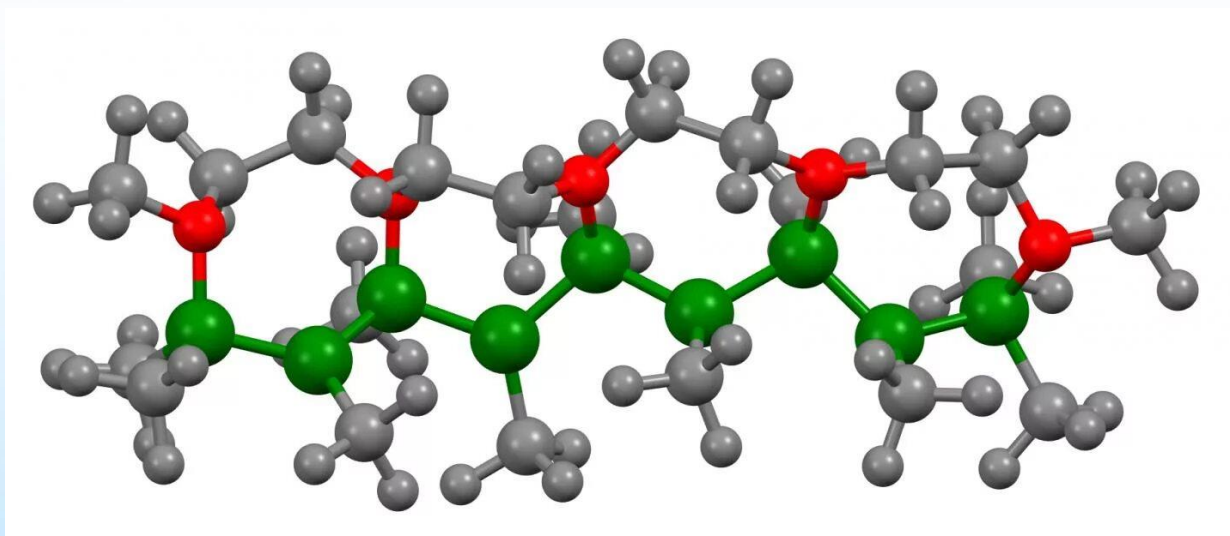


**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS  
TA'LIM VAZIRLIGI**

**GULISTON DAVLAT UNIVERSITETI**

**“KIMYO” KAFEDRASI**

**“YUQORI MOLEKULAR BIRIKMALAR KIMYOSI”  
FANIDAN AMALIY MASHG'ULOTLAR UCHUN USLUBIY  
KO'RSATMA**



**Guliston - 2022**

**Tashbayeva Sh.K. “Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” fanidan amaliy mashg’ulotlar uchun uslubiy ko’rsatma. Guliston - 2022. 87 bet.**

“Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi” fanidan amaliy mashg’ulotlar uchun uslubiy ko’rsatma 5140500 – Kimyo ta’lim yo’nalishi uchun Oliy va o’rta maxsus ta’lim vazirligi tomonidan ishlab chiqilgan va ro’yxatga olingan namunaviy o’quv dasturi va o’quv rejasiga muvofiq ishlab chiqilgan fan dasturi asosida tuzilgan.

Uslubiy ko’rsatma o’z ichiga yuqori molekulyar birikmalarlarni polimerlash, sopolimerlash, polikondensatlash va boshqa usullar vositasida sintez qilish va bu jarayonlarning mexanizmi, polimerlar sintezining kinetikasi, ularning eritmalari, kimyoviy va mexanik xossalari hamda strukturalari bo’yicha masala va testlarning tahlili, mustaqil yechish uchun masalalar va nazorat savollarini qamrab olgan.

Mazkur uslubiy ko’rsatma kimyo bakalavr yo’nalishi talabalari kollokviumlarga tayyorgarlik ko’rishda va fanni chuqurroq o’rganishda foydalanishlariga mo’ljallangan.

**Taqrizchi:** A.E. Alimov, GulDU “Kimyo” kafedrasida katta o’qituvchisi

Uslubiy ko’rsatma GulDU “Tabiiy fanlar” fakulteti o’quv-metodik Kengashining 2022 -yil “\_\_\_\_\_” “\_\_\_\_\_” “\_\_\_\_\_”-sonli majlisida muhokama etildi va ma’qullandi.

## Soʻz boshi

Tirik tabiatning asosini organik yuqori molekulyar birikmalar tashkil qiladi. Polisaxaridlar, lignin, oqsillar, pektin moddalar oʻsimlik dunyosining asosiy tarkibiga kirib yuqori molekulyar birikmalardan iborat. Yogʻoch, paxta, kanop kabi polimerlarning mexanik xossalari ular tarkibida yuqori molekulyar polisaxarid – sellyulozaning katta miqdorda boʻlishidir.

XIX asrning oxirlarigacha polimerlar sintezi epizodik xarakterga ega boʻlib qolaverdi, chunki ijodiy fikrlash turli sinf va guruh quyi molekulyar birikmalar sintezi sohasidagi tajriba va bilim bilan chegaralangan boʻlib, texnika va maishiy soha talabi shisha, sopol, metall va organik tabiiy materiallar (yogʻoch, sellyuloza, tabiiy ipak, charm) bilan qondirilar edi. XIX asrga kelib elektrotexnika va avtomobil sanoati rivojlana boshladi, bu esa oson qoliplanadigan, zarbga bardosh beruvchi, dielektrik xossali, elektroizolyatsion pardalar, yuqori mustahkamlikka ega elastik materiallar (rezina), lokli qoplov himoyaga va h.k.ga boʻlgan talabni qondira oladigan yangi ashyolar ishlab chiqarishni taqozo qilardi. Rezina kabi juda elastik materiallarni tabiiy kauchuk asosida olish shunga oʻxshash materiallarni sintez qilish usullarini tadqiq qilishga turtki boʻldi. 1908-yilda S.V. Lebedev bu maqsadda tutash qoʻshbogʻli diolefinlardan foydalanishni taklif qildi. Butadien, izopren, dimetilbutadien, keyinchalik esa xloropren kabi dienlarni polimerlab vulkanlanadigan chiziqsimon tuzilishli yuqori molekulyar toʻyinmagan polimerlar olish mumkin boʻldi. 30-yillar boshiga kelib butadien va uning hosilalarini polimerlab sintetik kauchuk ishlab chiqarish rivojlana boshladi. Rezinaga boʻlgan talabning ortishi yangidan-yangi monomerlarni sintez qilish va ularni polimerlash usullarini takomillashtirish yoʻllarini qidirishga olib keldi. 1918-yilda Klatt atsetilen va sirka kislotasidan vinilatsetat sintez qilib, uni termik polimerlab yuqori molekulyar birikma olish yoʻlini koʻrsatdi.

Ushbu uslubiy koʻrsatma yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fani boʻyicha oʻquv yuklamasidagi amaliy mashgʻulotlari boʻlgan Kimyo bakalavr taʼlim yoʻnalishining amaldagi dasturlari asosida tayyorlangan boʻlib, uslubiy koʻrsatmadagi materiallar Respublikamiz kimyo fani va sanoatining istiqbolli yoʻnalishlarini hisobga olgan holda yozilgan va taʼlim yoʻnalishiga mos boʻlgan amaliy mashgʻulotlar yoritilgan. Uslubiy koʻrsatmada molekulyar birikmalarlarni polimerlash, sopolimerlash, polikondensatlash va boshqa usullar vositasida sintez qilish va bu jarayonlarning mexanizmi, polimerlar sintezining kinetikasi, ularning eritmalari, kimyoviy va mexanik xossalari hamda strukturalari boʻyicha masala va testlarning tahlili yoritilgan, mustaqil yechish uchun masalalar va nazorat savollarini qamrab olingan.

Uslubiy koʻrsatmada yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanidan talabalar oʻzlashtirgan bilimlari talabalarning oʻz taʼlim yoʻnalishlaridagi boshqa fanlaridan oladigan bilimlarini toʻldirishi, ularni amaliyot davrida qoʻllay olishiga yordam beradigan jihatlariga alohida ahamiyat berilgan.

## KIRISH

Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi jadal rivojlanib borayotgan fanlar sarasiga kiradi. Ushbu fanning yutuqlari xalq xo'jaligining barcha tarmoqlarida qo'llanilmoqda.

Yuqori molekulyar birikmalarning asosiy qonuniyatlari darslik, qo'llanma va monografiyalarda bayon etilgan. Lekin, bu fanning nazariy va amaliy jihatlarini to'liq o'zlashtirish uchun tenglama va formulalarni bilish yetarli emas. Muayyan masalalarni hal qilishdagi amaliy ko'nikmalarni qo'llay olish ham zarur bo'ladi. Yuqori molekulyar birikmalar kimyosi fanini nazariy va amaliy jihatdan to'liq o'zlashtirish uchun nafaqat ma'ruza mashg'ulotlarini laboratoriya tajriba ishlari bilan uzviy aloqada olib borish, shu bilan birgalikda masalalar yechish va hisoblash ishlarini uyg'unlashtirish yuqori samaraga olib keladi.

Kimyo fanining ilmiy va nazariy darajasi tobora ortib borayotgan hozirgi kunda kimyodan masalalar yechishga alohida e'tibor berilmoqda. Darhaqiqat, kimyodan masalalar yechishni bilmay turib uning nazariy qismini chuqur mazmunan o'zlashtirish qiyin. Bundan tashqari, masalalar yechishning tarbiyaviy ahamiyati ham katta. U yoshlarni mehnatsevarlikka, ma'naviy meroslarni o'rganishga, mantiqan fikrlashga o'rgatadi, iroda va xarakterni shakllantirishga yordam beradi. Shunga asosan, masala yechish yuqori molekulyar birikmalar kimyosi kursining asosiy tarkibiy qismi bo'lishi zarur. Lekin hozirgi vaqtgacha yuqori molekulyar birikmalar kimyosi faniga tegishli masala yechish va tajriba natijalarini hisoblash masalalariga doir qo'llanma va ko'rsatmalar yetarli emas.

## SHARTLI BELGILAR

A – Arrenius tenlmasasidagi predeksponent

b – yutuvchi qavat qalinligi, sm

$C_I, C_M, C_p, C_s, C_\gamma, C_z$  – initsiatorga, monomerga, polimerga, erituvchiga, zanjir uzatish agentiga va ingibitorga zanjir uzatish reaksiyalari tezliklarining nisbiy tezligi

d – zichlik

Ye – faollanish energiyasi; yorulik kvantining bir energiyasi (eynsheyn)

ye – monomerning qutblanganlik o'lchovi

f – initsirlash samaradorligi (rivojlanish reaksiyasida ishtirok etayotgan faol zarrachalar ulushi)

$f_i, F_i$  – monomerlar aralashmasidagi  $M_i$  monomerning va sopolimerdagi  $M_i$  elementar zvenolarning mol ulushi

$G_{in}$  – radiatsion-kimyoviy initsirlash samaradorligi

$g_i, G_i$  – monomerlar aralashmasidagi  $M_i$  monomerning va sopolimerdagi  $M_i$  elementar zvenolarning massa ulushi

$\Delta N$  – faollanish entalpiyasi

I – initsiator

$I_0, I_a$  – tushayotgan va yutilayotgan yorug'lik intensivligi

$k_{11}, k_{12}$  –  $M_1$  zveno bilan tugallanayotgan zanjirning  $M_1$  va  $M_2$  monomerlar bilan reaksiyasidagi rivojlanish tezlik konstantalari

$k_{22}, k_{21}$  –  $M_2$  zveno bilan tugallanayotgan zanjirning  $M_2$  va  $M_1$  monomerlar bilan reaksiyasidagi rivojlanish tezlik konstantalari

$k_i, k_g, k_r, k_z, k_u, k_{u(rek)}, k_{u(d)}$  – initsirlash, initsiatorning gomolitik parchalanishi, rivojlanish, ingibirlanish, uzilish va rekombinatsiya hamda disproportsilanish orqali uzilish reaksiyalari tezlik konstantalari

$k_{iuz}, k_{muz}, k_{suz}, k_{\gamma uz}, k_u$  – initsiatorga, monomerga, erituvchiga va zanjir uzatuvchi agentga zanjir uzatish reaksiyalarining tezlik konstantalari

$\bar{M}_n, \bar{M}_v, \bar{M}_w$  – o'rtacha arifmetik, o'rtacha qovushqoqli va o'rtacha vazniy molekulyar massa

$[M_i]$  – monomerlar aralashmasidagi  $M_i$  monomerning mol konsentratsiyasi

$[m_i]$  – sopolimerdagi  $M_i$  elementar zvenolarning mol konsentratsiyasi

$[M]_q$  – lateks zarrachasidagi monomer konsentratsiyasi

$N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$  – Avagadro doimiysi (1 moldagi molekular soni)

$N_r$  – radikallar soni

N – 1 ta radikalni bog'lab oluvchi ingibitor molekulari soni

r – reaksiyaning tugallanish darajasi

Q – sopolimerlanish davomida monomerning rezonans stabillanish o'lchami

$R = 1,987 \text{ kal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8,134 \text{ Dj} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  – universal gaz doimiysi

$R'$  – initsiator parchalanganda hosil bo'lgan birlamchi radikal

$V_i, V_u, V_r, V_z, V_{uz}, V_{r(ing)}, V_{qo'sh}$  – initsirlash, uzilish, rivojlanish, ingibirlash, zanjir uzatish, ingibitor ishtirokida zanjir rivojlanish, qo'shimcha reaksiyalar tezliklari

$r_1, r_2$  –  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning sopolimerlanish konstantalari

$\Delta S$  - faollanish entropiyasi

$T$  – harorat, K

$t$  – vaqt; harorat, °C

$\lambda$  – disproportsilanish bilan uzuluvchi radikallar ulushi; to'lqin uzunligi

$\bar{v}$ ,  $\bar{v}_{\text{инг}}$  – ingibitor ishtirokidagi va ishtirokisiz jarayondagi kinetik zanjir uzunligi

$\tau$  – reaksiyaning davomiyligi; o'sayotgan radikalning o'rtacha yashash vaqti

$\tau_{\text{инд}}$  – induksion davr

# I. RADIKAL POLIMERLANISH

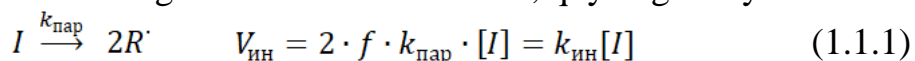
## 1.1. Initsirlanish va uning samaradorligi

Radikal polimerlanish zanjirli reaksiyalar mexanizmi bo'yicha boradi. Faol markaz vazifasini monomerlar bilan oson birikadigan erkin radikallar bajaradi. Erkin radikallar hosil bo'lish jarayonini reaksiyaning boshlanishi deb ataladi. Bu jarayon yuqori harorat, turli nurlar va boshqa ta'sirlar natijasida monomerlardan radikallar hosil qilish bilan yoki monomer muhitiga qizdirilganda oson radikallarga parchalanadigan kimyoviy moddalar qo'shish yordamida olib boriladi.

Polimerlanish reaksiyasini boshlab beruvchi radikallarni hosil qilish usuliga qarab termik, fotokimyoviy, radiatsion va kimyoviy polimerlanish deb ataladi. Bular ichida eng ko'p qo'llaniladigani monomer muhitida radikallarga oson parchalanadigan modda (initsiator)lar - boshlagichlar yordamida olib boriladigan kimyoviy usuldir.

Initsiator (boshlagich)ning parchalanishidan hosil bo'lgan birlamchi radikallarning barchasi polimerlanishni initsirlash uchun sarf bo'lmaydi. Birlamchi radikallar o'zaro birikib, neytral molekulalarni hosil qilishi mumkin. Shu sababli initsirlash samaradorligi ( $f$ ) initsiator parchalanishining birinchi bosqichida hosil bo'lgan radikallarning qancha qismi polimerlanishni boshlab berishga sarf bo'layotganligini ifodalaydi. Initsirlanish samaradorligi monomer konsentratsiyasiga bog'liq ravishda kamayadi.

Reaksiya boshlanishida, avvalo, initsiator molekulasi parchalanishi natijasida birlamchi radikallar hosil bo'ladi. Shu bilan initsirlanish jarayonining birinchi bosqichi yakun topadi. Ushbu reaksiya va uning tezligi birinchi, ikkinchi yoki kasrli tartibli tenglamalar bilan ifodalanib, quyidagicha yoziladi:



$I$  – initsiator (boshlagich),  $k_{\text{nap}}$  – initsiatorning parchalanish tezlik konstantasi,  $R^{\cdot}$  – radikal,  $V_{\text{inh}}$  – initsirlanishning boshlang'ich tezligi,  $f$  – initsirlanish samaradorligi,  $k_{\text{inh}}$  – initsirlanish tezlik konstantasi.

Initsiatorning parchalanishi natijasida bitta faol markazli radikal hosil bo'lsa, u holda (1.1.1) tenglamadagi ikki raqami yozilmaydi, ya'ni:

$$V_{\text{inh}} = f \cdot k_{\text{nap}} \cdot [I] = k_{\text{inh}}[I] \quad (1.1.2)$$

Initsirlanish samaradorligini ayrim hollarda quyidagicha ifodalash mumkin:

$$f = \frac{V_{\text{inh}}}{V_{\text{inh}} + V_{\text{kys}}}} \quad (1.1.3)$$

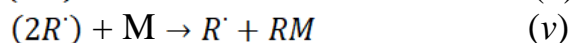
bu yerda  $V_{\text{inh}} = k' [M] \cdot [R^{\cdot}]$ ;  $V_{\text{kys}} = k'' [R^{\cdot}]$ ;  $k'$  - initsirlanish reaksiyasining tezlik konstantasi;  $k''$  - birlamchi radikallarning qo'shimcha reaksiyalarga sarflanish tezlik konstantasi.

$V_{\text{inh}}$ ,  $V_{\text{kys}}$  – larning qiymatlarini (1.1.3) tenglamaga qo'yib va soddalashtirib quyidagi tenglama hosil qilinadi:

$$f = \frac{V_{\text{inh}}}{V_{\text{inh}} + V_{\text{kys}}} = \frac{k' [M] \cdot [R^{\cdot}]}{k' [M] \cdot [R^{\cdot}] + k'' [R^{\cdot}]} = \frac{k' [M] \cdot [R^{\cdot}]}{[R^{\cdot}] (k' [M] + k'')} = \frac{k' [M]}{k' [M] + k''} \quad (1.1.4)$$

Initsirlash samaradorligi faqat ideal muhitdagina 100% ( $f = 1$ ) bo'lishi mumkin, ammo buning bo'lishi juda qiyin. Odatda  $f = 0,3 - 0,7$  bo'ladi. Ilmiy adabiyotlarda keltirilgan ma'lumotlarga ko'ra stirolni kaliy persulfati ishtirokida polimerlaganda  $f = 1$  bo'lgan.

$f$  ning qiymati nafaqat initsiator va monomer tabiatiga, balki muhitga ham bog'liq. Odatda initsiator molekulasining gomolitik parchalanishidan hosil bo'lgan erkin radikallar suyuq fazada erituvchi yoki monomer molekulari bilan o'ralgan bo'lib ("qafas") bir biridan ajralishi ancha qiyin bo'ladi. Shunday qilib, initsiator parchalangach uning bo'laklari bevosita bir-biriga yaqin masofala bo'ladi va "juftlikni" hosil qiladi. Bunday juftlik radikallari rekombinatsiyalanishi yoki o'zaro ma'lum masofaga uzoqlashishi mumkin va monomer bilan reaksiyaga kirishishi mumkin va h.k. Aytilganlarni quyidagi sxema bo'yicha ifodalash mumkin:



Bu yerda  $(2R')$  - bitta "qafas"dagi radikallar,  $X$  - "qafas"dagi radikallarning ta'sirlashish mahsuloti.  $(b)$  jarayonni birinchi tartibli reaksiya deb qarash lozim, chunki ikkita radikal bir-biriga juda yaqin turadi va mustaqil juftlikni hosil qiladi.  $(b)$  reaksiya birlamchi rekombinatsiyalanish reaksiyasi deyiladi.  $(v)$  va  $(d)$  jarayonlar monomer molekulari "qafas" ichidagi va ajralgan holatdagi radikallar bilan o'zaro ta'sirlashish imkoniyatiga ega ekanligini ko'rsatadi.

Initsiator bo'laklarining "Qafas"da bo'lish vaqtini  $\tau$  bilan belgilaymiz. Agar radikallar orasidagi masofa  $\sim 10\text{\AA}$  (taxminan ikkita molekyar diametrlar uzunligi,  $2 \cdot 10^{-5} \text{ sm}$ ) dan katta bo'lsa, radikallar juftligi mustaqilligini yo'qotadi. O'rtacha surilish kvadrati  $x^2$ , diffuziya koeffitsienti  $D$  va  $\tau$  kattaliklarni Eynshteyn-Smoluxovskiy tenglamasi bilan bog'lash mumkin:

$$\tau = \frac{x^2}{2D} = \frac{10^{-14}}{2} \cdot 10^{-5} \cong 10^{-9} \text{ sek.}$$

Bu vaqt davomida birlamchi rekombinatsiyalanishda "qafas"dagi radikallar orasida  $10^{13} \cdot 10^{-9} = 10^4$  marta to'qnashuvlar sodir bo'ladi. Shu sabali ham mazkur effekt "qafas" yoki "tutqunlik" effekti deb ataladi. Ba'zan birlamchi rekombinatsiyalanish Frank-Rabinovich effekti deb ham ataladi.

### Masalalar va ularning tahlili

**1-masala.** 0,8 litr stirolni benzoil peroksid initsiatori ishtirokida polimerlanish reaksiyasi olib borildi. Initsiatorning konsentratsiyasi reaksiyon aralashmaga nisbatan 0,087 mol/l ga teng. Initsiatorning radikallarga aylanish darajasi 60% bo'lib, uning o'rtacha initsirlanish samaradorligi 0,25 ga teng bo'lsa, hosil bo'lgan polimer tarkibiga qancha initsiator radikallari kirgan bo'ladi?



**Yechish.** Masalani yechish uchun reaksiyon aralashmadagi initsiatorning mol miqdorini topish lozim. Buning uchun reaksiyon aralashma 0,8 l bo'lsa, 0,087 mol/l konsentratsiyali initsiatorning mol miqdori quyidagicha topiladi:

$$C_I = \frac{n}{V} \quad \text{bundan}$$

$$n = C_I \cdot V = 0,087 \cdot 0,8 = 0,0696 \text{ моль (I)}$$

quyidagi reaksiya ( $I \xrightarrow{k_{\text{nap}}} 2R^\cdot$ ) asosida 1 mol initsiatoridan 2 mol radikallar hosil bo'lishini bilgan holda, initsiatorning radikallarga aylanish darajasi 60% bo'lgandagi radikallar sonini topamiz:

$$1 \text{ mol (I)} \text{ — } 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ ta (R}^\cdot\text{)} \text{ — } 100 \%$$

$$0,0696 \text{ mol (I)} \text{ — } N \text{ ta (R}^\cdot\text{)} \text{ — } 60 \%$$

$$N_{R^\cdot} = \frac{0,0696 \cdot 2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 60}{100} = 0,5 \cdot 10^{23}$$

Agar qafas ichida initsiatoridan hosil bo'lgan  $0,503 \cdot 10^{23}$  ta radikallarning barchasi initsirlanishga sarflangan bo'lsa, initsirlanish samaradorligining qiymati  $f=1$  ga bo'lar edi. Shuning uchun initsirlanish samaradorligi  $f=0,25$  ga teng bo'lgandagi initsiator radikallarining qancha ulishi monomerni initsirlashga sarflanganligini topamiz:

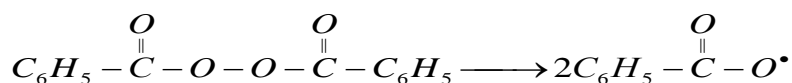
$$\begin{array}{l} 0,05 \cdot 10^{23} \text{ ta (R}^\cdot\text{)} \text{ — } f \cdot 1 \text{ bo'lsa,} \\ N \text{ ta (R}^\cdot\text{)} \text{ — } f \cdot 0,25 \end{array}$$

$$N_{(R)} = \frac{0,05 \cdot 10^{23} \cdot 0,25}{1} = 1,26 \cdot 10^{22}$$

**Javob:** Demak,  $1,26 \cdot 10^{22}$  ta radikallar polimer tarkibida bo'ladi.

**2-masala.** Benzoil peroksid initsiatorining initsirlanish samaradorligi  $f = 0,5$  va gomolitik parchalanish tezlik konstantasi  $6,0 \cdot 10^{-4} \text{ S}^{-1}$  ga teng bo'lsa, 1 ml reaksiyon aralashmada 1 soniyada  $1,5 \cdot 10^{15}$  ta radikallar hosil qilish uchun initsiator konsentratsiyasidan qancha kerak bo'ladi?

**Yechish:** Benzoil peroksid initsiatori quyidagi sxema bo'yicha gomolitik parchalanadi:



Bu masalani yechish uchun initsirlanish tezlik tenglamasidan foydalanamiz:

$$V_{\text{HH}} = k_{\text{HH}}[I] = 2f \cdot k_r \cdot [I] = \frac{NR}{N_A} \text{ mol/l s;}$$

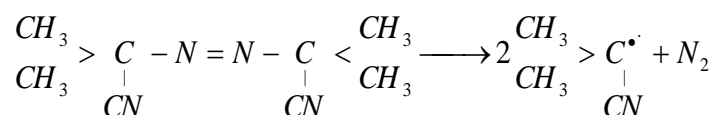
bundan  $[I]$  ni topiladi:

$$[I] = \frac{NR}{2f \cdot k_r \cdot N_A} = \frac{1,5 \cdot 10^{15} \cdot 10^3}{2 \cdot 0,5 \cdot 6,0 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}} = 4,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

**Javob:** Benzoil peroksid initsiatoridan  $4,15 \cdot 10^{-3}$  mol/l kerak bo'ladi.

**3-masala:** 0,01 mol 2,2'-diaz-izo-butironitril initsiatori ishtirokida polimerlanish reaksiyasi olib borilganida, hosil bo'lgan polimer makromolekulasi uchida 0,012 mol initsiator qoldig'i borligi aniqlangan. Agar initsiatorning parchalanish darajasi 80% bo'lsa, uning initsirlanish samaradorligini aniqlang?

**Yechish:** 2,2'-diaz-izo-butironitril initsiatori quyidagi sxema bo'yicha gomolitik parchalanadi:



Initsiatorning parchalanish sxemasiga ko'ra 1 mol initsiatordan (radikallarga aylanish darajasi 100% bo'lganda) 2 mol radikal hosil bo'lsa, initsiatorning radikallarga aylanish darajasi 80% bo'lgandagi 0,01 mol initsiatordan necha mol radikallar hosil bo'lishini topamiz:

$$1 \text{ mol (I)} \longrightarrow 2 \text{ mol (R}^\cdot) \longrightarrow 100 \%$$

$$0,01 \text{ mol (I)} \longrightarrow x \text{ mol (R}^\cdot) \longrightarrow 80 \% \quad x = \frac{0,01 \cdot 2 \cdot 80}{100} = 0,016 \text{ моль}$$

Endi initsirlanish samaradorligini topamiz. Agar polimer makromolekulasi uchida 0,016 mol initsiator qoldig'i bo'lsa, initsirlanish samaradorligi  $f = 1$  bo'lar edi. Shuning uchun 0,012 mol initsiator qoldig'i bo'lgandagi initsirlanish samaradorligini topamiz:

$$0,016 \text{ mol (R}^\cdot) \longrightarrow f = 1 \text{ bo'lsa,}$$

$$0,012 \text{ mol (R}^\cdot) \longrightarrow f = ?$$

$$f = \frac{0,012}{0,016} = 0,75$$

**Javob:** Demak, initsirlanish samaradorligi 0,75 ga teng.

**4-masala.** Tarkibida 2,2'-azo-bis-izomoy kislotasining dinitrilidan 0,025 mol·l<sup>-1</sup> bo'lgan vinilxloridning 0,5 l eritmasining polimerlanishidan so'ng, reaksiyon aralashmada 0,0025 mol<sup>-1</sup> reaksiyaga kirishmagan initsiator borligi aniqlangan. Agar initsirlanishning o'rtacha samaradorligi  $f = 0,6$  bo'lsa, initsiatorning qancha miqdori polimer tarkibiga kiradi?

**Yechish:** Masalani yechish uchun 0,5 l reaksiyon aralashmadagi initsiatorning boshlang'ich miqdorini olamiz:

$$C_M = \frac{n}{V}; \quad n = C_M \cdot V = 0,025 \cdot 0,5 = 0,0125 \text{ моль}$$

Polimerlanish reaksiyasiga sarflanmagan initsiator miqdori quyidagicha topiladi:

$$n = C_M \cdot V = 0,0025 \cdot 0,5 \text{ л} = 0,00125 \text{ моль}$$

Polimerlanish reaksiyasiga sarflangan initsiator miqdorini quyidagicha topamiz:

$$0,0125 - 0,00125 = 0,01125 \text{ mol}$$

Endi o'rtacha initsirlanish samaradorligi  $f = 0,6$  ga teng bo'lgandagi initsiatorning qancha ulushi polimerlanish reaksiyasida (polimer tarkibiga) ishtirok etishini hisoblaymiz. Agar 0,01125 mol initsiatorning hammasi initsirlanishga sarflansa, initsirlanish samaradorligi  $f = 1$  bo'lar edi. Bunga asoslanib  $f = 0,6$  bo'lsa:

$$0,001125 \cdot 0,6 = 0,00675 \text{ моль} \approx 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

**Javob:** Demak,  $f = 0,6$  ga teng bo'lganda  $6,75 \cdot 10^{-3}$  mol initsiator qoldiqlari polimer tarkibida bo'ladi.

**5-masala.** 0,1 n. konsentratsiyali vinil monomerining polimerlanishida initsirlanish samaradorligi  $f = 0,5$  ga teng bo'lsa, (monomerning konsentratsiyasi va qo'shimcha jarayonlarning tezlik konstantalari o'zgarmagan holdagi) initsirlanish samaradorligi qanday o'zgaradi?

**Yechish.** Initsirlanish samaradorligi  $f = 0,5$  ga teng bo'lganda

$$f = \frac{v_{\text{HH}}}{v_{\text{HH}} + v_{\text{K}^{\text{y}}\text{sh}}} = \frac{k'[M][R']}{k'[M][R'] + k'[R]} = \frac{k'[M][R']}{[R'](k'[M] + k'')} = \frac{k'[M]}{k'[M] + k''}$$

bu yerda,  $v_{\text{HH}} = v_{\text{qo'sh}}$ , ya'ni  $k'[M] = k''$  yoki  $k'' = 0,1 \cdot k'$  ga teng.

Agar  $[M]$  – 2 marta kamaytirilsa, u holda:

$$f = \frac{0,1 \cdot k' / 2}{0,1 \cdot k' / 2 + 0,1 \cdot k'} = 0,33$$

**Javob:** Initsirlanish samaradorligi konsentratsiya 2 marta kamayganda 0,5 dan 0,3 ga o'zgaradi.

**6 - masala:** Agar qo'shimcha reaksiyalarning tezligi ( $V_{\text{qo'sh}}$ ) initsirlanish reaksiyasining tezligi ( $V_{\text{un}}$ ) dan 18 marta kichikligi aniqlangan bo'lsa, vinil monomerining polimerlanishidagi initsirlanish samaradorligini aniqlang.

**Yechish:** Initsirlanish samaradorligi formulasidan foydalanamiz:

$$f = \frac{v_{\text{HH}}}{v_{\text{HH}} + v_{\text{K}^{\text{y}}\text{sh}}} \quad \text{bu yerda} \quad v > \frac{1}{v_{\text{K}^{\text{y}}\text{sh}} \cdot 18} \quad \text{ya'ni} \quad v = \frac{1}{18} \quad \text{ga teng,}$$

$$\text{U holda} \quad f = \frac{1}{1 + \frac{1}{18}} = 0,95$$

**Javob:** qo'shimcha reaksiyalarning tezligi initsirlanish tezligidan 18 marta kichik bo'lsa, initsirlanish samaradorligi 0,95 ga teng bo'ladi.

**7 - masala.** Initsirlanish tezligi  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ga teng bo'lganda stirolning 1 molyar eritmasi polimerlanishining boshlang'ich tezligi  $0,41 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ga teng bo'ldi. Polimerlanish tezligini  $0,19 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  gacha sekinlatish uchun reaksiyon aralashmaga  $0,29 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  nitrobenzol ingibitori qo'shilsa, kinetik zanjirning uzunligi qanday o'zgaradi? Ingibitorsiz va ingibitor ishtirokidagi kinetik zanjirning uzunligini hisoblang;

**Yechish:** Boshlang'ich kinetik zanjir uzunligini ingibitorsiz va ingibitor ishtirokida quyidagi formula yordamida hisoblaymiz:

$$\bar{V} = \frac{v_p}{v_{\text{HH}}} \quad \text{va} \quad \bar{V}_{\text{INH}} = \frac{V_p(\text{INH})}{v_{\text{HH}}}$$

$$\bar{V} = \frac{v_p}{v_{\text{HH}}} = \frac{0,41 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-8}} = 178$$

$$\bar{V}_{\text{INH}} = \frac{V_p(\text{INH})}{v_{\text{HH}}} = \frac{0,19 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-8}} = 83$$

**Javob:** Kinetik zanjir uzunligi 178 dan 83 ga qadar kamayadi.

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1.  $0,025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  vinilxlorid va 2,2'-azo-bis-izobuti-ronitrilning  $0,5 \text{ l}$  eritmasi polimerlangach reaksiyon aralashmada  $0,0025 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  reaksiyaga

kirishmagan initsiator qolgani aniqlangan. Agar initsirlashning o'rtacha samaradorligi 0,6 bo'lsa, polimer tarkibiga qancha initsiator kirishgan?

**Javob:**  $6,75 \cdot 10^{-3}$  mol.

2. Agar 0,01 mol 2,2'-azo-bis-izobutironitril ishtirokida polimerlaganda makromolekula uchlarida 0,012 mol initsiator qoldig'i tutgan polimer hosil bo'lgan bo'lsa va initsiator parchalanish darajasi 80% ni tashkil qilsa, initsirlashning o'rtacha samaradorligi qanday bo'ladi?

**Javob:** 0,75

3. Agar 2,2'-azo-bis-(2,4-dimetil)-valeronitrilning berilgan haroratdagi parchalanish konstantasi  $1,925 \cdot 10^{-4} \text{c}^{-1}$  bo'lsa, ayni initsiatorning yarim parchalanish davrini toping.

**Javob::** 60 daqiqa

4. *Tret*-butilperoksipivalatning 50°C da yarim parchalanish davri 20 soatni tashkil qiladi. Agar initsirlash tezligi  $1,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{мл}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$  va initsiatorning boshlang'ich konsentratsiyasi  $0,02 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  bo'lsa, initsirlash samaradorligini hisoblang.

**Javob:** 0,69

5. Dietilperoksidikarbonatning *tret*-butil spirtidagi parchalanish tezlik konstantasi 45°C da  $1,25 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$  ga teng. Agar parchalanishning faollanish energiyasi 138,2 kDj·mоль<sup>-1</sup> ni tashkil qilsa, 55°C da shu konstantaning qiymati qanday bo'ladi?

**Javob:**  $6,14 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$

6. Benzoil peroksidining parchalanish tezlik konstantasi (50°C,  $0,048 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$ , *tret*-butilperoksidikarbonatniki esa —  $8,85 \cdot 10^{-5} \text{c}^{-1}$  ga teng. Initsirlash samaradorligini 0,6 va 0,8 hamda initsiator massalarini mos ravishda 27,225 va 26,325 deb qabul qilib vaqtning boshlang'ich momentida initsirlash tezliklari nisbatini reaksiya boshlangandan keyin 20 minut va 5 soat o'tgach aniqlang. Bunda reaksiyon aralashmalarining hajmi tajriba haroratida birxil, tezlik konstantalari va samaradorlikni reaksiya davomida o'zgarmas deb qabul qiling.

**Javob:**  $(R_{\text{ин}})_2 : (R_{\text{ин}})_1 = 246, 221, 50,3$ .

7. 0,128 mol stirol diazoaminobenzol  $\text{S}_6\text{N}_5\text{-NH-N=N-S}_6\text{N}_5$  ishtirokida polimerlanganda (polimer unumi 70%) polimerda 0,13% azot aniqlangan. Agar initsiator samaradorligini 0,7 va boshlang'ich miqdorini  $5,0 \cdot 10^{-2}$  mol deb qabul qilinsa, reaksiyon aralashmada qancha initsiator qoladi?

**Javob:**  $3,76 \cdot 10^{-3}$  mol

8. Tezlik konstantalari nisbati  $k'' : k' = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$ , monomer konsentratsiyasi esa  $2,0 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  ni tashkil etsa, vinil monomerining polimerlanishidagi initsirlash samaradorligini aniqlang.

**Javob:** 0,93.

9. Agar  $k' : k'' = 24,4 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  bo'lsa, monomerning qanday konsentratsiyasida initsirlash samaradorligi 0,97 ga teng bo'ladi?

**Javob:**  $1,325 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$

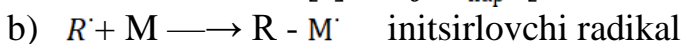
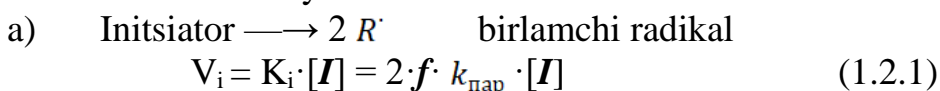
**10.** Vinil monomerining 0,3 n. eritmasi polimerlanishida initsirlash samaradorligi qiymati 0,44 ga teng. Monomerning qanday konsentratsiyasida initsirlash samaradorligi 0,28 ga teng bo'ladi? Hisoblashlarda polimerlash sharoitlari va monomerning yangi konsentratsiyasiga o'tganda tezlikning elementar konstantalari qiymatlari o'zgarmaydi va birlamchi radikallarning qo'shimcha reaksiyalarda ishtirok etmaydi, deb qabul qiling.

**Javob:** 0,15 n.

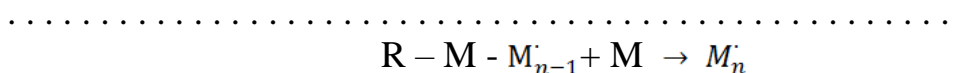
## 1.2. Radikal polimerlanishning boshlang'ich bosqichi qonuniyatlari

Radikal polimerlanish zanjirli reaksiya bo'lib, uchta ketma-ket bosqichdan iborat: faol markazning hosil bo'lishi, zanjirning rivojlanishi (o'sishi) va uzilishi. Har bir bosqich o'zining tezlik konstantasi bilan ifodalanadi.

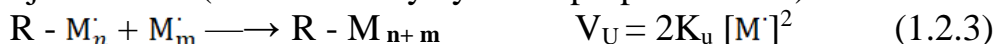
1. Initsirlash reaksiyasi



2. Zanjir rivojlanishi (o'sishi)



3. Zanjir uzilishi (rekombinatsiya yoki disproportsilanish)



$K_{in}$  - initsirlanish reaksiyasining tezlik konstantasi

( $k_i = 2 \cdot f \cdot k_{\text{par}}$ );

$k'_i$  - birlamchi radikallarni monomer bilan ta'sirlashish tezlik konstantasi;

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

$k_U$  - uzilish reaksiyasining tezlik konstantasi;

Ko'pincha  $k_i > k'_i$  (1b - reaksiyada monomer konsentratsiyasi kam bo'lgan) ligi uchun initsirlanish tezligi (1.2.1) formula bilan ifodalanadi.

Polimerlanish reaksiyasining tezligi 1b - va 2 - reaksiya tenglamalari bilan belgilanadi, chunki monomer ikkala reaksiyada sarflanmoqda. Shuning uchun monomerning sarf bo'lish (polimerlanish) tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$- (d[M] / dt) = V_i + V_R \quad (1.2.4)$$

ammo, 1b - reaksiyada ishtirok etayotgan monomer miqdori 2 - reaksiya (zanjirning rivojlanish bosqichi)da ishtirok etayotgan monomer miqdoridan nihoyatda kamligi uchun polimerlanish reaksiyasining tezligini quyidagicha yozish mumkin:

$$- (d[M] / dt) = V_R = k_R [M^\cdot] \cdot [M] \quad (1.2.5)$$

(1.2.5) - tenglamada polimerlanish tezligi radikallar konsentratsiyasi bilan ifodalangani uchun, undan shu ko'rinishda foydalanish qiyin. Tenglamadagi  $[M^\cdot]$  ni boshqa o'lchash oson bo'lgan kattalik bilan almashtirish uchun «statsionar holat» tushunchasi kiritilgan. Bunga ko'ra radikallarning hosil bo'lish tezligi

ma'lum vaqtda ularning sarflanish tezligi bilan, ya'ni initsirlanish tezligi bilan zanjirni uzilish tezligiga teng bo'lib qoladi:

$$V_i = V_u \quad (1.2.6)$$

Bimolekulyar uzilish reaksiyasidan

$$V_U = 2K_U \cdot [M']^2, \quad \text{bundan} \quad [M'] = (V_U / 2k_U)^{0.5} \quad (1.2.7)$$

Initsirlanish bilan uzilish reaksiya tezliklari tengligidan:

$$[M'] = (V_i / 2 k_u)^{0.5} \quad (1.2.8)$$

(1.2.8) tenglamani (1.2.5) - ga qo'yib quyidagi tenglamani hosil qilamiz:

$$V_R = k_R \cdot [M] \cdot (V_i / 2k_U)^{0.5} \quad (1.2.9)$$

Initsiatorning parchalanishidan ikkita faol radikal hosil bo'lishini hisobga olib ( $I \rightarrow R^\circ$ ), (1.2.9) - dagi initsirlanish tezligiga (1.2.5) – tenglamadagi qiymatini qo'yib, polimerlanish reaksiyasining tezlik tenglamasini hosil qilinadi:

$$V_R = k_R \cdot [M] \cdot (f \cdot k_{par} \cdot [I] / k_U)^{0.5} \quad (1.2.10)$$

(1.2.10) – dagi tezlik konstantalarini ( $k' = k_R [k_{par} / k_U]^{0.5}$ )

soddalashtirib quyidagi empirik tenglamani hosil qilamiz:

$$V_R = k_R \cdot [M] \cdot [I]^{0.5} \quad \text{yoki} \quad V_R = k_R \cdot [M]^m \cdot [I]^n \quad (1.2.11)$$

(1.2.11) - tenglamadagi  $m$  - polimerlanish reaksiyasi tezligi monomer va  $n$  - initsiator konsentratsiyalari bo'yicha reaksiya tartiblari sharoitga qarab 1 dan va 0,5 dan chetlashishi mumkin.

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

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

$$\bar{v} = V_R / V_i = V_R / V_U = V_R / (k_i \cdot [I]) \quad (1.2.12)$$

(1.2.5) va (1.2.10) – tenglamalarni hisobga olib (1.2.12) – tenglamani quyidagicha ifodalash mumkin:

$$v = k_R [M] / 2 k_U \cdot [M'] \quad (1.2.13 a)$$

$$v = k_p^2 \cdot [M]^2 / 2k_U \cdot k_R \quad (1.2.13 b)$$

$$v = k_R [M] / 2 (f \cdot k_{par} \cdot k_U \cdot [I])^{0.5} \quad (1.2.13 v)$$

(1.2.5) - tenglamadan  $[M']$  - ni topib  $[M'] = V_R / k_R \cdot [M]$  ni (1.2.13 b) – tenglamaga qo'ysak (1.2.13 b) – dan boshqacharoq tenglama hosil bo'ladi:

$$v = k_R^2 [M]^2 / 2 k_U \cdot V_R \quad (1.2.13 b')$$

Demak polimerlanish tezligi ortsa zanjir uzunligi kamayadi. Chiziqli tuzilishga ega polimer zanjirining o'rtacha uzunligi polimer o'rtacha molekulyar massasining monomer molekulyar massasiga nisbati sifatida ham aniqlanishi mumkin:

$$\bar{P}_n = \frac{M_n}{m_n} \quad (1.2.14)$$

Kinetik zanjirning o'rtacha o'sish davri (o'sayotgan radikalning yashash davri) quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$\tau = \frac{[M]}{V_y} = \frac{1}{2k_y[M]} \quad (1.2.15)$$

$$\tau = \frac{k_p[M]}{2k_yV_p} \quad (1.2.16)$$

Polimerlanish darajasi reaksiyon zanjirning kinetik uzunligi bilan bog'liq. Agar zanjir uzilishi rekombinatsiyalanish orqali sodir bo'lsa,  $R_n = 2v$  yoki zanjir uzilishi disproportsiyalanish orqali bo'lsa,  $R_n = v$  bo'ladi.

Odatda zanjir uzilishi makromolekulalarning rekombinatsiyalanish usuli bilan ham, disproportsiyalanish usuli bilan ham sodir bo'lishi mumkin. U holda, polimerlanish darajasi (polimer zanjirining o'rtacha raqamiy uzunligi) reaksiyaning umumiy tezligi bilan quyidagicha bog'langan bo'ladi:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1/2 (1 + \lambda) k_y}{k_p^2} \cdot \frac{V}{[M]^2} + \frac{K_m}{k_p} \quad (1.2.17)$$

(1.2.17) tenglamani polimerlanish reaksiyasi boshlang'ich bosqichining asosiy tenglamasi deyish mumkin, chunki u polimerlanish tezligi -  $V$  bilan polimer zanjirining o'rtacha uzunligi ( $R_n$ ) ni bog'laydi.

$\lambda$  - polimer radikallarining disproportsiyalanish reaksiyasi bilan uzilish ulushini ko'rsatadi. (1.2.17) - tenglama monomerning massada polimerlanishi uchun chiqarilgan.  $K_m$  - monomer molekulasiga zanjir uzatilish reaksiyasining tezlik konstantasi. Umuman olganda erituvchi, initsiator va hokazolar ishtirokida bo'ladigan zanjir uzilishining barcha imkoniyatlari hisobga olinishi kerak.

Biror moddaga zanjir uzatilishi konstantasi ( $S$ ) shu moddaga o'sayotgan radikalning zanjirni uzatish tezlik konstantasiga  $k_{UZ} / k_R$  nisbati bilan aniqlanadi. Bu holda zanjirning monomerga, erituvchiga va initsiatorga uzatilish konstantasi mos ravishda quyidagicha ifodalanadi:

$$C_M = \frac{k_{y3}}{k_p} [M] \quad C_S = \frac{k_{y3}}{k_p} [S] \quad C_{IH} = \frac{k_{y3}}{k_p} [I] \quad (1.2.18)$$

$[M]$ ,  $[S]$ ,  $[I]$  – monomer, erituvchi va initsiator konsentratsiyalari.

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

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1/2 (1 + \lambda) k_y V_p}{k_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_{un} \frac{k_y V^2}{k_p [I][M]^3} \quad (1.2.19)$$

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1/2 (1 + \lambda) k_y V_p}{2k_p^2 [M]^2} + C_M = C_S \frac{1}{P_0}$$

deb belgilab, Mayo quyidagi tenglamani hosil qildi:

$$\frac{1}{P_n} = \frac{1}{P_0} + C_S \frac{[S]}{[M]}; \quad (1.2.20)$$

Mayo tenglamasi  $[S]/[M]$  ning barcha qiymatlarida  $[I]^{1/2} / [M]$  nisbat o'zgarmay qolsa,  $S_S$  - ning qiymatini aniqlash imkonini beradi.

### Masalalar va ularning tahlili:

**1 - masala:** Radikal polimerlanishning boshlang'ich tezligini 27% ga kamaytirish uchun, reaksiyon aralashmani inert erituvchi bilan qay darajada suyultirish kerak?

Bunda kinetik zanjirning uzunligi qanday o'zgaradi?

**Yechish:** Masalani yechish uchun radikal polimerlanishning boshlang'ich tezlik tenglamasidan foydalanamiz:

$$V_p = k' [M] \cdot [I]^{0,5}$$

Bu yerda  $k' = k_p (f k_r / k_o)^{0,5}$

Reaksiyon aralashma suyultirilganda reagentlar konsentratsiyasi  $n$ -marta o'zgaradi va reaksiya tezligi quyidagiga teng bo'ladi:

$$V_{p_1} = k_1 n [M] \cdot (n [I])^{0,5} = k_1 [M] [I]^{0,5} = n^{1,5}$$

reaksiya sharti bo'yicha  $\frac{V_{p_1}}{V_p} = \frac{100-27}{100} = 0,73$   $\frac{V_{p_1}}{V_p} = n^{1,5}$

ya'ni  $n^{1,5} = 0,73$  bundan  $n = 0,81$

Reagentlar konsentratsiyasi 0,81 ni tashkil etsa, reaksiyon aralashmalarning hajmi  $1/0,81=1,23$  marta, ya'ni 23% ga ortadi.

Kinetik zanjir uzunligini quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\gamma = \frac{V_p}{V_{uh}} = \frac{V_p}{V_{y3}} = \frac{V_p}{k_{uh} \cdot [I]} = \frac{k_p \cdot [M]}{2(f \cdot k_r \cdot K_{y3} \cdot [I])^{0,5}} :$$

bu yerda,  $\frac{k_p}{2 \cdot (f \cdot k_r \cdot k_{y3} \cdot [I])^{0,5}} = K_1$  *буьндан*  $\bar{v}_1 = k_1 \frac{[M]}{[I]^{0,5}} ;$

$$\bar{v}_2 = \frac{0,81}{\sqrt{0,81}} \cdot \bar{v}_1 = 0,9 \cdot \bar{v}_2$$

Monomer va initsiatorning konsentratsiyasi 0,81 marta kamayganda kinetik zanjirning uzunligi 10% ga kamayadi.

**Javob:** monomer va initsiatorning konsentratsiyalarini 1,23 marta suyultirilsa, kinetik zanjirning uzunligi 10% ga kamayadi.

**2 - masala:** 1 gramm polimetilakrilat makromolekulasi uchlarida  $2,5 \cdot 10^{-5}$  mol initsiator qoldig'i topilgan. Agar initsirlanish tezligi  $6,25 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ga teng bo'lsa, polimerlanish tezligini hisoblang. Makroradikallar initsiator va initsiatorning gomolitik parchalanishi natijasida hosil bo'lgan mahsulotlar bilan ta'sirlashmaydi deb hisoblang.

**Yechish:** Initsiatorning har bir parchasi bitta kinetik zanjirni hosil qiladi. Umumiy zanjirlar miqdori  $2,5 \cdot 10^{-5}$  molga teng 1 g polimerda  $1 / 86 = 1,16 \cdot 10^{-2}$  mol monomer zvenolari bor (86-monomerning molekulyar massasi). Shuningdek kinetik zanjirning uzunligi quyidagiga teng:

$$\bar{v} = \frac{1,16 \cdot 10^{-2}}{2,5 \cdot 10^{-5}} = 465$$

Polimerlanish tezligini quyidagi formula bo'yicha topamiz:

$$v_p = v \cdot v_u = 465 \cdot 6,25 \cdot 10^{-9} = 2,9 \cdot 10^{-6} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$



**Javob:** Polimerlanish tezligi  $2,9 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ga teng.

**3 - masala:** Stirolning  $120^{\circ}\text{C}$  haroratda initsirlanish tezlik konstantasini va reaksiyaning monomer konsentratsiyasi bo'yicha tartibini aniqlang. Masalani yechishda quyidagi ma'lumotlarga asoslaning:

$[M], \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \dots\dots\dots 0,25 \quad 0,50 \quad 0,75 \quad 0,95 \quad 1,10 \quad 1,30 \quad 1,65$   
 $v_u \cdot 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \dots\dots\dots 1,03 \quad 4,12 \quad 9,28 \quad 14,9 \quad 20,0 \quad 27,9 \quad 45,0$

**Yechish:** initsirlanish tezligi tenglamasini quyidagi ko'rinishda yozib olamiz:

$$v_u = k \cdot [M]^a \quad \text{ëku} \quad \lg v_u = \lg k + a \cdot \lg [M]$$

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

A)  $\lg k$  va  $a$  ni o'rtacha kvadratlash usulida aniqlaymiz.

$$\begin{cases} \sum \lg v_u = n \cdot \lg k + a \cdot \sum \lg [M] \\ \sum (\lg [M] \cdot \lg v_u) = \sum (\lg [M] \cdot \lg k) + a \cdot \sum (\lg [M])^2 \end{cases}$$

bu yerda,  $n$ -tajriba nuqtalarining soni (tajribalar soni), 7 ga teng. Tenglamalar sistemasini yechish uchun jadval tuzamiz.

**O'rtacha kvadratik chetlanishlar usulida parametrlarni aniqlash jadvali**  
**1-jadval**

№	$V_u$	$\lg V_u$	$[M]$	$\lg [M]$	$\lg [M]^2$	$\lg [M] \cdot \lg V_u$
1.	$1,03 \cdot 10^{-10}$	-9,9872	0,25	-0,6021	0,3625	6,0133
2.	$4,12 \cdot 10^{-10}$	-9,3851	0,50	-0,3010	0,0906	2,8249
3.	$9,28 \cdot 10^{-10}$	-9,0325	0,75	-0,1249	0,0156	1,1282
4.	$1,49 \cdot 10^{-9}$	-8,8268	0,95	-0,0223	0,0005	0,1968
5.	$2,00 \cdot 10^{-9}$	-8,6990	1,10	0,0414	0,0017	-0,3601
6.	$2,79 \cdot 10^{-9}$	-8,5544	1,30	0,1139	0,0130	-0,9743
7.	$4,50 \cdot 10^{-9}$	-8,3468	1,65	0,2175	0,0473	-1,8154
$\Sigma$		-62,8318		-0,6775	0,5312	7,0133

Ikki noma'lumli tenglamalar sistemasini yechamiz:

$$\begin{cases} -62,8318 = 7 \cdot \lg K - a \cdot 0,6775 \\ 7,0133 = -0,6775 \cdot \lg K + a \cdot 0,5312 \end{cases}$$

Tenglamalar sistemasini yechib quyidagilarni olamiz:

$$a = 2,0, \quad \lg K = -8,7824 \quad \text{bundan} \quad K = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

**Javob:** Initsirlanish reaksiyasining tezlik konstantasi  $K = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  ga va reaksiyaning monomer konsentratsiyasi bo'yicha tartibi  $a = 2,0$  ga teng.

3-masaladagi tajribalar sonini 4 - taga keltirib (kamaytirib), ya'ni soddalashtirib tenglamalar sistemasini yechish mumkin:

V)  $\lg k$  va  $a$  ni aniqlashda yana o'rtacha kvadratlash usulidan foydalaniladi:

$$\begin{cases} \sum \lg v_u = n \cdot \lg k + a \cdot \sum \lg[M] \\ \sum (\lg[M] \cdot \lg v_u) = \sum (\lg[M] \cdot \lg k + a \cdot \sum (\lg[M])^2) \end{cases}$$

bu yerda,  $n$ -tajriba nuqtalarining soni (tajribalar soni), 4 ga teng. Tenglamalar sistemasini yechishni soddalashtirish uchun jadval tuzamiz.

### O'rtacha kvadratik chetlanishlar usulida parametrlarni aniqlash jadvali 1<sup>a</sup>-jadval

№	$V_u$	$\lg V_u$	$[M]$	$\lg[M]$	$\lg[M]^2$	$\lg[M] \cdot \lg V_u$
1.	$1,03 \cdot 10^{-10}$	-9,9872	0,25	-0,6021	0,3625	6,0133
2.	$4,12 \cdot 10^{-10}$	-9,3851	0,50	-0,3010	0,0906	2,8249
3.	$9,28 \cdot 10^{-10}$	-9,0325	0,75	-0,1249	0,0156	1,1282
4.	$2,00 \cdot 10^{-9}$	-8,6900	1,10	-0,0414	0,0017	-0,3601
$\Sigma$		-37,1038		-0,9866	0,4704	9,6063

1<sup>a</sup> - jadval natijalaridan foydalanib ikki noma'lumli tenglamalar sistemasining qiymatlarini qo'yamiz:

$$\begin{cases} -37,1038 = 4 \cdot \lg K - a \cdot 0,9866 \\ 9,6063 = -0,9866 \cdot \lg K + a \cdot 0,4704 \end{cases}$$

Hosil bo'lgan ikki noma'lumli tenglamalar sistemasini determenantga qo'yib yechamiz. Buning uchun ikki noma'lumli tenglamani belgilashlar asosida quyidagicha yozib olamiz va amalga oshiramiz:

$$s_1 = a_1 x_1 - m y_1$$

$$s_2 = a_2 x_2 + m y_2$$

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

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

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

$$\Delta = \begin{vmatrix} 4 & -0,9866 \\ -0,9866 & 0,4704 \end{vmatrix} = 4 \cdot 0,4704 - (-0,9866)^2 = 1,8816 - 0,9734 = 0,9082$$

$$\Delta \lg K = \begin{vmatrix} -37,1038 & -0,9866 \\ 9,6063 & 0,4704 \end{vmatrix} = -37,1038 \cdot 0,4704 - 9,6063 \cdot (-0,9866) = -7,9760$$

$$\Delta m = \begin{vmatrix} 4 & -37,1038 \\ -0,9866 & 9,6063 \end{vmatrix} = 4 \cdot 9,6063 - (-0,9866) \cdot (-37,1038) = 1,8186$$

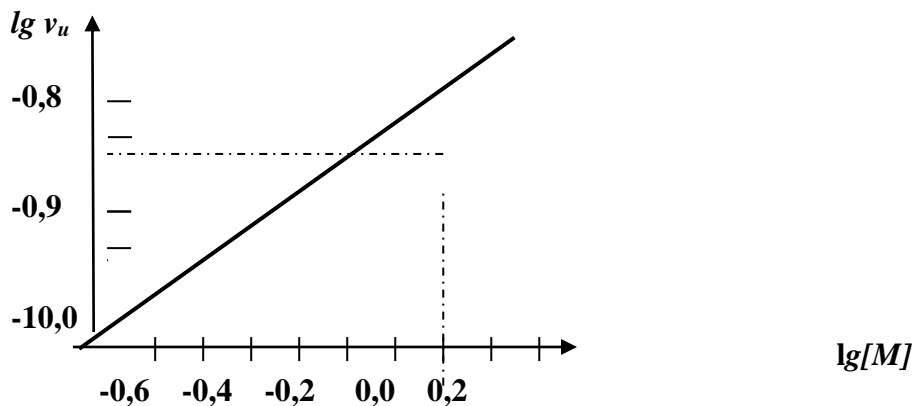
$$\lg K = \frac{\Delta \lg K}{\Delta} = \frac{-7,9760}{0,9082} = -8,7822$$

$$K = 10^e = 10^{-8,7822} = \frac{1}{10^{8,7822}} = 1,65 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$m = \frac{\Delta m}{\Delta} = \frac{1,8186}{0,9082} = 2,002 \quad m = 2,0$$

**Javob:**  $V_r = 1,65 \cdot 10^{-9} \cdot [M]^{2,0}$

C) Masalani, ya'ni  $\lg K$  va « $a$ » ni grafik usulda aniqlasa ham bo'ladi. Buning uchun  $\lg \mathcal{G}u \sim \lg[M]$  bog'liklik grafiqi chiziladi:



1- rasm.  $\lg \mathcal{G}u \sim \lg[M]$  bog'liqlik grafiqi

$\lg[M] = 0$  ga teng bo'lganda  $\lg v_u = \lg K = -8,78$ .  $K = 1,66 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

$$\text{tg} \alpha = \frac{-8,78 - (-10,10)}{0 - (-0,65)} = 2,03$$

Noaniq parametrlarni grafik usulida aniqlash juda aniq natijani bermaydi.

**Javob:** Initsirlanish reaksiyasining tezlik konstantasi  $1,66 \cdot 10^{-9} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ; reaksiyaning monomer konsentratsiyasi bo'yicha tartibi  $a = 2,0$  ga teng.

**4 - masala.** Natriy metakrilat monomeri polimerlanishi-ning  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -kaliy persulfat initsiatori konsentratsiyasiga bog'liqlik tezligi quyidagi qiymatlarga ega:

$[I] \cdot 10^4, \text{ моль} / \text{л}$	.....1,3	2,6	3,9	5,2	Monomerning boshlang'ich konsentratsiyasi
$V_p \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	.....0,69	0,92	1,14	1,33	

$0,65 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , reaksiyaning monomer bo'yicha tartibi  $-1$  va initsiatorning gomolitik parchalanish tezlik konstantasi  $0,96 \cdot 10^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$  ga teng. Initsirlanish samaradorligi  $f = 1$  ga bo'lgandagi reaksiyaning initsiator bo'yicha tartibini va  $k_p / k_o^{0,5}$  - kattalik qiymatlarini aniqlang.

**Yechish:** Polimerlanish reaksiyasi tezlik tenglamasini keltirib chiqaramiz:

1.  $V_{uh} = k_{uh}[I]$  bu yerda  $k_{uh} = 2 \cdot f \cdot k_r$
2.  $V_p = k_p[M] \cdot [M]$
3.  $V_y = k_y[M]^2$

Statsionar holatda  $V_{uh} = V_y$  bir-biriga teng. Undagi  $V_y$  qiymatini qo'yib  $[M]$ -ni topamiz va  $V_p$  - tenglamaga qo'yamiz:

$$V_{un} = k_y [M]^2 \quad \text{bundan} \quad [M] = (V_{un} / k_y)^{0,5} = (f \cdot k_r \cdot [I] / k_y)^{0,5}$$

$$V_p = k_p [M] \cdot (f \cdot k_r \cdot [I] / k_y)^{0,5}$$

bu yerdagi  $[I]$  ni  $[I]^a$  bilan o'zgartirib, tenglamani logarifmlaymiz:

$$V_p = k_p / k_0^{0,5} [M] \cdot (f \cdot k_r)^{0,5} [I]^{a \cdot 0,5}$$

$$\lg V_p = \lg(k_p / k_0^{0,5}) + \lg[M] + 0,5 \cdot \lg(f \cdot k_r) + 0,5 \cdot a \cdot \lg[I]$$

$$\lg V_p - \lg[M] - 0,5 \cdot \lg(f \cdot k_r) = \lg(k_p / k_0^{0,5}) + 0,5 \cdot a \cdot \lg[I]$$

Bu yerda, "a" - initsiirlanish reaksiyasining  $[I]$ -bo'yicha tartibi;  $0,5 \cdot a$  - polimerlanish reaksiyasining  $[I]$ -bo'yicha tartibi.

Tenglamani chap tomonini x-bilan ifodalab, o'rtacha kvadratlash usuli yordamida  $\lg(k_p / k_0^{0,5})$  va «a» ni hisoblaymiz. Buning uchun yordamchi jadval tuzamiz va tenglamalardagi ikki noma'lumni aniqlaymiz:

$$\begin{cases} \sum x = n \cdot \lg \frac{k_p}{k_y^{0,5}} + 0,5 \cdot a \cdot \sum \lg(I) \\ \sum (x \cdot \lg[I]) = \sum (\lg[I]) \cdot \lg \frac{k_p}{k_y^{0,5}} + 0,5 \cdot a \cdot \sum \lg(I)^2 \end{cases}$$

**2-jadval**

Kattalik	1	2	3	4	$\Sigma$
$V_p$	$0,69 \cdot 10^{-4}$	$0,92 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-4}$	$1,33 \cdot 10^{-4}$	
$\lg V_p$	-4,16115	-4,03621	-3,94310	-3,87615	
$0,5 \cdot \lg(f \cdot k_p)$	-2,19596				
$\lg [M]$	-0,18709				
X	-1,96519	-1,84026	-1,74714	-1,68020	-7,23279
$[I]$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	
$\lg[I]$	-2,88606	-2,58503	-2,40894	-2,28400	-10,16403
$(\lg[I])^2$	8,32934	6,68238	5,80299	5,21666	16,03137
$X \cdot \lg [I]$	5,67167	4,75711	4,20877	3,83757	18,47502

$$\begin{cases} -7,23279 = 4 \cdot \lg \frac{k_p}{k_y^{0,5}} - 0,5 \cdot 10,16403 \cdot a ; \\ 18,47502 = -10,16403 \cdot \lg \frac{k_p}{k_y^{0,5}} + 0,5 \cdot 26,03137 \cdot a \end{cases}$$

hosil

bo'ladi:

$$\lg \frac{k_p}{k_y^{0,5}} = -0,60979 = 1,39021$$

$$\frac{k_p}{k_y^{0,5}} = 0,2456 \approx 0,25 \text{ л}^{0,5} \cdot (\text{моль} \cdot \text{с})^{-0,5}$$

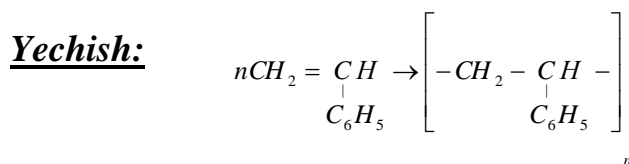
$$0,5 \cdot a = 0,47$$

**Javob:**  $0,25 \text{ л}^{0,5} (\text{моль} \cdot \text{с})^{-0,5}; \quad a = 0,47$

**5 - masala.** Stiro polimerlanganda entalpiya o'zgarishi topilsin. Masalani yechishda:

- C=C - bog'lanish entalpiyasi -	587,8 kJ/mol;
- C <sub>sp2</sub> -C <sub>sp2</sub> - bog'lanish entalpiyasi -	410,0 kJ/mol;
- C <sub>sp2</sub> -H(CH <sub>2</sub> ) - bog'lanish entalpiyasi -	423,4 kJ/mol;
- C <sub>sp2</sub> -H(CH <sub>2</sub> ) - bog'lanish entalpiyasi -	420,5 kJ/mol;
- C <sub>sp3</sub> - C <sub>sp3</sub> - bog'lanish entalpiyasi -	347,3 kJ/mol;
- C <sub>sp3</sub> - C <sub>sp2</sub> - bog'lanish entalpiyasi -	376,1 kJ/mol;
- C <sub>sp3</sub> - H <sub>ikkil.</sub> - bog'lanish entalpiyasi -	407,9 kJ/mol;
- C <sub>sp3</sub> - H <sub>uchl.</sub> - bog'lanish entalpiyasi -	404,2 kJ/mol;

ekanligini nazarda tuting (bu yerda, H<sub>ikkil.</sub> ikkilamchi uglerod atomi bilan birikkan vodorod atomi, N<sub>uchl.</sub> uchlamchi uglerod atomi bilan birikkan vodorod atomi).



Stiro polimerlanganda uning har qaysi molekulasidagi qo'shbog'  $-C=C-$  uzilib, uning o'rniga, ikkita yangi  $-C-C-$  bog'lanish vujudga keladi.  $-C_{sp2}=C_{sp2}$  bog'lanish esa  $-C'_{sp3}-C'_{sp3}$  bog'lanishga aylanadi.  $-C_{sp2}-H_{CH}$  bog'lanish  $-C_{sp2}-H_{yul}$  bog'lanishga o'tadi. Shularni nazarda tutib, stiro polimerlanish reaksiyasi entalpiyasini Gess qonuni asosida quyidagicha hisoblab topiladi:

$$\begin{aligned} \Delta H^0 &= E_{C=C} + E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} + 2E_{C_{sp^2}-H(CH_2)} + E_{C_{sp^2}-HCH} - 2E_{C_{sp^2}-C_{sp^3}} - E_{C_{sp^2}-C_{sp^2}} - \\ &- 2E_{C_{sp^2}} - H_{ikkil.} - E_{C_{sp^3}} - H_{yul.} = -587,8 + (-410,0) + 2(-423,4) + (-420,5) - \\ &- 2(-347,3) - (-376,1) - (-407,9) - (-404,2) = 25,6 \quad \text{kJ/mol} \end{aligned}$$

**Javob:** 25,6 kJ/mol

**6 - masala.** Sintetik kauchuk xloroformda eritilib, uning molekulyar massasi  $\bar{M} = 3 \cdot 10^5$  ekanligi topilgan. Molekulyar massa  $3 \cdot 10^5$  ga teng bo'lgan kauchuk namunasining xarakteristik qovushqoqligini toping.

**Yechish:** Masalani yechish uchun Mark-Kun-Xauvink tenglamasidan foydalanamiz.  $[\eta] = KM^\alpha$ . Masala shartiga ko'ra  $\bar{M} = 3 \cdot 10^5$ . Adabiyotlardan sintetik kauchukning xloroformdagi eritmasi uchun  $\alpha = 0,56$   $K = 1,85 \cdot 10^{-5}$  (ilova-4) ekanligini topamiz va Mark-Kun-Xauvink tenglamasiga qo'yib hisoblaymiz:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha = 1,85 \cdot 10^{-5} / (3 \cdot 10^5)^{0,56} = 0,0215$$

**Javob:**  $[\eta] = 0,0215 \quad \partial l / z$

**7 - masala.** Polivinil spirtining suvdagi eritmasi uchun xarakteristik qovushqoqligi  $[\eta] = 0,15 \partial l / r$  ekanligi ma'lum bo'lsa,  $[\eta] = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$  tenglamadan foydalanib polivinil spirtning molekulyar massasini toping.

**Yechish:** Masalani yechish uchun  $[\eta] = 4,53 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,74}$  tenglamani logarifmlaymiz:

$$\lg 0,15 = \lg 4,53 - 5 + 0,74 \lg M \quad \text{bundan} \quad \lg M = 4,7567 \quad \text{va} \quad M = 5,71 \cdot 10^4$$

**Javob:** Polivinil spirtining molekulyar massasi  $5,71 \cdot 10^4$  ga teng.

### Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Agar initsiatorning parchalanish tezlik konstantalari I ilovada keltirilgan parametrlar bilan ifodalansa, stirool-ning  $80^\circ\text{C}$  da ksilol va benzoldagi 2,2'-azo-bis-izobutironitril bilan initsirlangandagi polimerlanishining boshlang'ich initsirlash tezliklari nisbati qanday qiymatga ega bo'ladi? Bunda initsiatorlar konsentratsiyasi birxil, ksiloldagi va benzoldagi initsirlash samaradorligini 0,5 va 0,6 deb oling.

**Javob:** 1,19 : 1

2. 300 ml monomerdagi atsetil peroksidining boshlang'ich miqdori 6,549 g ni tashkil qiladi. Reaksiyaning boshlang'ich bosqichida 1 daqiqada kinetik zanjirlar hosil bo'lishida  $3,765 \cdot 10^{-4}$  mol initsiator ishtirok etadi. Agar  $80^\circ\text{C}$  da parchalanish reaksiyasining aktivatsion parametrlari mos ravishda  $53,09 \text{ Dj} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  va  $133,1 \text{ kDj} \cdot \text{mol}^{-1}$  ni tashkil qilsa, initsirlash samarasini hisoblang.

**Javob:** 0,64

3. Kumol peroksidining parchalanish reaksiyasi faollanish entropiyasi  $115^\circ\text{C}$  da  $91,98 \text{ Dj} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , faollanish entalpiyasi esa  $167,2 \text{ kDj} \cdot \text{mol}^{-1}$  tashkil qiladi. Reaksiyaning tezlik konstantasini aniqlang va reaksiya boshlangandan so'ng 45 daqiqa o'tgach eritmada initsiatorning qancha ulushi qolishini hisoblang. Jarayon davomida tezlik konstantasi o'zgarmaydi.

**Javob:**  $k_g = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ .  $[I] = 0,96 [I]_0$ .

4.  $3660 \text{ \AA}$  to'lqin uzunligidagi 25,6 Vt kuchlanishli yorug'lik nuri ta'sirida 1 l stiroolning polimerlanishida initsirlanish tezligi  $8,75 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{c}^{-1}$  ga teng. Agar tushayotgan yorug'lik nuri to'liq monomerga yutilayotgan bo'lsa initsirlashning kvant unumini hisoblang.

**Javob:**  $0,559 \cdot 10^{-3}$

5. Metilmetakrilatning fotokimyoviy initsirlanuvchi polimerlanishi- da bir kvant yorug'lik nuri yutilganda ( $\lambda = 313 \text{ nm}$ ) hosil bo'lgan radikallar soni 0,2 ga teng. Yorug'lik nurining yutilish tezligi  $3,25 \cdot 10^{-2} \text{ Dj} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  ni tashkil qiladi. Initsirlanish tezligini toping.

**Javob:**  $1,7 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$

6. Benzoil peroksidining (benzol,  $50^\circ\text{C}$ ) parchalanish tezlik konstantasi  $0,048 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , *tert*-butilperoksidikarbo-natniki esa  $8,85 \cdot 10^{-5} \cdot \text{c}^{-1}$  ga teng. Initsirlash samaradorligini 0,6 va 0,8 hamda initsiatorlar massasini mos

ravishda 27,225 va 26,325 g deb olsak, reaksiyaning boshlanishida, 20 daqiqa va 5 soat o'tgach initsirlash tezliklari qanday qiymatga ega bo'ladi? Bunda reaksiya haroratida reaksiyon aralashmaning hajmi bixil, tezlik konstantasi va samaradorligi reaksiya davomida o'zgarmaydi deb hisoblang.

**Javob:**  $(V_n)_2 : (V_n)_1 = 246$

7. 0,128 mol stirolning diazoaminobenzol  $C_6H_5-NH-N=N-C_6H_5$  deb olsak, reaksiyon aralashmada qancha initsiator qoladi? ishtirokida polimerlanishida (konversiya darajasi 70%) polimerda 0,13% azot aniqlangan. Agar initsiatorning samaradorligini 0,7 va uning boshlang'ich miqdorini  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol.

**Javob:**  $3,76 \cdot 10^{-3}$  mol (initsiator parchalanganda bitta faol radikal  $C_6H_5-NH-N=N-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5-\dot{N}H + C_6H_5 + NHN_2$  hosil bo'ladi).

8. Agar fotopolimerlanishda bir kvant yorug'lik nuri yutilganda monomer eritmasining 1 litrida o'rtacha 0,3 ta radikal hosil bo'lsa, initsirlanish tezligi aniqlansin. Monomer konsentratsiyasi  $0,12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , ekstinktsiya koeffitsienti  $12 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , yutuvchi qavatning qalinligi 0,5 sm. Tushuvchi nurning 293,5 nm to'liq uzunlikdagi intensivligi  $200,1 \cdot 10^{-7} \text{ кДж} \cdot \text{с}^{-1}$  ni tashkil qiladi.

**Javob:**  $7,5 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

9. Vinil monomerining 0,3 n. li eritmasining polimerlanishida initsirlash samaradorligining qiymati 0,44 ni tashkil qiladi. Monomerning qanday konsentratsiyasida initsirlash samaradorligi 0,28 ga teng bo'ladi? Hisoblashlarda reaksiya sharoiti va tezlikning elementar konstantalari o'zgarmaydi va birlamchi radikallarning qo'shimcha reaksiyalarida monomer ishtirok etmaydi deb qabul qiling.

**Javob:** 0,15 n.

10. Tezlik konstantalari nisbati  $\frac{k_p}{k_t} = 0,15 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ , monomer konsentratsiyasi esa  $2,0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  bo'lsa, vinil monomerining polimerlanishidagi initsirlanish samaradorligi qanday bo'ladi?

**Javob:** 0,93

### 1.3. Radikal polimerlanishning ingibirlanishi

Radikal mexanizmida polimerlanadigan monomerlarning polimerlanishi ba'zi moddalar (ingibitorlar) ishtirokida to'liq to'xtasa, ba'zilarida esa sustlashadi. Buning boisi shundaki, ingibitorlar birlamchi radikallar va rivojlanayotgan radikallar bilan ta'sirlashib ularni juftlanmagan elektroni bo'lmagan birikmalarga yoki faolligi past radikallarga aylantiradi. Kuchli ingibitorlar ishtirokida monomerning polimerlanishi butunlay to'xtaydi va reaksiyon aralashmada ingibitor to'liq tugagach polimerlanish boshlanadi. Kuchsiz ingibitorlar ishtirokida polimerlanish faqat sustlashadi.

Ingibitor ishtirokida initsirlanish, rivojlanish va rekombinatsiya hamda disproportsilanish orqali uzilish reaksiyalari bilan bir qatorda ingibitor bilan rivojlanayotgan zanjir ta'sirlashishi natijasida ham zanjir uziladi. Bunday reaksiyalar kinetikasini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:

$$V_z = k_z [Z][M]$$

Kinetik tenglamalarni yozishda, ingibitorsiz polimerlanishdagidek, statsionarlik tamoyilidan foydalaniladi:

$$V_{\text{H}} = V_y + V_z$$

bimolekulyar uzilishda

$$V_{\text{H}} = 2k_o[M']^2 + k_z[Z][M']$$

$$V_z \gg V_y \text{ bo'lsa, } V_{\text{H}} = V_z \text{ bo'ladi.}$$

Agar initsiator parchalanishida m radikal hosil bo'lsa, ingibitor va initsiatorning sarflanishi bir biri bilan quyidagicha bog'liq bo'ladi

$$\Delta[Z] = nmf\Delta[I]$$

bu yerda  $\Delta[Z] = [Z]_o - [Z]$ ,  $\Delta I = [I]_o - [I]$ ;  $n = 1/2, 1, 2$  – bitta radikalni bog'lovchi ingibitor molekulari soni.

Agar  $V_{\text{H}} = \text{const}$  bo'lsa, to'g'ridan to'g'ri ingibitor miqdori bilan induksion davr orasida quyidagicha bog'liqlik mavjud bo'ladi:

$$[Z] = nV_{\text{H}} \tau_{\text{HHH}}$$

Statsionar holat sharoitlarida ( $V_{\text{H}} = V_y + V_z$ ) bimolekulyar uzilishda va  $V_y$  va  $V_z$  qiymatlarida  $V_{\text{H}} = 2k_o[M']^2 + k_z[Z][M']$  tenglamadan quyidagi ifodani olish mumkin

$$[M'] = \left( \frac{V_{\text{H}} - V_z}{2k_y} \right)^{0,5}$$

yoki

$$[M'] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 8V_{\text{H}}k_y}}{4k_y}$$

$V_z \gg V_y$  bo'lgan holda,  $V_{\text{H}} = V_z$  ga ko'ra

$$[M'] = \frac{V_{\text{H}}}{k_z[Z]} = \frac{k_{\text{H}}}{k_z} \cdot \frac{[I]}{[Z]} \text{ bo'ladi.}$$

Polimerlanishning ingibirlanish tezligini aniqlashda

$$V_p = k_p[M][M']$$

foydalaniladi, bunda  $[M']$

$$[M'] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 8V_{\text{H}}k_y}}{4k_y} \text{ yoki } [M'] = \frac{V_{\text{H}}}{k_z[Z]} = \frac{k_{\text{H}}}{k_z} \cdot \frac{[I]}{[Z]}$$

dan aniqlanadi.

Kinetik zanjir uzunligi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\bar{\nu} = \frac{V_p}{V_{\text{H}}} = \frac{V_p}{V_y + V_z}$$

Agar  $V_z \gg V_y$  bo'lsa, u holda

$$\bar{\nu} = \frac{V_p}{V_{\text{H}}} = \frac{k_p[M]}{k_z[Z]} = \frac{[M]}{C_z[Z]}$$

bu yerda  $C_z = k_z/k_p$ .

Kinetik zanjirning o'rtacha rivojlanish vaqti quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\tau = \frac{[M']}{V_{\text{H}}} = \frac{1}{2k_p[M'] + k_z[Z]}$$

Yakka radikalning o'rtacha rivojlanish vaqti  $\tau' = \tau/\bar{\nu}$  nisbatdan topiladi.



Ingibitor ishtirokidagi o'rtacha arifmetik polimerlanish darajasi quyidagi tenglama bilan aniqlanadi:

$$\bar{X}_n = \frac{V_z}{1+\lambda} V_y + V_z + \sum V_{\text{бирл.У}}$$

yoki

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1+\lambda}{2} \frac{V_y}{V_p} + C_z \frac{[Z]}{[M]} + \frac{\sum V_{\text{бирл.У}}}{V_p}$$

### Masalalar va ularning tahlili:

**1 - masala.** Agar  $I \rightarrow 2R'$  sxema bo'yicha parchalanayotgan, konsentratsiya-si  $0,005 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  bo'lgan initsiator ( $k_r = 2,2 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$ ,  $f = 0,9$ ) ishtirokida polimerlanayotganda induksion davr davomiyligi 17,5 daqiqa bo'lsa, vinil monomerining tarkibidagi ingibitor miqdorini aniqlang. Ma'lumki, ingibitorning bitta molekulasida bitta kinetik zanjirni uzadi va bunda initsirlash samaradorligi reaksiya davomida deyarli o'zgarmaydi.

**Yechish.**  $\ln \frac{[I]_o}{[I]_\tau} = k_r \cdot \tau$  tenglamadan foydalanib induksion davr mobaynida initsiator konsentratsiyasi qanday darajada o'zgarayotganini hisoblaymiz:

$$\ln \frac{[I]_o}{[I]} = k_r \cdot \tau_{\text{инд}}, \quad \lg \frac{[I]_o}{[I]} = 0,4343 \cdot 2,2 \cdot 10^{-6} \cdot 17,5 \cdot 60 = 0,001$$

$$\frac{[I]_o}{[I]} = 1,0023, \quad \text{bundan } [I] = \frac{0,005}{1,0023} = 0,0049885 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$$

ya'ni, induksion davr vaqtida  $\Delta[I] = [I]_o - [I] = 0,005 - 0,0049885 = 0,0000115 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  initsiator yoki dastlabki miqdoriga nisbatan uning 0,23% sarflangan.

Amalda  $V_n$  ni o'zgarmaydi deb hisoblasak,  $[Z] = nV_n \tau_{\text{инд}}$  va  $V_n = 2fk_r[I] = k_n[I]$  larga binoan:

$$[Z] = nmfk_r[I]_o \tau_{\text{инд}} = 1 \cdot 2 \cdot 0,9 \cdot 2,2 \cdot 10^{-5} \cdot 17,5 \cdot 60 = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Agar  $V_n$  reaksiya davomida o'zgaradi desak,  $\Delta[Z] = nmf\Delta[I]$  ga ko'ra,

$$[Z] = 1 \cdot 2 \cdot 0,9 \cdot 0,0000115 = 2,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

**Javob:**  $2,07 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

**2 - masala.** 1 M stirok eritmasining  $2,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  tezlikda initsirlanishida polimerlanishining boshlang'ich tezligi  $0,41 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  bo'lgan. Polimerlanish tezligini  $0,19 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$  gacha pasaytirish uchun reaksiya aralashmaga qancha nitrobenzol ( $C_z = 0,326$ ) kiritish kerak? Ingibitor ishtirokida va ishtirokisiz polimerlanish-dagi kinetik zanjir uzunligini hisoblang.

**Yechish:**  $V_n = 2k_y[M]^2 + k_z[Z][M]$  ga asosan

$$[Z] = \frac{V_n - 2k_o[M]^2}{k_z[M]} = \frac{V_n}{k_z[M]} - \frac{2k_o[M]}{k_z} \quad (\text{a})$$

Bu tenglamaga  $V_{p(\text{инг})} = k_p[M][M]$  dan  $[M]$  ning qiymatini qo'yib quyidagi ifodani olamiz:

$$[Z] = \frac{V_n k_p [M]}{k_z V_{p(\text{инг})}} - \frac{2k_o V_{p(\text{инг})}}{k_z k_p [M]} = \frac{V_p [M]}{C_z V_{p(\text{инг})}} - \frac{2k_o V_{p(\text{инг})}}{C_z k_p^2 [M]} \quad (\text{b})$$

$k_p : k_o^{0,5}$  nisbatni ingibirlanmagan polimerlanish ( $V_p$ ) va initsirlanish tezliklari hamda monomer konsentratsiyasi ( $V_p = k_p[M] \left(\frac{V_H}{2k_o}\right)^{0,5}$ ) orqali ifodalab (b) tenglamaga qo'yamiz:

$$[Z] = \frac{V_H[M]}{k_Z V_{p(\text{инг})}} - \frac{2V_{p(\text{инг})}[M]^2 V_H}{k_Z 2V_p^2[M]} = \frac{V_H[M]}{C_Z} \left( \frac{1}{V_{p(\text{инг})}} - \frac{V_{p(\text{инг})}}{V_p^2} \right) - \frac{2k_o}{C_Z k_p^2 [M]} =$$

$$= \frac{2,3 \cdot 10^{-8} \cdot 1}{0,326} \left( \frac{1}{0,19 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,19 \cdot 10^{-5}}{(0,41)^2 \cdot 10^{-10}} \right) = 0,029 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$$

Boshlang'ich kinetik zanjir uzunligini ham ingibitorsiz, ham ingibitorli polimerlanishdagi jarayonda quyidagi formula yordamida aniqlaymiz:

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_H} = \frac{V_p}{V_y + V_Z}$$

$$\bar{v} = \frac{V_p}{V_H} = \frac{0,41 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-8}} = 178$$

$$\bar{v}_{\text{инг}} = \frac{V_{p(\text{инг})}}{V_H} = \frac{0,19 \cdot 10^{-5}}{2,3 \cdot 10^{-8}} = 83$$

**Javob:** 0,029 mol·л<sup>-1</sup>; 178; 83.

**3 – masala.** 1 mol vinil monomeri eritmasi  $0,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_p=145 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_o=2,9 \cdot 10^7 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  boshlang'ich tezlikda radikal polimerlanayapti. Reaksiya tezligini 2 marta kamaytirish uchun qanday miqdorda ingibitor ( $C_Z = 0,15$ ) qo'shishi kerak?

**Yechish:** Polimerlanishni ingibitor qo'shib olib borish sharoitlarida jarayon (a) tenglamaga bo'ysinadi.  $V_p = k_p[M][M']$  ga binoan

$$[M'] = \frac{V_{p(\text{инг})}}{k_p[M]} = \frac{V_p}{lk_p[M]}$$

bunda  $l$  – ingibitor qo'shilganda polimerlanish tezligi necha marta kamayganini ko'rsatuvchi koeffitsient.

$V_p = k_p[M][M']$  dan  $[M']$  ning va  $V_p = k_p[M] \left(\frac{V_H}{2k_y}\right)^{0,5}$  dan  $V_H$  qiymatini (a) ga qo'yamiz:

$$[Z] = \frac{\frac{2k_y V_p^2}{k_p^2 [M]^2} - \frac{2k_y V_p^2}{l^2 k_p^2 [M]^2}}{\frac{k_Z V_p}{lk_p [M]}} = \frac{2k_y V_p}{C_Z k_p^2 [M]} \left( 1 - \frac{1}{l} \right)$$

$$[Z] = \frac{2 \cdot 2,9 \cdot 10^7 \cdot 0,75 \cdot 10^{-5}}{0,15 \cdot 145^2 \cdot 1} \left( 2 - \frac{1}{2} \right) = 0,21 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

**Javob:** 0,21 моль·л<sup>-1</sup>

**4 – masala.** Erkin radikallarning ingibitor bilan ta'sirlashish natijasidagi zanjir uzilish tezligining ingibirlanmagan va ingibirlangan polimerlanishdagi initsirlanish tezligiga bog'liqligini ifodalang. Agar  $V_H = 8,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $V_p$  ni ingibitor ishtirokisiz va ishtirokida –  $2,5 \cdot 10^{-5}$  va  $8,2 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  bo'lsa, akril birikmasi polimerlanishidagi ingibirlanish hisobiga uzilish tezligi ( $V_Z$ ) ni aniqlang.

**Yechish:** Polimerlanish tezligi ingibitorsiz holatda  $V_p = k_p[M] \left(\frac{V_H}{2k_y}\right)^{0,5}$  tenglama,

ingibitor ishtirokida esa  $V_p = k_p[M][M']$  va  $[M'] = \left(\frac{V_H - V_Z}{2k_y}\right)^{0,5}$  tenglamalariga ko'ra quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$V_{p(\text{инг})} = k_p[M] \left[ \frac{(V_H - V_Z)}{2k_y} \right]^{0,5} \quad (\text{v})$$

(v) tenglamani  $V_p = k_p[M]\left(\frac{V_n}{2k_y}\right)^{0,5}$  ga bo'lamiz va quyidagi ifodani olamiz:

$$V_{p(\text{инг})}/V_p = [(V_n - V_Z)/V_n]^{0,5}$$

$$\text{Bundan } V_Z = V_n(1 - V_{p(\text{инг})}^2/V_p^2) \quad (\text{g})$$

Masala shartiga ko'ra

$$V_Z = 8,5 \cdot 10^{-7} \left[ 1 - \frac{(8,2 \cdot 10^{-6})^2}{(2,5 \cdot 10^{-5})^2} \right] = 7,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

**Javob:** tenglama (g);  $7,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$

**5 – masala.** Agar yagona radikalning mavjudlik vaqti 0,006 s, zanjir rivojlanish va uzilish tezlik konstantalari mos ravishda 163 va  $7,36 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , kinetik zanjir uzunligi 250 bo'lsa, stirolning ingibirlash konstantasi 0,035 bo'lgan 0,05  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ingibitor ishtirokida polimerlanishdagi erkin radikallar konsentratsiyasini aniqlang.

**Yechish:**  $\tau = \frac{[M]}{V_n} = \frac{1}{2k_p[M] + k_z[Z]}$  ga binoan, bu yerda  $k_z = C_Z k_p$

$$[M] = \frac{1 - \tau C_Z k_p [Z]}{2\tau k_p} \quad (\text{d})$$

(d) tenglama va  $\tau' = \tau/\bar{v}$  larni kombinatsiyalab quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$[M] = \frac{1 - \bar{v}\tau' C_Z k_p [Z]}{2\bar{v}\tau k_p}$$

$$[M] = \frac{1 - 250 \cdot 0,006 \cdot 0,035 \cdot 163 \cdot 0,05}{2 \cdot 250 \cdot 0,006 \cdot 7,36 \cdot 10^{-7}} = 2,59 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

**Javob:**  $2,59 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$

**6 – masala.** Vinilatsetat 0,01  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  nitrobenzol tutgan eritmada polimerlanayapti. Agar nitrobenzolning ingibirlash konstantasi 11,2 (50°C) bo'lsa, vinilatsetatning maksimal polimerlanish darajasini hisoblang. Monomer konsentratsiyasi 2  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ .

**Yechish:** Reaksiyon aralashmada ingibitorning bo'lishi o'rtacha arifmetik polimerlanish darajasining keskin pasayishiga olib keladi. Shu bilan bir qatorda  $\frac{1}{\bar{X}_n}$  ni hisoblashda foydalaniladigan yuqorida keltirilgan

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1 + \lambda}{2} \frac{V_y}{V_p} + C_Z \frac{[Z]}{[M]} + \frac{\sum V_{\text{бирл.У}}}{V_p}$$

tenglamaning ikkinchi a'zosi limitlovchiga aylanadi. Polimerlanishning cheksiz kichik tezligida va ingibitor qatnashmaganda sodir bo'ladigan zanjir uzatilish va uzilish reaksiyalarini hisobga olmagan sharoitlarda yuksak polimerlanish darajasi quyidagi bog'liqlikdan aniqlanadi:

$$\lim_{V_p \rightarrow 0} \left( \frac{1}{\bar{X}_n} \right) = C_Z \frac{[Z]}{[M]}$$

$$\lim_{\sum k_{yz} \rightarrow 0} \frac{1}{\bar{X}_n} = 11,2 \frac{0,01}{2} = 0,056 \quad \text{bundan} \quad \lim \bar{X}_n = 18$$

**Javob:** 18

**7 – masala.** Vinil monomerining 2 M eritmasi ( $k_p = 4,1 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) 0,05  $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ingibitor ( $C_Z = 0,8$ ) ishtirokida geterofazada polimerlanayapti. Zanjir uzilishi radikallarning ingibitor bilan ta'sirlashishi va radikallar-ning qattiq fazaga o'tishiga asoslangan. Agar initsirlanish va polimerlanish tezliklari mos ravishda  $8,5 \cdot 10^{-9}$  va  $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  bo'lsa, radikallarning qattiq

fazaga o'tish o'tishi hisobiga uzilish tezligining effektiv konstantasini hisoblang. Radikallarning ta'sirlashishi hisobiga zanjir uzilishni hisobga olmasa ham bo'ladi.

**Yechish:** Makroradikallarning ta'sirlashishi hisobiga zanjir uzilishi hisobga olinmasligi hisobiga statsionarlik sharti ( $V_n = V_y + V_z$ )ni quyidagicha yozish mumkin.

$$V_n = V_z + V_y'$$

bu yerda  $V_y'$  - radikallarning qattiq fazaga o'tishidagi uzilish reaksiyasi tezligi.

$V_z = k_z[Z][M']$  ni va uzilishning monomolekulyarligini hisobga olib quyidagicha yozish mumkin:

$$V_n = k_z[Z][M'] + k_y'[M']$$

bundan

$$[M'] = \frac{V_n}{k_z[Z] + k_y'} = \frac{V_n}{(C_z k_p[Z] + k_y')}$$

Bu ifodani polimerlanish tezligi tenglamasi ( $V_p = k_p[M][M']$ ) ga qo'yib, quyidagi tenglamani olamiz

$$V_p = k_p[M] \frac{V_n}{(C_z k_p[Z] + k_y')}$$

bundan

$$k_y' = \frac{V_n k_p[M]}{V_p} - C_z k_p[Z]$$

$$k_y' = \frac{8,5 \cdot 10^{-9} \cdot 4,1 \cdot 10^{3,2}}{2,0 \cdot 10^{-7}} - 0,8 \cdot 4,1 \cdot 10^3 \cdot 0,05 = 184,5 \text{ c}^{-1}$$

**Javob:**  $1,8 \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$

### Yechish uchun masalalar

**1 – masala.** Vinil monomerini eritmada  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  initsiator (parchalanish sxemasi  $I \rightarrow 2R'$ ,  $k_T = 6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$ , o'rtacha initsirlash samaradorligi 0,8) ishtirokida polimerlaganda kuchli ingibitorning bitta molekulasini ikkita kinetik zanjirni uzgan, induksion davr 60 daqiqa davom etgan. Dastlabki aralashmada qancha ingibitor bo'lganini hisoblang.

**Javob:**  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

**2 – masala.** Tarkibida  $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot \text{l}^{-1}$  initsiator tutgan 200 ml vinil monomeri eritmasining polimerlanishini butunlay to'xtatish uchun 0,0023 mol ingibitor sarflangan. Agar initsiator va ingibitor ekvimol miqdorda ta'sirlashsa, initsirlash samaradorligini hisoblang.

**Javob:** 0,52

**3 – masala.** Vinilatsetatning polimerlanishi ( $50^\circ\text{C}$ )  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot \text{l}^{-1}$  ingibitor (Benfil'd radikali) ishtirokida marganets (III) bis-atsetilatsetonattrifloratsetat ta'sirida o'zgarmas initsirlanish tezligi ( $4,02 \cdot 10^{-7} \text{ моль} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ )da boradi. Induksion davr davomiyligini hisoblang.

**Javob:** 124 s.

**4 – masala.** Marganets (III) bis-atsetilatsetonattrifloratsetat ( $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) ta'sirida polimerlanayotgan ( $40^\circ\text{C}$ ) metilmetakrilatning initsirlanish tezligi ( $k_T = 1,10 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ ) o'zgarmasdan borayotgan bo'lsa, initsirlanish

samaradorligi-ni aniqlang. Polimerlanish  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ingibitor (Benfil'd radikali) ishtirokida 35 daqiqalik induksion davr bilan amalga oshadi.

**Javob:** 0,68. (Initsirlanish  $\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{OCOCF}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)\text{OCOCF}_3 + \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$ ) cxemasi bo'yicha boradi.

**5 – masala.** Vinil monomerini polimerlaganda ( $[M] = 8,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) kinetik zanjir uzunligi 200 bo'lishi uchun reaksiyon aralashmaga qancha miqdorda ingibitor ( $C_Z = 0,75$ ) qo'shish kerak?

**Javob:**  $0,057 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

**6 – masala.** Agar erkin radikallarning stasionar konsentratsiyasi  $0,81 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , rivojlanish tezlik konstantasi  $80 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , uzilish tezlik konstantasi  $1,1 \cdot 10^7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , ingibirlash konstantasi 0,009 va ingibitor konsentratsiyasi  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bo'lsa, ingibitor bilan ta'sirlashish hisobiga uziluvchi radikallar ulushini hisoblang.

**Javob:** 0,29

**7 – masala.** Agar polimerlanishning boshlang'ich tezligi  $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bo'lsa, akrilonitrilning 0,8 M eritmasini [ $k_p:k_y^{0,5} = 0,7 \text{ l}^{0,5} \cdot (\text{mol} \cdot \text{s})^{-0,5}$ ]  $0,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  temir xloridi  $\text{FeCl}_3$  ( $C_Z = 3,3$ ) ishtirokida polimerlagan-dagi initsirlash tezligi va kinetik zanjir uzunligini hisoblang.

**Javob:**  $V_n = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\bar{v} = 2,6 \cdot 10^3$

**8 – masala.** Vinil monomerining initsirlanish va poli-merlanish boshlang'ich tezliklari  $3,5 \cdot 10^{-9}$  va  $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , uzilish reaksiyasi konstantasi  $0,13 \cdot 10^8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . Polimerlanishning boshlang'ich tezligi  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  miqdordagi ingibitor ( $k_Z = 8,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ishtirokida qanday qiymatga ega bo'ladi?

**Javob:**  $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

**9 – masala.** Ma'lumki, zanjir uzilishi asosan erkin radikallarning ingibitor bilan ta'sirlashishi hisobiga sodir bo'ladi. Agar initsirlash tezligi  $9,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , monomer konsentratsiyasi  $8,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  bo'lsa, vinil monomeri-ning ingibirlash konstantasi 9,6 ga teng bo'lgan  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ingibitor ishtirokida boshlang'ich polimerlanish tezligini va kinetik zanjir uzunligini hisoblang.

**Javob:**  $V_p = 7,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\bar{v} = 83$

**10 – masala.** Vinil monomerining  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  ingibitor ishtirokidagi initsirlash va polimerlanish tezliklari mos ravishda  $1,5 \cdot 10^{-7}$  va  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  ni tashkil qiladi. Agar ingibitor qo'shmaganda polimerlanish tezligi  $3,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  bo'lsa,  $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  miqdorda qo'shimcha ingibitor qo'shganda polimerlanish tezligi o'zgarmasligi uchun initsirlash tezligini qanchaga oshirish kerak? Bunda kinetik zanjir uzunligi qanday bo'ladi (dastlabkidan foiz hisobida)?

**Javob:**  $V_n$  ni  $4,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $\bar{v}$  dastlabkiga nisbatan 24% ni tashkil qiladi.

## 1.4. Yuqori unumli radikal polimerlanish qonuniyatlari

Sanoatda polimerlar odatda yuqori qovushqoqlik muhitida yoki geterofazali sharoitlarda yuqori unum bilan sintez qilina-di. Yuqori unumda monomerning polimerlanish elementar reak-tsiyalarining diffuzion mexanizmi bilan bog'liq o'ziga xos jihatlari mavjud. Masalan, ko'pchilik monomerlarni massada gomofazali polimerlashda reaksiya unumi ma'lum darajaga yetganda jarayon tezligining keskin ko'tarilib ketishi kuzatila-di. Bu hodisa *gelb-effekti* deb yuritiladi. Polimerlanishning yuqori unumlarda borishi barcha kinetik parametrlarning o'zgarishi bilan sodir bo'ladi.

Aniq masalalarni yechishda polimerlanishning boshlang'ich bosqichlari uchun chiqarilgan tenglamalardan foydalanish mumkin, ammo bunda ba'zi parametrlar qiymatlarining jarayon vaqtida o'zgarishini hisobga olish zarur.

Monomerning polimerga yuqori unumda aylanish darajasiga taalluqli o'rtacha arifmetik polimerlanish darajasi  $\bar{X}_n$  ni tahlil qilganda, qo'shimcha ravishda, polimerga zanjir uzatish reaksiyasini hisobga olish kerak. Makromolekulaga zanjir uzatilish reaksiyasi polimerning tarmoqlanishiga olib keladi. Monomerning polimerlanishida bitta molekulaga to'g'ri keladi-gan tarmoqlanish soni *tarmoqlanish zichligi* deb ataluvchi  $\rho$  kattalik bilan xarakterlanadi. Tarmoqlanish zichligi, polimer-ga zanjir uzatish konstantasi va monomerning polimerga aylanish darajasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi

$$\rho = -C_p \left[ 1 - \frac{1}{x} \ln(1 - x) \right] \quad (1.4.1)$$

Agar polimerlanish vaqtida elementar reaksiyalar tezlik konstantalari qiymatlari o'zgarmasa-yu, zanjir rivojlanishi va ingibirlash tezliklari quyidagi tenglamalarga bo'ysinsa,

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p [M][M']$$

$$-\frac{d[Z]}{dt} = k_z [Z][M'] \text{ bo'ladi.}$$

U holda, polimerlanish darajasi yoki uning tezligini boshqarish uchun ishlatilayotgan zanjir uzatuvchi agent yoki ingibitor ishtirokida polimerlanish olib borilayotgan bo'lsa, ko'rsatilgan qo'shimchalar bilan monomer sarfini bog'lovchi munosabat quyidagicha ifodalanadi:

$$\frac{[S]}{[S]_0} = \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{C_S} \text{ yoki } \frac{[Z]}{[Z]_0} = \left( \frac{[M]}{[M]_0} \right)^{C_Z} \quad (1.4.2)$$

Polimer unumini aniqlash uchun quyidagi tenglamadan foydalaniladi:

$$-\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = \int_0^{\tau} \frac{k_p (f k_r [I])^{0,5}}{k_y^{0,5}} dt \quad (1.4.3)$$

yoki

$$\int_{[M]_0}^{[M]} \frac{d[M]}{[M]} = \int_{[I]_0}^I \frac{k_p f^{0,5}}{(k_r k_y)^{0,5}} \frac{d[I]}{[I]^{0,5}} \quad (1.4.4)$$

Elementar reaksiyalar konstantalari o'zgarmas qiymatlari-da va initsirlashning amalda o'zgarmas samaradorligida (1.4.3.) va (1.4.4) tenglamalar birmuncha oddiy ko'rinishni oladi:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p(fk_r)^{0.5}}{k_y^{0.5}} \int_0^\tau [I]^{0.5} dt \quad (1.4.3a)$$

yoki

$$\ln \frac{1}{1-x} = \frac{2k_p f^{0.5}}{(k_r k_y)^{0.5}} [I]_0^{0.5} (1 - e^{-0.5k_r \tau}) \quad (1.4.4a)$$

O'zgarmas initsirlash tezligida

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = (0.5V_n)^{0.5} \int_0^\tau \frac{k_p}{k_y^{0.5}} dt \quad (1.4.3b)$$

bo'ladi. Reaksiyon aralashmaning qovushqoqligi yuqori unumli polimerlanishda ortib borishi bilan  $k_y$  ni baholash uchun ba'zan quyidagi tenglik to'g'ri bo'ladi

$$k_0 \eta = \text{const} \quad (1.4.5)$$

bu yerda  $\eta$  – reaksiyon aralashma qovushqoqligi, Pa·c.

Ko'pincha kinetik zanjirning rivojlanish vaqti post-effekt (initsirlashning to'xtashidan polimerlashning amalda to'liq to'xtashigacha bo'lgan momentdagi nostatsionar holat)ga asoslangan tenglama yordamida aniqlanadi:

$$V_p / (V_p)_n = [M] / [M]_n = 1 + t/\tau \quad (1.4.6)$$

bu yerda  $t$  – post-effektning davomiyligi.

Bunda post-effekt vaqtida monomerning polimerga aylanish darajasi quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

$$\frac{\Delta[M]}{[M]} = \frac{k_p}{2k_y} \ln(1 + \frac{t}{\tau}) \quad (1.4.7)$$

Quyida keltirilgan misol va masalalarning ba'zilarida monomer va initsiator bo'yicha reaksiya tartibi mos ravishda 1 va 0,5, shu bilan bir qatorda elementar reaksiyalarning tezlik konstantalari polimerlanish davomida o'zgarmas deb qabul qilinadi.

### Masalalar va ularning tahlili

**1 – masala.** Vinil monomerini massada polimerlaganda boshlang'ich tezlik konstantasi  $0,30 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , uzilish tezlik konstantasi  $6,5 \cdot 10^6 \text{ l} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , initsirlash tezligi  $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ . 20, 35 va 50% li konversiya darajasida  $k_y$  effektiv qiymati boshlang'ich tezlikning 20, 4 va 0,4%, initsirlash tezligi esa, boshlang'ich tezlikning 70, 61 va 55% ini tashkil qilgan. Zanjirning rivojlanish tezligi o'zgarmagan. Ingibitorsiz va ingibirlash konstantasi 0,01 ga teng bo'lgan va jarayon davomida o'zgarmaydigan  $0,05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  miqdordagi ingibitor ishtirokida  $11 \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1}$  miqdordagi monomerning polimerlanish tezligi va kinetik zanjir uzunligini hisoblang.

**Yechish:** Polimerlanish tezligi ingibitorsiz muhitda  $V_p = k_p [M] \left( \frac{V_n}{2k_y} \right)^{0.5}$  tenglama orqali ifodalanadi. Reaksiyaning boshlanishida monomerning konversiya darajasi  $x = 0$  va

$$(V_p)_0 = \frac{(k_p)_0}{\sqrt{2 \cdot (k_y)_0^{0,5}}} M_0 (V_H)_0^{0,5} =$$

$$\frac{0,30 \cdot 10^3}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{6,5 \cdot 10^6}} \cdot 11 \sqrt{1,2 \cdot 10^{-9}} = 3,17 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$x = 20\% \quad [M] = 0,8[M]_0, \quad k_y = 0,2(k_y)_0, \quad V_H = 0,7(V_H)_0$$

Polimerlanishning oniy tezlik qiymati

$$V_p' = \frac{0,30 \cdot 10^3}{\sqrt{2} \cdot \sqrt{0,2 \cdot 6,5 \cdot 10^6}} 0,8 \cdot 11 \sqrt{0,7 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9}} = 4,75 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$x = 35\% \quad [M] = 0,65[M]_0, \quad k_y = 0,04(k_y)_0, \quad V_H = 0,61(V_H)_0$$

qiymatlarda  $V_p'' = 8,04 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

$$x = 50\% \quad [M] = 0,5[M]_0, \quad k_y = 0,004(k_y)_0, \quad V_H = 0,55(V_H)_0$$

qiymatlarda  $V_p''' = 18,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Kinetik zanjir uzunligi  $\bar{v} = V_p/V_H = V_p/V_y = V_p/(k_H[I])$  tenglama bilan ifodalanadi.

$$x = 0 \text{ da } \bar{v}_y = \frac{(V_p)_0}{(V_H)_0} = \frac{3,17 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-9}} = 2,64 \cdot 10^4$$

$$x = 20\% \text{ da } \bar{v}' = \frac{V_p'}{V_H} = \frac{4,75 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-9}} = 5,65 \cdot 10^4$$

$$x = 35\% \text{ da } \bar{v}'' = 1,10 \cdot 10^5$$

$$x = 50\% \text{ da } \bar{v}''' = 2,82 \cdot 10^5$$

Ingibitor ishtirokida zanjir uzilish reaksiyalari bilan bir qatorda ingibitor bilan ham reaksiyalar ketishi mumkin, ya'ni  $[M]$  quyidagi tenglama bilan

$$[M] = \left( \frac{V_H - V_Z}{2k_y} \right)^{0,5}$$

polimerlanishning tezligi esa

$$V_{p(\text{инг})} = k_p [M] \frac{-C_Z k_p [Z] + \sqrt{C_Z^2 [Z]^2 + 8V_H k_y}}{4k_y} \quad (1.4.8)$$

tenglama bilan ifodalanadi.

$$x = 0 \text{ da } V_{p(\text{инг})0} = 0,30 \cdot 10^3 \cdot 11 \frac{-0,01 \cdot 0,30 \cdot 10^3 \cdot 0,05}{4 \cdot 6,5 \cdot 10^6} +$$

$$+ \frac{\sqrt{(0,01)^2 \cdot 2(0,30)^2 \cdot 10^6 \cdot (0,05)^2 + 8 \cdot 1,2 \cdot 10^9 \cdot 6,5 \cdot 10^6}}{4 \cdot 6,5 \cdot 10^6} = 1,79 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

(1.4.2) formuladan foydalanib monomer konversiyasi 50% ga yetganida ingibitor miqdori qanday o'zgarishini baholaymiz:

$$\lg \frac{[Z]}{0,05} = 0,01 \lg \frac{0,5 \cdot 11}{11} 1,99699$$

$$\text{bundan } \frac{[Z]}{0,05} = 0,9911, \quad [Z] = 0,05 \cdot 0,9931 = 0,0497, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

Ingibitor konsentratsiyasining o'zgarishi hatto monomer-ning polimerga aylanish maksimal darajasida ham 0,6% dan oshmaydi, ya'ni reaksiya davomida ingibitor konsentratsiyasini o'zgar olmaydi, deb qabul qilish mumkin. U holda,  $x = 20\%$  da

$$V_{p(\text{инг})}' = 0,30 \cdot 10^3 \cdot 0,8 \cdot 11 \frac{-0,01 \cdot 0,30 \cdot 10^3 \cdot 0,05}{4 \cdot 0,2 \cdot 6,5 \cdot 10^6} +$$



$$+ \frac{\sqrt{(0,01)^2 \cdot (0,30)^2 \cdot 10^6 \cdot (0,05)^2 + 8 \cdot 0,7 \cdot 1,210^{-9} \cdot 0,2 \cdot 6,5 \cdot 10^6}}{4 \cdot 0,2 \cdot 6,5 \cdot 10^6} = 1,37 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$x = 35\% \text{ da } V_{p(\text{инг})}'' = 1,03 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

$$x = 50\% \text{ da } V_{p(\text{инг})}''' = 1,59 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Kinetik zanjir uzundigi oniy qiymatlarini

$\bar{v} = V_p/V_n = V_p/V_y = V_p/(k_n[I])$  yordamida aniqlaymiz.

$$x = 0 \text{ da } (\bar{v}_{\text{инг}})_0 = \frac{(V_{p(\text{инг})})_0}{(V_n)_0} = \frac{1,79 \cdot 10^{-5}}{1,2 \cdot 10^{-9}} = 1,49 \cdot 10^4$$

$$x = 20\% \text{ da } \bar{v}'_{\text{инг}} = \frac{V'_{p(\text{инг})} \cdot 0_0}{V'_n} = \frac{1,37 \cdot 10^{-5}}{0,7 \cdot 1,2 \cdot 10^{-9}} = 1,63 \cdot 10^4$$

$$x = 20\% \text{ da } \bar{v}''_{\text{инг}} = 1,40 \cdot 10^4$$

$$x = 50\% \text{ da } \bar{v}'''_{\text{инг}} = 2,41 \cdot 10^4$$

**2 – masala.** Agar initsirlash tezligi ( $8 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ) va  $k_p:k_y^{0,5}$  ( $0,3 \text{ л}^{0,5} \cdot \text{моль}^{-0,5} \cdot \text{с}^{-0,5}$ ) polimerlanish davomida amalda o'zgarmasa, polimerlanish reaksiyasi boshlanganidan 3 soat o'tgach vinil monomerining konversiya darajasini (%) aniqlang.

**Yechish:** Polimerlanish reaksiyasi tezligini quyidagicha yozish mumkin:

$$-\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{(2k_y)^{0,5}} [M] V_n^{0,5}$$

O'zgaruvchani bo'lib va hosil bo'lgan tenglamani (chap tomonini  $[M]_0$  dan  $[M]$  gacha, o'ng tomonini 0 dan  $\tau$  gacha) integrallab quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$-\frac{d[M]}{[M]} = \frac{k_p}{(2k_y)^{0,5}} \cdot V_n^{0,5} dt, \quad \ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p}{(2k_y)^{0,5}} \cdot V_n^{0,5} \cdot \tau$$

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = 0,3 \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{-8}}{2}} \cdot 3 \cdot 60 \cdot 60 = 0,648$$

$$\frac{[M]_0}{[M]} = 1,912$$

Monomerining konversiya darajasi

$$x = 1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - \frac{1}{1,912} = 0,48$$

**Javob:** 0,48

**3 – masala.** Vinil monomerining polimerlanishida konversiya 20 va 30% ga yetganda kinetik zanjir uzunligining o'rtacha qiymatlari nisbatini, agar bunda initsiator konsentratsiyasi dastlabkiga nisbatan mos ravishda 92 va 87%ni tashkil qilsa, qanday bo'ladi? Jarayon davomida initsirlash samaradorligi o'zgarmaydi deb hisoblang.

**Yechish:** Kinetik zanjir uzunligining o'rtacha (integral) qiymati quyidagi formula vositasida aniqlanishi mumkin:

$$\bar{v} = \frac{[M]_0 - [M]}{mf([I]_0 - [I])} \quad (1.4.9)$$

bu yerda tenglamaning o'ng tomonidagi kasr surati monomerining polimerlanishga sarf bo'lgan miqdorini, maxraji esa – hosil bo'lgan reaksiyon zanjirlar miqdorini ko'rsatadi.

$$x = 20\% \text{ da } \bar{v}_{20} = \frac{0,2[M]_0}{mf \cdot 0,08[I]_0}$$

$$x = 30\% \text{ da } \bar{v}_{30} = \frac{0,3[M]_0}{mf \cdot 0,13[I]_0}$$

$$\bar{v}_{20} : \bar{v}_{30} = \frac{0,2}{0,08} : \frac{0,3}{0,13} = 1,08$$

**Javob:** 1,08

**4-masala.** Vinil monomerini ( $C_M = 0,8 \cdot 10^{-4}$ ) massada 10% li konversiyagacha polimerlaganda o'rtacha arifmetik poli-merlanish darajasi 1250 bo'lgan polimer olingan. Jarayonni 30% li konversiyagacha davom etdirganda, agar bunda initsiator-ning erkin radikallarga parchalanish miqdori 4,6 dan 7% gacha oshsa, polimerlanish darajasi qanday bo'ladi? Konversiyaning ko'rsatilgan oralig'ida initsirlash samaradorligi o'zgarmaydi. Zanjirlar rekombinatsiya orqali uziladi, initsiatorga zanjir uzatish bo'lmaydi.

**Yechish:**  $\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{1}{(\bar{X}_n)_0} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_y \frac{[Y]}{[M]}$  va  $(\bar{X}_n)_0 = 2\bar{v}/(1 + \lambda)$  tenglamalardan ko'rinib turibdiki, zanjir uzilishi rekombinatsiya reaksiyasi ( $\lambda = 0$ ) hisobiga sodir bo'ladi, demak, kinetik zanjir o'rtacha uzunligining qiymati quyidagiga teng:

$$\bar{v} = \frac{\bar{X}_n}{2(1 - \bar{X}_n C_M)}$$

Boshqa tomondan (1.4.9) ifodadan foydalangan holda quyidagini yozish mumkin

$$\bar{v} = \frac{x[M]_0}{mfy[I]_0}$$

bunda x va u - monomer va initsiatorning reaksiyaga kirishgan ulushlari. U holda

$$\frac{x[M]_0}{mfy[I]_0} = \frac{\bar{X}_n}{2(1 - \bar{X}_n C_M)}$$

Konversiyaning boshqa qiymati uchun reaksiyaga kirishgan monomer va initsiator ulushlarini mos ravishda  $x'$  va  $y'$  bilan belgilaymiz:

$$\frac{x'[M]_0}{mfy'[I]_0} = \frac{\bar{X}'_n}{2(1 - \bar{X}'_n C_M)}$$

So'nggi tenglamani avvalgisiga bo'lib, quyidagi ifodani hosil qilamiz:

$$\frac{x'y}{xy'} = \frac{\bar{X}'_n(1 - \bar{X}_n C_M)}{\bar{X}_n(1 - \bar{X}'_n C_M)}$$

bundan

$$\bar{X}'_n = \frac{x'y\bar{X}_n}{xy'(1 - \bar{X}_n C_M) + x'y\bar{X}_n C_M} \quad (1.4.10)$$

(1.4.10) tenglamaga ma'lum qiymatlarni qo'yib quyidagi natijani olamiz:

$$\bar{X}'_n = \frac{0,3 \cdot 0,046 \cdot 1250}{0,1 \cdot 0,07 \cdot (1 - 1250 \cdot 0,8 \cdot 10^{-4}) + 0,3 \cdot 0,046 \cdot 1250 \cdot 0,8 \cdot 10^{-4}} = 2250$$

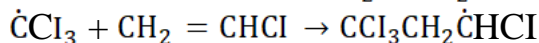
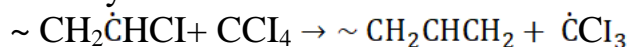
**Javob:** 2250

**5 - masala.** Agar regulyatorsiz birxil sharoitda zanjir uchlaridagi guruhlarining 4,5% initsiator parchalanishi mahsulotlaridan iborat o'rtacha arifmetik polimerlanish darajasi 610 bo'lgan polivinilxlorid olinsa, o'rtacha arifmetik polimerlanish darajasi 520 bo'lgan polivinilxlorid olishda qancha tetraxloruglerod (regulyator) sarf bo'lishini va makromolekula uchlaridagi initsiator qoldiqlari miqdorini hisoblang.

**Yechish:** Regulyatorsiz sharoitda polivinilxloridning 1 ta makromolekulasi o'rtacha 610 zvenodan iborat bo'ladi. Tetraxlor-uglerod ishtirokida makromolekuladagi zvenolarning o'rtacha soni 520 ga teng, demak, 610 zveno  $610:520 = 1,17$  makromolekula-ga to'g'ri keladi.

Regulyatorsiz sharoitda olingan polivinilxloridning bitta makromolekulasiga hisoblaganda  $\text{CCl}_4$  ta'sirida makro-molekulalar sonining ortishi  $1,17 - 1,0 = 0,17$  ga teng bo'ladi.

Regulyatorga zanjir uzatilishi va navbatdagi yangi molekulyar zanjirning tug'ilishi quyidagi sxema bo'yicha



sodir bo'lgani sababli  $\text{CCl}_4$  ning sarfi (regulyatorsiz olingan polimerning 1 ta makromolekulasiga hisoblaganda) ham 0,17 molekulaga teng.

100 g polimerga  $\text{CCl}_4$  sarfi

$$g = \frac{1000 \cdot 0,17 \cdot 154}{610 \cdot 62,5} = 0,69 \text{ g.}$$

bu yerda 154 va 62,5 – mos ravishda  $\text{CCl}_4$  va vinilxlorid zvenosi molekulyar massalari.

Makromolekula uchlaridagi initsiator qoldiqlarining miqdori quyidagicha aniqlanadi:

$$u = \frac{4,5 \cdot 1}{1,17} = 3,85\%$$

**Javob:** 0,69 g/1000; 3,85%

**6 – masala.** Vinilxloridni polimerlashda zanjir rivojlanish regulyatori sifatida tetraxloruglerod ishlatiladi. Polimerning 1800 elementar zvenosiga bitta trixlorometil qoldig'i kiritish lozim. Agar monomerning polimerga aylanish darajasi 90%,  $C_s = 0,014$  bo'lsa va bu konstanta jarayon davomida o'zgarmaydi deb qabul qilinsa, monomer va regulyatorning dastlabki mol nisbatini hisoblang.

**Yechish:** 1800 mol  $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$  ga 1 mol  $\text{CCl}_4$ ,  $([M]_0 - [M])$  ga  $\text{CH}_2 = \text{CHCl} - ([S]_0 - [S])$  mol  $\text{CCl}_4$  sarf bo'ladi, ya'ni

$$[S]_0 - [S] = \frac{[M]_0 - [M]}{1800} = \frac{0,9[M]_0}{1800} = 5 \cdot 10^{-4} [M]_0$$

(1.4.2) tenglamadan foydalanib quyidagini hosil qilamiz:

$$\lg \frac{[S]}{[S]_0} = C_s \lg \frac{[M]}{[M]_0} = 0,014 \lg 0,1 = -0,014$$

$$\frac{[S]}{[S]_0} = 0,9683$$

Keyingi ikkita tenglamani birgalikda yechib quyidagini olamiz

$$[M]_0 : [S]_0 = 63$$

**Javob:** 63

### Yechish uchun masalalar

**1 – masala.** *tret*-butilmerkaptan ( $C_z = 3,6$ ) ishtirokida  $60^\circ\text{C}$  da stirolning polimerlanishida 25, 50 va 75% ingibitor reaksiyaga kirishgan bo'lsa, stirol konversiyasi darajasini hisoblang.

**Javob:** 7,7; 17,5 va 32,0%.

**2 – masala.** Vinil xloridni ( $25^\circ\text{C}$ ) massada polimerlaganda jarayon boshlangandan keyin 5, 10, 12,5 va 15 soat o'tgach monomerning polimerga konversiyalanishi 19, 53, 77 va 90% ni tashkil qilgan. Polimerlanish jarayonida reaksiyon aralashma hajmining kamayishini hisoblang. Monomer va polimerning zichliklari ( $d^{25}$ ) mos ravishda 0,901 va  $1,40 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ .

**Javob:** 95, 82, 66 va 67%.

**3 – masala.** Massada  $\bar{X}_n = 720$  li polivinilxlorid olish uchun molekulyar massani tartibga soluvchi regulyator sifatida trixloretan (1,2%) dan foydalanilgan. O'sha haroratda regulyator ishlatmaganda  $\bar{X}_n = 970$  li polivinilxlorid hosil bo'ladi. Monomer konversiyasi 93% ga yetganda trixloretanning qancha ulushi reaksiyaga kirishgan? Trixloretanning sopolimerlanishda ishtirok etish mumkinligini hisobga olmag.

**Javob:** 0,058

**4 – masala.** Agar 50% li konversiya darajasida 70% reaksiyaga kirishmagan regulyator qolgan bo'lsa, regulyatorga zanjir uzatish nisbiy konstantasi qiymatini aniqlang.

**Javob:** 0,51

**5 – masala.** Vinilatsetatning qanday polimerlanish darajasi reaksiyada ishtirok etayotgan moy alʼdegidi ( $C_5 = 0,1$ ) konsentratsiyasining 5% ga kamayishiga to'g'ri keladi?

**Javob:** 40%.

**6 – masala.** Akrilonitril 1 M eritmasining polimerlanishi benzoxinon (0,01 M) ishtirokida monomer konversiyasi darajasi 50% ga yetguncha olib borildi. Agar  $C_z = 0,91$  bo'lsa, bu jarayonda qancha ingibitor sarflangan?

**Javob:**  $4,7 \cdot 10^{-3}$  mol yoki 47%.

**7 – masala.** Monomerning 15% li konversiyasida ingibitor sarfi dastlabki miqdorining 10 va 20% ni tashkil etishi uchun vinil monomerining polimerlanishida ingibirlashning nisbiy konstantasi qanday bo'lishi kerak?

**Javob:** 0,65 va 1,37.

**8 – masala.** Reaksiyon aralashma qovushqoqligi 10 marta orttirilsa radikal polimerlanish tezligi qanday o'zgaradi? Bunda initsirlanish va rivojlanish tezlik konstantalari hamda initsirlash samaradorligi va reagentlar konsentratsiyasi o'zgarmaydi, deb hisoblang.

**Javob:**  $\sqrt{10}$  marta ortadi.

**9 – masala.** Radikal polimerlashni UB-nurlari bilan initsirlaganda polimerlanish vaqtida zanjir rivojlanish va uzilish tezlik konstantalari nisbati  $9,8 \cdot 10^{-4}$  ga teng. Agar bunda erkin radikallar konsentratsiyasi statsionar holatdagi konsentratsiyadan 0,02 gacha kamaygan bo'lsa, monomerning polimerga aylanish darajasini hisoblang.

**Javob:**  $7,4 \cdot 10^{-2}\%$

**10 – masala.** Agar to'xtatilgan initsirlash tezligi  $1,3 \cdot 10^{-10}$  моль · л<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup>, uzilish tezlik konstantasi esa  $1,9 \cdot 10^6$  л · моль<sup>-1</sup> · с<sup>-1</sup> bo'lsa, fotokimyoviy polimerlanish jarayonida nurlatishni to'xtatgach qancha vaqtdan keyin polimerlanish tezligi 10 marta kamayadi?

**Javob:** 405 sek.

### III. SOPOLIMERLANISH

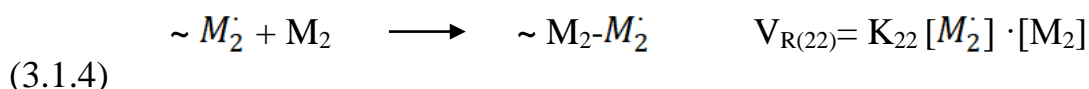
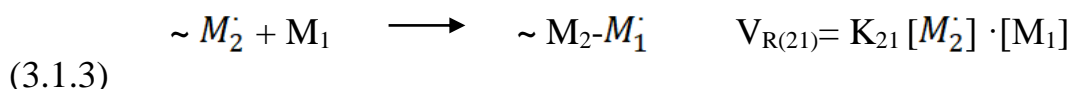
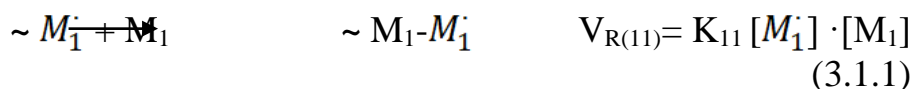
Ikki va undan ortiq monomerlarning birgalikda polimerlanishiga sopolimerlanish, unda hosil bo'lgan mahsulotga esa sopolimer deyiladi.

Hosil bo'lgan sopolimerning tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan ko'p hollarda farq qiladi.

Agar monomer zvenolari polimer zanjirida navbat bilan almashinib tartibli taqsimlangan bo'lsa regulyar, tartibsiz taqsimlansa statistik sopolimer hosil bo'ladi. Bixil monomer zvenolaridan tashkil topgan qismlar yetarli darajada uzun bo'lsa blok- yoki payvand sopolimerlar deyiladi.

#### 3.1. Radikal sopolimerlanishning kinetik qonuniyatlari

Sopolimer tarkibi monomerlar aralashmasining tarkibidan farq qilishi, turli monomerlar sopolimerlanishda turlicha faollikni namoyon qilishini bildiradi.  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning radikal sopolimerlanishida zanjir o'sishining quyidagi elementar Reaksiyalari bo'lishi mumkin:



Gopolimerlanishning tezlik tenglamasini keltirib chiqarishda quyidagi shartlar bajarilishini hisobga olingan:

- 1) tezligi monomerlar aralashmasining tarkibiga bog'liq emas;
- 2) sopolimerlanish jarayonining barcha bosqichlari qaytmas;
- 3)  $k_R$  va  $k_U$  radikal uzunligiga bog'liq emas;
- 4) monomerlar faqat zanjirning o'sish Reaksiyasida sarflanadi;
- 5) sopolimerlanish jarayoni statsionar holatda sodir bo'ladi (har bir monomerdan hosil bo'lgan radikallar konsentratsiyasi bir xil), ya'ni

$$V_{R(12)} = V_{R(21)} \quad (3.1.5)$$

$$\text{yoki} \quad k_{12} [M_1^{\cdot}] \cdot [M_2] = k_{21} [M_2^{\cdot}] \cdot [M_1] \quad (3.1.5)$$

Yuqoridagi shartlarga asosan sopolimerlanish tezligi quyidagicha ifodalanadi:

$$V_R = V_{R(11)} + V_{R(12)} + V_{R(21)} + V_{R(22)} \quad (3.1.6)$$

$$V_p = k_{11}[M_1] + [M_1] + 2k_{12}[M_1] \cdot [M_2] + k_{22}[M_2] \cdot [M_2] \quad (3.1.6a)$$

Kimyoviy omil asosida zanjir uzilishini sodir bo'lishi hisobga olinsa radikallarning umumiy kontsentratsiyasi doimiy bo'ladi, ya'ni

$$V_I = 2 k_{U(11)} [M_1] + 2k_{U(12)} [M_1] \cdot [M_2] + 2k_{U(22)} [M_2]^2 \quad (3.1.7)$$

(3.1.7) tenglamaga belgilashlar kiritamiz:

$$\delta_1 = (2k_{U(11)})^{0.5} / k_{11} \quad (3.1.8)$$

$$\delta_2 = (2k_{U(22)})^{0.5} / k_{22} \quad (3.1.9)$$

$$\phi = k_{U(12)} / 2 (k_{U(11)} \cdot k_{U(11)})^{0.5} \quad (3.1.10)$$

$$r_1 = k_{11} / k_{12} \quad \text{va} \quad r_2 = k_{22} / k_{21} \quad (3.1.11)$$

Sopolimerlanish tezlik tenglamasini hosil qilamiz:

$$V_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2) V_u^{0.5}}{(r_1^2 \delta_1^2 [M_1]^2 + 2\phi r_1 r_2 \delta_1 \delta_2 [M_1][M_2] + r_2^2 \delta_2^2 [M_2]^2)^{0.5}} \quad (3.1.12)$$

$\phi < 1$  – tutash (kesishuv) uzilish extimolligi kam,

$\phi > 1$  – tutash uzilish extimolligi yuqori.

Agar diffuzion uzilish hisobga olinsa, unda Reaksiya sopolimer tarkibi bilan bog'liq bo'lgan bitta uzilish Reaksiyasining tezlik konstantasi  $K_{U(12)}$  bilan tavsiflanadi. U holda statsionar holatdagi radikallarning umumiy kontsentratsiyasi quyidagi ko'rinishda ifodalanadi:

$$V_I = 2 K_{U(12)} ([M_1] + [M_2])^2 \quad (3.1.13)$$

(3.1.5), (3.1.6) va (3.1.13) - tenglamalarga muvofiq quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

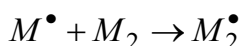
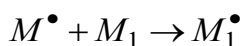
$$V_p = \frac{(r_1 [M_1]^2 + 2[M_1][M_2] + r_2 [M_2]^2) V_u^{0.5}}{k_{y(12)}^{0.5} (r_1 [M_1] / k_{11} + r_2 [M_2] / k_{22})} \quad (3.1.14)$$

$$\text{Ideal holatda: } k_{U(12)} = f_1 k_{U(11)} + f_2 k_{U(22)} \quad (3.1.15)$$

### Masalalar va ularning tahlili:

1 - masala. Stiroil va metilakrilat sopolimerlarini 60:40 mol nisbatida sopolimerlaganda reaksiyon aralashmadagi umumiy erkin radikallarning miqdori  $3,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  ga va sopolimerlanish konstantalari  $\tau_1 = 0,75$ ,  $\tau_2 = 0,18$  ga teng, hamda jarayondagi gomopolimerlanishlarning tezlik konstantalari  $k_{11} = 145 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  va  $k_{22} = 2090 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  ga teng bo'ldi. Statsionar holatdagi  $[M_1^\bullet]$  va  $[M_2^\bullet]$  – erkin radikallar miqdorini aniqlang.

Yechish. Sopolimerlanish jarayoni quyidagicha:



1.  $M_1^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{11}} M_1 - M_1^\bullet \quad V_{p(11)} = k_{11}[M_1^\bullet][M_1]$
2.  $M_1^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{12}} M_1 - M_2^\bullet \quad V_{p(12)} = k_{12}[M_1^\bullet][M_2]$
3.  $M_2^\bullet + M_1 \xrightarrow{k_{21}} M_2 - M_1^\bullet \quad V_{p(21)} = K_{21}[M_2^\bullet][M_1]$
4.  $M_2^\bullet + M_2 \xrightarrow{k_{22}} M_2 - M_2^\bullet \quad V_{p(22)} = K_{22}[M_2^\bullet][M_2]$

$$\text{Statsionar holatda: } v_{p(11)} = v_{p(12)} = v_{p(21)} = v_{p(22)}$$

Umumiy rivojlanish tezligi:

$$V_p = V_{p(11)} + V_{p(12)} + V_{p(21)} + V_{p(22)}$$

$[M_1^\bullet] + [M_2^\bullet] = [M^\bullet]$  – bilan ifodalab,  $[M_1^\bullet]$  ni topamiz:

$$[M_1^\bullet] = \frac{k_{22}/r_2 \cdot [M_1] \cdot [M^\bullet]}{k_{11}/r_1 \cdot [M_2] + k_{22}/r_2 \cdot [M_1]} = \frac{r_1 \cdot k_{22} \cdot [M_1] \cdot [M_2]}{r_2 \cdot k_{11} + r_1 \cdot k_{22} \cdot [M_1]/[M_2]}$$

$$[M_1^\bullet] = \frac{0,75 \cdot 2090 \cdot 3,5 \cdot 10^{-8} \cdot 60/40}{0,18 \cdot 145 + 0,75 \cdot 2090 \cdot 60/40} = 3,46 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

$$[M_1^\bullet] + [M_2^\bullet] = [M^\bullet], \quad \text{bundan}$$

$$[M_2^\bullet] = [M^\bullet] - [M_1^\bullet] = 3,5 \cdot 10^{-8} - 3,46 \cdot 10^{-8} = 4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{моль}}{\text{л}};$$

Stiroilning erkin radikallari metilakrilatning erkin radikallaridan ko'proq bo'lishining sababi  $K_{21} \gg K_{12}$  bo'lishidadir.

$$\text{Javob: } [M_1^\bullet] = 3,46 \cdot 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}; \quad [M_2^\bullet] = 4 \cdot 10^{-10} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$$

2 - masala. Ilova - 2 dagi qiymatlardan foydalanib, vinilxloridning erkin radikallariga nisbatan turli xil monomerlarning nisbiy reaksiyon qobiliyatlarini (50°S) xarakterlab bering: vinilxlorid (VX), akrilonitril (AN), butadien (BD),

vinilidenxlorid (VDX), vinilidentsianid (VDTS), vinilizobutil efiri (VIBE), dimetilnitrokonat (DMI), metilakrilat (MA), stirol (St). Hosil bo'lgan qiymatlarning eng kichigini 1 ga teng deb, reaksiyon qobiliyatlarini tartib borish tartibida bir qatorga joylashtiring va tushuntirib bering.

Yechish: Vinilxlorid radikalining turli monomerlar bilan sopolimerlanish konstantasi quyidagi formula bo'yicha ifodalanadi, ya'ni  $r_1 = k_{11}/k_{12}$ , bu yerda  $k_{11}$ -o'zgarmas kattalik, shunga ko'ra turli monomerlarning vinilxlorid (VX) radikaliga nisbatan faolliklarini quyidagicha ifodalash mumkin, ya'ni

$$k_{12}/k_{11} = 1/r_1$$

M <sub>2</sub> ...	VX	AN	BD	VDX	VDTS	VIBE	DMI	MA	St
r <sub>1</sub> ....	1	0,052	0,035	0,2	0,017	2,0	0,053	0,12	0,067
1/r <sub>1</sub> ...	1	19,0	28,0	5,0	59,0	0,5	19,0	8,0	15,0

Eng kichik qiymat  $1/r_1 = 0,5$  ni 1 ga teng deb kabul qilsak, u holda monomerlarning reaksiyon qobiliyatining tartib borish qatori quyidagicha bo'ladi:

$$\text{VIBE} < \text{VX} < \text{VDX} < \text{MA} < \text{S} < \text{DMI} = \text{AN} < \text{BD} < \text{VDTS}$$

$$1 \quad 2 \quad 10 \quad 16 \quad 30 \quad 38 \quad 38 \quad 56 \quad 118$$

Olingan natijalardan ko'rinib turibdiki, VIBE-VDTS monomerlarining qatorida vinilxlorid radikaliga nisbatan monomerlarning reaksiyon qobiliyati 118 marta ortib boradi, ya'ni ulardan hosil bo'lgan radikallarning barqarorligi ortib boradi.

### 3.2. Sopolimerlanishning tarkib tenglamasi

Sopolimer hosil bo'lishida  $M_1$  va  $M_2$  monomerlar sarf bo'ladi va ular konsentratsiyalarining sarf bo'lish tezliklari quyidagicha ifodalanadi:

$$- (d[M_1] / dt) = V_{R(11)} + V_{R(21)} = k_{11} [M_1^\bullet] \cdot [M_1] + k_{21} [M_2^\bullet] \cdot [M_1] \quad (3.2.1.)$$

$$- (d[M_2] / dt) = V_{R(12)} + V_{R(22)} = k_{12} [M_1^\bullet] \cdot [M_2] + k_{22} [M_2^\bullet] \cdot [M_2] \quad (3.2.2.)$$

(3.2.1) –tenglamani (3.2.2) tenglamaga bo'lsak:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{K_{11} [M_1^\bullet] [M_1] + K_{21} [M_2^\bullet] [M_1]}{K_{12} [M_1^\bullet] [M_2] + K_{22} [M_2^\bullet] [M_2]} \quad (3.2.3)$$

Statsionar holatda  $M_1^\bullet$  va  $M_2^\bullet$  radikallar konsentratsiyasi o'zgarmaydi, ya'ni (3.1.5a) –tenglamadan  $[M_2^\bullet]$  –ni topamiz:



$$[M_2 \cdot] = \frac{K_{12}}{K_{21}} [M_1 \cdot] \frac{[M_2]}{[M_1]} \quad (3.2.4)$$

(3.2.4) ni (3.2.3) ga qo'yib, so'ng tenglamani ikkala tomonini  $K_{12} [M_1] \cdot [M_2]$  ga bo'lamiz va  $K_{11} / K_{12} = r_1$ ; va  $K_{22} / K_{21} = r_2$  deb belgilab, sopolimerlanishning asosiy tenglamasini hosil qilamiz:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1] (r_1 [M_1] + [M_2])}{[M_2] (r_2 [M_2] + [M_1])} \quad (3.2.5)$$

Sopolimerlanishning boshlang'ich bosqichida tarkib tenglamasini quyidagi ko'rinishda ham ifodalash mumkin:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 [M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{1 + r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]}} \quad (3.2.6)$$

yoki

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2} \quad (3.2.6a)$$

bu yerda  $[M_1]$ ,  $[M_2]$  - monomerlarning boshlang'ich aralashmadagi konsentratsiyalari;  $[m_1]$ ,  $[m_2]$  - monomerlarning sopolimer tarkibidagi konsentratsiyalari.

Monomerlarning boshlang'ich aralashmadagi va sopolimer tarkibidagi konsentratsiyalarini -molyar konsentratsiya, mol.%, mol, molyar qismlarda ifodalab, (3.2.6) tenglamaga qo'yib  $r_1$  va  $r_2$ -larni topish mumkin.

$r_1$  va  $r_2$  - sopolimerlanish konstantalari deyiladi. Ular turli monomerlarni sopolimerlanishda turlicha reaktiv faollik namoyon qilishini bildiradi.

$r_1$  va  $r_2$  lar 0 dan to birdan ancha katta bo'lgan qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. Ba'zan tarkib tenglamasi soddaroq ko'rinishga ham ega bo'lishi mumkin, masalan:

$r_2 = 0$  (ikkinchi monomer gomopolimerlanmaydi), u holda tarkib tenglamasi quyidagicha bo'ladi,

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad (3.2.7)$$

yoki

$$F_1 = \frac{r_1 f_1 + f_2}{r_1 f_1 + 2 f_2} \quad (3.2.7a)$$

$r_1 \cdot r_2 = 1$ , ideal sopolimerlanishga juda yaqin holatda:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3.2.8)$$

yoki

$$F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2} \quad (3.2.8a)$$

$r_1 = r_2 = 1$ , ideal sopolimerlanishda:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (3.2.9)$$

yoki

$$F_1 = f_1 \quad (3.2.8a)$$

$r_1 = r_2 = 0$ , monomerlar zvenolarining batartib (regulyar) bog'lanishi, ya'ni regulyar sopolimer hosil bo'lishi bilan boradigan holatda, tarkib tenglamasi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = 1 \quad (3.2.10)$$

yoki

$$F_1 = 0,5 \quad (3.2.10a)$$

$r_1 < 1$ ;  $r_2 < 1$ , azeotrop sopolimerlanish, azeotrop nuqtada  $F_1 = f_1$  bo'lganda:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \quad (3.2.11)$$

yoki

$$F_1 = \frac{1 - r_1}{2 - r_1 - r_2} \quad (3.2.11a)$$

Yuqoridagi holatlardan tashqari boshqa holatlar ham mavjud. Ba'zan monomer aralashmasini sopolimerlanish jarayonida zanjirning oxiridan oldingi zvenosining o'suvchi zanjir reaksiya qobiliyatiga ta'siri kuzatiladi. Bu ta'sir «oxiridan oldingi zvenoning kinetik omili» deyiladi. Bunday holda tarkib tenglamasi quyidagi ko'rinishga ega bo'ladi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \left( 1 + \frac{r_1' X (r_1 X + 1)}{(r_1' X + 1)} \right) : \left( 1 + \frac{r_2' (r_2 + X)}{X (r_2' + X)} \right); \quad (3.2.12)$$

bu yerda  $X = [M_1] / [M_2]$ ;  $r_1 = k_{111} / k_{112}$ ;  $r_1' = k_{211} / k_{212}$ ;  
 $r_2 = k_{222} / k_{221}$ ;  $r_2' = k_{122} / k_{121}$ .

$r_2 = r_2' = 0$  bo'lganda (3.2.12) tenglama soddalashadi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = 1 + \frac{r_1' X (r_1 X + 1)}{(r_1' X + 1)} \quad (3.2.13)$$

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

### 1. Mayo-Lyuis (to'g'ri chiziqlarni kesishish) usuli

Bunda sopolimerning tarkib tenglamasi (3.2.5) ni quyidagi ko'rinishga keltiriladi:

$$r_2 = \frac{M_1}{M_2} \left[ \frac{m_1}{m_2} \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \cdot r_1 \right) - 1 \right] \quad (3.2.14)$$

So'ngra  $r_1$  ning ixtiyoriy qiymatlari uchun (3.2.14) tenglama bo'yicha har bir juft (har bir tarkib) uchun tajribada olingan  $[M_1]/[M_2]$  va  $[m_1] / [m_2]$  qiymatlarga mos  $r_2$  ning qiymatlari hisoblanadi. Har bir tarkib uchun ideal hollarda bir nuqtada kesishadigan to'g'ri chiziqlar turkumidan (2 - rasm)  $r_1$  va  $r_2$  qiymatlari olinadi. Bu to'g'ri chiziqlarning koordinatalar bo'yicha kesishgan nuqtasidan (yoki to'g'ri chiziqlar bir nuqtada kesishmay, uchburchak hosil qilganda ayni uchburchak markazidan)  $r_1$  va  $r_2$  larning qiymatlari aniqlanadi.

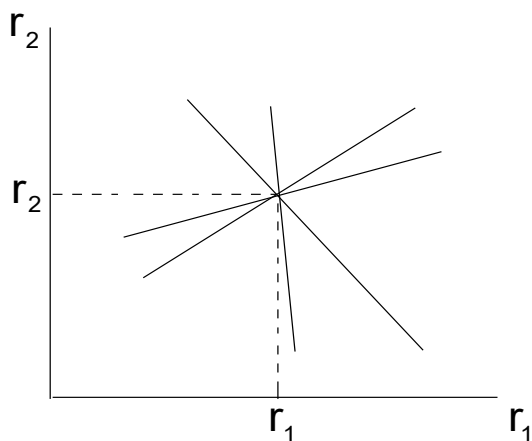
**2. Faynemann - Ross usuli** – asosida sopolimerning tarkib tenglamasini quyidagi modifikatsiyada ishlatish yotadi:

$$\frac{M_1}{M_2} = F \quad \text{va} \quad \frac{m_1}{m_2} = f$$

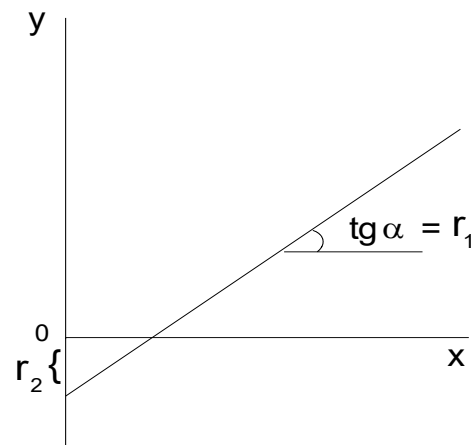
bulardan 
$$\frac{F}{f} (f - 1) = r_1 \frac{F^2}{f} - r_2$$

Bu tenglamaning chap hadi  $\frac{F}{f}(f-1) = y$  deb va o'ng tomonidagi hadning

$\frac{F^2}{f}$  nisbati  $x$  deb belgilab olinadi. Har bir tarkib uchun  $x$  va  $y$  hisoblanib,  $x$  bo'yicha  $u$  ning o'zgarish grafigi chiziladi (3 - rasm). To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma  $r_2$  ning, to'g'ri chiziqning og'ish



**2 - rasm.** Mayo-Lyuis usuli bo'yicha sopolimerlanish konstantalari  $r_1$  va  $r_2$  ni aniqlash.



**3 - rasm.** Sopolimerlanish konstantalari  $r_1$  va  $r_2$  larni Feynemann-Ross usuli bilan aniqlash.

burchagi  $r_1$  ning qiymatini beradi.

**1. Kelen – Tyudesh usuli** – bu keyingi yillarda juda keng tarqalayotgan usullardan bo'lib, sopolimer unumi 50% gacha bo'lgan hollarda ham  $r_1$  va  $r_2$  ni hisoblash imkonini beradi.  $\frac{M_1}{M_2}$  - monomerlar aralashmasining

dastlabki tarkibi, mol. ulush;  $\frac{m_1}{m_2}$  - sopolimer tarkibi, mol. ulush.

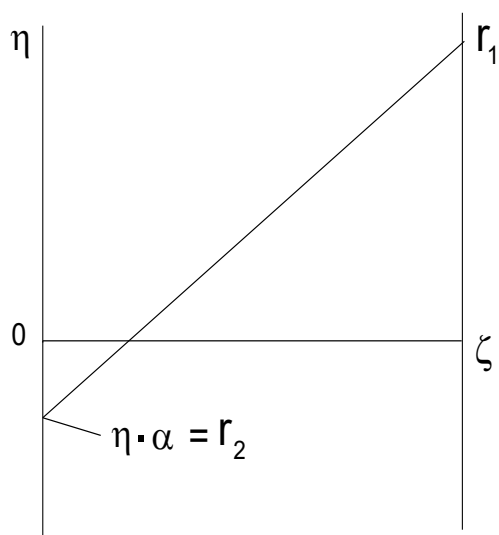
Sopolimerning tarkib tenglamasi (43) quyidagicha o'zgartiriladi:

$$x = \frac{M_1}{M_2} \qquad y = \frac{m_1}{m_2}$$

bulardan  $F = \frac{x^2}{y}$        $G = \frac{x(y-1)}{y}$        $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$        $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$

bu yerda  $\alpha = \sqrt{F_{\min}} \cdot F_{\max}$

Olingan natijalar asosida  $\eta = f(\xi)$  grafigi (4 - rasm) chiziladi.



To'g'ri chiziqning ordinata o'qi bilan kesishishidan hosil bo'lgan kesma qiymatini  $\alpha$  ga ko'paytirib  $r_2$  ning qiymati hosil qilinadi:

$$r_2 = \eta \cdot \alpha$$

Yezrielev, Broxina va Roskin tomonidan sopolimerla-nish konstantalarini hisoblash uchun boshqa chiziqli nisbat taklif qilingan:

**4 - rasm.** Kelen-Tyudesh usuli bilan  $r_1$  va  $r_2$  ni aniqlash grafigi.

$$\frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} - \left[ \frac{([m_1])^{0.5}}{([m_2])} \right]}{\left( \frac{[m_1]}{[m_2]} \right)^{0.5} - \left[ \frac{([M_1])}{([M_2])} \right]} \cdot r_2 + \left[ \frac{([M_2])^{0.5}}{([M_1])} - \frac{([m_1])^{0.5}}{([m_2])} \right] = 0 \quad (3.2.15)$$

Sopolimerlanish konstantalari qiymati molekulyar zanjirda  $M_1$  va  $M_2$  komponentlarning taqsimlanishini hisoblash imkonini beradi, ya'ni sopolimer tuzilishini aniqlash mumkin. Medvedev, Abkin va Gindin tomonidan sopolimer makromolekulasidagi  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning taqsimlanish funksiyasi uchun quyidagi tenglamalar taklif qilingan.

1. Turli xil tarkibdagi makromolekulalarda monomer zvenolari ichki molekulyar taqsimlanish funksiyasi:

$$f_{M_1-M_2} = \frac{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.2.16)$$

$$f_{M_1-M_2} = f_{M_2-M_1} = \frac{\frac{m_1}{m_2}}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.2.17)$$

$$f_{M_2-M_2} = \frac{r_2}{r_1 \left( \frac{m_1}{m_2} \right)^2 + 2 \left( \frac{m_1}{m_2} \right) + r_2} \quad (3.2.18)$$

bu yerda,  $m_1$  va  $m_2$  – monomerlarning sopolimerdagi mol. qismi.

2. Makromolekula bo'laklaridagi monomerlar zvenolari-ning o'rtacha uzunligi quyidagi ifodalar orqali hisoblanadi:

$$\bar{L}_{M_1} = \frac{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_2}} \quad \text{va} \quad \bar{L}_{M_2} = \frac{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_1}} \quad (3.2.19)$$

3. Makromolekulalardagi monomer zvenolari ichki molekulyar taqsimlanish funksiyasi asosida makrozanjirdagi  $M_1$  va  $M_2$  strukturalar molyar qismini hisoblash mumkin:

$$F_{M_1}^n = f_{M_2-M_1} \cdot \left( \frac{f_{M_1-M_1}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_1-M_2}}{f_{M_1-M_1} + f_{M_1-M_2}} \cdot n \quad (3.2.20)$$

$$F_{M_2}^n = f_{M_1-M_2} \cdot \left( \frac{f_{M_2-M_2}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \right)^{n-1} \cdot \frac{f_{M_2-M_1}}{f_{M_2-M_2} + f_{M_2-M_1}} \cdot n \quad (3.2.21)$$

bu yerda  $F_{M_1}^n$  va  $F_{M_2}^n$  – faqat  $M_1$  va  $M_2$  - komponentlardan iborat molekulyar zanjirdagi bo'laklar molyar qismi;  $n$  – shu bo'laklardagi elementar zvenolar soni;  $f_{M_1-M_1}$ ,  $f_{M_1-M_2}$ ,  $f_{M_2-M_1}$  va  $f_{M_2-M_2}$  –  $M_1-M_1$ ,  $M_1-M_2$ ,  $M_2-M_1$  va  $M_2-M_2$  strukturalarning hosil bo'lish ehtimolligi.

Umumiy holda sopolimerlanish jarayonida dastlabki reaksiyon aralashmada komponentlar nisbati o'zgaradi va shuning uchun  $F_{M_1}^n$  va  $F_{M_2}^n$  taqsimlanish funksiyalari integral kattaliklar hisoblanadi. (3.2.18) va (3.2.19) tenglamalarni integrallash mumkin bo'lmagani uchun tor intervalda monomerning polimerga aylanishidagi ehtimollikni integral tarkib differentsial tarkibga teng deb olib hisoblanadi.

Amalda ma'lum tarkibli sopolimer olish uchun turli xil usullardan foydalaniladi. Masalan, reaksiyon aralashmaning tarkibini o'zgartirmay saqlash maqsadida sopolimerlanishni reaksiyon qobiliyati yuqori bo'lgan monomerni (tez sarflanadigan komponent) Reaksiya tezligi bo'yicha hisoblangan miqdorda vaqti-vaqti bilan qo'shib olib boriladi. Ba'zi hollarda sopolimerlanishni reaksiyon qobiliyati yuqori monomer qisman eriydigan va reaksiyon qobiliyati past bo'lgan monomer yaxshi eriydigan erituvchida amalga oshiriladi. Bunda reaksiyon qobiliyati yuqori monomer sarflanishi hisobiga eritmaga o'taveradi va shu tariqa reaksiyon aralashmadagi monomerlar nisbati o'zgarmasdan qoladi.

**4. Analitik (hisoblash) usuli.** Sopolimerlanish tarkib tenglamasini quyidagi ko'rinishga keltiriladi:

$$U = r_1 x + r_2 \quad (3.2.22)$$

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{[m_2]}{[m_1]} - 1 \right) = -r_1 \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \frac{[m_2]}{[m_1]} + r_2 \quad (3.2.23)$$

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

Eng kichik kvadratik chetlashishlar usulida  $r_1$  va  $r_2$  ni aniqlanadi:

$$r_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (3.2.24)$$

$$r_2 = \frac{n \sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (3.2.25)$$

bu yerda  $n$  - tajribalar soni.

Standart xatolikni quyidagi formula bo'yicha aniqlanadi:

$$\sigma_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta i^2 / (n - 2)} \quad (3.2.26)$$

bu yerda  $\Delta i = y_{i \text{ naz-y}} - y_i$ ;  $y_{i \text{ naz-y}}$  - qiymati  $y = r_1 x + r_2$  formula bo'yicha topilgan  $r_1$  va  $r_2$  qiymatlar orqali hisoblanadi.

O'rtacha kvadratik xatolikni quyidagicha topiladi:

$$\sigma_{r_1} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \cdot n}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}} \quad (3.2.27)$$

$$\sigma_{r_2} = \sqrt{\frac{\sigma_y^2 \sum_{i=1}^n x_i^2}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}} \quad (3.2.28)$$



Chiziqli korrelyatsiya koeffitsienti olingan natijalarga asoslanib quyidagi formula asosida aniqlanadi:

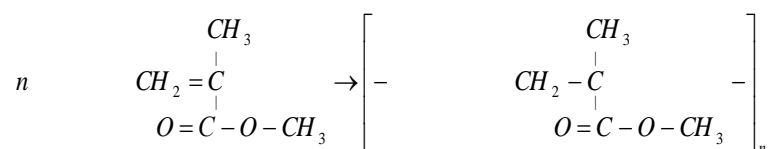
$$r_k = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{\sqrt{\left[ n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right] \left[ n \sum_{i=1}^n y_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n y_i \right)^2 \right]}} \quad (3.2.29)$$

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

### Masalalar va ularning taxlili:

**1 - masala.** Metilmetakrilatdan molekulyar massasi 120000 ga teng bo'lgan polimetilmetakrilat hosil qilingan. Polimerlanish darajasi (chiziqli polimer zanjirlarining o'rtacha uzunligi) -  $\bar{P}_n$  ni toping.

**Yechish:** Metilmetakrilat (monomer) polimerlanganda polimetilmetakrilat (polimer) hosil bo'lish Reaksiyasini quyidagi sxema tarzida yozish mumkin:



Polimerlanish darajasi yoki polimer zanjirining o'rtacha uzunligi deganda polimerlanish vaqtida monomerning nechta molekulasidan polimerning bitta makromolekulasi hosil bo'lishini ko'rsatuvchi son tushuniladi. Boshqacha aytganda, polimer zanjirining o'rtacha uzunligi polimer molekulyar massasini monomer molekulyar massasiga nisbati tushuniladi.

Metilmetakrilatning molekulyar massasi 100 ga teng.

Polimerning o'rtacha molekulyar massasi esa 120000. Binobarin polimerlanish darajasi quyidagicha topiladi.

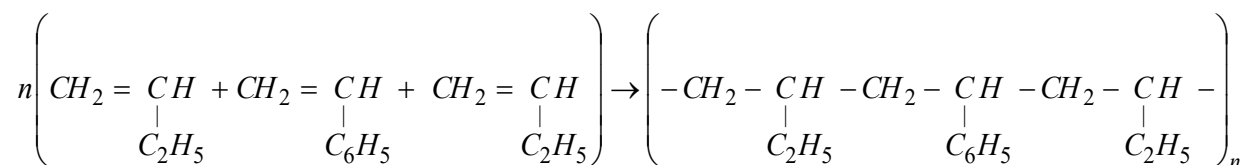
$$\bar{P}_n = \frac{\bar{M}_{\text{polimer}}}{M_{\text{monomer}}} = \frac{120000}{100} = 1200$$

**Javob:** Polimer makromolekulasining o'rtacha uzunligi, ya'ni polimerlanish darajasi 1200 ga teng.

**2 - masala.** Stiroil va butilenni 2 : 1 molyar nisbatda bir-biriga qo'shib sopolimer hosil qilingan. Reaksiya tenglamasi yozilsin.

Agar Reaksiyaning unumi 75% bo'lsa, 125 kg sopolimer hosil qilish uchun necha kg dan butilen va stirol kerak bo'ladi? Hosil bo'lgan sopolimer tarkibi ham 2:1 molyar nisbatda, ya'ni sopolimerlanish konstantalari  $r_1 = r_2 = 1$  ga teng.

**Yechish.** Turli xil monomerlarning birgalashib polimerlanishini sopolimerlanish Reaksiyasi deb ataladi. Bu Reaksiyani butilen va stirol uchun yozish mumkin:



Reaksiyaga kirishuvchi moddalarning molyar massalarini hisoblaymiz: stirol uchun  $M=104$ ; butilen uchun  $M=56$ . Ikki mol butilen va bir mol stiroidan iborat «zveno»ning molekulyar massasi  $M = 2 \cdot 56 + 104 = 216$ . Nazariy jihatdan 125 kg sopolimer hosil qilish uchun kerak bo'ladigan stirol miqdorini topamiz.

$$216 - 104 - 75 \%$$

$$125 - x - 100 \%$$

$$x = \frac{125 \cdot 104 \cdot 100}{216 \cdot 75} = 80,23 \quad \text{kg}$$

Reaksiya unumi 75% bo'lgani uchun stiroidan nazariy miqdorga qaraganda ko'proq bo'lishi kerak bo'ladi.

Butilen miqdori ham 75% unum bo'yicha ko'proq kerak:

$$216 - 112 - 75\%$$

$$125 - u - 100\%$$

$$y = \frac{125 \cdot 112 \cdot 100}{216 \cdot 75} = 86,44 \quad \text{kg kerak.}$$

**Javob:** Stiroidan - 80,23 kg, butilendan 86,44 kg kerak.

**3 - masala.** Tetraftoretillenning etilen bilan emulsiyadagi sopolimerlanish konstantalari ( $80^0S$ )  $r_1 = 0,85$  va  $r_2 = 0,15$  ga teng. Sopolimerlanishning azeotrop aralashmasi tarkibini hisoblang hamda grafik usulda aniqlang.

**Yechish:** Sopolimerlanish tarkib tenglamasini yozamiz:

$$A) \quad \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{r_1 \cdot [M_1] / [M_2] + 1}{1 + r_2 \cdot [M_2] / [M_1]}$$

Azeotrop nuqtada sopolimer tarkibi, dastlabki monomerlar aralashmasining tarkibi bilan bir xil bo'ladi, ya'ni:  $[m_1] / [m_2] = [M_1] / [M_2]$  bu qiymatlarning

tengligidan foydalanib sopolimerlanish tarkib tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$\frac{r_1 \cdot [M_1] + [M_2]}{[M_1] + r_2 \cdot [M_2]} = 1 \quad \text{bundan} \quad \begin{aligned} r_1 \cdot [M_1] + [M_2] &= [M_1] + r_2 \cdot [M_2] \\ [M_2] \cdot (1 - r_2) &= [M_1] \cdot (1 - r_1), \\ [m_1]/[m_2] &= (1 - r_2)/(1 - r_1). \end{aligned}$$

u holda  $r_1$  va  $r_2$  larni qiymatidan foydalanib monomerlar aralashmasining azeotrop tarkibini quyidagi nisbatdan aniqlaymiz:

$$\frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{1 - 0,15}{1 - 0,85} = \frac{0,85}{0,15}, \quad \text{яъни} \quad f_1 = 0,85, \quad f_2 = 0,15.$$

$f_1$  va  $f_2$  - larning qiymatidan foydalanib, sopolimer tarkibini mass. % da quyidagi formula yordamida hisoblanadi:

$$g_1 \cdot 100 = \frac{f_1 \cdot M_1}{f_1 \cdot M_1 + f_2 \cdot M_2} 100 \% (\text{mass}).$$

bu yerda  $M_1$  va  $M_2$  -lar tetraftoretlen va etilening molekulyar massasi ( $M_1=100$  va  $M_2=28$ ).

$$g_1 \cdot 100 = \frac{0,85 \cdot 100 \cdot 100}{0,85 \cdot 100 + 0,15 \cdot 28} = 95,3 \text{ mass.}\%$$

$$g_1 \cdot 100 = \frac{0,15 \cdot 28 \cdot 100}{0,85 \cdot 100 + 0,15 \cdot 28} = 4,7 \text{ mass.}\%$$

B) monomerlarning azeotrop tarkibini grafik usulda aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalanamiz:

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

$f_1$  ga 0 dan 1 gacha qiymatlar berib  $F_1$  ni hisoblab topamiz:

$$f_1 = 0, \quad F_1 = \frac{0,85 \cdot 0^2 + 0,85(1-0)}{0,85 \cdot 0^2 + 2 \cdot 0(1-0) + 0,15(1-0)^2} = 0, \quad F_2 = 1 - 0 = 1,0;$$

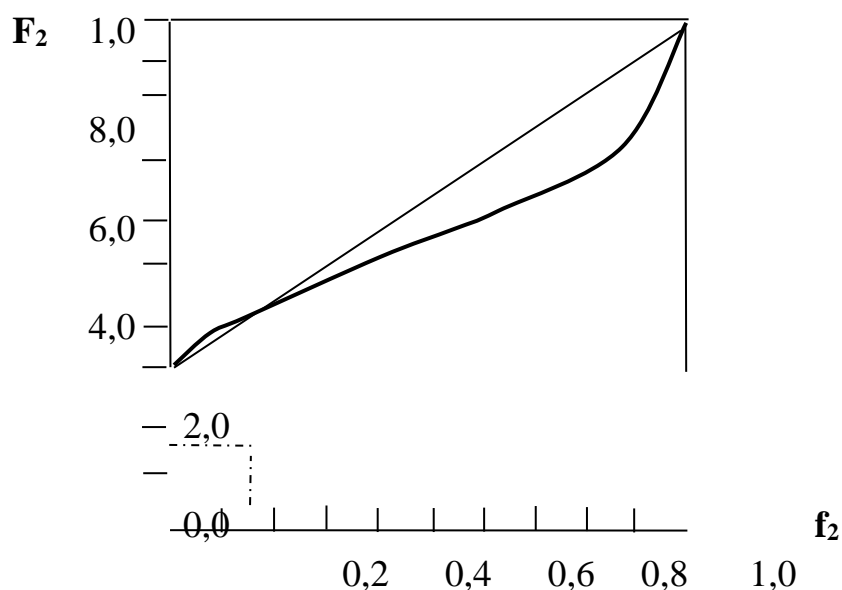
$$f_1 = 0,1, \quad F_1 = \frac{0,85 \cdot 0,1^2 + 0,1 \cdot 0,9}{0,85 \cdot 0,1^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot 0,9 + 0,15 \cdot 0,9^2} = 0,32, \quad F_2 = 1 - 0,32 = 0,68.$$

va hokazo, natijada quyidagi qiymatlar hosil bo'ladi:

$f_1$ .....0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$f_1$ .....0	0,32	0,43	0,50	0,56	0,62	0,67	0,74	0,81	0,89	1,0

$f_1 - F_1$  ga bog'lik grafigi chiziladi va diagonal chiziqning kesishgan joyi sopolimer tarkibini monomer aralashmasi tarkibiga tengligini, ya'ni

azeotrop nuqtani ko'rsatadi. Bu qiymatlar  
 $f_1 = F_1 = 0,85$  va  $f_2 = F_2 = 0,15$  ga teng



**5 - rasm.** Tetraftoretilen va etilen monomerleri aralashmasining sopolimer tarkibiga bog'liqlik grafigi.

**4-masala.** Stiroil bilan uning para o'zgarishli hosilasi har qanday nisbatda sopolimerlanishi natijasida hosil bo'lgan sopolimerning elementar zvenolari mol nisbati boshlang'ich monomerlar aralashmasiga nisbatan  $75 \pm 3$  ni tashkil qildi. Sopolimerlanish konstantasini hisoblang.

**Yechish:** Sopolimer elementar zvenolarining mol nisbatlarining doimiyliigi ideal sopolimerlanishda sodir bo'ladi. Shuning uchun ideal sopolimerlanish tarkib tenglamasidan foydalanamiz:

$$[m_1]/[m_2] = r_1 \cdot [M_1]/[M_2] \quad \text{bundan}$$

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1}{r_1 \cdot f_1 + f_2};$$

$$r_1 = \frac{[m_1]}{[m_2]} \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} = 0,75 \pm 0,03.$$

$$r_2 \text{ - ning minimal qiymati} \quad r_2 = \frac{1}{r_1} = \frac{1}{0,75} = 1,28. \quad \text{maksimal qiymat}$$

$$r_2 = \frac{1}{0,72} = 0,39 \text{ o'rtacha qiymat: } r_2 = \frac{1}{0,75} = 1,33 \pm 0,06$$

**Javob:**  $r_1 = 0,75 \pm 0,03$   $r_2 = 1,33 \pm 0,06$

**5 - masala:** Sopolimerlanish  $r_1=0$  va  $r_2=0$  ga teng bo'lgandagi sopolimer tarkibini va monomerlarning boshlang'ich nisbatini aniqlang.

**Yechish:**  $r_1 = 0$  va  $r_2 = 0$  bo'lgandagi sopolimerlanish tarkib tenglamasi quyidagicha ifodalanadi:

$$[m_1]/[m_2]=1 \text{ yoki } F_1=0,5; \quad 1-F_1=F_2; \quad F_2=0,5$$

**Javob:** Har qanday monomerlarning boshlang'ich nisbatida sopolimer tarkibi doimo 0,5:0,5 nisbatida bo'ladi.

**6 - masala:** Sopolimer tarkibini aniqlang, agar

- A)  $r_1 = 0,0, r_2 = 3,0$
- B)  $r_1 = 0,5, r_2 = 0,25$
- C)  $r_1 = r_2 = 0$  (regulyar sonolimerlanish)
- G)  $r_1 = r_2 = 1$  ( $r_1 = 1, r_2 = 1$ ) (ideal)
- D)  $r_1 < 1, r_2 < 1$
- Ye)  $r_1 / r_2 = 1$  (ideal sopolimerlanish)

**Yechish:**

A) sopolimer tarkibini quyidagi formula bo'yicha hisoblanadi (ikkinchi monomer gomopolimer hosil qilmaganda):

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1 \quad \text{ëku} \quad F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1 + f_2}{r_1 \cdot f_1 + 2 \cdot f_2} :$$

V) sopolimer tarkibini quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \cdot \frac{r_1 \cdot [M_1] / [M_2] + 1}{1 + r_2 \cdot [M_2] / [M_1]} \quad \text{ëku} \quad F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2} :$$

G) sopolimer tarkibi quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$[m_1] / [m_2] = [M_1] / [M_2] \quad \text{ëku} \quad F_1 = f_1$$

S) sopolimer tarkibi:  $[m_1] / [m_2] = 1 \quad \text{ëku} \quad F_1 = 0,5$

D) sopolimer tarkibi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{1 - r_2}{1 - r_1} \quad \text{ëku} \quad F_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2};$$

azeotrop nuqtada  $F_1 = f_1$

Ye) sopolimer tarkibini quyidagi formuladan hisoblanadi:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = r_1 \cdot \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{ëku} \quad F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1}{r_1 \cdot f_1 + f_2};$$

**7 - masala:** Akrilamid bilan akrilonitrilning suvli eritmada sopolimerlanishining 5-10% li unumida quyidagi qiymatlarga ega bo'lindi:

Akrilonitrilning monomerlar

aralashmasidagi mol % ..... 5,2 10,2 13,2 12,9 18,9

Akrilonitrilning sopolimer

tarkibidagi mol % ..... 8 16 20 21 30

Yuqoridagi qiymatlardan foydalanib sopolimerlanish konstantalarini Mayo-Lyuis, Fayneman-Ross va Kelen-Tyudyosh usullarida hisoblang hamda korrelyatsiya koeffitsienti va standart xatolikni aniqlang.

**Yechish:**

A) Hisoblash usuli.

Sopolimerlanish tarkib tenglamasini quyidagi ko'rinishga keltiramiz:

$$U = r_1 \cdot X + r_2$$

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

bu yerda  $y = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left( \frac{[m_2]}{[m_1]} + 1 \right)$ ;  $x = - \left( \frac{[M_1]}{[M_2]} \right)^2 \cdot \frac{[m_2]}{[m_1]}$ ;

eng kichik kvadratlash usulida aniqlaymiz:

$$r_1 = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i y_i) - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2} ;$$

$$r_2 = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i \cdot \sum_{i=1}^n (x_i y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}$$

bu yerda n-eksperimentlar soni, bu masalada n=5 ga teng. Yordamchi jadval tuzish yordamida sopolimerlanish konstantasini hisoblaymiz.

**Hisoblash usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash jadvali**  
**3-jadval**

Tajriba raqami	$\frac{[M_1]}{[M_2]}$	$\frac{[m_2]}{[m_1]}$	$y_i$	$y_i^2$	$x_i$	$x_i^2$	$x_i/y_i$	$y_{i\text{ naz}}$	$\Delta i$	$\Delta i^2$
1	$\frac{94,8}{5,2}$	$\frac{8}{92}$	-16,65	277,2	-28,90	835,21	481,18	16,50	0,15	0,022
2	$\frac{89,8}{10,2}$	$\frac{16}{84}$	-7,13	50,84	-14,76	217,86	105,24	-7,03	0,10	0,010
3	$\frac{87,0}{13,0}$	$\frac{20}{80}$	-5,02	25,20	-11,20	125,44	56,22	-4,64	0,38	0,144
4	$\frac{87,1}{12,9}$	$\frac{21}{79}$	-4,96	24,60	-12,12	146,89	60,12	-5,26	-0,30	0,090
5	$\frac{81,1}{18,9}$	$\frac{30}{70}$	-2,45	6,0	-7,89	62,25	19,33	-2,43	0,02	0,000
$\sum_{i=1}^5$			-36,21	383,8	-74,87	1387,65	722,09			0,266

$$r_1 = \frac{5 \cdot 722,09 - (-74,87) \cdot (-36,21)}{5 \cdot 1387,65 - (-74,87)^2} = 0,67$$

$$r_2 = \frac{(-36,21) \cdot 1387,65 - (-74,87) \cdot 722,09}{5 \cdot 138,65 - (-74,87)^2} = 2,86$$

Standart xatolikni quyidagi formula bo'yicha aniqlaymiz:

$$\delta_y = \sqrt{\sum_{i=1}^n \Delta i^2 / (n-2)} \quad \text{bu erda} \quad \Delta i = y_{\text{naz}} - y_i$$

$$\delta_y = \sqrt{\frac{0,266}{5-2}} = \pm 0,298 \sim \pm 0,30$$

B) Mayo-Lyuis usulida hisoblash:

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

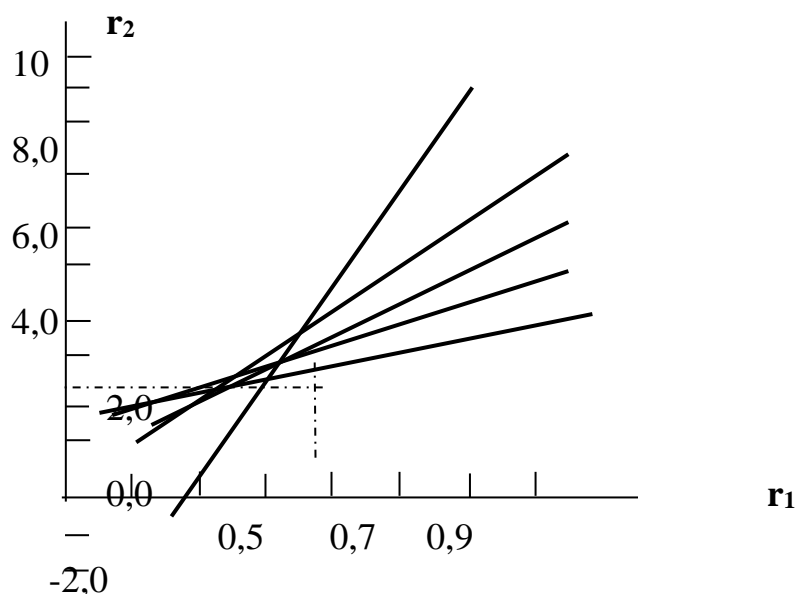
$r_1$  - ga turli qiymatlar berib  $r_2$  ni hisoblaymiz va hosil bo'lgan qiymatlar asosida jadval tuzamiz.

**Mayo-Lyuis usulida sopolimerlanish konstantasini hisoblash jadvali**

4-jadval

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

Jadval qiymatlaridan foydalanib  $r_1$ - $r_2$  ni kordinatalarga joylashtirib  $r_1$  va  $r_2$  ni chiziqlarning kesishgan nuqtasidan aniqlaymiz. Chiziqlar bitta nuqtada kesishmasdan uchburchak hosil qilib kesishsa, uning markazidan aniqlaymiz:



$r_1 = 0,68;$

$r_2 = 2,80.$



**6 - rasm.** Mayo-Lyuis usulida (to'g'ri chiziqlarni kesishtirish usulida)  $r_1$  va  $r_2$  larni aniqlash grafigi.

**B') 1. Sopolimerlanish konstantasini Fayneman-Ross usulida aniqlash.**

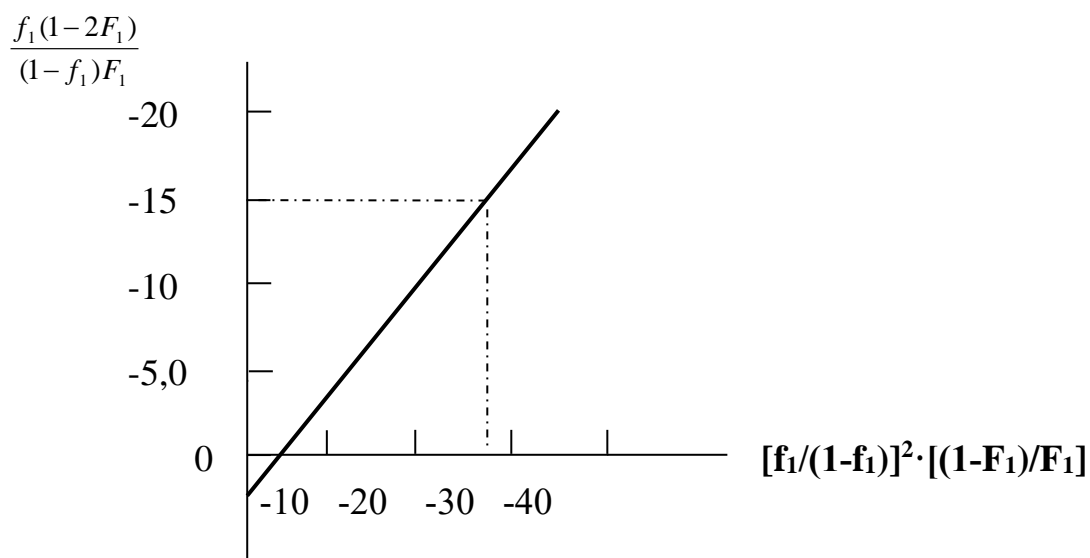
Buning uchun, sopolimerlanish tarkib tenglamasidagi

$[M_1] = f_1$  va  $[m_1] = F_1$  bilan belgilab yordamchi jadval tuzamiz:

To'g'ri chiziqning og'ish burchagi orqali sopolimerlanish konstantasini aniqlash jadvali.

5-jadval

Tajriba raqamii	$f_1$	$F_1$	$[f_1(1-2F_1)]/[(1-f_1)F_1]$	$[f_1/(1-f_1)]^2 \cdot [(1-F_1)/F_1]$
1	0,948	0,920	-16,65	-28,90
2	0,898	0,840	-7,13	-14,76
3	0,870	0,800	-5,02	-11,20
4	0,871	0,790	-4,96	-12,12
5	0,811	0,700	-2,45	-7,89



**7 - rasm.** Fayneman-Ross usulida copolimerlanish konstantasini aniqlash grafigi

$$r_2 = 2,80, \quad r_1 = \operatorname{tga} = \frac{-15}{-26,3} = 0,57$$

**B'') 2. Sopolimerlanish konstantasini Fayneman-Ross usulida aniqlash.**

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

5<sup>a</sup> jadval

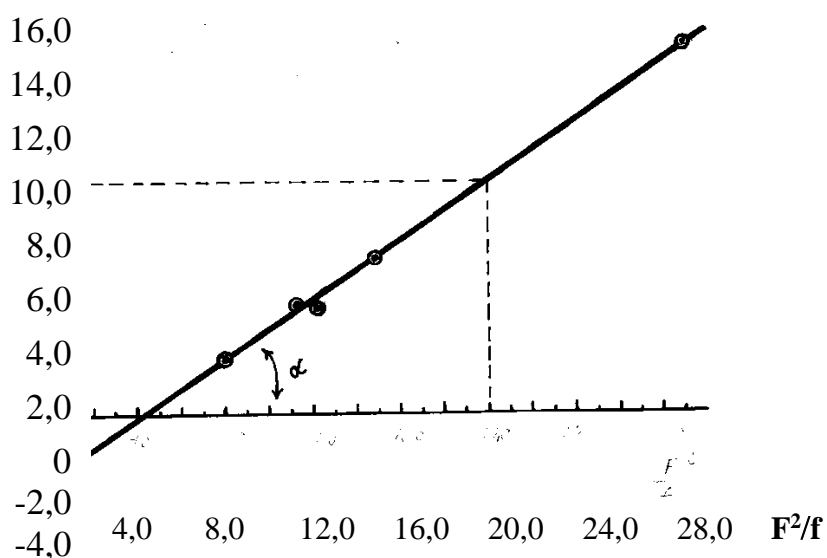
Tajriba rakami	$[M_1]$ , mol,%	$[M_2]$ , mol,%	$[m_1]$ , mol,%	$[m_2]$ , mol,%	$F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$	$f = \frac{[m_1]}{[m_2]}$	$\frac{F[f-1]}{f}$	$\frac{F^2}{f}$
1.	94,8	5,2	92,0	8,0	18,23	11,50	16,645	28,898
2.	89,8	10,2	84,0	16,0	8,80	5,25	7,124	14,750
3.	87,0	13,0	80,0	20,0	6,69	4,0	5,017	11,189
4.	87,1	12,9	79,0	21,0	6,75	3,76	4,955	12,118
5.	81,1	18,9	70,0	30,0	4,29	2,33	2,451	7,888

5a - jadval natijalaridan foydalanib  $\frac{F[f-1]}{f}$  ni  $\frac{F^2}{f}$  ga bog'liqlik grafigi

chizildi.

Bu bog'liqlik to'g'ri chiziqni beradi. To'g'ri chiziqning og'ish burchagi tangensidan  $r_1$  ni, ordinata o'qidan ajragan kesmasidan esa  $r_2$  ning qiymatini aniqlaymiz.

**F(f-1)/f**



**7a - rasm.** Fayneman-Ross usulida sopolimerlanish konstantasini aniqlash grafigi.

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

C) Kelen-Tyudyosh usulida aniqlash:

$$\eta = r_1 \xi - \frac{r_2}{a} (1 - \xi)$$

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

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

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

tenglamalar asosida hisoblab jadval shaklida yozamiz:

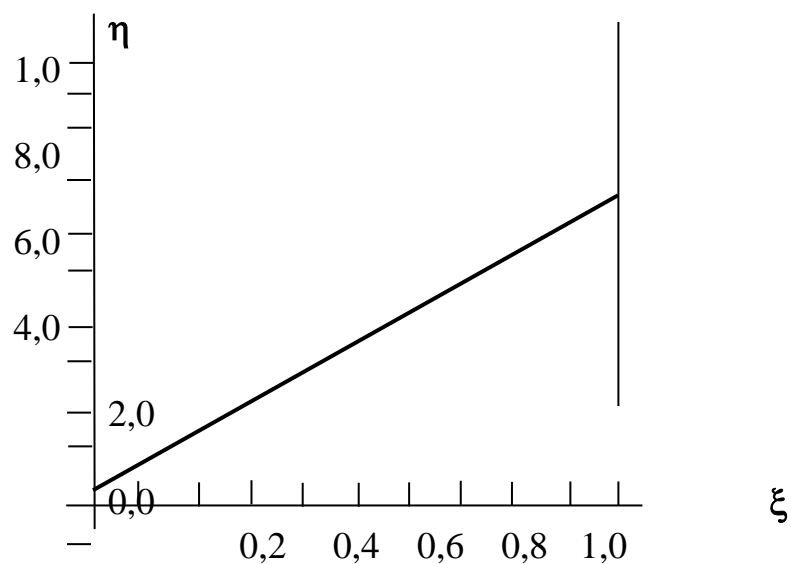
Sopolimerlanish konstantasini grafik usulda Kelen-Tyudyosh usulida aniqlash

jadvali

6-jadval

Tajriba raqami	$[M_1]/[M_2]$ , моль. %	$[m_1]/[m_2]$ , моль. %	$\frac{([M_1]/[M_2])^2}{[m_1]/[m_2]}$	$\alpha$	$\eta$	$\xi$
1	94,8 : 5,2	92,0 : 8,0	28,90	15,10	0,378	0,657
2	89,8 : 10,2	84,0 : 16,0	14,76		0,239	0,494
3	87,0 : 13,0	80,0 : 20,0	11,20		0,191	0,426
4	87,1 : 12,9	79,0 : 21,0	12,12		0,182	0,445
5	81,1 : 18,9	70,0 : 30,0	7,89		0,106	0,343

Jadval natijalaridan foydalanib grafik chiziladi:



-2,0

**8-rasm.** Kelen-Tyudyosh usulida sopolimerlanish konstantalarini aniqlash grafigi.

$$\alpha = \sqrt{7,89 \cdot 28,90} = 15,10$$

$$\Delta = -0,185 \quad \text{va} \quad r_1 = 0,68 \quad r_2 = -\alpha \cdot \Delta = -15,10 \cdot (-0,185) = 2,79$$

**8-masala:** Akrilonitril-n-metilstirol sistemasi uchun sopolimerlanish konstantasi  $r_1=0,005$  va  $r_2=0,33$  ga teng. Bu qiymatlardan foydalanib monomerlar aralashmasi tarkibini sopolimer tarkibiga bog'liqlik grafigini chizing. Azeotrop nuqtadagi monomerlar aralashmasining tarkibini aniqlang.

**Yechish:** sopolimer tarkibini quyidagi formula yordamida hisoblaymiz, buning uchun  $f_1$  va  $f_2$  ga 0 dan 1 gacha qiymatlarni beramiz:

$$F_1 = \frac{r_1 \cdot f_1^2 + f_1 \cdot f_2}{r_1 \cdot f_1^2 + 2 \cdot f_1 \cdot f_2 + r_2 \cdot f_2^2}; \quad \begin{aligned} F_1 &= [m_1]/[m_2] \\ f_1 &= [M_1]/[M_2] \\ f_2 &= 1 - f_1 \end{aligned}$$

$$F_1 = \frac{r_1 (f_1)^2 + f_1 \cdot (1 - f_1)}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 (1 - f_1) + r_2 (1 - f_1)^2};$$

$$f = 0; \quad F_1 = \frac{0,05 \cdot 0^2 + 0 \cdot (1 - 0)}{0,05 \cdot 0^2 + 2 \cdot 0 \cdot (1 - 0) + 0,33 \cdot (1 - 0)^2} = 0$$

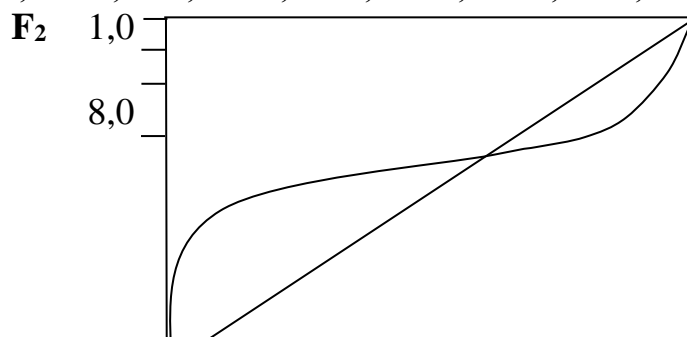
$$f = 0,1 \quad F_1 = \frac{0,05 \cdot 0,1^2 + 0,1 \cdot (1 - 0,1)}{0,05 \cdot 0,1^2 + 2 \cdot 0,1 \cdot (1 - 0,1) + 0,33 \cdot (1 - 0,1)^2} = 0,20$$

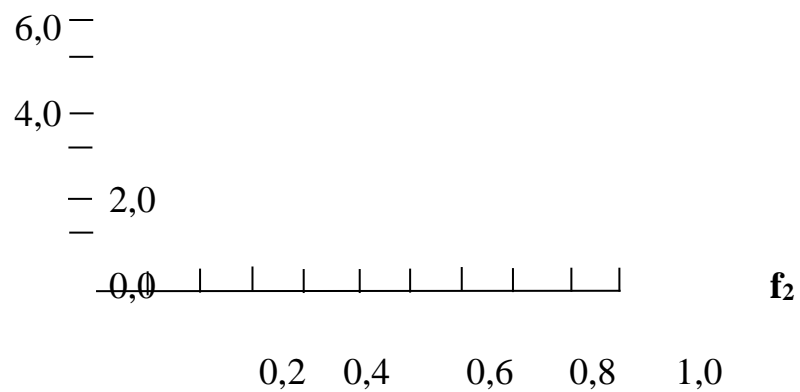
$$f = 0,2 \quad F_1 = \frac{0,05 \cdot 0,2^2 + 0,2 \cdot (1 - 0,2)}{0,05 \cdot 0,2^2 + 2 \cdot 0,2 \cdot (1 - 0,2) + 0,33 \cdot (1 - 0,2)^2} = 0,30$$

$$f = 0,3 \quad F_1 = \frac{0,05 \cdot 0,3^2 + 0,3 \cdot (1 - 0,3)}{0,05 \cdot 0,3^2 + 2 \cdot 0,3 \cdot (1 - 0,3) + 0,33 \cdot (1 - 0,3)^2} = 0,37$$

va hokazo, ya'ni:

$f_1 \dots$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$F_1 \dots$	0	0,20	0,3	0,37	0,41	0,44	0,47	0,49	0,53	0,58	1,0





**9-rasm. Sopolimerlanish konstantasining qiymati  $r_1 < 1$  va  $r_2 < 1$ , ya'ni har bir radikal «begona» monomer bilan ta'sirlashishga moyildir.**

**Javob:**

$$f_1 = F_1 = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2} = \frac{1 - 0,33}{2 - 0,05 - 0,33} = 0,41$$

$$f_2 = (1 - f_1) = F_2 = (1 - F_1) = 1 - 0,41 = 0,59$$

### 3.3. Sopolimerlanish Reaksiyalarida qatnashayotgan monomerlarning reaktiv qobiliyati bilan ularning tuzilishi orasidagi miqdoriy bog'liqlik.

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

Sopolimerlanish Reaksiyalarida qatnashayotgan monomerlarning reaktiv qobiliyati bilan ularning tuzilishi orasidagi bog'liqlikni topish ustida bir qancha harakatlar bo'lgan. 1947 yil Alfrey va Prays sopolimerlanish Reaksiyalari uchun «Q - ye» sxemasini taklif etishgan. Bu mualliflar radikal bilan monomerlarning Reaksiyaga kirishishiga tezlik konstantasini, masalan,  $M_1$  radikalining  $M_2$  - monomer bilan Reaksiyasi tezlik konstantasini quyidagicha belgiladilar

$$K_{11} = P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) \quad (3.3.1)$$

$$K_{12} = P_1 Q_2 \exp(-e_1 \cdot e_2) \quad (3.3.2)$$

$R_1$  - radikalning umumiy faolligi mezoni;

$Q_1, Q_2$  - monomerlarning umumiy faolligi mezoni;

$e_1, e_2$  - monomerlarning va radikallarning qutblanganlik mezoni. Umumiy holda  $k_{11}, k_{22}, k_{12}$  lar uchun tenglamalarni birlashtirib quyidagi ifodalarni taklif etilgan:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad (3.3.3)$$

$$r_2 = \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \quad (3.3.4)$$

Bu tenglamalar monomer va radikallar faolliklarini  $Q_1, Q_2$  va  $e_1, e_2$  - qutblanganlik parametrlari bilan bog'lanishini ko'rsatadi.

Standart monomer sifatida stirool olingan va unga quyidagi qiymatlar  $Q = 1$  va  $e = -0,8$  qabul qilingan. Turli monomerlarni stirool bilan sopolimerlab  $Q$  va  $e$  ning qiymatlarini aniqlash mumkin, bu esa monomerning sopolimerlanishga moyilligini oldindan aytib berishga imkon beradi.

Sopolimerlanish konstantalari ma'lum bo'lsa makromolekulalarning kimyoviy tarkibi (mikrostrukturasi)ni aniqlash mumkin.  $\sim M_1^*$  monomer radikali bo'lgan kinetik zanjirga  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning birikish ehtimolligi, ya'ni so'nggi zvenosi  $M_1$  bo'lgan kinetik zanjirlar uchun tegishli ehtimolliklar quyidagiga teng:

$$P_{M_1M_1} = \frac{K_{11}[\sim M_1^0][M_1]}{K_{11}[\sim M_1^0][M_1] + K_{12}[\sim M_1^0][M_2]} = \frac{r_1[M_1]}{r_1[M_1] + [M_2]} \quad (3.3.5)$$

$$P_{M_1M_2} = \frac{K_{11}[\sim M_1^0][M_2]}{K_{11}[\sim M_1^0][M_2] + K_{11}[\sim M_1^0][M_1]} = \frac{[M_2]}{[M_2] + r_1[M_1]} = 1 - P_{M_1M_1} \quad (3.3.6)$$

Oxirgi zvenosi  $M_2$  bo'lgan kinetik zanjirlar uchun ehtimolliklar quyidagiga teng bo'ladi:

$$P_{M_2M_2} = \frac{K_{22}[\sim M_2^0][M_2]}{K_{22}[\sim M_2^0][M_2] + K_{21}[\sim M_2^0][M_1]} = \frac{r_2[M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \quad (3.3.7)$$

$$P_{M_2M_1} = \frac{K_{21}[\sim M_2^0][M_1]}{K_{21}[\sim M_2^0][M_1] + K_{22}[\sim M_2^0][M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + r_2[M_2]} = 1 - P_{M_2M_2} \quad (3.3.8)$$

$M_1$  - zvenolarning hosil bo'lish ketma-ketligi;

$$P_{M_1(n)} = P_{M_1M_1}^{n-1} P_{M_1M_2} \text{ ga teng.} \quad (3.3.9)$$

$P_{M_1M_2} \sum_{n=1}^{\infty} P_{M_1M_1}^{n-1} = 1$  bo'lgani uchun,  $P_{M_1(n)}$  umumiy bloklar  $M_1$  dan  $n$ -

ta  $M_1$ -bloklarning ketma-ketlik ulushi ( $n = 1 \div \infty$  gacha o'zgaradi). (70)

nisbatdan bloklardagi  $M_1$  zvenolar ulushini hisoblash mumkin ( $1 \leq n < \infty$ ):

$$QM_1(n) = \frac{n P_{M_1(n)}}{\sum_{n=1}^{\infty} P_{M_1(n)}} = n P_{M_1M_1}^{n-1} \cdot P_{M_1M_2}^2 = \frac{n \{r_1[M_1]\}^{n-1} [M_2]^2}{\{[M_2] + r_1[M_1]\}n + 1} \quad (3.3.10)$$

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

$$Q_{M_2n} = n P_{M_2M_2}^{n-1} \cdot P_{M_2M_1}^2 = \frac{n \{r_1[M_1]\}^{n-1} [M_1]^2}{\{[M_1] + r_2[M_2]\}n + 1} \quad (3.3.11)$$



Me'yorlashtirish shartlaridan quyidagi kelib chiqadi:

$$\sum_{n=1}^{\infty} QM_2 n = \sum_{n=1}^{\infty} QM_1 n = 1$$

(3.3.12)

Agar  $m_1$  va  $m_2$  – sopolimerdagi  $M_1$  va  $M_2$  monomerlarning molyar ulushi bo'lsa ( $m_1 + m_2 = 1$ ) bo'lib, makromolekuladagi  $M_1$ ,  $M_2$  zvenolarning aniq ulushlarini hisoblash mumkin. Har bir –  $M_1M_1$ ,  $-M_1M_2$ ,  $-M_2M_2$ ,  $-M_2M_1$ , - diadalar ulushi uchun  $m_1P_{M_1M_1}$ ,  $m_1P_{M_1M_2}$ ,  $m_2P_{M_2M_2}$ ,  $m_2P_{M_2M_1}$ , ga teng. Har bir –  $M_1M_1M_1$ ,  $-M_1M_1M_2$ ,  $-M_1M_2M_1$ ,  $-M_1M_2M_2$ ,  $-M_2M_2M_2$ ,  $-M_2M_2M_1$ ,  $-M_2M_1M_2$ ,  $-M_2M_1M_1$  triadalar ichidan ular ulushi quyidagiga teng:

$$m_1^2 P_{M_1M_1}, m_1 P_{M_1M_1} P_{M_1M_2}, m_1 P_{M_1M_2} P_{M_2M_1}, m_1 P_{M_1M_2} P_{M_2M_2},$$

$$m_2^2 P_{M_2M_2}, m_2 P_{M_2M_2} P_{M_2M_1}, m_2 P_{M_2M_1} P_{M_1M_2}, m_2 P_{M_2M_1} P_{M_1M_1},$$

Me'yorlash shartlari diada va triada hollarida bir xil isbotlashi mumkin, ya'ni bajarilishini:

$$m_1(P_{M_1M_1} + P_{M_1M_2}) + m_2(P_{M_2M_2} + P_{M_2M_1}) = 1;$$

$$m_1(P_{M_1M_1}^2 + P_{M_1M_1}P_{M_1M_2} + P_{M_1M_2}P_{M_2M_1} + P_{M_1M_2}P_{M_2M_2} + m_2)P_{M_2M_2}^2 +$$

$$+ P_{M_2M_2}P_{M_2M_1} + P_{M_2M_1}P_{M_1M_2} + P_{M_2M_1}P_{M_1M_1}) = 1$$

Statistik tuzilishli sopolimerning  $-M_1M_1M_2-M_1M_1M_1-M_2M_1M_1-M_1M_1M_2-M_2M_1M_1$  ihtiyoriy makromolekulasini tahlil qilinganda  $M_1$ -zvenolardan hamma ketma-ketliklarning umumiy soni  $M_2$  - zvenolardan hamma ketma-ketliklar soniga teng va har xil  $-M_1M_2$  va  $-M_2M_1$  zvenolarning orasidagi to'qnashuvlar soniga teng.

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

### Masalalar va ularning tahlili

1 - masala:  $\alpha$ -metilstirolning metilmeakrilat bilan 60<sup>o</sup>S dagi sopolimerlanish konstantasi  $r_1 = 0,14$ ,  $r_2 = 0,50$  ga teng.  $\alpha$ -metilstirol uchun  $Q_1 = 0,98$  va  $ye_1 = -1,27$  ga tengligini bilgan holda, ikkinchi monomer-metilmetakrilatning  $Q_2$  va  $ye_2$  - qiymatlarini hisoblang:

Yechish:

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

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

ikkala formulani bir-biriga ko'paytirib, quyidagi formulani hosil qilamiz:

$$r_1 \cdot r_2 = \exp[-e_1 \cdot (e_1 - e_2) - e_2 \cdot (e_2 - e_1)] = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \quad \text{ëku} \quad \ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2,$$

bundan  $(e_1 - e_2) = \pm \sqrt{-\ln(r_1 \cdot r_2)}$  ëku  $e_2 = e_1 \pm \sqrt{-\ln(r_1 \cdot r_2)}$  bu formula yordamida metilmetakrilat uchun  $ye_2$  ni hisoblaymiz;

$$e_2 = -1,27 \pm \sqrt{-2,303 \cdot \lg(0,14 \cdot 0,5)} = -1,27 \pm 1,63$$

$$e_2 = 0,36 \quad \text{sa} \quad e_2' = -2,90$$

metilmetakrilatning  $S = S$  bog'i bilan boshlangan o'rinbosar elektronaktseptor bo'lganligi uchun  $ye_2 = -2,90$  ga teng bo'lishi haqiqatga to'g'ri kelmaydi. Shuning uchun  $ye_2 = 0,36$  deb qabul qilsa bo'ladi.

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \quad \text{bu tenglamani logarifmlab } Q_2 \text{ ni topamiz:}$$

$$\lg Q_2 = \lg Q_1 - \lg r_1 - e_1 \cdot (e_1 - e_2) \cdot \lg e$$

$$\lg Q_2 = \lg 0,98 - \lg 0,14 - (-1,27) \cdot (-1,27 - 0,36) \cdot 0,4343 = -0,0539$$

$$Q_2 = 0,88$$

Javob:  $Q_2 = 0,88 \quad ye_2 = 0,36$

2-masala: Stiroil va vinilxloridni (1:1 nisbatda) sopolimerlanishining boshlang'ich unumida sopolimer tarkibida 94,6 % (mol) stiroil zvenolari yoki 5,4 % vinilxlorid zvenolari bor. Ikkala monomerning qutblanish omillari ( $ye_1 = -0,8$ ,  $ye_2 = 0,20$ ) ga asoslanib sopolimerlanish konstantalarini aniqlang.

*Yechish:*

$$r_1 = \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

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

Ikkala tenglamani bir-biriga ko'paytirib  $r_1 \cdot r_2$  ni hosil qilamiz:

$$r_1 \cdot r_2 = \exp[-e_1 \cdot (e_1 - e_2) - e_2 \cdot (e_2 - e_1)] = \exp[-(e_1 - e_2)^2] \text{ ёки } \ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2$$

$$\ln(r_1 \cdot r_2) = -(e_1 - e_2)^2 = -(-0,80 - 0,20)^2 = 1,0 \quad \ln(r_1 \cdot r_2) = 1,0 \text{ бундан,}$$

$$r_1 \cdot r_2 = 0,3679 \text{ бундан } r_2 = \frac{0,3679}{r_1}$$

Sopolimerlanish tarkib tenglamasini yozib va undagi  $[M_1]/[M_2]=1$  ga tengligini bilgan holda sopolimerlanish tarkib tenglamasidan  $r_1$  ni topamiz hamda  $[m_1]$  va  $[m_2]$  larning qiymatini qo'yamiz:

$$\frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{r_1[M_1]/[M_2]}{1 + r_2[m_2]/[m_1]}; \quad \text{бундан} \quad \frac{[m_1]}{[m_2]} = \frac{r_1 + 1}{1 + r_2};$$

$$\frac{94,6}{5,4} = \frac{r_1 + 1}{1 + r_2}; \Rightarrow 17,52 = \frac{r_1 + 1}{1 + r_2}$$

$$17,52(1 + r_2) = r_1 + 1$$

$$17,52 + 17,52r_2 = r_1 + 1$$

$$16,52 + 17,52r_2 = r_1$$

$$16,52 + 17,52 \frac{0,3679}{r_1} = r_1$$

$$16,52 + \frac{6,445}{r_1} = r_1$$

$$\frac{16,52 \cdot r_1 + 6,445}{r_1} = r_1$$

$$16,52 \cdot r_1 + 6,445 = r_1^2$$

$$r_1^2 - 16,52 \cdot r_1 - 6,445 = 0$$

$$r_1 = \frac{16,52 \pm \sqrt{16,52^2 + 4 \cdot 1 \cdot 6,445}}{2} = \frac{16,52 \pm 17,28}{2} = 16,9$$

$r_1^1 = -0,38$  (manfiy ishora bu yerda ma'noga ega emas, shuning uchun uni tashlab yuboramiz);

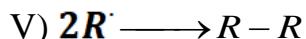
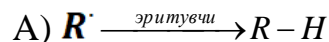
$$r_1 \cdot r_2 = 0,3679 \text{ дан } r_2 \text{ ни топамиз: } r_2 = \frac{0,3679}{r_1} = \frac{0,3679}{16,9} = 0,022$$

Javob:

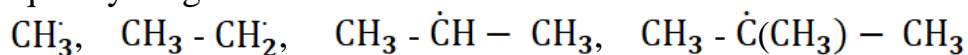
$$r_1 = 16,9; \quad r_2 = 0,022.$$

Mustaqil yechish uchun masalalar

1. Tarkibida vodorod bo'lgan erituvchilarda erkin radikallar hosil qilinganda ular quyidagicha Reaksiyaga kirishadi:

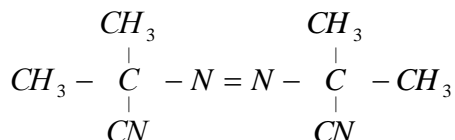


Radikal qanchalik barqaror bo'lsa, ikkinchi Reaksiyaning borish ehtimoli ko'p bo'ladi. Erkin radikallarning quyidagi qatorida  $R-R/R-H$  nisbat qanday o'zgaradi?



2.

Azo-bis-izo-butironitril



zanjirli Reaksiyalarning boshlovchisi (initsiatori) sifatida ishlatiladi. Metil guruhining o'rniga etil-, izopropil-, izobutil- guruhlari kiritilganda, uning radikallarga parchalanishi qaysi qatorida osonlashadi? Ularning termik parchalanish sxemasini keltiring.

3. Penten-3 kislota va penten-4 kislota  $60^{\circ}S$  da 50% li sulfat kislota bilan qizdirilganda qanday mahsulotlar hosil bo'ladi? Reaksiyalarning sxemasini keltiring.
2. 0,128 mol stirolning diazoaminobenzol  $C_6H_5-NH-N=N-C_6H_5$  ishtirokida polimerlanganda, polimer tarkibida 0,13% azot borligi aniqlandi (konversiya 70%). Agar initsiatorning dastlabki miqdori  $5,0 \cdot 10^{-3}$  mol va initsirlanish samaradorligi 0,7 ga teng bo'lsa, reaksiyon aralashmada qancha initsiator qoladi?

Javob:  $3,76 \cdot 10^{-3}$  mol

5. Dietilperoksidkarbonatning uchlamchi-butil spirt da  $45^{\circ}S$  dagi parchalanishining tezlik konstantasi  $1,25 \cdot 10^{-5} C^{-1}$  ga teng. Agar initsiator parchalanishining aktivlanish energiyasi  $138,2 \text{ kДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  ni tashkil etsa,  $55^{\circ}S$  dagi tezlik konstantasining qiymatini aniqlang.

Javob:  $6,14 \cdot 10^{-5} s^{-1}$

6. Vinil monomerini 0,3 n. eritmasining polimerlanishida initsirlanish samaradorligi 0,44 ga teng. Monomerning qanday konsentratsiyasida initsirlanish samaradorligi 0,28 ga teng bo'ladi? Radikallar qo'shimcha Reaksiyalarga sarflanmagan va elementar bosqichlarning tezlik konstantasi o'zgarmas deb hisoblansin.

Javob: 0,15 n.

7. Tarkibida  $0,01 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  2,2'-azo-bis-izo-butironitril bo'lgan vinil monomerining  $0,4 \text{ l}$  eritmasining polimerlanishidan so'ng, reaksiyon aralashmada  $0,0005 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Reaksiyaga kirishmagan initsiator borligi aniqlangan. Agar initsirlanishning o'rtacha samaradorligi  $0,7$  ga teng bo'lsa, polimer tarkibiga qancha initsiator kiradi?
8.  $0,8$  molyar vinil birikmalarining radikal polimerlanish tezligi  $6,4\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$  ga teng. Agar  $K_p : K_0^{0,5} = 0,40 \text{ l}^{0,5}\cdot(\text{mol}\cdot\text{C})^{-0,5}$  ga teng bo'lsa, initsirlanish tezligini toping.  
Javob:  $8,0\cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
9. Agar monomer konsentratsiyasi  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $K_u = 1,0\cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$   
 $K_p : K_0^{0,5} = 0,1 \text{ l}^{0,5}(\text{mol}\cdot\text{C})^{-0,5}$  ga teng bo'lsa, radikal polimerlanishning boshlang'ich tezligini ta'minlovchi konsentratsiya-sini hisoblab toping.  
Javob:  $0,008 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
10. Kinetik zanjirning boshlang'ich uzunligini bir xilda qolishi uchun initsiator konsentratsiyasini  $1,5$  va  $2$  marta kamaytirilganda monomer konsentratsiyasini qanday o'zgartirish kerak? Monomer va initsiator konsentratsiyalari o'zgarganda esa sopolimerlanishning boshlang'ich tezligi qanday o'zgaradi?  
Javob:  $[M]$  ni  $\sqrt{1,5}$  va  $\sqrt{2}$  marta kamaytirish kerak;  
 $V_p$ - $1,5$  va  $2$  marta kamayadi).
11. Radikal polimerlanish jarayonida reaksiyon aralashma hajmini ingibitor bo'lmagan erituvchi bilan  $69\%$  gacha oshirilsa, polimerlanishning boshlang'ich tezligi va kinetik zanjirning uzunligi qanday o'zgaradi?  
Javob:  $V_p$  -  $2,2$  marta,  $\bar{v}$  -  $1,3$  marta kamayadi.
12. Lauril peroksidi konsentratsiyasi  $4,54\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $K_u=6\cdot 10^{-4}\cdot\text{c}^{-1}$  bo'lib, akrilonitrilning polimerlanish jarayonida kinetik zanjirning uzunligi  $500$  ga teng. Zanjirning o'sish konstantasini zanjirning uzilish konstantasi kvadrat ildiziga nisbati  $0,07 \text{ l}^{0,5}\cdot(\text{mol}\cdot\text{s})^{-0,5}$  ga teng bo'lgandagi akrilonitril konsentratsiyasini aniqlang.  
Javob:  $5,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$
13. Initsiator konsentratsiyasining oshirilishi hisobiga stirolni polimerlanish tezligi  $3$  marta ortadi. Ushbu holatda initsirlanish tezligi va zanjirning uzunligi qanday o'zgaradi?

Javob:  $v_{in} - 9$  marta ortadi,  $v - 3$  marta kamayadi.

14. Monomer kontsentratsiyasi 0,62; 0,93; 1,12; 1,39 mol·l<sup>-1</sup> bo'lganda polimerlanish tezligi mos ravishda **0,784 · 10<sup>-4</sup>**; 1,12 · 10<sup>-4</sup>; 1,34 · 10<sup>-4</sup>; 1,68 · 10<sup>-4</sup> mol·l<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> bo'ladi. Kaliy persulfati ishtirokidagi metilmetakrilat polimerlanish Reaksiyasining monomer bo'yicha tartibini aniqlang.

Javob:  $v = [M]^n$ ;  $n = 0,94$

15. Polimerlanish Reaksiyasining monomer va initsiator bo'yicha tartibi mos ravishda 1,4 va 0,8 ga teng. Vinil monomerining polimerlanish tezligi 4,3 · 10<sup>-6</sup> mol·l<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> ga teng bo'lganda monomer kontsentratsiyasini 1,3 marta oshirib, initsiator kontsentratsiyasini 1,2 marta kamaytirilgandagi polimerlanish tezligini hisoblang.

Javob: 5,4 · 10<sup>-6</sup> mol·l<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup>

16. Kaliy persulfatning kontsentratsiyasi **1,3 · 10<sup>-3</sup>**; **2,5 · 10<sup>-3</sup>**; **3,9 · 10<sup>-3</sup>**; **5,2 · 10<sup>-3</sup>** mol·l<sup>-1</sup> ga teng bo'lganda, natriy metakrilatning suvli eritmasining polimerlanish tezligi mos ravishda 0,69 · 10<sup>-4</sup>; 0,92 · 10<sup>-4</sup>; 1,14 · 10<sup>-4</sup>; 1,33 · 10<sup>-4</sup> mol·l<sup>-1</sup>·c<sup>-1</sup> ga teng bo'ldi. Initsiator bo'yicha Reaksiya tartibini aniqlang.

Javob:  $m = 0,47$ , ya'ni  $v_p = K[I]^{0,47}$

17. Nisbatan inert bo'lgan erituvchidagi 0,5 M stirolning polimerlanishi natijasida hosil bo'lgan polimerning boshlang'ich polimerlanish darajasi  $\bar{P}_n = 2500$  ga teng bo'lgan. Polimerlanish darajasini 2 martaga kamaytirish uchun **CCl<sub>4</sub>** – erituvchidan ( $C_s = 9 \cdot 10^{-3}$ ) qancha qo'shish kerak?

Javob: 2,2 · 10<sup>-2</sup> mol·l<sup>-1</sup>

18. Stirolni tarkibida 0,01% benzoxinon bor. 1 soat 15 daqiqadan so'ng boshlang'ich polimerlanish tezligini ta'minlansa va initsiatorning gomolitik parchalanish konstantasi  $k_f = 2 \cdot 10^{-5} \cdot c^{-1}$  ga teng bo'lsa, qancha initsiator kerak bo'ladi? (Initsiator molekulasini parchalanganda bitta faol radikal hosil bo'ladi va benzoxinon bitta makroradikalning o'sishini to'xtatadi).

Javob: 1,1 · 10<sup>-3</sup> mol·l<sup>-1</sup>

19.  $I \rightarrow 2R\cdot$ ,  $k_r = 6 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$  sxema bilan parchalanadigan  $1,0 \cdot 10^{-3} M$  initsiatorning ortacha initsirlanish samaradorligi 0,8 ga teng. Kuchli ingibitor ishtirokida, ya'ni bitta molekula ikkita kinetik zanjirni uzsa induksion vaqt 60 daqiqagacha davom etadi. Boshlang'ich aralashmadagi ingibitorning konsentratsiyasini aniqlang.

Javob:  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$

20. Stiroil-butadien va stiroil-metilmetakrilat monomerleri juftligi uchun (Q va ye - qiymatlarini bilgan holda) sopolimerlanish konstantasini aniqlang?

Stiroil	-	Q = 1,0	ye = -0,80
Butadien	-	Q = 2,39	ye =
			-1,05
Metilmetakrilat	-	Q = 0,74,	ye = 0,40.

21. Molekulyar massasi noma'lum bo'lgan polivinilpirrolidon suvli eritmasining 20<sup>0</sup>S dagi xarakteristik qovushqoqligi  $[\eta] = 1,25 \text{ dl/g}$  ga teng. Agar  $K\eta = 6,45 \cdot 10^{-4}$  va  $\alpha = 0,58$  ga teng bo'lsa, uning molekulyar massasini hisoblang.

22. Molekulyar massasi 2000 bo'lgan polietilenglikolъ adipinatning atsetondagi eritmasining xarakteristik qovushqoqligi  $[\eta] = 7,24 \text{ cm}^3/\text{g}$  ni namoyon qildi. Agar  $K\eta = 16,2 \cdot 10^{-4}$  bo'lsa, ( $[\eta] = KM^\alpha$ ) Mark-Kun Xauvink tenglamasidagi  $\alpha$  - ko'rsatkichni aniqlang va uni izohlang.

23. Polistirol na'munasi bir necha fraktsiyalarga ajratilgan (7-jadval). O'rtacha vazniy va o'rtacha arifmetik molekulyar massani hisoblang.

7-jadval

Fraktsiya	Og'irlik ulushi	Molekulyar massa
1	0,10	12000
2	0,19	21000
3	0,24	35000
4	0,18	49000
5	0,11	73000
6	0,08	102000
7	0,06	122000
8	0,04	146000

24. Polimerlanish darajasi 35 dan yuqori bo'lmagan metilmetakrilat polimerini olish uchun 1,4 M n-benzoxinon eritmasidan qancha qo'shish kerak? n-Benzoxinonning ingibirlash konstantasi 60<sup>0</sup>S da 4,5 ga teng.

Javob:  $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$

25. Stirool va akrilonitrilning 60<sup>0</sup>S da sopolimerlanishdagi erkin  $M_1^{\bullet}$  va  $M_2^{\bullet}$  radikallar konsentratsiyalari nisbatini aniqlang. Monomerlar nisbati 75:25 (massa bo'yicha) olingan. Sopolimerlanish konstantalari  $r_1 = 0,4$  va  $r_2 = 0,04$  va gomopolimerlanish konstantalari ( $K_{11}=145 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $K_{22}=1960 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) ga teng.

Javob:  $[M_1^{\bullet}]:[M_2^{\bullet}] = 203 \text{ моль}$ .

26. Agar sopolimerlanish differentsial mol tarkibi 11 : 6 ga teng bo'lib, boshlang'ich monomerlar aralashmasining 1:1 nisbatiga to'g'ri kelsa, hamda sopolimerning tarkibi 34:11 nisbatga teng bo'lib boshlang'ich monomerlar aralashmasining 2:1 tarkibiga mos kelsa, binar aralashmaning sopolimerlanish konstantalarini hisoblang.

Javob:  $r_1 = 1,2, \quad r_2 = 0,2$

27. Boshlang'ich reaksiyon aralashmada stiroolning miqdori 25; 50 va 75% ekanligini va  $r_1 = 0,072$ ,  $r_1' = 1,0$ ,  $r_2 = r_2' = 0$  ni bilgan holda, stirool bilan fumaronitril sopolimerining «oniy» tarkibini aniqlang.

Javob:  $[m_1]:[m_2]=56:44 \text{ (mol)}, 61:39 \text{ (mol)}, 66:34 \text{ (mol)}$

28. 2,5-dixlorstirool va vinilmetilketon radikal sopolimerlanishining dastlabki unumidan quyidagi ma'lumotlar olindi:

$[M_1]$ mol.%	.....	20	40	50	60
$[M_1]$ mol.%	.....	33	57	67	75

$[m_1]/[m_2]$  ni  $[M_1]/[M_2]$  ga bog'liqligini grafikda ifodalang va undan sopolimerlanish konstantasini aniqlashda foydalaning.

Javob:  $r_1 = 2,0$  va  $r_2 = 0,5$

29. Akrilamid va akrilonitril juftligi uchun Q va ye - larning qiymatlarini bilgan holda sopolimerlanish konstantalarini (30<sup>0</sup>S) hisoblang va ilova - 2 dagi qiymatlar bilan solishtiring.

Akrilamid -  $Q = 1,18, \quad ye = 1,30;$

Akrilonitril -  $Q = 1,20, \quad ye = 0,60$

Javob:  $r_1 = 1,73; \quad r_2 = 0,57$

30. Stirool va akril kislotaning sopolimerlanish konstantalari  $r_1 = 0,15$ ,  $r_2 = 0,25$  ga tengligini bilgan holda, hamda stiroolning  $Q_1=1,0$   $e_1=0,80$  ma'lumligidan akril kislotaning  $Q_2$  va  $ye_2$  qiymatlarini hisoblang.

Javob:  $Q_2 = 1,15; \quad e_2 = 0,77$



31. Quyidagi monomerlar juftligi uchun Q va ye - lar qiymatlarini bilgan holda sopolimerlanish konstantalarini hisoblang va ilova - 2 dagi qiymatlar bilan solishtiring.

- 1) Akrilamid – akrolein ( $50^{\circ}$  S)
- 2) Akrilamid-metilakrilat ( $60^{\circ}$  S)
- 3) Akrilonitril-etilakrilat ( $50^{\circ}$  S)
- 4) Metakrilamid-metilmetakrilat ( $65^{\circ}$  S)
- 5) Metilakrilat-metimetakrilat ( $65^{\circ}$  S)
- 6) Akrilonitril-vinilatsetat ( $40^{\circ}$  S)

## **POLIMER ERITMALARI**

### **Nazariy qism**

Yuqorimolekulyar birikmalar quyi molekulyar birikmalarda erish qobiliyatiga ega. Hosil bo'lgan eritmalar molekulyar–kinetik xossalari bo'yicha (osmotik bosimning juda pastligi, diffuziya harakatining kichikligi, yarim o'tkazgich membranalardan makromolekulaning o'ta olmasligi) kolloid eritmalarini eslatadi.

Lekin polimer eritmaları kolloid eritmalardan tubdan farq qiladi. Kolloid eritmalaridagi harakatchan zarrachalar mitsella shaklida, ya'ni Van–der–Vaals kuchlari yordamida bog'langan molekulalar yig'indisi shaklida bo'ladi, polimerlarda esa harakatchan zarrachalar juda katta o'lchamga ega bo'lgan mustaqil molekulalardir. Polimerlar ma'lum sharoitda chin eritmalar hosil qiladilar.

### **POLIMERLARNIG BO'KISHI VA ERISHI**

Yuqorimolekulyar birikmalar, xuddi quyimolekulyar moddalarga o'xshab, har qanday suyuqliklarda erimaydi. Ba'zi bir suyuqliklarda polimer o'z–o'zicha erisa, ba'zilarida umuman erimasligi mumkin. Masalan, polistirol benzolda o'z–o'zicha eriy oladi, lekin suvda erimaydi. Jelatin esa suvda yaxshi erib, spirtida erimaydi.

Yuqorimolekulyar birikmalar erishdan oldin bo'kadi, ya'ni bo'kish erishning birinchi bosqichidir. Bo'kish davrida yuqori molekulyar modda suyuqlikni yutadi, og'irligi ortadi, yumshoq va cho'ziluvchan bo'lib qoladi. hajmini hatto 10–15 marta orttiradi.

Yuqorimolekulyar birikmalarning erish davrida erituvchi molekulalari dastlab polimer modda orasida tarqaladi va natijada bo'kish jarayoni kuzatiladi. Erituvchi molekulalari asosan amorf polimerlarning makromolekulalari orasidagi g'ovaklarda joylashadi va asta–sekin makromolekulalarni bir–biridai ajrata boshlaydi. Vaqt o'tishi bilan makromolekulalar orasidagi bog'lanish

susayadi va makromolekulalar asta–sekin erituvchi molekulalari orasida tarqaladi, natijada chin eritma hosil bo’ladi. Ko’rinib turibdiki, bo’kish erish oldidan bo’ladigan kinetik effektdir. Bo’kish chekli va cheksiz bo’ladi.

**Cheksiz bo’kish.** Yuqorida aytib o’tilganidek cheksiz bo’kish erishning birinchi bosqichi bo’ladi, so’ngra polimer zanjirlari bir–biridan ajraydi va quyimolekulyar erituvchi molekulalari bilan aralashadi. Polimerga erituvchi qo’shilganda suyuqlik molekulalari polimer orasiga kira boshlaydi va polimer zanjirlarini bir–biridan ajratadi, ya’ni bo’kish sodir bo’ladi; kam harakatchan bo’lgan makromolekulalarning quyi molekulyar suyuqlik fazasiga tarqalishi esa ma’lum vaqt talab qiladi. Demak, polimerning erish jarayonidan oldin doim bo’kish kuzatiladi.

Bo’kkan polimer, ya’ni quyi molekulyar suyuqlikning polimerdagi eritmasi, ma’lum vaqt toza suyuqlik bilan birgalikda mavjud bo’la oladi. So’ngra makromolekulalar bir–biridan ajray boshlaydi va asta–sekin erituvchi molekulalari orasiga tarqab bir jinsli eritma hosil qiladi. **Chekli bo’kish.** Bo’kish har doim ham erish bilan tugayvermaydi. Buning sababi polimer bilan erituvchining chekli aralashishidir. Natijada jarayon oxirida sistemada ikkita faza hosil bo’ladi, yuqori molekulyar birikmaning erituvchidagi to’yingan eritmasi va erituvchining polimerdagi to’yingan eritmasi (iviq).

Chiziqli va to’rsimon polimerlarning bo’kishi bir–biridan farq qiladi. Chiziqli polimerlar uchun bu jarayon ikki suyuqlikning chekli aralashishiga o’xshashdir: ma’lum sharoitda (ya’ni harorat yoki komponentlar konsentratsiyasi ning ma’lum qiymatida) chekli bo’kish cheksiz erishga o’tishi mumkin.

Chekli bo’kishning sababi quyidagicha: polimer zanjirlarining o’zaro ta’sirlanish energiyasi ularning erituvchi molekulalari bilan ta’sirlanish energiyasidan yuqoriroq bo’ladi, natijada zanjirlar bir–biridan to’liq ajramaydi. Haroratning ortishi zanjir molekulalari orasidagi bog’larni uzadi va chekli bo’kishga o’tadi. Chekli bo’kishning yana bir sababi, polimer zanjirlarining choklanishidadir. Choklanish natijasida polimer to’rsimon moddaga aylanib qoladi va molekulalararo kimyoviy bog’lar polimer molekulalarining eritmasiga o’tishiga halaqit qiladi. Misol tariqasida vulqonlangan kauchukning benzolda bo’kishini ko’rish mumkin. Bo’kish jarayoni bo’kish darajasi  $\alpha$  bilan tavsiflanadi:

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \quad \text{yoki} \quad \alpha = \frac{V - V_0}{m_0}$$

Bu yerda:  $m_0$ ,  $V_0$  polimerning bo’kishgacha bo’lgan massasi va hajmi;  $m$ ,  $V$  – polimerning bo’kkandai keyingi massasi va hajmi.

Bo’kish darajasi  $\alpha$  vaqt bilan belgilanadi. Polimer bo’kishining kinetik egri chizig’i quyidagi rasmda keltirilgan. Egri chiziqning abstsissa o’qiga parallel bo’lgan qismiga to’g’ri kelgan qismi maksimal yoki muvozanatli bo’kish darajasi  $\alpha_{\text{maks}}$  deyiladi.  $\alpha_{\text{maks}}$  qiymati polimerning bo’kishga bo’lgan

qobiliyatini miqdoriy baholovchi o'lchov hisoblanadi. Bo'kishning vaqt bilan o'zgarishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K(\alpha_{\text{макс}} - \alpha_{\tau})$$

Bu yerda:  $d\alpha/d\tau$  –bo'kish tezligi; K – bo'kish tezligi konstantasi;  $d\tau$  –  $\tau$  vaqtda yutilgan suyuqlik miqdori.



Choklangan polimerlarning bo'kish kinetikasi

## FAZALAR QOIDASINING POLIMER ERITMALARIGA TATBIQ ETILISHI

Fazalar qoidasi chin eritmalaridagi fazalar (F) va komponentlar (K) soni hamda erkinlik darajasi (E) orasidagi bog'lanishni ko'rsatadi. Gibbs bo'yicha:

$$E = K - F + 2$$

Odatda faza deb, sistemaning boshqa qismlaridan sirt chegarasi bilan ajralib turgan bir jinsli qismiga aytiladi. Komponent deb, sistemani tashkil etuvchi va sistemadan tashqarida ham mavjud bo'la oladigan tarkibiy qismlariga aytiladi.

Fazalar qoidasi sistemaning muvozanat holatidagi ko'rinishini ifodalaydi. Erkinlik darajasi esa sistemada fazalar sonini o'zgartirmasdan turib o'zgartirish mumkin bo'lgan mustaqil parametrlar sonini bildiradi.

Gibbs tenglamasidan ko'rinib turibdiki, ikki komponentli sistemada erkinlik darajasining eng yuqori qiymati uchga teng bo'lishi mumkin, ya'ni sistemaning holati bosim, harorat va komponentlardan birining konsentratsiyasi bilan ifodalanishi mumkin. Sistemaning holati, odatda, uch koordinatlik chizma orqali ifodalanadi. Yuqorimolekulyar birikmalarning eritmaları yuqorida aytib o'tilganidek, termodinamik barqaror sistema hisoblanadi; shuning uchun ular chin eritma deb qaraladi. Polimer eritmalarining chin eritma deb qaralishiga sabab, ularning fazalar qoidasiga bo'ysunishidir.

## POLIMERLARNING MOLEKULAR MASSASINI ANIQLASH USULLARI

Polimerlarning sintez qilinishida polimerlanish darajasi har xil bo'lgan makromolekulalarning vujudga kelishi ularning hosil bo'lish mexanizmiga bevosita bog'liq bo'ladi. Hatto tabiiy polimerlar ham (ba'zi oqsillardan tashqari) molekulyar massasi bo'yicha ko'p jinsli bo'ladi. Shuning uchun polimerlarning molekulyar massasi o'rtacha statistik qiymatga ega. O'rtachalashtirish usuliga ko'ra o'rtacha molekulyar massa o'rtacha arifmetik, o'rtacha vazniy (massaviy) va Z – o'rtacha bo'ladi.

O'rtacha arifmetik molekulyar massa  $\overline{M}_n$  polimer namunasi umumiy massasining umumiy makromolekulalar soniga nisbati bilan aniqlanadi:

$$\overline{M}_n = \frac{N_1M_1 + N_2M_2 + N_3M_3 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots} = \frac{\sum N_iM_i}{\sum N_i} = \sum n_iM_i$$

Bu yerda  $N_1, N_2, \dots, N_i$  – molekulyar massasi  $M_1, M_2, \dots, M_i$  bo'lgan makromolekulalar soni;  $i$  – polimer fraksiyasining tartib raqami;  $n_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$

aralashmadagi  $M_i$  molekulyar massali fraksiyaning raqamiy ulushi.

$\overline{M}_n$  – ni aniqlashda makromolekula uchlaridagi guruh usuli va termodinamik (ebulioskopiya, krioskopiya, osmometriya) usullaridan foydalaniladi.

O'rtacha vazniy molekulyar massa  $\overline{M}_w - M_i$  molekulyar massali har bir fraksiyaning aralashmadagi massa ulushini hisobga oladi:

$$\overline{M}_w = M_1 \frac{N_1M_1}{\sum N_iM_i} + M_2 \frac{N_2M_2}{\sum N_iM_i} + \dots + M_i \frac{N_iM_i}{\sum N_iM_i} = \frac{\sum N_iM_i^2}{\sum N_iM_i} = \sum \omega_iM_i$$

Bu yerda  $\omega_i = N_iM_i / \sum N_iM_i$  har bir molekulyar massani umumiy molekulalarning molekulyar massadagi ulushi. O'rtacha vazniy molekulyar massani aniqlash uchun yorug'lik nurini yoyish va sedimentatsion muvozanat usullari qo'llaniladi. Z – o'rtacha molekulyar massa  $\overline{M}_z$  ni quyidagi ifoda orqali aniqlanadi:

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_iM_i^3}{\sum N_iM_i^2}$$

Z – o'rtacha molekulyar massani sedimentatsion muvozanat usuli bilan baholash mumkin. Polimerlarning molekulyar massasini tavsiflash uchun o'rtacha gidrodinamik molekulyar massalardan keng foydalaniladi. Ularni viskozimetrik ( $\overline{M}_\eta$ ), sedimentatsion ( $\overline{M}_s$ ) va diffuzion ( $\overline{M}_D$ ) usullar bilan aniqlanadi:

$$(\overline{M}_\eta) = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/\alpha}$$

Bu yerda  $\alpha$  - Mark – Kun – Xauvink tenglamasidagi ko'rsatgichdir

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Amalda  $\overline{M}_\eta$  qiymati jihatidan  $\overline{M}_w$  dan katta farq qilmaydi. Odatda bu farq 20% atrofida bo'ladi.  $\alpha = 1$  ga teng bo'lganda  $\overline{M}_\eta = \overline{M}_w$ , bo'ladi.

Har xil makromolekulalardan iborat polimerlar uchun o'rtacha molekulyar massalar quyidagi tartibda joylashadi:  $\overline{M}_z \geq \overline{M}_w > \overline{M}_n$ . Molekulyar massa bo'iicha bir jinsli bo'lgan polimerlar uchun  $\overline{M}_w = \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$ , molekulyar massasi bo'yicha bir jinsli bo'lmagan, ya'ni polidispers polimerlar uchun esa  $\overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$  bo'ladi.

Viskozimetriya usuli. Molekulyar massani aniqlash uchun, ko'pincha viskozimetrik usul qo'llaniladi. Chiziqsimon makromolekulalar eritmalarda xuddi qattiq tayoqchalardek harakatlanadi, deb taxmin qilib Shtaudinger molekulyar massani aniqlash uchun quyidagi tenglamani taklif qilgan:

$$\eta_{col} = K_M \cdot C \cdot M$$

Bu yerda  $\eta_{col}$  – solishtirma qovushqoqlik;  $K_M$  – o'zgarmas son;  $S$  – polimerning eritmadagi kontsentratsiyasi.

Tenglamadan ko'rinib turibdiki solishtirma qovushqoqlik polimer kontsentratsiyasi va molekulyar massasiga mutanosib va

$$\frac{\eta_{col}}{C} = K_M \cdot M$$

Shuning uchun amalda bir necha kontsentratsiyalardagi qovushqoqlik aniqlanadi va  $C \rightarrow 0$  gacha ekstrapolyatsiya qilinib "qovushqoqlik hadi"

aniqlanadi:  $[\eta] = \frac{\eta_{col}}{C_{c \rightarrow 0}} = K_M \cdot M$  va undan molekulyar massani aniqlash

uchun foydalaniladi. Hatto zanjirli polimer molekulari bukilmay tayoqchalar sifatida harakat qiladi, degan Shtaudinger taxmini ma'lum darajada to'g'ri bo'lsa ham, lekin bukuluvchan makromolekulalar uchun bu taxmin butunlay noto'g'ridir, chunki ular juda suyultirilgan eritmalarda o'rama shaklini qabul qilishga intiladi. Shuni ham aytib o'tish joizki, ichki ishqalanish faqat molekula o'lchamiga bog'liq bo'lmay, balki uning shakliga ham bog'liqdir. Shuning uchun Shtaudinger tenglamasida solishtirma qovushqoqlikni qovushqoqlik hadiga almashtirilishi (ya'ni, juda ham suyultirilgan, umuman makromolekulalar orasida ta'sirlanish bo'lmagan eritmalariga o'tish) har qanday polimerning molekulyar massasini hisoblashga kerak bo'lgan aniq tenglamaga olib kelmaydi.

Undan tashqari  $[\eta]$  qiymat erituvchining sifatiga, ya'ni "yaxshi" yoki "yomon" ligiga ham bog'liq.

M.Xaggins qovushqoqlikning konsentratsiyaga bog'liqligini ko'rsatuvchi aniqroq tenglama yaratdi:

$$\frac{\eta_{col}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C$$

Bu yerda K–Xaggins doimiysi bo'lib, u polimer va erituvchi orasidagi ta'sirlanishni ifodalaydi va ayni sistema uchun o'zgarmas qiymat bo'ladi. U erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib, molekulyar massaga bog'liq bo'lmaydi. Shuni ham aytib o'tish kerakki, ko'rinishi bo'yicha Xaggins tenglamasi osmotik bosimning konsentratsiyaga bog'liqligini ifodalovchi tenglamaga o'xshashdir:

$$\frac{\eta_{col}}{C} = [\eta] + K'[\eta]^2 \cdot C; \quad \frac{P}{C} = \frac{RT}{M_2} + \frac{RT}{M_1} \frac{\rho_1}{\rho_2} \left( \frac{1}{2} - \chi \right) C$$

yoki umumiy ko'rinishda  $\eta_{col}/C + A + VC; R/C + A' + V'C$ .

Ikkala holda ham tenglikning o'ng tomonidagi birinchi hadi o'zgarmas qiymat bo'lib, polimerning molekulyar massasi bilan bevosita bog'liqdir; ikkinchi had esa erituvchi orasidagi ta'sirni hisobga oluvchi qiymatni o'z ichiga oladi. Juda ham ko'p empirik tenglamalar taklif qilingan, ularning mualliflari Shtaudinger tenglamasi kamchiligini bartaraf qilishga harakat qilishgan. Bularndan eng ko'p qo'llaniladigani Shtaudingerning umumlashgan Mark – Kun – Xauvink tenglamasidir:

$$[\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Bu tenglamada makromolekulaning o'ralish darajasi (zanjir bukiluvchanligi)ga bog'liq  $\alpha$  qiymat bor. K–har bir polimergomologik qator va berilgan erituvchi uchun o'zgarmas kattalik. Chiziqsimon makromolekulalar uchun  $\alpha \approx 0$ ; bukuluvchan, shakli o'ramaga yaqin bo'lgan polimer molekullari uchun  $\alpha \approx 0,5$  va tayoqchasimon, masalan, kuchli zaryadlangan polielektrolitlar uchun  $\alpha \approx 2$ .  $\alpha$  – erituvchi tabiatiga bog'liq bo'lib "yaxshi" erituvchilarda 0,5 dan katta, "yomon" erituvchida 0,5 dan kichik va  $\theta$  – erituvchida 0,5 ga teng bo'ladi.

Polimerlar suyultirilgan eritmalarining qovushqoqligi ko'pincha kapillyar viskozimetrlarda V hajmli suyuqlikning laminar oqish vaqti t orqali aniqlanadi. Puazeyl qonuni bo'yicha kapillyardagi laminar oqim uchun

$$[\eta] = \frac{\pi r^4 p \cdot \tau}{8V \cdot l}$$

Bu yerda r – bosim; l va r – kapillyarning uzunligi va radiusi. Nisbiy qovushqoqlik esa quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$\eta_{nuc6} = \frac{t_1}{t_0}$$

Bu yerda  $t_0$  va  $t_1$  – erituvchi va eritmaning kapillyardan oqib o'tish vaqti. Keltirilgan qovushqoqlik va eritma konsentratsiyasi orasidagi munosabatdan  $C=0$  gacha ekstrapolyatsiya qilib qovushqoqlik  $[\eta]$  topiladi.

Polimer molekulyar massasini faqat viskozimetrik o'lchamlar orqali aniqlash mumkin emas, chunki Mark–Kun–Xauvink tenglamasi yordamida hisoblash uchun  $[\eta]$  dan tashqari  $K$  va  $\alpha$  ham ma'lum bo'lishi kerak. Bu qiymatlar odatda aniq polimergomologik qator va erituvchi uchun boshqa birorta, masalan, osmometrik usul bilan molekulyar massa topilib aniqlanadi. Agar bunda yaxshilab fraktsiyalarga ajratilgan polimer namunalardan foydalanilsa vizkozimetrik usul bilan aniqlangan molekulyar massa osmometrik usul bilan aniqlangan bilan bir xil bo'ladi (chunki monodispers polimerlar uchun barcha o'rtacha molekulyar massalar tengdir), Shtaudingerning umumlashgan tenglamasini logarifmlasak,  $\lg[\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  ifodani olamiz, u  $\lg[\eta] - \lg[M]$  koordinatlardagi to'g'ri chiziqning matematik ifodasidir.  $K$  ni  $\lg[\eta]$  o'qidagi to'g'ri chiziq ajratgan kesmadan,  $\alpha$  ni esa shu to'g'ri chiziqning tangens burchagidan topiladi. Shu yo'l bilan topilgan  $K$  va  $\alpha$  lardan keyinchalik ayni shu sistema uchun molekulyar massani viskozimetrik o'lchashlar yordamida aniqlashda foydalaniladi. Ana shunday tekshirishlar natijasida kauchuksimon bukiluvchan polimerlar uchun  $\alpha=0,64-0,67$  qiymatlarni, qattiq tsellyuloza molekullari uchun  $\alpha=0,8$ , nitrat tsellyuloza molekullari uchun  $\alpha=1,0$  topilgan. Molekulyar massa kamayishi bilan makromolekulaning o'ralish qobiliyati va  $\alpha$  ning qiymati birga yaqinlashib boradi.  $K$  ning qiymati  $10^{-4}$  atrofida bo'ladi. Demak, viskozimetrik o'lchashlar makromolekulaning o'ralish darajasi va konformatsion shakli haqida axborot bera oladi.

Yuqorida ko'rsatilgan qovushqoqlik qonunlari faqat tarmoqlanmagan polimerlar uchul qo'llanishi mumkin.

Molekulyar massani diffuzion usul bilan aniqlash. Makromolekulalarning eritmadagi diffuziyasi ularning o'lchamlari va shakli bilan bevosita bog'langan. Diffuziya koeffitsienti  $D$  va polimer zichligi  $\rho$  yordamida molekulyar massani aniqlash mumkin.

Tajribada  $D$  ni aniqlashda to'siq orqali ikki qismga bo'lingan va o'zgarmas haroratda ishlaydigan maxsus idishdan (kyuveta) foydalaniladi. Aniq vaqtda ajratuvchi to'siq olinadi va eritma bilan erituvchi to'qnashib o'zaro diffuziya boshlanadi.  $D$  ning qiymati quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$D = \frac{X_1^2 - X_2^2}{4\tau \ln C_2 / C_1}$$

Bu yerda  $C_1$  va  $C_2$  lar  $C_1$  va  $C_2$  masofalardagi polimer konsentratsiyalari va  $\tau$ –diffuziya vaqti. Molekulyar massa ( $M$ ) Eynshteyn tenglamasi orqali aniqlanadi:

$$\bar{M} = \frac{K' \cdot \rho}{D^3 (f / f_0)^3} \quad \text{bunda} \quad K' = \frac{R^3 T^3}{16r \pi^2 \eta^3 N_A^2}$$

Bu yerda  $T$  – mutloq harorat;  $\eta$  – muhit qovushqoqligi,  $r$  – diffuziyalanayotgan sharsimon zarracha radiusi;  $N_A$  – Avogadro doimiysi,  $f/f_0$  – asimmetriya omili;  $D$  – diffuziya koeffitsienti ( $D_0$  – tekshirilayotgan polimer o'lchamga ega bo'lgan sharsimon zarrachaning diffuziyalanish koeffitsienti), u asimmetrik zarrachalar suspenziyalarining qovushqoqlik nazariyalari asosida hisoblab topiladi.

Kimyoviy usullar. Bu usul makromolekula uchlaridagi funktsional guruhlar (gidroksil, karboksil, amin va boshqalar)ni, initsiatorlarning nishonlangan fragmentlari (peroksid, azobirikmalar va boshqalar) yoki makromolekuladagi alohida atomlar (xlor, brom, oltingugurt va boshqalar)ni aniqlashga asoslangan.

Kimyoviy usul asosan polikondensatlanish yoki polibirikish reyaktsiyalari orqali olingan chiziqli polimerlarni tahlil qilish uchun qo'llaniladi. Bu usulni radikal polimerlanish orqali olingan polimerlarni, ular makromolekulalari uchlarida tahlil qilish mumkin bo'lgan guruhlar (masalan, nishonlangan initsiator yoki zanjir uzatgichlar) bo'lganda ham ishlatish mumkin. Bunda zanjir uzilish mexanizmi va monomerga zanjir uzatilish imkoniyatlarini hisobga olish kerak, chunki ular makromolekulaga to'g'ri keluvchi guruhlar sonini va polimerni olish va tozalash jarayonida zanjir uchlaridagi guruhlar tavsifining o'zgarish imkoniyatlariga ta'sir o'tkazadi. Makromolekulalar uchlaridagi guruhlar ulushi zanjirlarda kam bo'lgani sababli, ularni juda aniq usullar yordamida aniqlanadi. Ularni kimyoviy va fizikaviy (spektroskopik, kalorimetrik, radiometrik va h.k.) usullar bilan aniqlanadi. Polimerning molekulyar massasi ortishi bilan makromolekula uchlaridagi guruhlarining zanjirdagi ulushi kamayib boradi va kimyoviy usulning aniqligi pasayadi.

Kimyoviy usul bilan  $\overline{M} \leq 5 \cdot 10^4$  bo'lgan molekulyar massani aniqlash mumkin.

Zanjir uchlarida guruhlarining tahlili asosida o'rtacha arifmetik molekulyar massani quyidagi formula vositasida aniqlanadi:

$$\overline{M}_n \leq 5 \cdot 10^4 \frac{xy}{z}$$

bunda  $x$  – bitta zanjirga to'g'ri kelgan guruhlar soni;  $y$  – zanjir uchlaridagi guruhning molekulyar massasi;  $z$  – tajribada topilgan zanjir uchlaridagi guruhlar miqdori.

Kimyoviy usul o'rtacha arifmetik molekulyar massaning qiymatini beradi.



## LABORATORIYA ISHI №9

### TOLALARNI ANIQLASH

**Darsning maqsadi:** Tabiiy, sun'iy va sintetik tolalarning erituvchilar ta'sirida erishi yoki bo'kishini kuzatish, yonish mahsulotlari asosida ularni sinflash.

**Kerakli reaktivlar:** 10 xil turdagi tolalar namunasi, erituvchi  $\text{HNO}_3$ (konts),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (konts), NaOH ning 10% li eritmasi, atseton, suyultirilgan fenol, benzol, lakmus qog'ozi.

**Kerakli jihozlar:** gaz gorelkasi, qisqich, stakan, probirkalar.

#### Ishning bajarilishi:

Tekshirilayotgan tola namunasi tashqi belgisi bo'yicha dastlabki kuzatuvlar asosida rangi, uziluvchanligi tekshiriladi. Namunaning bir qismidan olib, alangada va undan tashqarida yoqib ko'riladi. Yonish mahsulotlari aniqlanadi.

Kontsentrlangan ishqor va kislota eritmalarida eruvchanligi kuzatiladi. Organik erituvchilarda ham tekshirib taqqoslanadi.

Olingan namunalar 1-jadval asosida taqqoslanib, tola turi aniqlanadi.

#### Nazorat savollari va topshiriqlari:

1. Lavsan tolalarini nitron va kapron tolalaridan qanday ajratishi mumkin?
2. Siz amaliyotda lavsan tolalarni nitron va kapron tolalardan qanday ajratasiz?
3. Paketlarda: a) polivinilxlorid, aminoplast, tselluloid, fenoplast; b) polietilen, polistirol, polimetilmetakrilat va kapron bor. Qaysi plastmassa qaysi paketda ekanligini aniqlang.
4. Paketlarda: a) tabiiy ipak (yoki jun), viskoza tolasi, nitron, lavsan; b) ip-gazlama, atsetat tola, xlorin va kapron bor. Qaysi modda qaysi paketda ekanligini aniqlang.

**Tolalarni aniqlash.**

	Erituvchilar ta'siri	Fenol	Erimaydi	Erimaydi
		Suyuql		
	Atseton			
	NaOH(10 % li)	Bo'kadi, lekin erimaydi.	Eriydi	Eriydi
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ρ=1,84 g/sm <sup>3</sup> )	Eriydi.	Emiriladi	
	HNO <sub>3</sub> (ρ=1,4 g/sm <sup>3</sup> )	Erib, rangsiz eritma hosil qiladi.	Bo'kadi va sarig rangga bo'yaydi	
Parchalanish mahsulotlari uchun reaksiya		Zangori lakmus qog'ozni qizil rangga bo'yaydi.	Qizil lakmus qog'ozni zangori tusga bo'yaydi	
Yondirish		Kuygan qog'oz hid chiqarib yonadi.	Sekin yonadi, yonganda jizg'anak hid tarqatadi va keyin kukunga aylanib ketadigan gora sharlar hosil qiladi.	
Formulasi		(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub>	—	
		Paxta Ip-gazlama		Jun tabiiy ipak

erimaydi	Erimaydi
	eriydi
Kuchli ravishda bo'kadi va eriydi	Sarg'ish tusda eritma hosil qiladi
Erib ketadi, qizil-jigarrang eritma hosil bo'ladi.	Erib ketadi.
Erib ketadi, tiniq eritma hosil bo'ladi.	Rangsiz eritma hosil qilib erib ketadi.
Zangori lakmus qog'ozni qizil rangga bo'yaydi.	Zangori lakmus qog'ozni qizil rangga bo'yaydi.
Yong'an qog'oz hid chiqarib tez yonadi. Kul izlari qoladi.	tez yonib, qora qo'ng'ir tusli shartlar hosil qiladi. Alangadan tashqarida yonmaydi.
$(C_6H_{10}O_5)_n$	$(C_6H_7O_2)-(OCOCH_3)_n$ yoki $(C_6H_7O_2)-(OCOCH_3)_n$
Viskoza (tola)	Atsetat

Erimaydi.	Erimaydi.
Erimaydi (qaynatilganda qizaradi)	Eriydi
Eriydi.	Erimaydi
Erimaydi (tutovchi HNO <sub>3</sub> da eriydi).	Erimaydi.
qizil lakmus qog'ozni zangori tusga bo'yaydi.	Ajralib chiqadigan vodorid xlorid ho'l zangori lakmus qog'ozni qizil rangga bo'yaydi. AgNO <sub>3</sub> bilan cho'kmaga tushadi.
Yonadi, yaltiroq bo'lmagan qora g'ovak shar hosil qiladi.	Yondirilganida juda dudlanib yonadi, qora mo'rt sharlar hosil qiladi. Alangadan olinganda yonmaydi, yonganida o'tkir hid tarqaladi.
$\begin{array}{c} \text{-CH}_2\text{-CH-} \\   \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{(-CH}_2\text{-CH-CH-CH-)}_n \\   \quad   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$
Nitron	Xlorin

Eriydi.	Eriydi.
Erimaydi	Erimaydi
Erimaydi.	Rangsiz eritma hosil qilib erib ketadi.
Erib ketadi.	Erimaydi.
Probirka devorlarida sariq xalqa hosil bo'ladi.	izil lakmus qog'ozni zangori rangga bo'yaydi.
Dudlanib yonadi, natijada qora shartlar hosil bo'ladi.	Suyuqlanadi, qattiq yaltiroq qora tusli shartlar hosil bo'ladi. Badbo'y hid tarqalishi seziladi.
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ (-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{O}-)_n \end{array}$	$(-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-)_n$
Lavsan	Kapron

### **Foydalanilgan adabiyotlar:**

1. Musayev U.N., Babayev T.M., Kurbanov Sh.A., Hakimjonov B.Sh., Muxamediyev M.G. Polimerlar kimyosidan praktikum. T., Universitet, 2001.
2. Шур А.М. Высокмолекулярные соединения. Учебник, М.: Высшая школа. 1981.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Учебное пособие. М.: Химия, 1978.
4. Аскарлов М.А., Ёриев М., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва химияси. Тошкент 1993.
5. М.Аскарлов, Б.Ойхўжаев, Ю.Погосов. “Полимерлар кимёсидан практикум “ Тошкент, “ Ўрта ва олий мактаб “, 1963 й.
6. I.I.Ismoilov. “ YuMB kimyosi fanidan bakalavrlar uchun laboratoriya ishlari va testlardan uslubiy ko’rsatma .“ Guliston, 1999- y.