	212
8.2. Poliamfolitni izoelektrik nuqtasini aniqlash.....	214
8.3. Suvli va tuzli polielektrolit eritmalarining gidrodinamik xossalari.....	215
8.4. Polimer va quyimolekulyar kislotaning ionlanish kinetikasini aniqlash.....	217
8.5. Polielektrolit makromolekulalari orasidagi kooperativ reaksiyalar.....	219
8.6.Potensiometrik titrlash usuli bilan polimer (poliakril) kislotasining dissosiyalash konstantasini aniqlash.....	222
Foydalanilgan adabiyotlar ro'yxati.....	226
Ilova.....	230

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
Правила техники безопасности при работе в лаборатории химии высокомолекулярных соединений.....	5
1. РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
Теоретическая часть.....	11
Лабораторные занятия.....	18
1.1. Изучение кинетики полимеризации стирола.....	18
1.2. Изучение влияния концентрации инициатора на скорость полимеризации метилметакрилата.....	21
1.3. Влияние концентрации мономера на скорость полимеризации.....	23
1.4. Определение скорости инициирования в радикальной полимеризации бутилметакрилата.....	25
1.5. Полимеризация стирола в растворе.....	26
1.5.1. Полимеризация винилацетата в растворителе	28
1.5.2. Полимеризация стирола в массе при участии агента передачи цепи..	29
1.6. Полимеризация акрилонитрила при участии окислительно- восстановительного инициатора.....	30
1.6.1 Полимеризация акрилонитрила с аммоний персульфатом.....	31
1.7. Жемчужная полимеризация стирола.....	32
1.8. Полимеризация стирола в массе.....	33
1.8.1. Полимеризация винилацетата в массе	35
1.9. Полимеризация метилметакрилата в разных растворителях.....	36
1.10. Полимеризация метилметакрилата в массе при разных температурах.....	37
1.11. Катионная полимеризация стирола.....	38
1.12. Полимеризация акриламида в растворе с помощью разно концентрированного инициатора.....	39
1.13. Определить константу передачи цепи мономера	41

1.14. Радикальная полимеризация гетероциклического (мета)акриловых мономеров содержащих в своём составе N,-S,-O- и галогены.....	42
--	----

2. РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Теоритическая часть.....	45
Лабораторные занятия.....	51
2.1. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой.....	51
2.2. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой	54
2.3. Получение однородных сополимеров по составу.....	55
2.4. Сополимеризация стирола с метакриловой кислотой в разных растворителях.....	57
2.5. Сополимеризация метилметакрилата с метакриловой кислотой в разных степенях.....	58
2.6.Сополимеризация мономеров стирола и акриловой кислоты (бензоксазолонилтиометакрилата) в разных соотношениях.....	60

3. РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Теоритическая часть.....	63
Лабораторные занятия.....	69
3.1. Поликонденсация фталового ангидрида с глицерином.....	69
3.2. Поликонденсация фталового ангидрида с этиленгликолем.....	71
3.3. Поликонденсация адипиновой кислоты с этиленгликолем.....	72
3.3.1. Поликонденсация адипиновой кислоты с глицерином.....	74
3.4. Поликонденсация лимонной кислоты с этилен гликолем.....	75
3.5. Поликонденсация фенола с бензальдегидом	77
3.6. Поликонденсация гексаметилендиамина с адипиновой кислотой.....	78
3.7. Получение линейного полиуретана.....	80
3.8.Получение эпоксидной смолы.....	82
3.9. Поликонденсация мочевины с формальдегидом.....	84
3.10. Поликонденсация фенола с формальдегидом.....	84
3.11. Межфазная поликонденсация дихлорангидрида адипиновой кислоты с гексаметилендиамином.....	86

4. МОДИФИКАЦИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ. ПОЛИМЕРАНАЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ.

Теоритическая часть.....	88
Лабораторные работы.....	96
4.1. Щелочной гидролиз сополимера стирола с малеин ангидридом.....	96
4.2. Изучение щелочного гидролиза полиакриламида в различных концентрациях полимера и щелочи.....	98
4.3. Щелочной гидролиз полиакриламида в разных температурах.....	102
4.4. Определение количество ацетальных групп в составе ацетат целлюлозе.....	104
4.4.1.Получение карбосиметилцеллюлозы.....	106
4.4.2. Получение цианэтиловый эфир целлюлозы.....	108
4.4.3. Получение целлюлозы из древесной стружки.....	109
4.5. Частичный гидролиз полиакрилонитрильных (нитроновых) волокон..	109
4.6. Получение волокнистых анионитов на основе полиакрилонитрильных (нитроновых) волокон.....	110
4.7. Щелочной гидролиз полиакриламида и акриламида.....	112
4.8.Алкоголиз поливинилацетата.....	113
4.9. Этерификация поливинилспирта с уксусным ангидридом.....	116
4.10. Ацетилирование поливинилспирта с формальдегидом	119
4.10.1 Ацетилирование поливинилспирта с масляной кислотой	122
4.10.2. Аминирование полиакриловой кислоты с ϵ -капролактамом.....	123
4.11. Привитье винилацетата к метилметакрилату.....	125
4.11.1. Привитье метилметакрилата к синтетическому (или природному) каучуку.....	126
4.11.2. Привитье этерифицированную гипану к низкомолекулярному полиэтилену.....	127
4.11.3. Привитье метилметакрилат к полиэтилену.....	129

5. ДЕСТРУКЦИЯ

Теоритическая часть.....	132
--------------------------	-----

Лабораторные занятия.....	137
5.1. Термическая деструкция поливинилхлорида.....	137
5.1.1. Дегидрохлорирование поливинилхлорида.....	139
5.1.2. Термическая деструкция полиметиметакрилата и полистирола.....	140
5.2. Гидролитическая деструкция полиамидов.....	140
5.3. Термооксидная деструкция полимеров.....	142
5.4. Оксидная деструкция поливинил спирта.....	143
5.5. Изучение в разных температурах деструкцию полиакриламида в растворе.....	144
5.6. Деструкция полиакриламида в растворе.....	146
5.7. Гидролиз целлюлозы.....	148

6. РАСТВОРЫ ПОЛИМЕРОВ

Теоритическая часть.....	151
Лабораторные занятия.....	157
6.1. Влияние природы растворителей на скорость набухания сетчатых полимеров.....	157
6.1.1.Изучение скорость набухания каучука.....	158
6.1.2.Определение коэффициента набухания макромолекулы.....	160
6.2. Оценить некоторые показатели сшиваемых полимеров по степени равновесного набухания.....	162
6.3. Определение θ -температуры критического растворения полимера...	164
6.4. Изучение реологических свойств полимерных растворов.....	166
6.5. Качественное определение растворимость полимеров	168
6.6.Получение не растворимых в воде волокон из поливинилспирта.....	169
6.7. Отделение полимерных плёнок от полимерных растворов.....	171

7. МОЛЕКУЛЯРНАЯ МАССА ПОЛИМЕРОВ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Теоритическая часть.....	175
Лабораторные занятия.....	178
7.1. Определение молекулярной массы полиамидов.....	178

7.2. Определение молекулярной массы полимеров вискозиметрическим методом.....	180
7.2.1. Определение К и α показателей в уравнении Марк- Кун- Хаувинк...	182
7.2.2. Нахождение молекулярной массы полимера методом определения вязкости раствора (вискозиметрический метод).....	183
7.3. Криоскопический метод определения молекулярной массы полимеров.....	185
7.4. Осмометрический метод определения молекулярной массы полимеров.....	187
7.5.Определение молекулярной массы полиэфиров.....	191
7.5.1. Определение молекулярной массы полиамидов.....	193
7.6. Определение молекулярной массы эпоксидных смол.....	195
7.7. Определение молекулярно – массового распределения полимеров методом частичного осаждения.....	197
7.8. Определение молекулярно – массового распределения полимеров методом частичного растворения.....	200
8. ФИЗИКО- ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ	
Теоретическая часть.....	205
Лабораторные занятия.....	212
8.1.Определение объёма статистического замещения катионитов и анионитов.....	212
8.2.Определение изоэлектрическую точку полиамфолита.....	214
8.3. Гидродинамические свойства водяные и солевые растворы полиэлектролитов.....	215
8.4.Определение ионной кинетики низкомолекулярных кислот и полимеров.....	217
8.5.Кооперативные реакции между макромолекулами полиэлектролита...	219
8.6.Определение методом потенциометрического титрования константы диссоциации полиакриловой кислоты.....	222
Список литературы.....	226
Приложение.....	230

CONTENT

Introduction	4
Safety regulations when working in the laboratory of the chemistry of macromolecular compounds	5
1. POLYMERIZATION REACTIONS	
Theoretical part	11
Laboratory classes	18
1.1. The study of the kinetics of styrene polymerization	18
1.2. Study of the effect of initiator concentration on the rate of polymerization of methyl methacrylate	21
1.3. The effect of monomer concentration on the polymerization rate	23
1.4. Determination of the initiation rate in the radical polymerization of butyl methacrylate	25
1.5. Polymerization of styrene in solution	26
1.5.1. Polymerization of Vinyl Acetate in a Solvent	28
1.5.2. Polymerization of styrene in bulk with the participation of a chain transfer agent.....	29
1.6. The polymerization of acrylonitrile with the participation of a redox initiator	30
1.6.1 Polymerization of acrylonitrile with ammonium persulfate	31
1.7. Pearl polymerization of styrene	32
1.8. Polymerization of styrene in bulk	33
1.8.1. Polymerization of vinyl acetate in bulk	35
1.9. Polymerization of methyl methacrylate in different solvents	36
1.10. Polymerization of methyl methacrylate in bulk at different temperatures...	37
1.11. Cationic polymerization of styrene	38
1.12. Polymerization of acrylamide in solution using a differently concentrated initiator	39
1.13. Determine the monomer chain transfer constant	41

1.14. The radical polymerization of heterocyclic (meta) acrylic monomers containing N, -S, -O- and halogens in their composition	42
--	----

2. CO-POLYMERIZATION REACTIONS

Theoretical part	45
Laboratory classes	51
2.1. Copolymerization of styrene with methacrylic acid	51
2.2. The copolymerization of methyl methacrylate with methacrylic acid	54
2.3. Obtaining homogeneous copolymers in composition	55
2.4. The copolymerization of styrene with methacrylic acid in different solvents.....	57
2.5. The copolymerization of methyl methacrylate with methacrylic acid to different degrees	58
2.6. Copolymerization of styrene and acrylic acid monomers (benzoxazolonylthiomethacrylate) in different ratios	60

3. POLYCONDENSATION REACTIONS

Theoretical part	63
Laboratory classes	69
3.1. Polycondensation of phthalic anhydride with glycerol	69
3.2. Polycondensation of phthalic anhydride with ethylene glycol	71
3.3. Polycondensation of adipic acid with ethylene glycol	72
3.3.1. Polycondensation of adipic acid with glycerol	74
3.4. Polycondensation of citric acid with ethylene glycol	75
3.5. Polycondensation of phenol with benzaldehyde	77
3.6. Polycondensation of hexamethylenediamine with adipic acid	78
3.7. Obtaining linear polyurethane	80
3.8. Production of epoxy resin	82
3.9. Polycondensation of urea with formaldehyde	84
3.10. Polycondensation of phenol with formaldehyde	84
3.11. Interfacial polycondensation of adipic acid dichloride with hexamethylenediamine	86

4. MODIFICATION OF HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS. POLYMERANALOGICAL CHANGES.

Theoretical part	88
Laboratory classes	96
4.1. Alkaline hydrolysis of a copolymer of styrene with maleic anhydride	96
4.2. The study of alkaline hydrolysis of polyacrylamide in various concentrations of polymer and alkali	98
4.3. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide at different temperatures	102
4.4. Determination of the number of acetal groups in the composition of cellulose acetate	104
4.4.1. Obtaining carboxymethyl cellulose	106
4.4.2. Obtaining cyanethyl cellulose ether	108
4.4.3. The production of cellulose from wood shavings	109
4.5. Partial hydrolysis of polyacrylonitrile (nitron) fibers.....	109
4.6. Obtaining fibrous anion exchangers based on polyacrylonitrile (nitron) fibers	110
4.7. Alkaline hydrolysis of polyacrylamide and acrylamide	112
4.8. Alcoholysis of polyvinyl acetate	113
4.9. Etherification of polyvinyl alcohol with acetic anhydride	116
4.10. Acetylation of polyvinyl alcohol with formaldehyde	119
4.10.1 Acetylation of polyvinyl alcohol with butyric acid	122
4.10.2. Amination of polyacrylic acid with ϵ -caprolactam	123
4.11. The grafting of vinyl acetate to methyl methacrylate	125
4.11.1. The grafting of methyl methacrylate to synthetic (or natural) rubber	126
4.11.2. Inoculation of esterified hypana with low molecular weight polyethylene.....	127
4.11.3. Grafting methyl methacrylate to polyethylene	129

5. DESTRUCTION

Theoretical part	132
Laboratory classes	137

5.1. Thermal degradation of polyvinyl chloride	137
5.1.1. Dehydrochlorination of polyvinyl chloride	139
5.1.2. Thermal destruction of polymethimethacrylate and polystyrene	140
5.2. Hydrolytic degradation of polyamides	140
5.3. Thermoxide destruction of polymers	142
5.4. Oxide degradation of polyvinyl alcohol	143
5.5. The study at different temperatures of the destruction of polyacrylamide in solution	144
5.6. The destruction of polyacrylamide in solution	146
5.7. Cellulose hydrolysis	148
6. POLYMER SOLUTIONS	
Theoretical part	151
Laboratory classes	157
6.1. The effect of the nature of solvents on the rate of swelling of cross-linked polymers	157
6.1.1. Study of the rate of swelling of rubber	158
6.1.2. Determination of the coefficient of swelling of the macromolecule	160
6.2. To evaluate some indicators of crosslinkable polymers according to the degree of equilibrium swelling	162
6.3. Determination of the θ temperature of the critical dissolution of the polymer.....	164
6.4. The study of the rheological properties of polymer solutions	166
6.5. Qualitative determination of the solubility of polymers	168
6.6. Preparation of water-insoluble polyvinyl alcohol fibers	169
6.7. Separation of polymer films from polymer solutions	171
7. MOLECULAR MASS OF POLYMERS AND MOLECULAR MASS DISTRIBUTION	
Theoretical part	175
Laboratory classes	178
7.1. Determination of the molecular weight of polyamides	178

7.2. Determination of the molecular weight of polymers by viscometric method.....	180
7.2.1. The definition of K and α indicators in the equation of Mark-Kun-Hauwink.....	182
7.2.2. Finding the molecular weight of the polymer by determining the viscosity of the solution (viscometric method)	183
7.3. Cryoscopic method for determining the molecular weight of polymers	185
7.4. Osmometric method for determining the molecular weight of polymers	187
7.5. Determination of the molecular weight of polyesters	191
7.5.1. Determination of the molecular weight of polyamides	193
7.6. Determination of the molecular weight of epoxy resins	195
7.7. Determination of the molecular-mass distribution of polymers by the method of partial precipitation.....	197
7.8. Determination of molecular - mass distribution of polymers by the method of partial dissolution	200
8. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POLYELECTROLYTES	
Theoretical part	205
Laboratory classes	212
8.1. Determination of the volume of statistical substitution of cation exchangers and anion exchangers	212
8.2. Determination of the isoelectric point of a polyampholyte	214
8.3. Hydrodynamic properties of water and salt solutions of polyelectrolytes...	215
8.4. Determination of ionic kinetics of low molecular weight acids and polymers.....	217
8.5. Cooperative reactions between macromolecules of a polyelectrolyte	219
8.6. Determination by the method of potentiometric titration of the dissociation constant of polyacrylic acid	222
References	226
Application.....	230