

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР КАДРЛАРИНИ
ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ
ТАШКИЛ ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

“НЕФТЬ-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

йўналиши

“ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЁСИ ”

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Тошкент – 2018

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ

ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

**ОЛИЙ ТАЪЛИМ ТИЗИМИ ПЕДАГОГ ВА РАЎБАР КАДРЛАРИНИ ҚАЙТА
ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ МАЛАКАСИНИ ОШИРИШНИ ТАШКИЛ
ЭТИШ БОШ ИЛМИЙ - МЕТОДИК МАРКАЗИ**

**ТОШКЕНТ ДАВЛАТ ТЕХНИКА УНИВЕРСИТЕТИ ҲУЗУРИДАГИ
ПЕДАГОГ КАДРЛАРНИ ҚАЙТА ТАЙЁРЛАШ ВА УЛАРНИНГ
МАЛАКАСИНИ ОШИРИШ ТАРМОҚ МАРКАЗИ**

НЕФТЬ-ГАЗ КИМЁ САНОАТИ ТЕХНОЛОГИЯСИ

йўналиши

“ЮҚОРИ МОЛЕКУЛЯР БИРИКМАЛАР КИМЁСИ ”

модули бўйича

ЎҚУВ-УСЛУБИЙ МАЖМУА

Мазкур ўқув-услугий мажмуа Олий ва ўрта махсус таълим вазирлигининг 201_ йил _____ -сонли буйруғи билан тасдиқланган ўқув режа ва дастур асосида тайёрланди.

Тузувчилар: ТДТУ, т.ф.д., У.А.Зиямухамедова, к.ф.н., доц. Э.Тешабаева

Такризчилар: т.ф.д., проф. М.Мирзарахимов, к.ф.н., доц. У.Сафаев

Ўқув -услугий мажмуа Тошкент давлат техника университети Кенгашининг 201_ йил _____даги _____-сонли қарори билан фойдаланишга тавсия қилинган.

МУНДАРИЖА

I.	Ишчи дастури.....	5
II.	Модулни ўқитишда фойдаланиладиган интерфаол таълим методлари	12
III.	Назарий материаллари	14
IV.	Амалий машғулот материаллари.....	60
V.	Кейслар банки	87
VI.	Мустақил таълим мавзулари.....	89
VII.	Глоссарий	90
VIII.	Адабиётлар рўйхати	94

I. ИШЧИ ДАСТУРИ

Кириш

Дастур Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2015-йил 12 июндаги “Олий таълим муассасаларининг раҳбар ва педагог кадрларини қайта тайёрлаш ва малакасини ошириш тизимини янада такомиллаштириш чора-тадбирлари тўғрисида” ги ПФ-4732-сон Фармонидаги устувор йўналишлар мазмунидан келиб чиққан ҳолда тузилган бўлиб, у замонавий талаблар асосида қайта тайёрлаш ва малака ошириш жараёнларининг мазмунини такомиллаштириш ҳамда олий таълим муассасалари педагог кадрларининг касбий компетентлигини мунтазам ошириб боришни мақсад қилади. Дастур мазмуни олий таълимнинг норматив-ҳуқуқий асослари ва қонунчилик нормалари, илғор таълим технологиялари ва педагогик маҳорат, таълим жараёнларида ахборот-коммуникация технологияларини қўллаш, амалий хорижий тил, тизимли таҳлил ва қарор қабул қилиш асослари, махсус фанлар негизида илмий ва амалий тадқиқотлар, технологик тараққиёт ва ўқув жараёнини ташкил этишнинг замонавий услублари бўйича сўнгги ютуқлар, педагогнинг касбий компетентлиги ва креативлиги, глобал Интернет тармоғи, мультимедиа тизимлари ва масофадан ўқитиш усулларини ўзлаштириш бўйича янги билим, кўникма ва малакаларини шакллантиришни назарда тўтади.

МОДУЛНИНГ МАҚСАДИ ВА ВАЗИФАЛАРИ

Модулнинг мақсади –Тингловчиларда полимерларни қайта ишлаш технологияси жараёнларини, кимёвий таркибни ўзгартириш, полимерга тўлдирувчилар, пластификаторлар ва бошқа мақсадли қўшимчаларни киритиш ва термомеханик ишлов бериш, олинган материални шакллаш ва ундан буюм олиш, буюм конструкциясининг илмий жихатдан асосланган ва конкрет қўлланилиш шароитларини ҳисобга олинган ҳолда бу синф бирикмаларининг туб масалалари бўйича билим, кўникма ва малакаларни шакллантириш.

Модулнинг вазифаси :

- полимерлар кимёси асосларини чуқурроқ ёритиш;
- полимерлар синтези усуллари ҳақида асосий кўрсатмалар бериш;
- химиявий реакцияларнинг хусусиятлари, полимерларнинг структураси, физик ҳолатлари, деформацион хоссалари ҳақида замонавий кўрсатмалар ҳақида билимларини кенгайтириш;
- полимерларни эритмаларидаги хоссалари, полимерларни молекуляр массаларини аниқлаш усуллари ва уларнинг молекуляр массавий тақсимооти ҳақида кўникма ва малакаларини ривожлантиришдан иборат.

МОДУЛНИ ЎЗЛАШТИРИШГА ҚЎЙИЛАДИГАН ТАЛАБЛАР

Кутилаётган натижалар: Тингловчилар “Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” модулини ўзлаштириш орқали қуйидаги билим, кўникма ва малакага эга бўладилар:

Тингловчи:

- полимерлар тузилиши ва умумий физик хоссаларини фарқлай олишни;
- полимерларни синтез қилиш усулларини;

- полимерларнинг юқори молекуляр массасига асосланган химиявий реакциялар хусусиятини;
- полимерлар синтези реакцияларини;
- полимерланиш ва сополимерланиш реакцияларини;
- поликонденсацияланиш реакцияларини;
- полимерларнинг химиявий реакциялари ва химиявий ўзгаришларини;
- полимерлар структурасини **билиши керак**;

Тингловчи:

- полимерларни турли фазовий ва физик ҳолатлардаги деформацион хоссалари ҳақидаги тушунчага эга бўлиш;
- полимерлар хоссалари ва тузилиши ўртасидаги алоқани топа олиш;
- термодинамик ва кинетик эгилувчанликни фарқлай олиш;
- полимерлар аралашмасининг шишаланиш (қайта ишлаш) ҳароратини баҳолай олиш;
- полимерлар механик хоссаларини аниқлай олиш;
- полимерлар структураларини баҳолай олиш **кўникмаларга эга бўлиши керак**;
- фазавий ўтиш жараёнини экспериментал ўрганиш;
- полимерлар релаксацион жараёнларини экспериментал тадбиқ қилиш;
- аморф ва кристалл полимерларни термомеханик хоссаларини аниқлаш каби **малакаларига эга бўлиши керак**.

Модулни ташкил этиш ва ўтказиш бўйича тавсиялар

“Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” модули маъруза ва амалий машғулотлар шаклида олиб борилади.

Модулни ўқитиш жараёнида таълимнинг замонавий методлари, педагогик технологиялар ва ахборот-коммуникация технологиялари қўлланилиши назарда тутилган:

- маъруза дарсларида замонавий компьютер технологиялари ёрдамида презентацион ва электрон-дидактик технологиялардан ҳамда маърузанинг интерфаол шаклларида;
- ўтказиладиган амалий машғулотларда техник воситалардан, экспресс-сўровлар, тест сўровлари, “Кичик гуруҳларда ишлаш”, “Инсерт”, “Кейс стади” ва бошқа интерактив таълим усулларини қўллаш назарда тутилади.

МОДУЛНИНГ ЎҚУВ РЕЖАДАГИ БОШҚА ФАНЛАР БИЛАН БОҒЛИҚЛИГИ ВА УЗВИЙЛИГИ

“Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” модули умумий ва органик кимё, физика, физик кимё, коллоид кимё, нефть ва газни қайта ишлаш технологиясиқ, нефть ва газни қайта ишлаш жараёнлари ва аппаратлари каби фанлар билан узвий алоқада ўрганилади.

МОДУЛНИНГ ОЛИЙ ТАЪЛИМДАГИ ЎРНИ

“Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” модули Олий таълимда фанларида етакчи ўринларни эгаллайди. Турли полимер материалларни синтези усуллари, химиявий реакцияларнинг хусусиятларини, полимерларнинг структурасини, физик ҳолатларини, деформатцион хоссалари ҳақида замонавий кўрсатмаларни, шунингдек, полимерларни эритмаларидаги хоссаларини, полимерларни молекуляр массаларини аниқлаш усуллари ва уларнинг молекуляр массавий тақсимоти ҳақидаги билимларни эгаллаш имкониятларини беради.

Модул бирликлари бўйича соатлар тақсимоти: 28 соат

№	Мавзулар	Ўқув юкلامаси, соат							
		Ҳаммаси	Аудитория ўқув юкلامаси						
			Жами	Жумладан:					Мустақил иш
				Назарий	Амалий	Кўчма машғулот	Тажриба алманиши		
1.	Макромолекула занжирининг тузилиши, полимерлар бўғинининг турлилиги ва ростланганлиги	2	2	2					
2.	Молекулалараро таъсир кучининг катталиги ва уни баҳолаш	4	4	2		2			
3.	Инициаторлар иштирокида полимерланиш. Франк Рабинович эффекти	4	4	2		2			
4.	Поликонденсацияланиш реакциялари. Поликонденсацияланиш реакциялари, уларнинг асосий хусусиятлари, полимерланиш реакцияларининг фарқи	4	2	2				2	
5.	Стиролни массада полимерланиш кинетикаси	4	4		4				
6.	Стирол билан метакрил кислотасинитурли эритувчилар иштирокида сополимерланиши	4	4		4				
7.	Полимернинг эритмаларида флори харорати (θ - харорат)ни аниқлаш	4	4		4				
8.	Адипин кислотасининг диэтиленгликол билан поликонденсатланиши	2	2		2				
Ҳаммаси		28	26	8	14	4		2	

МОДУЛ БИРЛИГИНИНГ МАЗМУНИ

1-мавзу: Макромолекула занжирининг тузилиши, полимерлар бўғинининг турлилиги ва ростланганлиги. (2 соат)

ЮМБ ларнинг молекуляр массалари. Макромолекула, полимер занжири, занжир звеноси, полимерланиш даражаси. Мономер ва полимерлар молекуляр массаси ўртасидаги боғлиқлик. Полимер моддаларга тегишли бўлган полимер молекуляр массаси тушунчаси. Полимер молекуласи кимёвий формулаларини ёзиш усуллари, полимерлар номини келиб чиқиши. Полимерларни асосий занжирини ташкил қилувчи атомлар табиатига қараб синфланиши; гомозанжирли ва гетерозанжирли полимерлар. Занжир тузилиши геометриясига қараб полимерлани синфланиши – чизиксимон, тармоқланган, тўрсимон, тароқсимон, нарвонсимон, юлдузсимон. Статик, блок ва пайванд сополимерлар.

2- мавзу. Молекулалараро таъсир кучининг катталиги ва уни баҳолаш. (2 соат)

Режа:

Полимерланишга мойил бўлган мономерларни тузилиши. Мономерларни реакцияси қобилиятини яхшиловчи ва сусайтирувчи омиллар таъсири.

Полимерланиш термодинамикаси. Тўйинмаган бирикмаларни полимерланиши. Кучланишли цикллар ва кўп аъзоли гетероатомли цикллар полимерланиши. Полимерланиш реакцияларини амалга оширишда энталпия ва энтропия жараёнлари. Табиати турлича бўлган мономерлар полимерланишига температура таъсири.

3- мавзу. Инициаторлар иштирокида полимерланиш.

Франк Рабинович эффеќти. Иницирлаш эффеќти. (2 соат)

Радикал полимерланиш, жараён ривожланиши босқичлари. Эркин радикал полимерланишда иницирлаш усуллари: фото-, термик иницирлаш, химиявий иницирлаш.

Эркин радикалли иницирланган полимерланиш реакциялари кинетикаси. Инициаторлар концентрациясини полимерланиш даражасига таъсири.

Сополимер таркиби тенгламаси (Маё тенгламаси). Сополимерланиш константалари ва уларни турли таркибли статик сополимерлар ҳосил бўлишидаги роли.

4- мавзу. Поликонденсацияланиш реакциялари, уларнинг асосий хусусиятлари, полимерланиш реакцияларининг фарқи. (2 соат)

Поликонденсацияланиш реакцияларига кириша оладиган мономерлар тузилиши. Мономерлар функционаллиги ва уларнинг чизиксимон ва тўрсимон полимерлар ҳосил қила олиш қобилияти. Поликонденсацияланиш реакцияси кинетикаси. Мувоzanатли ва мувоzanациз поликонденсацияланиш. Гомо- ва гетерополиконденсация реакциялар.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТ МАЗМУНИ

1-мавзу: Стиролни массада полимерланиш кинетикаси (4-соат)

Стиролнинг инициаторни турли хил конентрацияларида полимерланиш тезлигини ўрганиш. Инициатор буйича реакциянинг тартибини топиш.

2-мавзу: Стирол билан метакрил кислотасини турли эритувчилар иштирокида сополимерланиши(4-соат)

Полимерланиш жараёнида эритувчиларни ишлатиш. Эритувчи табиатининг сополимерланиш реакциясига таъсирини ўрганиш.

3-мавзу: Полимернинг эритмаларида флори харорати (θ - харорат)ни аниқлаш (4-соат)

Полимер эритмалари. Полистирол фракцияларининг фазавий диаграммаси
Полимернинг циклогександаги Θ — хароратини аниқлаш.

4-мавзу: Адипин кислотасининг диэтиленгликол билан поликонденсатланиши (2-соат)

Поликонденсация реакциялари. Поликонденсатланиш реакциясига хароратнинг таъсири. Поликонденсатланиш реакциясига хароратнинг таъсирини ўрганиш.

КЎЧМА МАШҒУЛОТЛАР

Кўчма машғулотлар Ўзбекистон Республикасининг энг илғор илмий йўналишлар бўйича ишлайдиган илмий текшириш институтларида олиб борилади. Булар: Кембридж университети иштирокидаги Ўзбекистон миллий университети қошида ташкил этилган Юқори технологиялар маркази ва Ўзбекистон Кимё-фармацевтика илмий тадқиқот институти.

Таълимни ташкил этиш шакллари

Таълимни ташкил этиш шакллари аниқ ўқув материали мазмуни устида ишлаётганда ўқитувчини тингловчилар билан ўзаро харакатини тартиблаштиришни, йўлга қўйишни, тизимга келтиришни назарда тўтади.

Модулни ўқитиш жараёнида қуйидаги таълимнинг ташкил этиш шаклларидан фойдаланилади:

- маъруза;
- амалий машғулот;
- мустақил таълим.

Ўқув ишини ташкил этиш усулига кўра:

- жамоавий;
- гуруҳли (кичик гуруҳларда, жуфтликда);
- якка тартибда.

Жамоавий ишлаш – Бунда ўқитувчи гуруҳларнинг билиш фаолиятига раҳбарлик қилиб, ўқув мақсадига эришиш учун ўзи белгилайдиган дидактик ва тарбиявий вазифаларга эришиш учун хилма-хил методлардан фойдаланади.

Гуруҳларда ишлаш – бу ўқув топшириғини ҳамкорликда бажариш учун ташкил этилган, ўқув жараёнида кичик гуруҳларда ишлашда (2 тадан – 8 тагача иштирокчи) фаол роль ўйнайдиган иштирокчиларга қаратилган таълимни ташкил этиш шаклидир. Ўқитиш методига кўра гуруҳни кичик гуруҳларга, жуфтликларга ва гуруҳларора шаклга бўлиш мумкин. *Бир турдаги гуруҳли иш* ўқув гуруҳлари учун бир турдаги топшириқ бажаришни назарда тўтади. *Табақалашган гуруҳли иш* гуруҳларда турли топшириқларни бажаришни назарда тўтади.

Якка тартибдаги шаклда - ҳар бир таълим олувчига алоҳида- алоҳида мустақил вазифалар берилади, вазифанинг бажарилиши назорат қилинади.

Баҳолаш мезонлари

№	Баҳолаш турлари	балл	Максимал балл
1	Кейс	1,5	2,5
2	Мустақил иш	1,0	

II. МОДУЛНИ ЎҚИТИШДА ФОЙДАЛАНИЛАДИГАН ИНТРЕФАОЛ ТАЪЛИМ МЕТОДЛАРИ

«ФСМУ» методи

Технологиянинг мақсади: Мазкур технология иштирокчилардаги умумий фикрлардан хусусий хулосалар чиқариш, таққослаш, қиёслаш орқали ахборотни ўзлаштириш, хулосалаш, шунингдек, мустақил ижодий фикрлаш кўникмаларини шакллантиришга хизмат қилади. Мазкур технологиядан маъруза машғулотларида, мустақамлашда, ўтилган мавзунини сўрашда, уйга вазифа беришда ҳамда амалий машғулоти натижаларини таҳлил этишда фойдаланиш тавсия этилади.

Технологияни амалга ошириш тартиби:

- қатнашчиларга мавзуга оид бўлган якуний хулоса ёки ғоя таклиф этилади;
- ҳар бир иштирокчига ФСМУ технологиясининг босқичлари ёзилган қоғозларни тарқатилади:



иштирокчиларнинг муносабатлари индивидуал ёки гуруҳий тартибда тақдимот қилинади.

ФСМУ таҳлили қатнашчиларда касбий-назарий билимларни амалий машқлар ва мавжуд тажрибалар асосида тезроқ ва муваффақиятли ўзлаштирилишига асос бўлади.

Қўлланилиши:

Савол: Инициаторлар концентрациясини полимерланиш даражасига таъсири.

Топшириқ: Мазкур саволга муносабатингизни ФСМУ орқали таҳлил қилинг.

“Тушунчалар таҳлили” методи

Методнинг мақсади: мазкур метод талабалар ёки қатнашчиларни мавзу буйича таянч тушунчаларни ўзлаштириш даражасини аниқлаш, ўз билимларини мустақил равишда текшириш, баҳолаш, шунингдек, янги мавзу буйича дастлабки билимлар даражасини ташхис қилиш мақсадида қўлланилади.

Методни амалга ошириш тартиби:

- иштирокчилар машғулоти қоидалари билан таништирилади;

- ўқувчиларга мавзуга ёки бобга тегишли бўлган сўзлар, тушунчалар номи туширилган тарқатмалар берилади (индивидуал ёки гуруҳли тартибда);
- ўқувчилар мазкур тушунчалар қандай маъно англатиши, қачон, қандай ҳолатларда қўлланилиши ҳақида ёзма маълумот берадилар;
- белгиланган вақт якунига етгач ўқитувчи берилган тушунчаларнинг тугри ва тулиқ изоҳини уқиб эшиттиради ёки слайд орқали намойиш этади;
- ҳар бир иштирокчи берилган тугри жавоблар билан узининг шахсий муносабатини таққослайди, фарқларини аниқлайди ва ўз билим даражасини текшириб, баҳолайди.

Мавзуга қўлланилиши: янги мавзу ўтишдан олдин тингловчиларнинг бирламчи билимларини аниқлаш ва фаоллаштириш мақсадида мавзу юзасидан қўйидаги тушунчалар берилади. Вазифаларни бажаришлари учун тарқатма материаллар берилади. Тингловчилар тарқатма материалга тушунчалар мазмунини ёзади. Машғулот давомида мазкур тушунчалар га таърифлар берилади.

Бериладиган тарқатма материалдаги вазифа:

Тушунчалар	Мазмуни
Валент боғ	
Ориентацион	
Индукцион	
Дисперсион	
Ион полимерланиш	
Жараён кинетикаси	
Макромолекула	
Сополимер	
Конфигурация	
Идентик давр	
Радикал	
Изотактик	
Синдотактик	

Изоҳ: Иккинчи устунчага тингловчилар томонидан фикр билдирилади.

“Венн диаграмма” методи

Методнинг мақсади: Бу метод график тасвир орқали ўқитишни ташкил этиш шакли бўлиб, у иккита ўзаро кесишган айлана тасвири орқали ифодаланади. Мазкур метод турли тушунчалар, асослар, тасавурларнинг анализ ва синтезини икки аспект орқали кўриб чиқиш, уларнинг умумий ва фарқловчи жиҳатларини аниқлаш, таққослаш имконини беради.

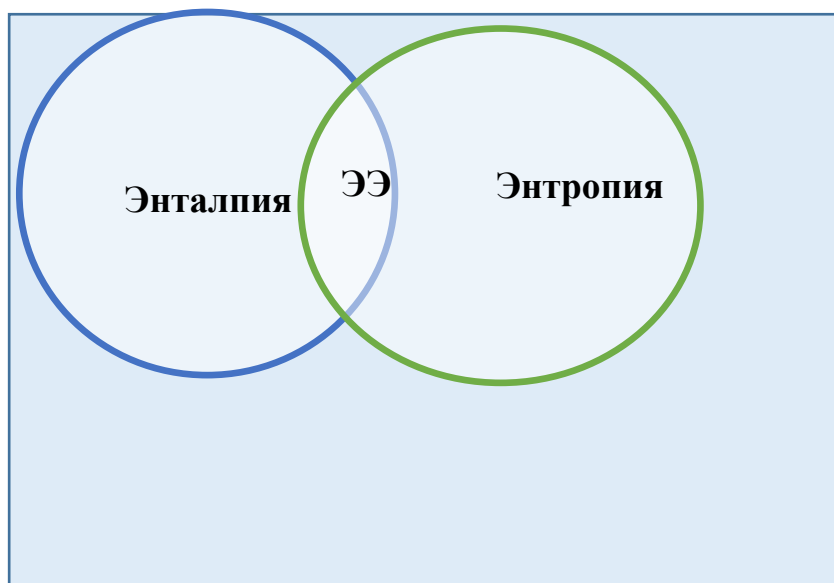
Методни амалга ошириш тартиби:

- иштирокчилар икки кишидан иборат жуфтликларга бирлаштириладилар ва уларга кўриб чиқиладиган тушунча ёки асоснинг ўзига хос, фарқли жиҳатларини (ёки акси) доиралар ичига ёзиб чиқиш таклиф этилади;
- навбатдаги босқичда иштирокчилар тўрт кишидан иборат кичик гуруҳларга бирлаштирилади ва ҳар бир жуфтлик ўз таҳлили билан гуруҳ аъзоларини

таништирадилар;

- жуфтликларнинг таҳлили эшитилгач, улар биргалашиб, кўриб чиқиладиган муаммо ёхуд тушунчаларнинг умумий жиҳатларини (ёки фарқли) излаб топадилар, умумлаштирадилар ва доирачаларнинг кесишган қисмига ёзадилар.

Намуна: Полимерланиш реакцияларини амалга ошириш жараёнлари.

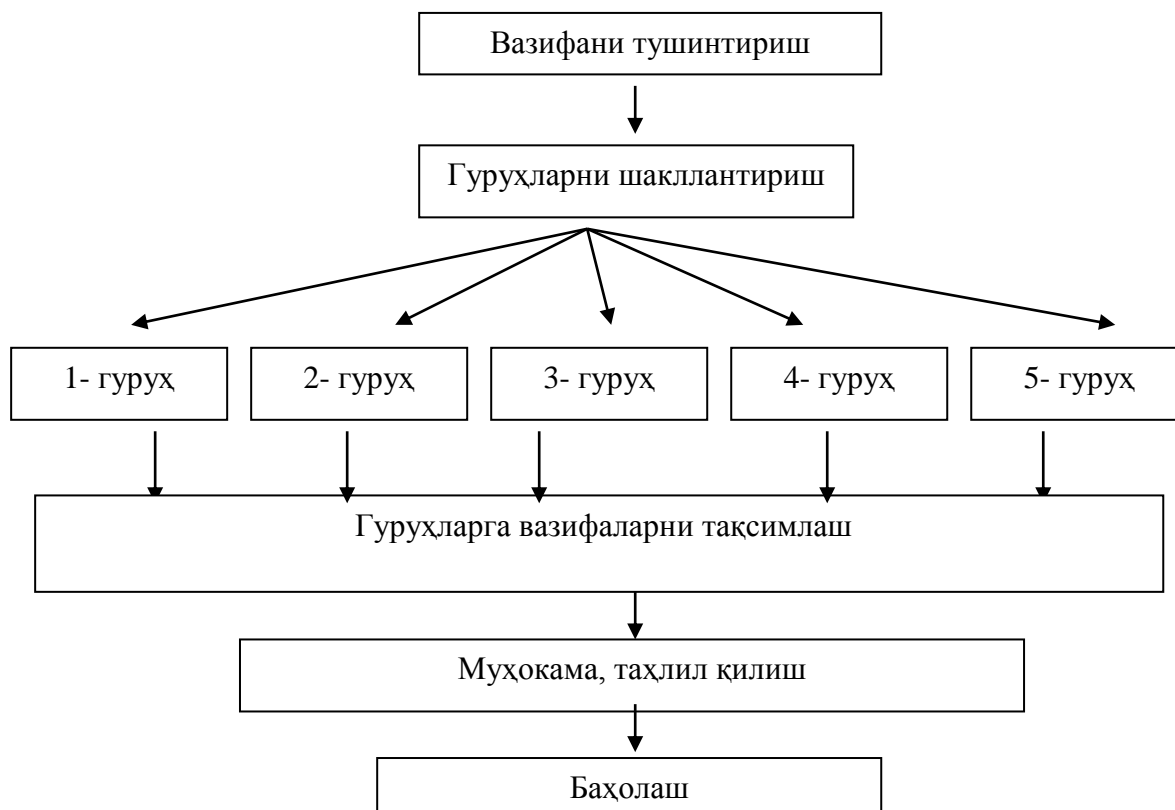


“Пинборд” методи

“Пинборд” методи (инглиз тилидаги pin– ёпиштирмақ, board – доска) – яъни олинган билимларни доскага мустаҳкалаш, ёпиштирмақ деган манони англатади. Пинбор методи- вазифаларни ҳал этиш бўйича ғояларни тизимлаштириш ва гуруҳлаштириш ва ягона нуқтаи назарни ишлаб чиқиш имконини беради. Таълим берувчи томонидан берилган вазифаларни ҳал этиш бўйича таълим олувчиларга ўз нуқтаи назарини ифодалашни таклиф этади. Пинборд методидан янги мавзу бўйича бирламчи билимларини аниқлаш мақсадида ёки ўтилган мавзунини қай даражада ўзлаштирганларини аниқлаш учун ишлатилиши мумкин.

Методни қўйидагича қўллаш тавсия этилади: таълим олувчиларни ранги карточкалар ёрдамида кичик гуруҳларга ажратиш ва вазифалар бериш, иложи борича ҳар бир гуруҳга алоҳида вазифалар берилади. Гуруҳлар вазифаларни бажаришлари учун қоғоз тўплами ва ёзишлари учун маркерлар тарқатилади. Берилган вазифа кичик гуруҳ аъзолари келишилган ҳолда қоғозларга ёзиб боради. Гуруҳдан битта иштирокчи ёзади қолган иштирокчилар вазифа жавобларини айтиб туради. Вазифа бажариб бўлгандан кейин магнитлар ёрдамида доскага маҳкамданади ва тақдимот қилинади. Барча кичик гуруҳлар тақдимотидан кейин гуруҳлар билан биргаликда бажарилган вазифалар муҳокама қилинади ҳамда натўғри жавоблар бўлса олиб ташланади. Ҳар бир гуруҳ тақдимотидан сўнг, олдиндан ишлаб чиқилган баҳолаш мезонлари асосида баҳоланилади.

“Пинборд” методининг тузилмаси



Пинборд методининг мавзуга қўлланилиши:

Кичик гуруҳларни шакллантириш ва вазифалар бериш:

1-гуруҳ вазифа: Полимерларни асосий занжирини ташкил қилувчи атомлар табиатига қараб синфланиши.

2-гуруҳ вазифа: Занжир тузилиши геометриясига қараб полимерлани синфланиши

3-гуруҳ вазифа: Жараён ривожланиши босқичлари.

4-гуруҳ вазифа: Эркин радикал полимерланишда иницирлаш усуллари

III. НАЗАРИЙ МАТЕРИАЛЛАР

1-мавзу. Макромолекула занжирининг тузилиши, полимерлар бўғинининг турлилиги ва ростланганлиги.

1. Юқори молекуляр бирикмалар хақида маълумот
2. Юқори молекуляр бирикмалар молекуляр массаси
3. Полимерларни синфланиши

Иборали ва таянч сузлар

Макромолекула, бўғин, такрорланувчи бўғинлар, сополимер, блок, пайванд, конфигурация, фазовий, идентик давр, радикал, атактик, изотактик, синдотактик.

Юқори молекуляр бирикмалар хақида маълумот

Юқори молекуляр бирикмалар молекуласи оддий бўғинлардан ташкил топган бўлиб, улар кўйидагигча ўзаро боғланган бўлади:

-A-A-A-A-A-A- ёки [-A-]_n

бу эрда, А-такрорланувчи бўғин, n - бўғинлар сони, полимерланиш даражасини ифодалайди.

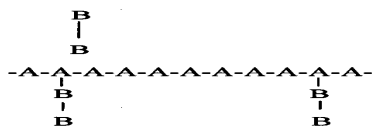
Полимерларни ҳосил қиладиган кўйи молекулали моддаларни мономерлар (моно-бир демакдир) деб аталади. Агар полимер ҳосил бўлишида мономер молекуласи ўзгармаган ҳолда макромолекула таркибига, такрорланувчи бўғин мономер бўғин деб аталади. Полимер ҳосил бўлишида турли хил мономерлар иштирок эца турли таркибли бўғинлар кўп марта такрорланса бундай полимерлар сополимерлар деб аталади. Масалан таркиби турлича бўлган мономер бўғинларини А,В,С деб ифодаласак улардан ҳосил бўлган сополимерларнинг тузилиши кўйидагича бўлади;

-A-A-B-A-B-B-A-B-A-A-C-C- ёки -A-B-B-C-A-C-C-B-A-B-B-

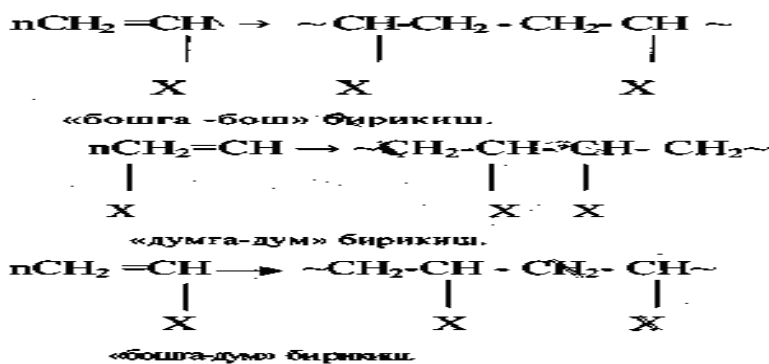
Сополимер молекуласида кўп марта қайтариладиган бўғинлар жойлашишининг кетма-кетлиги тартибсиз бўлса бундай сополимер статик сополимер деб аталади. Баъзи сополимерлар макромолекуласида элементар бўғин бетартиб эмас, балки яхлит узунликдаги блок тарзида жойлашган бўлади. Бундай сополимерларга блок сополимерлар деб аталади.

(Масалан: -A-A-A-A-B-B-B-B-A-A-A-A-)

Макромолекулани асосий занжирига иккинчи бирор мономер бўғинлари қўйидагича боғланган бўлса, бундай сополимерларга пайванд сополимерлар деб аталади.



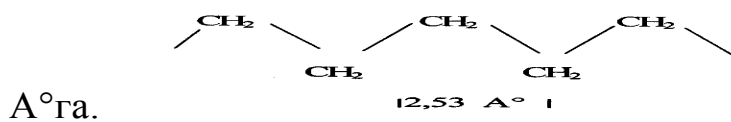
Макромолекулада ёнма-ён жойлашаган мономер бўғинлари бири-бирига нисбатан турли фазовий ҳолатларни (конфигурация) эгаллайди. Полимер макромолекулясида мономер бўғинларининг бири-бирига нисбатан қандай ҳолатда бирикганлиги унинг изомерлари деб аталади. Одатда бундай бирикмалар уч хил булади. Биринчиси бошга-бош, иккинчиси бошга-дум, учинчиси думга-дум. Агар $\text{CH}_2 = \text{CH}$ типдаги мономерларнинг CH_2X гуруҳини «бош» ва CH дум ҳисобласак, юқорида айтилган уч хил бирикиш қўйидаги шаклни олади:



Амалда полимер молекуласи занжирида юқорида кўрсатилган уч хил бирикиш кўзатилади. Макромолекула халқаларининг кимёвий таркиби бир хил бўлса ҳам улар фазовий тузилиши билан фарқланади. Масалан целлюлозанинг Поли- - β - Д ангидроглюкозаси пиран халқалари бири-бирига нисбатан 180° градусга бурилган бўлади, демак целлюлоза макромолекуласининг бири-бирига ўхшаш (идентик) энг оддий структура тузилиши икки элементар ҳалкадан ташкил топади. Бу одатда, «идентик давр» деб аталади. Полимерларнинг идентик даври уларнинг кристалл ҳолати билан боғлиқ, яъни улар кристалланганда макромолекула халқалари маълум ўлчовда қатий ўзгармас ҳолатда жойлашиб қолади.

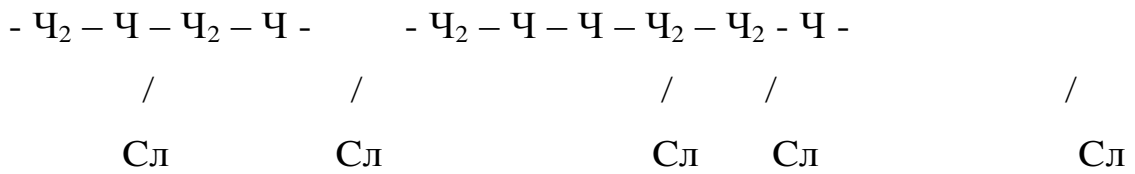
Полимернинг занжири бир хил фазовий тузилишга эга бўлган ўлчамлардан иборат бўлади. Масалан: табиий каучук ва гутаперча бир хил элементар ҳалқалардан иборат бўлишига карамай, улар бир - биридан халқаларининг фазовий жойлашиши билан фарқланади. Табиий каучукнинг идентик даври икки изопрен халқасидан ташкил топган ва ўлчами $8,16\text{Å}$ га тенг. Гутаперчада эса ҳар идентик давр бир изопрен халқасидан иборат ва $4,8\text{ Å}$ тенг, кристалл ҳолатидаги транс-полиизопрен структурасига эга. Гутаперчадан, сисполиизопрен структурага эга табиий каучукга ўтишда идентик давр ўлчами икки баробар ортиши яъни $9,6\text{ Å}$ га тенг бўлиши керак эди.

Аммо изомерлардаги С-С-боғлар валент бурчаклари ва атомлараро масофанинг ўзгарганлиги туфайли каучук макромолекуласининг идентик даври $8,16\text{Å}$ га тенг бўлади. Кристалл ҳолатдаги полиетиленнинг макромолекуласи бир текисликдаги синиқ чизиқсимон углеводород занжиридан иборат бўлиб унинг идентик даври $2,53$



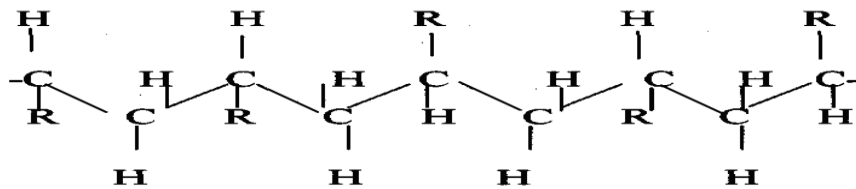
$\text{CH}_2\text{-CH}$ Р типидagi винил мономерларда полимер занжиридаги радикал- Р турли фазовий ҳолатда жойлашади. Радикалнинг ҳолати мономер халқаларининг занжирга қандай ўланганлигига ва фазода қандай жойлашаганлигига боғлиқ. Полимерланиш жараёнида α -ҳосиласи винил мономерларидаги ўлчамли углерод атомлари макромолекуляр занжирда ассимметрик бўлиб, Д ёки Л -стерик конфигурациядан бирига эга бўлади. Яъни макромолекуладаги элементар ҳалқа кутбланган нур текислигини унга бурувчи Д шакл ва чапга бурувчи Л шаклли фазовий изомерларга хос бўлади. Полимерланиш шароитига қараб Д ёки Л шакли фазовий изомерларга хос макромолекулалар олиш мумкин. Бундай полимерлар изотактик полимерлар деб аталади. Макромолекула занжирида Д ёки Л конфигурация ассимметрик атомлар навбатма-навбат қайтариладиган

полимерлар синдеотактик полимерлар деб аталади. Атактик полимерларда ассиметрик углеводородлар Д ёки Л конфигурациялар бетартиб жойлашаган бўлади. Текисликда бундай полимерларни қўйидагича тасвирлаш мумкин.

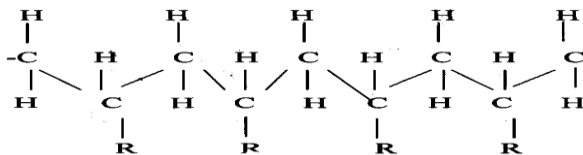


Регуляр полимер

Норегуляр поливинил хлорид



Изотактик полимерлар текисликда қўйидагича ифодаланади..

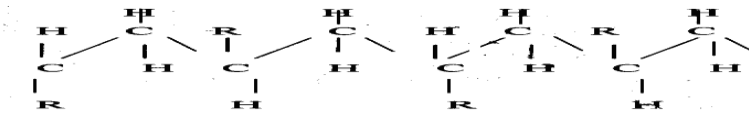


Синдеотактик полимерлар

текисликда

қўйидагича

тасвирланади.



Изотактик ва синдеотактик полимерлар умумий стереотартибли полимерлар ёки стереорегуляр номи билан юритилади. Баъзан макромолекула стереоблок структурали қисмлардан, яъни изотактик ва атактик тузилишга эга булган тузилишлардан ташкил топиши ҳам мумкин. Макромолекула занжирида элементар бўринларнинг жойлашишига қараб регуляр ва норегуляр полимерларга бўлинади. Регуляр полимерларга мисол қилиб каучукни келтириш мумкин. Каучук макро молекуласида изопрен бўғини бир-бири билан 1.4 ҳолатда яъни

бош-думга бирикган. Сунъий полимерлардан полихлоретилен: Агарда элементар бўғинлар тартибсиз бирикса яъни бош-думга ёки «бош-бош»га ҳолатда макромолекула ҳосил қилса бундай полимерлар норегуляр полимерлар деб аталади. Бундан ташқари полимерларнинг элементар бўғинлари стереорегуляр тузилишга эга бўлади. Стереорегуляр полимерларда мономер бўғини текисликда аниқ ҳолатда жойлашганлигидан ташқари фазовий тузлишда ҳам тартибда жойлашади. Иккала ҳолатда ҳам мономер бўғини «бош-дум»га кўринишида бирикади.

1. Полимерларни синтез қилишда ёки ишлатиш вақтида мономер ўғинларининг жойлашиши регуляр ва норегуляр кўринишда бўлади. Бундай ҳолатда полимернинг тузилиши унинг хоссаларига таъсир қилиши мумкин. Макромолекуланинг регуляр тузилиши унинг механик, физик ва бошқа хоссаларига таъсир этади. Регуляр полимерларда макромолекула занжири бир -бирига жуда яқин жойлашган бўлиб, макромолекулаларнинг бир-бирига молекулалараро кучнинг таъсир самарадорлиги(эффекти) юқори бўлади. Юқори молекуляр бирикмалар ҳақида маълумот.

Таъкидлаш керакки макромолекула занжирида, ҳаракатчан водород атомлари ва поляр гуруҳларини бир-бирига жуда яқин жойлашган вақтида уларнинг бир-бирига молекулалараро таъсирининг самарадорлиги, фаол водороднинг ва макромолекуланинг мусбат бўғинларининг манфий бўғинларига таъсирида намоён бўлади. Мономер бўғинлари макромолекулада регуляр жойлашган бўлса, унинг кристалланиши учун шароит туғилади.

Назорат саволлар.

1. Макромолекула нима, улар ҳақида сўзлаб беринг.
2. Мономерлар ва мономер бўғин ҳақида нима биласиз.
3. Сополимерлар, блок сополимерлар, уларнинг тузилишидаги фарқи

4. Пайванд сополимерларнинг блок сополимерлар тузилишидаги фарқи нимада.

5. Полимерларнинг идентик даври ҳақида нима биласиз.

6. Атактик полимерлар текисликда қандай ифодаланади.

7. Изотактик полимерлар текисликда қандай ифодаланади.

8. Стереорегуляр полимерларга мисоллар келтиринг.

9. Регуляр ва нерегуляр полимерларга мисоллар келтиринг.

10. Макромолекуланинг самарадорлиги деганда нимани тушунаси.

Адабиётлар рўйхати.

1. Мусаев У.Н., ва бошқалар. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошкент. Университет. 2000. 350 бет.

2. Асқаров М.А., Ёриев О., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва кимёси, Тошкент. Ўқитувчи. 2010. 250 бет.

2 -мавзу. Молекулалараро таъсир кучининг катталиги ва уни баҳолаш. Кооператив эффект. Макромолекуланинг жойлашиш зичлиги.

Режа:

1. Мономерлар ва уларнинг тузилиши.
2. Полимерланиш термодинамикаси.
3. Полимерланиш реакцияларини амалга оширишда энталпия ва энтропия жараёнлари.

Иборали ва таянч сўзлар:

Валент боғ, атомлараро куч, молекулалараро куч, ориентацион, индукцион, дисперсион.

Физик-кимё курсидан маълумки, кимёвий жиҳатдан валентликлари туйинган электрон нейтрал молекулалар бир-бирига яқин келганда ўзаро тортишади. Демак молекулаларни бир-бирига тортиб турадиган молекулалараро куч мавжуд. Бу кучлар

таъсирида газлар суюкликга айланади, молекулалар бир-бирига тортишиб мустаҳкам кристалл ҳосил қилади, бир хил молекулалар, яни мономерлар бирикиб, ЮМБ лар ҳосил қилади. Молекулалараро куч ҳам атомлараро куч каби электр табиатига эга. Молекулалараро куч уч хил (эффактдан) ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлардн иборат. Молекулалараро куч Ван-дер-Ваалс кучи деб ҳам аталади. Қутбсиз молекула, ўз атрофида туғма дипол моментига эга бўлган молекулалар таъсирида кутбланади. Натижада кутбланган молекулада индукцион дипол вужудга келади. Шундай қилиб бу молекулалар бир-бирини тортади. Бу тортиш кучи индукцион тортишиш кучи ёки индукцион эффект деб аталади. Унинг энергияси кутбли молекулаланинг туғма диполи (μ) га ва туғма диполи бўлмаган, яъни кутбсиз молекуланинг кутбланувчанлик (a) га пропорционал бўлади.

$$V_i = - a \mu^2 / r^6$$

Туғма диполи бор молекула билан туғма диполи бўлмаган кутбсиз, молекула орасидаги тортиш кучи ориентацион, индукцион ва дисперсион кучлар йиғиндисига тенг:

$$V_{\text{орт}} = V_0 + V_i + V_d = - n/r^6$$

Бу эрда n -тортишиш константаси, r -молекуланинг радиуси.

Бир-бирига ўзаро таъсир этувчи молекулалар якиклашганда улар орасида итариш кучи пайдо бўлади. Молекулалар ўртасидаги итарилиш кучи $V_{\text{ум}} = m/r^{12}$ га тенг. Бу эрда m - итарилиш константаси. Молекулалараро куч тортишиш ва итарилиш кучларининг йиғиндисига:

$$V = V_{\text{орт}} + V_{\text{ум}} = -n/r^6 + m/r^{12}$$

Юкори молекуляр бирикмада макромолекуляр ҳар вақт бир-бирлари билан ўзаро таъсирда бўлади. Шунинг учун

макромолекулаларнинг хоссаларини баҳолашда уларнинг валент боғларини хусусияти ва макро молекулалараро таъсирнинг табиатига ахамият бериш керак. Индукцион эффект кучи валент кучларидан 100 марта кичик. Молекулалараро куч валент боғланиш каби электр табиатига эга, аммо у электронларнинг силжиши билан боғлиқ, бўлган ўзгаришларга боғлиқ эмас.

Кутбли молекула кутбсиз молекулага таъсир этиши натижасида молекулар маълум тартибда жойлашади.

Бундай жойлашишини ориентацион эффект деб аталади.

Индукцион молекулалараро куч молекулалар бир-биридан узоқлашган сари камаяди. Молекуляр массанинг ортиши билан молекулалараро таъсир кучи орта боради. Молекулалараро таъсир кучининг манбаи атомлар ҳисобланганлиги учун ЮМБларнинг таъсир кучи, валентлик кучининг миқдоридан ортиқ бўлади. ЮМБларнинг хоссаларига водород боғининг таъсири жуда катта бўлиб, унинг энергия миқдори 20-40 кДж/моль ни ташкил этади. Водород боғ целлюлоза, оксиллар ва маълум сунъий юқори бирикмаларнинг хоссаларига катта таъсир кўрсатади. ЮМБларнинг эритмаларининг қовушқоқлигининг юқори бўлишлиги, механик хоссалари, эришдан олдин букиши ва иплар ҳосил қилиши унинг молекулалараро таъсир кучининг катталиги билан боғлиқдир.

ЮМБ ларнинг молекулалараро таъсир кучининг катта бўлиши билан у кўйи молекулали бирикмалардан фарқ қилади. Молекулалараро таъсир кучининг максимал миқдори макромолекулаларнинг бир-бирига нисбатан параллел ҳолатда жойлашганда ва у бир томонга йўналган бўлганда намоён бўлади. Макромолекула занжирини айрим бўлимларнинг кўшни бўлимларга нисбатан ориентацияланиши макромолекулянинг "коопретив эффекти" деб аталади. Макромолекуланинг бир-бирига нисбатан зич жойлашганлиги ҳам макромолекулалараро кучининг миқдорини ошишига сабаб бўлади.

Макромолекуланинг регуляр тузилиши катта аҳамиятга эга бўлиб, функционал гуруҳлар тўғри жойлашганда мусбат зарядли бўлимлар билан манфий зарядли бўлимлар билан ўзаро таъсирланишувига қўлай шароит туғилади.

Назорат саволлар

1. Мономерлар ишлаш принципи қандай?
2. Мономерлар тузилишини чизиб беринг.
3. Полимерланиш термодинамикаси моҳияти
4. Полимерланиш реакцияларини амалга оширишда энталпия ва энтропия жараёнлари.
5. Ориентацион эффект деб нимага айтилади?
6. Коопретив эффект" деб нимага айтилади?

Адабиётлар рўйхати.

1. Х.Р Рустамов. Физик кимё. Т., Ўзбекистон нашриёти 2000 йил. 487 бет.
2. Мусаев У.Н. ва бошқалар. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошкент. Университет. 2000. 350 бет.
3. Асқаров М.А., Ёриев О. Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва кимёси. Тошкент. Ўқитувчи. 2010. 250 бет.

3- мавзу: Инициаторлар иштирокида полимерланиш. Франк Рабинович эффекти. Итцирлаш эффекти.

1. Радикал полимерланиш босқичлари.
2. Полимерланиш реакциялари кинетикаси
3. Сополимерланиш жараёни

Иборали ва таянч сўзлар:

Инициатор, эффект, иницирлаш, эритувчи, босим, иссиклик таъсири, тенглама, константа, ингибитор, регулятор, эластик, пластик.

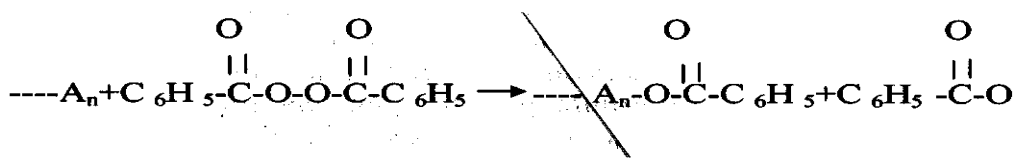
Полимерланиш жараёнларида инициаторли полимерланиш ўзининг осонлиги ва кам энергия талаб қилиши билан ажралиб туради. Шу

сабабли барча мономерларни полимерлашда реакция махсус инициаторлар иштирокида олиб борилади. Инициаторларнинг аҳамияти уларнинг осонлик билан парчланиб эркин радикаллар ҳосил қилишидандир. Полимерланиш реакция вақтида инициатор мономерга жуда қисқа масофада жойлашган бўлиб (г,у) диссоциацияга учраши мумкин бўлган масофада туради ва шу масофада эркин радикалларга парчланади. Радикалнинг ўртача мавжудлик вақтини Эйнштейн формуласи орқали топилади.

бу эрда t -радикалнинг ўртача мавжудлик вақти 10^{-10} сек, D -диффузия коэффициенти 10^{-5} см²/сек, r - $4 \cdot 10^{-8}$ см.

Радикал ўртача мавжудлик вақтида бир-бирига жуда хам яқин жойлашган бўлиб, шу вақтда у яна бирлашиши мумкин. Радикалнинг бундай ҳолатини қафас эффекти ёки Франк-Рабинович эффекти деб аталади.

Инициаторларга мисол қилиб бензоил пероксид, водород пероксид, азо-бис-изобутеронитрил ва калий, натрий, аммоний персульфатларни келтириш мумкин. Инициаторлар полимерланиш жараёнини бошланиши учун мономер оғирлигини 0,01 - 1% миқдорда қўшилади. Масалан: бензоил пероксид 60° дан юқори ҳароратда қиздирилганда иккита бензоат гурухли радикаллар ҳосил қилади. У парчланиб фенил гурухли эркин радикаллар ҳосил қилади.



иккала бензоат ва фенил радикаллар мономер молекулалар билан бирикиб полимерланишнинг фаол марказларини ҳосил қилади.

Ҳар хил инициаторлар бир хил мономерларнинг реакция тезлигига хар хил таъсир қилади. Масалан: бутадиен, стирол ва акрилонитрил 1% перикис бензоил иштирокида полимерланганда уларнинг полимерланиш тезлиги 1:500:100000 нисбатда бўлади. Агарда полимерланиш диазоаминолбензол иштирокида олиб борилса 1:3:25 нисбатда бўлади.

Шунингдек, инициаторнинг табиати ҳар хил мономерларни полимерланиш тезлигига ҳар хил таъсир кўрсатиши унинг бирламчи радикаларининг фаоллигин йўқотишига боғлиқ.

Саноатда полимерларни ишлаб чиқаришда инициаторларга қўйидагича талаб қўйилади:

- жараён ҳароратида эркин радикалларга осон парчланиши;
- оддий шароитда улар барқарор бўлиши;
- инициаторнинг парчланиш тезлиги эритувчининг табиатига боғлиқ бўлмаслиги;
- ҳамда иницирлаш тезлик константаси $K=10^4 - 10^6$ сек га тенг бўлиши талаб этилади.

Иницирлаш радикал полимерланишда инициаторнинг миқдори ва табиати муҳим аҳамиятга эга. Иницирлаш тезлиги инициаторнинг радикалларга парчланишига боғлиқ.

$$R_i = 2fk_i (Ж) = k_i (Ж)$$

R_i - иницирлаш тезлиги,

k_i - инициаторнинг радикалга айланиш тезлик константаси,

f - иницирлаш эффекти, 0,3-0,8 бўлади,

Ж- инициаторнинг концентрацияси.

Мономерларнинг концентрациясини таъсири -радикал полимерланиш.

Радикал полимерланишда умумий реакция тезлиги жараён бошида мономерларнинг концентрациясига тўғри пропорционал, инициатор концентрациясининг квадрат илдизига тесқари пропорционал:

$$V = K_p [Ж]^{1/2} [М]$$

V - полимерланиш тезлиги,

K_p - полимерланиш реакция тезлик константаси,

$[Ж]$ - инициатор миқдори,

$[М]$ - мономер концентрацияси,

$K_p = K_{pс} [k_{tс} / k_{yз}]^{1/2}$ $K_{pс}$ - занжирнинг ўсиши, $k_{yз}$ -занжирнинг ўзилиши.

Радикал полимерланишда ўртача полимерланиш даражаси мономер концентрациясига тўғри пропорционал, инициатор концентрациясининг квадрат илдизига тескари пропорционал бўлади: $X_p - K_p [M] / J^{1/2}$

X_p - ўртача полимерланиш даражаси,

K_p - полимерланиш реакция тезлик константаси,

$[J]$ - инициатор миқдори,

$[M]$ - мономер концентрацияси,

Радикал полимерланиш жараёни эритмада олиб борилганлиги учун, мономер концентрациясининг камайиши эритувчи молекуласининг реакцияда иштирок этиш эҳтимоллиги ортиб боради ва фаол марказни ўзатишига сабаб бўлади. Натижада ўртача полимерланиш даражасининг пасайишига олиб келади.

Радикал полимерланишда турли факторларнинг таъсири

Радикал полимерланиш жараёнига иссиқлик инициатор, ингибиторларининг миқдори ва табиати, мономер концентрацияси эритувчи ва босимнинг таъсири асосий факторлардандир.

Иссиқлик таъсири – маълумки ҳарорат кўтарилиши билан кимёвий реакцияларнинг тезлиги орта боради. Полимерланиш жараёнининг иссиқлик таъсирида тезлашиши билан бир қаторда тизимда ўзатилаётган элементар реакцияларнинг тезликлари ҳам ортади. Яни фаол марказнинг ҳосил бўлиш тезлиги билан, занжирнинг ўсиш тезлиги, шунингдек занжирнинг узилиш тезлиги ҳам тезлашади, натижада полимерланиш тезлиги сусайиб, ҳосил бўлган полимернинг ўртача молекуляр массаси камаяди. Бундан ташқари молекуляр бирикмалар фракциялари миқдори ҳам кўпаяди. Занжирнинг ўсиш тезлиги ортиши натижасида занжирнинг узунлиги ўзгармаган ҳолда полимернинг массаси ортиб боради. Вант-Гофф қонунига мувофиқ жараён ҳарорати 10° га ошганда полимерланиш тезлиги 34 баробарга ортиши мумкин. Масалан стиролнинг 20° ҳароратдаги бензоил пероксид иштирокида полимерланиши бир йил давом эца, ҳосил бўлган

полистиролнинг массаси 550000 атрофида бўлади. Агар бу реакция 120°да олиб борилса жараён 24 соатда тугайди. Аммо молекуляр масса 167000 дан ошмайди.

Полимерланиш жараёни юқори хароратда олиб борилганда тизимда бир қатор бир-бирига қарама –қарши реакцияларнинг тезлашауви натижасида ҳосил бўлган полимерларнинг физик, механик ва бошқа хоссалари ёмонлашади ва унинг молекуляр массаси камаяди.

Еритувчининг таъсири -эритмада мономернинг миқдори ортиши билан полимерланиш жараёнининг умумий тезлиги ва ҳосил бўлаётган полимернинг молекуляр массаси ортиб боради.

Полимерланиш жараёнида иштирок этмайдиган инерт эритувчи муҳитида полимерланиш тезлиги кўйидаги эмпирик тенглама билан ифодаланади.

$$V_{\text{ум}} = K \cdot [M]^2$$

$V_{\text{ум}}$ – полимерланиш тезлиги,

K - полимерланиш тезлик константаси 1-1,5 атрофида,

M - молекуланинг концентрацияси,

Айрим ҳолларда тизимда мономер концентрариясининг камайиши билан полимерланиш жараёнида эритувчи молекуласининг иштирок этиши кузагилган.

Босимнинг таъсири -радикал полимерланиш реакциясига босимни таъсирини К.Вил ўрганиб, 100 атмосфера ва ундан юқори босимда бир вақтни ўзида полимерланиш тезлиги ва полимерланиш даражаси ошади деган хулосага келди. З.Л.Раговин ва унинг шогирдлари томонидан 8 атмосфера босимда метилметаакрилатнинг полимерланиш тезлиги атмосфера босимидагига қараганда уч марта ошиши аниқланган.

М,Еванс ва М.Поляни таклиф этган формулага мувофиқ

$$d \ln K_1 / dP = -V / RT$$

кимёвий реакциясининг тезлик константаси K , босим ошиши билан ортади.

Саноатда юкори босимда полимерлаш кенг қўлланилади. Баъзи мономерлар атмосфера босимида полимерланмайди, юкори босимда эса полимерларнинг ҳосил бўлиш фоизи ошади. Босимнинг ошиши юкори молекуляр бирикмаларнинг физик ва кимёвий хоссаларига таъсир кўрсатади.

Ингибиторлар ва регуляторлар

Полимерланиш реакциясини бутунлай тухтатувчи кимёвий моддалар ингибиторлар деб аталади. Полимерлар олиш учун хом ашё ҳисобланган мономерларни муддатидан олдин полимерланишдан сақлаш учун улар ингибитор 0,1 - 1,5% миқдорда аралаштириб қўйилади. Ингибитор эркин радикалга парчаланиб макрорадикал ёки фаол марказ билан бирикиб уларни ўсишдан тухтади, яъни занжир узилади. Ингибиторлар сифатида гидрохинон, ароматик аминлар, нитробирикмалар, феноллар, мис, темир, қалайнинг органик бирикмалари ингибитор сифатида ишлатилади.

Регуляторлар ингибиторлардан фаркли улароқ занжир ўсишини тухтатиб керакли молекуляр массага эга бўлган полимер олишга ёрдам беради. Регуляторни қўлланиши натижасида занжирнинг ўзатилиш тезлиги ўсиш тезлигига яқин бўлади. Регулятор сифатида алифатик меркаптанлар қўлланилади.

Регулятор макромолекуладаги қўшбоғларга бирикиб тармоқли уч ўлчамли тузилишга эга бўлган полимерларни ҳосил бўлишига тусқинлик қилади натижада каучукнинг эластиклик ва пластиклик хоссалари ўзгармайди.

Радикал полимерланишда кислород ва қўшимча моддаларнинг таъсири

Маълумки кислород радикал полимерланиш жараёнида муҳим рол ўйнайди. Кудалик мономерлар албатта ҳаво атмосферасидан маълум миқдордаги, кислородни ютади. Шу сабабдан мономерларга ютилган кислород радикал полимерланиш жараёнига ижобий ёки

Айрим ҳолларда перикс радикаллари ўзаро бирикиб, занжирни усиши тўхтайдиган натижада паст молекуляр массали полимерлар ҳосил бўлади.

Кислород таъсирида, кўпчилик мономерларнинг полимерланиш жараёни секинлик билан бошланиб, кейинчалик индуктив вақт оралиғи ўтгандан сўнг, жараёни тезлиги кескин ортада, бу ҳолат пероксид радикаллари фаол марказларини ҳосил қилиб жараёни тезлашганлигини кўрсатади. Масалан бу ҳодиса винилхлорид, акрил кислотасининг ҳосилалари, стирол ва бошқа мономерларда кўзатилади.

Шундай қилиб, мономер таркибида учрайдиган қўшимча моддалар полимерланиш жараёнини секинлаштириши ёки бутунлай тўхтатиб қўйиши мумкин. Шунинг учун мономерлар қўшимча моддалардан тозаланиши лозим.

Радикал полимерланишда молекуляр массавий тақсимланиш

Молекуляр полимерланишда молекуляр массавий тақсимланиш мураккаб кўринишда бўлади. Юқори молекулали бирикмаларнинг олиниш усулига қараб, макромолекуладаги бўғинлар сони ва полимерланиш даражаеи бир-биридан фарқ қилади, шунинг учун уларнинг узунлиги ва молекуляр массаси турлича бўлади. Полимерларга хос бу хусусият полидесперслик деб айтилади. Шу сабабдан полимерлар учун муҳим катталик ўртача қийматга эга бўлиб, ўртача молекуляр масса билан ифодаланади. Ўртача молекуляр массалари бир хил бўлган полимерларда ҳам полидесперслик ҳар хил бўлиши ва бир-биридан кескин фарқ қилиши мумкин. Бу фарқни миқдорий жиҳатдан характерлаш учун иккинчи муҳим катталик молекуляр массавий тақсимланиш тушунчаси киритилган. Полимерларда алоҳида олиган макромолекулаларнинг массаси бир-биридан қанчалик кескин фарқ қилса, полидесперслик шунчалик юқори

ва полимерлар кенг чегарадаги молекуляр массавий тақсимланишга эга бўлади.

Назорат саволлар.

1. Франк-Рабинович эффекти.
2. Бензоил пероксидни радикалларга айланиш механизми.
3. Инициаторларни мономерларга таъсири ҳақида мисоллар келтиринг.
4. Инициаторларга саноатда қандай талаблар қўйилади.
5. Радикал полимерланишда иссиқликнинг таъсири.
6. Радикал полимерланишда эритувчининг таъсири.
7. Радикал полимерланишда босимнинг таъсири.
8. Радикал полимерланишда мономерлар концентрациясининг таъсири.
9. Радикал полимерланишда ингибиторлар ва регуляторларнинг таъсири.
10. Радикал полимерланишда кислород ва қўшимча молдаларнинг таъсири.
11. Радикал полимерланишда молекуляр массавий тақсимланиш.

Адабиётлар рўйхати.

1. Х.Р.Рустамов. Физик кимё. Т., Ўзбекистон нашриёти 2000 йил. 487 бет.
2. Мусаев У.Н. ва бошқалар. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошкент. Университет. 2000. 350 бет.
3. Асқаров М.А., Ёриев О., Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва кимёси. Тошкент. Ўқитувчи. 2010. 250 бет.
6. .Н. Зилберман и др. Примери и задачи по химии высокомолекулярных соединений. Москва. Высшая школа. 1999 -200с

4 –мавзу: Поликонденсатланиш реакцияларининг ўзига ҳос жихатлари

Режа:

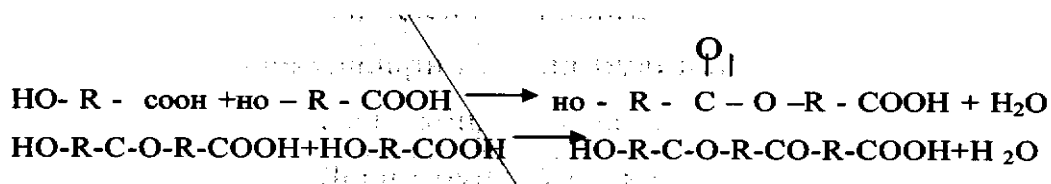
1. Поликонденсацияланиш реакциялари.
2. Поликонденсацияланиш реакцияси кинетикаси
3. Гомо ва гетерополиконденсация реакциялари

Иборали ва таянч сузлар:

Поликондецатлаш, функционал гуруҳдар, гомополиконденсатлаш, гетрополикондецатлаш поликонденсатлаш термодинамикаси, полимерланиш даража-синтезлик константаси

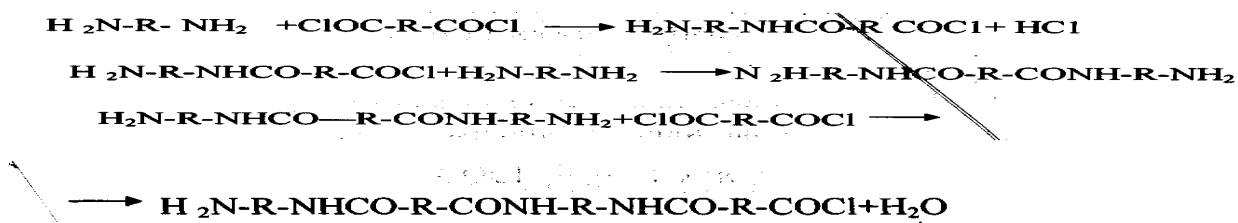
1. Поликонденсатланиш реакциялари

Поликонденсатланиш реакцияси деб таркибида икки ёки ундан куп функционал гуруҳи булган мономерларнинг бир-бири билан таъсирланиши ёки полимернинг реакцией крбилиятли гуруҳлари билан таъсирланиши, хдмда хосш булган полимерлар макромолекулаларини узаро таъсирланиши натижасида юкрри молекуляр модалар хрсил булишига айтилади. Поликонденсатланиш натижасида макршомолекулаларни хосил булиши учун органик кимё фанидан маълум булган Хохлаган конденсатланиш ёки бирикиш реакциясидан фойдала-ниш мумкин. Лекин бундай реакцияларда мономерларда турли хил ёки бир хил камида икки функционал гуруҳи булиши керак. Одатда конденсатланиш реакциялари натижасида полимер билан куии молекуляр моддалар хдм (су в, спирту аммиак, водород хлорид ва *.к.) ажралиб чихади. Мисол тарицасида пош!етерификацияланиш реакцияларини курайлик:



ва х,.к.

Бу реакция натижасида оксикислрталарни узаро таъсирлашиши натижасида сув молекуласи ажралиб чиқади. X ва реакцияда давомида полиэфир ҳосил булади. Худди шундай ҳиаминлар билан икки асосли кислоталарнинг бихлорангидридлари реакцияга йфиши натижасида 5 ҳосил булади:



Бу реакцияларда полимерланиш реакцияларидан фаркли уларок ҳосил булган полимерларнинг бўлимларг мономерларнинг тузилишидан фарк қилади.

Поликонденсатланишнинг иккала ҳлида ҳам реакция натижасида ҳосил булган макромолекулаларнинг четки қисмларида функционал булади ва улар занжирни узишига қаршидир. Поликонденсатланиш реакциясининг ҳар бир босқичидаги моддалар қарорли булиб уларни ажратиб олиш мумкин. Бу хусусият поликонденсатланиш реакциясининг полимерланишдан асосий фарқларидан бириди.

2. Поликонденсатланишнинг турлари. Гомополлконденсациялаш. Гетро поликонденсациялаш. Сополлконденсациялаш

а) поликонденсатлаишига фақат бифункционал гуруҳли мономерлар қатнашса реакция натижасида қизиксимон тузилишли полимер ҳосил булади. Бундай поликонденсатлаишига қизикли поликонденсатлаш дейилади. Юқорида келтирилган полиэфирлар ва полиамидлар олиш реакциялари мисол бўла олади.

б) иккидан ортиқ функционал гуруҳли мономерларни поликонденсатцияланиши натижасида тормоқланган полимер ҳосил булади. Бундай реакцияларга фазовий поликонденсатланиш дейилади.

Масалан: глицерин билан фтал кислотасининг- поликонденсатланиши натижасида тўрсимон кўринишга эга бўлган полимер ҳосил бўлади;

В) поликонденсацияга энг камида икки функционал гуруҳ, тутган битта мономер учраса бундай реакцияга гомополиконденсатланиш дейилади. Масалан:

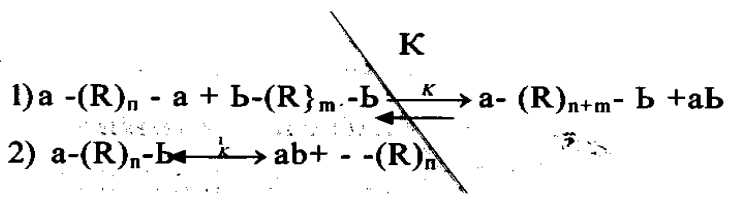
г) таркибидан функционал гуруҳ тутган энг камида икки мономер бир-бири билан узаро таъсирлашиб полимер ҳосил килса бундай реакцияга

д) икки ва ундан куп бир турли мономерлар поликонденсатланса бу реакцияга сополшсонденсатланиш дейилади. Масалан: аминокпропон кислотаси билан аминокешт кислотасини узаро реакциялари:

Поликонденсатланиш термодинамикаси

Поликонденсатланиш реакцияси давомида икки хил мувозанатга эришиш мумкин:

1) ҳосил бўлган қуйимолекуляр модда билан полимер орасида, полимер билан ҳосил бўлган цикл бирикма орасида.



Къ ва К -лар мувозанат константалари. 1С-чизиксимон модда билан циклик бирикмаларнинг термодинамик потенциалл сатҳи фарқиға боғлиқ.

$$\Delta G^0 \text{ қ } \Delta H^0 - T\Delta S^0 \text{ қ } -RT \ln K' \quad (6.3.1)$$

АО⁰, АН⁰ ва А⁸ лар термодинамик потенциал, полимерни ҳосил бўлиши эса бимолекуляр реакцияни туриға киради.

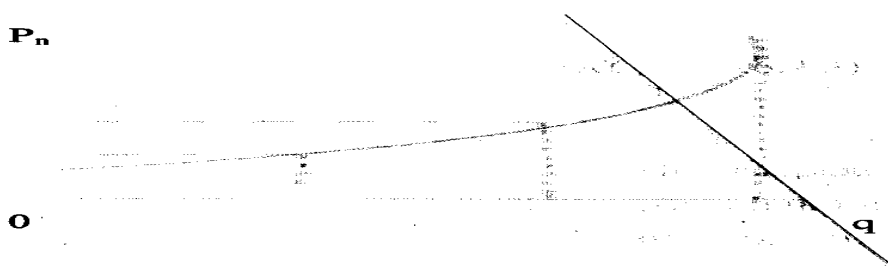
Шунинг учун концентрация камайганда циклик бирикманинг ҳосил бўлиши кучаяди. Концентрашни купайиши эса чизиксимон \ полимер ҳосил бўлиш имкониятини оширади.

К ни қийматига қараб поликонденсатланиш мувозанатли ва мувозанатсиз поликонденсатланиш реакцияларига бўлинади. Одагда $K=10-100$ гача қийматларга эга булса полимернинг молекуляр массаси ва реакциянинг унуми мувозанатдаги мономерни концентрациясига боғлиқ бўлади. Бундай реакциялар мувозанатли ёки қайтар поликонденсатланиш дейилади. Агар $K > 1000$ бўлса поликонденсатланиш реакцияси мувозанатиз ёки қайтмас реакция бўлади. Масалан, дихлорангидридларнинг диаминлар билан поликонденсатланишида $K > 1015$; қайтар поликонденсатланишда ҳосил бўлган қуйи молекуляр модда билан полимер орасида жуда тез мувозанат ҳосил бўлади. Шунинг учун қайтар поли-конденсатланишда полимери унумини купайтириш учун ҳосил бўлаётган қуйи молекуляр моддани реакция мухитдан чиқариб турилади.

Поликонденсатланиш кинетикаси

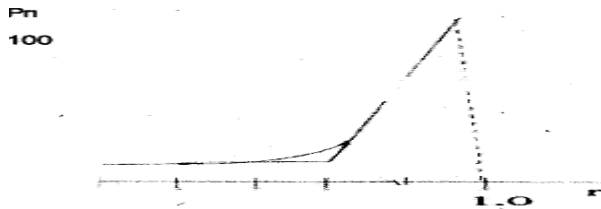
а) чизиксимон поликонденсатланишда реакциянинг тезлиги сарф булаёган компонентларнинг бирортасини концентрациясига боғлиқ булади.

~~$$P_n = \frac{C_0}{C} = \frac{1}{1-q} = 1 + KC_0T \quad (6.4.3)$$~~



у ифодадан куришиб турибдики P_n реакция давомида ортиб бо-риши маълум булди.

~~$$P_n = \frac{1+r}{1+r-2rq} \quad (6.4.4)$$~~



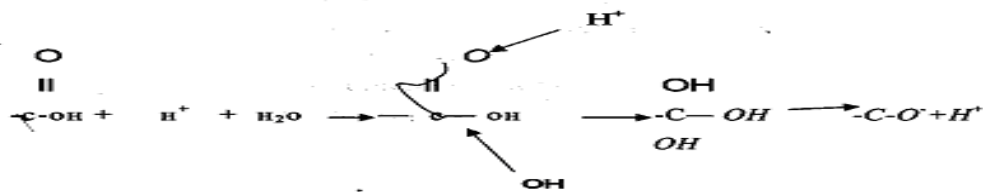
2-расм. Полимернинг молекулар массасини боғлиқлиги

2-расмда полимернинг молекулар массасини \bar{r} ниқийматига боғлиқлиги кўрсатилган. Расмдан кўриниб турибдики, фақат $\bar{r} = 1$ га яқинлашгандагина молекулар масса тез орта бошлайди.

Поликонденсатланиш тезлиги ва полимер молекулар массасига хароратнинг тасири

Поликонденсатланиш реакциясининг иссиқлик эффекти (8-10 кал) кичик бўлгани учун, реакция харорати полимернинг молекулар массасига кам таъсир қилади. Лекин харорат оширилиши системани паст температурада эришиш мумкин бўлмаган мувозанат ҳолатига келишини тезлаштиради. Харорат оширилганда реакцияда ажралиб чиқаётган қуйи молекулар моддаларни юқотиш осон бўлади, бу эса поликонденсация мувозанатини юқори молекулар моддалар ҳосил бўлиш томонига силжишига олиб келади. Лекин бу хароратни специфик таъсири натижаси эмас. Бундай эффектга реакцион аралашмага инерг газ юбориш, вакуум ҳосил қилиш х.к. орқали ҳам эришиш мумкин. Бироқ харорат оширилганда қиска вақт ичида энг юқори полимерланиш даражасига эришилади. Амалда реакция бошида мувозанат ҳолатига тезроқ эришиш учун поликонденсатланиш юқорирок хароратда олиб борилади, кейин эса полимернинг молекулар массасини ошириш учун реакцион аралашма бирмунча совутилади. Одатта поликонденсатланиш реакцияси тезлигини ошириш учун X катализаторлардан ҳам фойдаланилади. Кўпчилик ҳолларда (минерал кислоталар, нордон тузлар, органик сулфокислоталар, ишқорлар, металлларнинг галогенидлари оддий конденсатланиш реакцияларига

кандай католлизаторлик қилса, поликонденгатланишда ҳам шундай вазифани утайди. Масалан, полиэтерификация реакциясида кучли кислоталар, COOH гурухни протонлаб актив ҳолатга



келтиради:

Цикл бирикмаларнинг полимерланишига ўхшаш полимерларни циклик структурага катализатор имкон яратади. Температуранинг ортиши мувозанат ҳолатига ва мувозанатдаги полимер молекуляр массасига таъсир қилмайди, балки системанинг мувозанатга келишини тезлаштиради.

Назорат саволлар

1. Поликонденсатлаш реакциясининг йўналиши қандай мезонларга боғлиқ.
2. Поликонденсатланиш термодинамикаси нима.
3. Поликонденсатланиш кинетикаси нима.
4. Поликонденсатланиш реакция мономерларининг концентрациясига боғлиқлик тенгламаси.
5. Полимерланиш даражасини реакцияни ортиш даражасига боғлиқлиги.
6. Полимернинг молекуляр массасини полимерланиш даражасига боғлиқлиги.
7. Полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасига ҳароратнинг таъсири.

Адабиётлар рўйхати.

1. 2. Мусаев У.Н. ва бошқалар. Полимерлар кимёсидан практикум. Тошкент. Университет, 2000. 350 бет.
2. Асқаров М.А., Ёриев О. Ёдгоров Н. Полимерлар физикаси ва кимеси. Тошкент. Уқитувчи. 2010. 250 бет.

АМАЛИЙ МАШҒУЛОТЛАР

1-амалий машғулот: СТИРОЛНИ МАССАДА ПОЛИМЕРЛАНИШ КИНЕТИКАСИ

Ишдан мақсад: Стиролнинг инициаторни турли хил конентрацияларида полимерланиш тезлигини ўрганиш ва инициатор буйича реакциянинг тартибини топиш.

Реактивлар: Стирол, азо-бис-изо-бутиронитрил, гексан ёки петролей эфири, инерт газ.

Жих,озлар: Рефрактометр, 20°C ва 70°C ли термостат, шлиф пробкали пробиркалар (3 та), бюкслар (3 та), 100 см³ ли стаканлар (3 та), пипетка, узун игнали шприц, шпател, соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Учта шлифли пробиркага 15гр дан стирол қуйиб 0,2; 0,5; ва 1 % (Мономер огирлигига нисбатан) инициатор қўшилади. Инициатор соат шишасида аналитик тарозида аниқлик билан тортиб олинади. Хосил қилинган эритмалар инерт газ билан 10 минут пуфлаб юборилади (тозаланган азот бўлса ҳам бўлади). Сўнгра пробиркалар оғзи беркитилиб, 70°C ли термостатга жойлаштирилади. Хар 10 минутда пробиркалардан шприц ёрдамида бироз эритма олиб рефрактометрда синдириш кўрсаткичи топилади. Олинган натижалар қуйидаги 1 - жадвалга ёзилади:

Жадвал – 1

Микдор, г		Инициатор,	Вақт, мин	n_D^{20}	Полимер	
мономер	Инициатор				г	%

Полимер унумини рефрактометр ёрдамида аниқлаш, эритма синдириш кўрсаткичининг полимерланиш жараёнида (вақт бирлигида) ўзгаришига асосланган, чунки мономер ва полимер

учун n_D хар хил. Синдириш кўрсаткичи билан полимер унуми орасидаги боғлиқлик 2 - жадвалда келтирилган.

Жадвал – 2

Полимер унумининг n_D^{20} —га боғлиқлиги

n_D^{20}	полимер унуми, %	n_D^{20}	полимер унуми, %
1,5420	0	1,5500	16
1,5429	2	1,5504	17
1,5435	3	1,5508	18
1,5441	4	1,5511	19
1,5446	5	1,5515	20
1,5451	6	1,5518	21
1,5455	7	1,5520	22
1,5461	8	1,5523	23
1,5465	9	1,5525	24
1,5468	10	1,5528	25
1,5475	11	1,5531	26
1,5482	12	1,5534	27
1,5488	13	1,5537	28
1,5492	14	1,5540	29
1,5495	15	1,5543	30

Реакция тезлигини мол/л · сек да қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$V = \frac{X \cdot d_m \cdot 1000}{t \cdot M_m \cdot 60 \cdot 100};$$

бунда — X – полимер унуми, t – реакция вақти, M_m – мономернинг молекуляр массаси, d_m – мономернинг зичлиги.

Олинган натижалардан фойдаланиб $\lg V$ — $\lg [I]$ координаталарида график чизилиб, ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг тга дан реакциянинг инициатор бўйича тартиби топилади ($\lg V = \lg K + n \lg [I]$).

2-амалий машғулот: Стирол билан метакрил кислотасини

турли эритувчилар иштирокида сополимерланиши

Ишдан мақсад: эритувчи табиатининг сополимерланиш реакциясига таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: Стирол, метакрил кислотаси (ёки акрил кислотаси), диоксан, диметилформаид, пиридин, толуол, азобисизобутиронитрил, КОН нииг 0,1 н сиртли эритмаси, инерт газ.

Жихозлар: Термостат, шлиф пробкали ампулалар (5 дона), қопқоқли стакан (сигими 100 см³), сигими 100 см³ лик кимёвий стаканлар (5 дона), Петри косачаси (5 дона), конуссимон колба (сигами 250 см³) (5 дона).

Ишнинг бажарилиши: 100 см³ сигимли стаканда 30 см³ 2:1 моляр нисбатда тайёрланган стирол билан метакрил кислотаси (МАК)нинг аралашмаси қуйилади. Мономер аралашмасининг оғирлигига нисбатан 0,5 % микдорда инициатор тортиб олиб, унга қўшилади. Инициатор эриб кетгандан сўнг 5 та ампулага шу эритмадан ташқари колган ампулаларга 5 см³ дан толуол, диоксан, диметилформаид ва пиридин қуйилади. Ампулалар инерт газ билан пуфлаб юборилади ва оғизлари беркитилиб 60°C ли термостатга ўрнатилади. Ампулалардаги эритмалар бироз қуюқлашгунча сополимерланиш реакциясини давом эттирилади. Сўнгра ампулалар совутилиб реакцион аралашмалардан бирма-бир алохида стаканларда хосил бўлган сополимер чўктириб олинади. Диоксан ва диметилформаидли эритмалар учун чўктирувчи қилиб сув олинади. Толуол ва пиридинли эритмаларга эса петролей эфири чўктирувчи қилиб олинади. Чўкмаларни ажратиб олинади, ювилади ва қуритилади. Қуритиш ишлари Петри косачаларида, оғирлиги ўзгармай колгунча вакуумли шкафта олиб борилади. Хосил бўлган сополимерларда карбоксил гурухларининг микдори ва ундан фойдаланиб сополимерларнинг таркиби топилади. Карбоксил гурухларининг микдорини топиш учун сополимер

диметилформаид (ДМФ)да эритилиб КОН нинг спиртдаги 0,1 М эритмаси билан титрланади:

$$\hat{E} \cdot \tilde{A} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot f \cdot 0.0045 \cdot 100}{g};$$

бунда К.Г. — карбоксил гурухлар миқдори, %

V_1 ва V_2 — полимер эритмасини ва контрол эритмани титрлаш учун сарф бўлган ишқор эритмасининг миқдори, мл

f —0,1М КОН эритмаси коцентрациясининг тўғирлагич коэффициенти

g —полимернинг оғирлиги

Карбоксил гурухининг миқдоридан фойдаланиб МАК нинг полимердаги миқдори топилади:

$$X_2 = \frac{\alpha \cdot M_{\text{МАК}}}{M_{\text{Ф.Г.}}}$$

бунда X_2 — МАК нинг сополимердаги миқдори, %

$M_{\text{МАК}}$ — МАК нинг молекуляр массаси

$M_{\text{Ф.Г.}}$ — функционал гурухнинг молекуляр массаси

Стиролнинг сополимердаги миқдори $X_1 = 100 - X_2$ дан топилади. Юқоридаги қайд этилган мономерларнинг дастлабки аралашмадаги миқдоридан ва МАК нинг сополимер таркибидаги миқдоридан фойдаланиб M_1, M_2, m_1, m_2 яъни дастлабки аралашмадаги мономерларнинг моляр қисми ва сополимер таркибидаги мономер звеноларнинг моляр қисмлари хисобланиб жадвалга ёзилади.

M_1 ва M_2 ларни коцентрациясини моляр қисмга ўтказиш учун реакцияга олинган хажмий нисбатларни аввало зичлиги орқали оғирлик қисмига ўтказилади. m_1 ва m_2 лар эса қуйидагича топилади:

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

бунда X_1, X_2 — лар мономерларнинг сополимердаги миқдори, % (оғирлиги)

A_1, A_2 – лар M_1 ва M_2 мономерларнинг молекуляр массаси

Олинган натижалар қуйидаги жадвал-3 га ёзилади:

Жадвал - 3

№	Дастлабки аралашма таркиби мол, %		Сополи-мерланиш вақти, мин.	Поли-мернинг унуми		Эри-тув-чи	Сополи-мер таркиби мол, %		Сополи-мерланиш тезлиги, % / мин.
	M_1	M_2		Г	%		M_1	M_2	

M_1, M_2 —стирол ва метакрил кислотасининг дастлабки аралашмадаги концентрацияси, моляр %, m_1, m_2 —стирол ва метакрил кислотасининг сополимердаги миқдори, моляр %;

Вазифа: Сополимер таркибининг эритувчи табиатига боғлиқлигини изоҳланг. Метакрил кислотасининг фаоллигига эритувчиларнинг таъсирини тушунтиринг.

3-амалий машғулот: Полимернинг эритмаларида флори ҳарорати (θ - ҳарорат)ни аниқлаш

Ишнинг мақсади: Полистирол фракцияларининг фазавий диаграммаси ҳосил қилиш ва полимернинг циклогександаги Θ — ҳароратини аниқлаш.

Реактивлар: Ҳар хил молекуляр массали полистирол фракцияларининг циклогександаги турли концентрацияли эритмалари.

Жиҳозлар: Ҳаво термостати, T—16 хилидаги термостат, эритмалар солинган ампулалар.

Ишнинг бажарилиши: Фазавий диаграммаларни ҳар хил таркибли аралашмани кетма —кет қиздириш ва совитиш орқали лойқаланиш ҳароратини нуқталаридан ҳосил қилинади.

Полистирол фракциялари ва циклогексаннинг ҳар хил таркибли аралашмалари солиб кавшарланган ампулаларни 40 — 50°C гача қиздирилган ҳаво термостатига киритиб шу ҳароратда гомоген тиник эритмалар ҳосил бўлгунча вақти — вақти билан ампулалардаги аралашмаларни аралаштирган ҳолда 30 дақиқа ушлаб турилади.

Сўнгра ампулаларни 35°C ли сувли термостатга кўчирилади. Ампулаларни шу ҳароратда 6 дақиқа давомида ушлаб туриб, кейин уларни совута бошланади. Бунинг учун термостат ҳароратини 5°C га камайтирилади ва ҳ.к. Сувли термостатнинг ҳарорати ҳар 10 дақиқада 1 — 2°C га камайиши керак. Ампулалардаги эритмаларнинг лойқаланишини оддий кўз билан кузатилади. Фазавий бўлиниш ҳарорати Тф.б. деб, термостатдаги ампулалар орқасига жойлаштирилган газетадага босма матнни эритма орқали ўқиб бўлмайдиган даражадаги лойқаланиш ҳарорати олинади. Ҳароратни сувли термостатга жойлаштирилган назорат термометри бўйича белгиланади. Ҳамма ампулалардаги эритмалар лойқаланиб бўлгач термостат ҳароратини ошириш орқали уларни қиздира бошланади. Эритмалар орқасидаги газета матнни ўқиш мумкин бўлган ҳолдаги ҳароратини белгилаб олинади. Полимер — эритувчи аралашмасини қиздирилгандаги ва совугандаги фазаларга бўлиниш ҳароратлари 0,5°C дан кўпга фарқ қилиши керак эмас. Ҳар-бир аралашма учун ўртача Тф.б. топилади. Натижалар 4 - жадвалга туширилади.

Жадвал – 4

Натижаларни ёзиш шакли

Фракциянинг молекуляр массаси	Ампулалар тартиб рақами	Концен- трация, г/дл	Тф.б.		
			совут- гандаги	қиздир- гандаги	ўртача

Натажаларни хисоблаш. Олинган натижалар асосида ордиата ўқига Тф.б. абсцисса ўқига эса эритма концентрацияси С ни қўйиб полимернинг ҳамма фракциялари учун фазавий диаграммалар чизилади. Циклогександаги хар хил молекуляр массали полистиролнинг эриш критик ҳароратлари $T_{кр}$ аниқланади. Θ —ҳароратни топиш учун $1/T_{кр} = f(1/M^{0.5})$ боғланишда график чизилади. Бунда М — полимернинг молекуляр массаси. Ҳосил бўлган чизиқни $1/M^{0.5}=0$ гача экстраполяция қилиб $1/0$ нинг қиймати топилади.

Жадвал – 5

Натижаларни ёзиш шакли:

Вазифа: Полистирол — циклогексан системасининг фазавий диаграммасини таҳлил қилинг ва тушунтиринг.

М	$1/M^{0.5}$	$T_{кр}, K$	$1/T_{кр}$	Θ, K	$\Theta, ^\circ C$

4-амалий машғулот: Адипин кислотасининг диэтиленгликол билан поликонденсатланиши

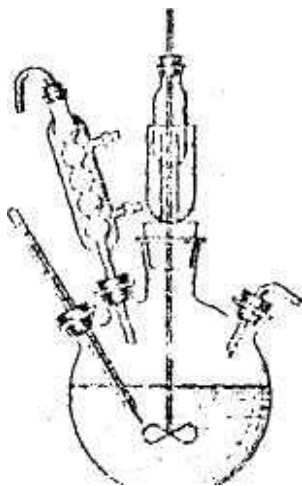
Ишдан мақсад: Поликонденсатланиш реакциясига ҳароратнинг таъсирини ўрганиш.

Реактивлар: Адипин кислотаси, диэтиленгликол, п— толуолсулфо кислота, хлороформ, этил спирти, КОН (0,1 н спиртли эритмаси), фенолфталеин, инерт газ (ёки азот).

Жиҳозлар: 100 см³ сиғимли 4 оғизли колба, механик аралаштиргич, термометр (200°С ли), совутгич, шиша таёқча, стакан ёки колба, резина нок (капиллярлик), соат ойнаси.

Ишнинг бажарилиши: Реакцион колбага (1-Расм) 14,6 гр (0,1 мол) адипин кислотаси, 9,5 мл (0,1 мол) диэтиленгликол ва 0,152 гр (0,8 мол) п — толуолсулфо кислота солинади. Дастлаб қиздирилган Вуд қотишмали ҳаммомга колба ўрнатилади. Найчадан инерт газ ўтказиб қўйилади ва поликонденсатланишни 150°C да олиб борилади. Термометр ўрнатилган жойдан реакция давомида намуна олиб турилади. Биринчи намуна 45 минутда, кейингилари эса ҳар 15 минутда олиб турилади. Шундай ишни 160°, 170° ва 180°C ларда ҳам ўтказилади. Колбадан намуна олаётганда аралаштиргич тўхтатиб турилади ва капиллярли резина ноки билан 1 мл ча намуна олинади. Олинган намуна жуда тезлик билан аввало тортилган стаканга пуфлаб туширилади. Сўнг стаканга 10 мл хлороформ қўйилади ва устига 10 мл этил спирти қўйилиб полимер эритмаси ҳосил қилинади. Эритма 0,1 н КОН нинг спиртли эритаси билан титрланади.

1 - Расм. Поликонденсатланиш реактори



Реакция учун баланс тенгламасини ёзилса қуйидаги ифода ҳосил бўлади:

$$W = C\text{H}_0 + (1 - P) 18\text{H}_0 + 190\text{гH}_0$$

W—реакцион аралашмадан олинган намунанинг оғирлиги, г; H₀ — намунадаги звеноларнинг моллар сони, P—реакциянинг тугалланиш даражаси, г — катализатор моллар сонини звенонинг моллар сонига нисбати. 190 - п

— толуолсулфокислотанинг молекуляр массаси. г =0,004 га тенг, С эса бир эфир боғига тўғри келган полимер звеносининг молекуляр оғирлиги:

$$S = \frac{\dot{I}_a + \dot{I}_D - 2M_B \cdot \text{H}_2\text{O}}{2} = 108$$

M_A —адипин кислотасининг, M_B —еса диетиленгликолнинг молекуляр массаси. Олинган намунани титрлаш учун сарф бўлган ишқорнинг миқдори V қуйидаги ифода билан характерланади:

$$B = (1 - \Pi)N_0 + pN_0$$

V нинг маълум қийматларида полимернинг молекуляр массаси ҳисобланади.

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

Бу эрда $\varepsilon = W/V$; текширилаётган системага юқоридаги ифода шундай ёзилади:

$$\frac{1}{1 - D} = \frac{A - 18}{108.76 - 0.004E}$$

Олинган натижалар асосида $1/(1-P)$ ни вақт билан ўзгариш графиги чизилади. Ҳосил бўлган тўғри чизиқнинг тга сидан реакциянинг тезлик константаси топилади. Шу график юқорида қайд этилган 4 хил ҳароратга чизилиб, ҳар бири учун тезлик константаси топилади. Сўнг $\lg K = f(1/T)$ графигидан ε (активланиш энергияси) топилади. ($E = t_{га} \cdot R$ кЖ/мол, $\varepsilon = 19,15 t_{га} \cdot$ кЖ/мол).

Вазифа: Полиэфир ҳосил бўлиши реакциясини ёзилсин. Ҳароратнинг реакцияни тугалланиш даражасига таъсири тушунтирилсин.

НАЗОРАТ САВОЛЛАРИ

1. Мономерлар ва мономер бўғин ҳақида нима биласиз.
2. Сополимерлар, блок сополимерлар, уларнинг тузилишидаги фарқи
3. Пайванд сополимерларнинг блок сополимерлар тузилишидаги фарқи нимада.
4. Атактик полимерлар текисликда қандай ифодаланади.
5. Изотактик полимерлар текисликда қандай ифодаланади.
6. Регуляр ва нерегуляр полимерларга мисоллар келтиринг.
7. Макромолекуланинг самарадорлиги деганда нимани тушунаси.

8. Франк-Рабинович эффекти.
9. Инициаторларга саноатда қандай талаблар қўйилади.
10. Радикал полимерланишда иссиқликнинг таъсири.
11. Радикал полимерланишда эритувчининг таъсири.
12. Радикал полимерланишда кислород ва қўшимча молдаларнинг таъсири.
13. Радикал полимерланишда молекуляр массавий тақсимланиш.
14. Полимерланиш термодинамикасининг моҳияти нима.
15. Занжирнинг ўсиши ва ўзилшпини тушунтиринг
16. Полимерланишнинг умумий тезлиги қандай реакциялар тезлиги билан аниқланади.
17. Полимерланиш тезлиги инициатор концентрациясига боғлиқми?
18. Гел-эффекти нима.
19. Ион сополимерланиш нима.
20. Радикал сополимерланишда ўринбосарларнинг фаоллик қаторини келтиринг ва тушунтиринг.
21. Анион сополимерланишда ўринбосарларнинг фаоллик қаторини келтиринг ва тушунтиринг.
22. Катион сополимерланишда ўринбосарларнинг фаоллик қаторини келтиринг ва тушунтиринг.
23. Ион полимерланишнинг радикал полимерланишдан фарқи нима.
24. Катион полимерланишга мисоллар келтиринг.
25. Катион полимерланишда фаол марказ ташкил цилиш учун қандай моддалар ишлатилади.
26. Катион полимерланиш механизмини тушунтириг.
27. Катион полимерланиш реакциясига тезлигига қандай омиллар таъсир кўрсатади.
28. . Анион полимерланиш.

29. Анион полимерланишда фаол марказ ташкил килиш учун қандай мод-далар қўлланилади.
30. Анион полимерланиш механизми қандай босқичлардан иборат.
31. Анион полимерланишга мисоллар келтиринг.
32. Циглер-Матта катализаторлари иштирокида полимерланиш реакцияси механизмини тушунтиринг.
33. Учламчи боғ сақловчи мономерларга мисоллар келтиринг.
34. Учламчи боғларни қайси электронлар ҳосил қилади.
35. Карбонил гуруҳлар сақловчи мономерларга мисоллар келтиринг.
36. Циклик полимерланиш нима.
37. Циклик полимерланиш механизмини тушунтиринг.
38. Ёпиқ халқанинг ҳосил бўлиши Мономерларнинг қандай хусусиятига боғлиқ
39. Ёпиқ, халқали сополимерлар олишга мисоллар келтиринг.
40. Поликонденсатланиш термодинамикаси нима.
41. Полимернинг молекуляр массасини полимерланиш даражасига боғлиқлиги.
42. Олтингурут билан вулканизация реакциясига мисоллар келтиринг.
43. Олтингурут билан вулканизацияга мисоллар келтиринг.
44. Блок сополимерланишга мисоллар келтиринг.
45. Пайвандда ва блок сополимерланишни қандай аҳамияти бор.
46. Ёнталпия ва энтропиянинг физик маъносини тушунтиринг.
47. Полимерланишнинг иссиқлик эффекти қандай омилларга боғлиқ.
48. Стерик эффект деганда нимани тушунасан.
49. Ўриндошларнинг ўлчамларини полимерланиш реакциясига таъсири.
50. Поликонденсацияда реакциянинг йўналиши қандай мезонларга боғлиқ.
51. Поликонденсатланиш термодинамикаси нима.

52. Поликоденсатланиш кинетикаси нима.

53. Полимерланиш даражасини реакцияни бориш даражасига боғлиқлиги.

54. Полимернинг молекуляр массасини полимерланиш даражасига боғлиқлиги .

55. Полимерланиш тезлиги ва полимер молекуляр массасига ҳароратнинг таъсири.

VI. МУСТАҚИЛ ИШ МАВЗУЛАРИ

Мустақил ишни ташкил этишнинг шакли ва мазмуни

Мустақил таълим “Юқори молекуляр бирикмалар кимёси” модули бўйича ишлаб чиқилган топшириқлар асосида ташкил этилади ва унинг натижасида тингловчилар битирув иши (лойиҳа иши) ни тайёрлайди.

Битирув иши (лойиҳа иши) талаблари доирасида ҳар бир тингловчи ўзи дарс бераётган фани бўйича электрон ўқув модулларининг тақдимотини тайёрлайди.

Электрон ўқув модулларининг тақдимоти қуйидаги таркибий қисмлардан иборат бўлади:

Кейслар банки;

Мавзулар бўйича тақдимотлар;

Бошқа материаллар (фанни ўзлаштиришга ёрдам берувчи қўшимча материаллар: электрон таълим ресурслари, маъруза матни, глоссарий, тест, кроссворд ва бошқ.)

Электрон ўқув модулларини тайёрлашда қуйидагиларга алоҳида эътибор берилади:

- тавсия қилинган адабиётларни ўрганиш ва таҳлил этиш;
- соҳа тараққиётининг устивор йўналишлари ва вазифаларини ёритиш;

- мўтахассислик фанларидаги инновациялардан ҳамда илғор хорижий тажрибалардан фойдаланиш.

МУСТАҚИЛ ТАЪЛИМ УЧУН САВОЛЛАР

1. Юқори молекулали бирикмалар кимёсининг назарий асослари фанининг асосий тушунчалари.

Мономер, полимер, олигомерлар.

2. Полимерлар синтези реакциялари. Полимерланиш ва сополимерланиш реакциялари. Полимерланиш реакциясининг асосий тавсифи.

3. Занжирли ва босқичли полимерланиш, уларнинг асосий хусусиятлари.

4. Занжир ўсиши хусусиятлари.

5. Радикал сополимерланиш.

6. Ион полимерланиш.

7. Ион – координацион полимерланиш.

8. Босқичли полимерланиш.

9. Поликонденсацияланиш реакциялари. Поликонденсацияланиш реакциялари, уларнинг асосий хусусиятлари, полимерланиш реакцияларининг фарқи.

10. Олигомерлар, блок-сополимерлар, пайванд сополимерлар синтез қилиш услублари.

11. Поликонденсацияланиш реакцияларининг амалий усуллари.

12. Полимерларнинг химиявий реакциялари ва химиявий ўзгаришлари.

Макромолекулалар полимерланиш даражасини ўзгартирмайдиган химиявий реакциялар.

13. Полимерланиш даражасини ўзгаришига олиб келувчи химиявий реакциялар.

14. Гидролитик реакция турлари.

15. Полимер занжирларини тикиш реакциялари.

Тавсия этилаётган мустақил ишларнинг мавзулари:

1. Юқори молекулали бирикмалар кимёси фанининг асосий тушунчалари.

Мономер, полимер, олигомерлар.

2. Полимерлар синтези реакциялари. Полимерланиш ва сополимерланиш реакциялари.

Полимерланиш реакциясининг асосий тавсифи.

3. Занжирли ва босқичли полимерланиш, уларнинг асосий хусусиятлари

4. Занжир ўсиши хусусиятлари.

5. Радикал сополимерланиш.

6. Ион полимерланиш.

7. Ион – координацион полимерланиш.

8. Босқичли полимерланиш.

9.Поликонденсацияланиш реакциялари. Поликонденсацияланиш реакциялари, уларнинг асосий хусусиятлари, полимерланиш реакцияларининг фарқи.

10. Олигомерлар, блок-сополимерлар, пайванд сополимерлар синтез қилиш услублари.

11. Поликонденсацияланиш реакцияларининг амалий усуллари.

12. Полимерларнинг химиявий реакциялари ва химиявий ўзгаришлари.

Макромолекулалар полимерланиш даражасини ўзгартирмайдиган химиявий реакциялар.

13. Полимерланиш даражасини ўзгаришига олиб келувчи химиявий реакциялар.

14. Гидролитик реакция турлари.

15. Полимер занжирларини тикиш реакциялари.

Фойдаланиладиган асосий дарслик ва ўқув қўлланмалар, электрон таълим ресурслари ҳамда қўшимча адабиётлар рўйхати

АСОСИЙ АДАБИЁТЛАР

1. Киреев В.В. «Высокомолекулярные соединения», М., Высш.школа, 1992г.
2. Шур А.М. “Высокомолекулярные соединения”, Учебник .М., Высшая школа, 2008г

3. Тугов И.И., Кострикина Г.И. Химия и физика полимеров. М., Химия, 4 Издание. 2002г.
4. Кулезнев В.Н., Шершнеv В.А. Химия и физика полимеров. ВШ., 2001 г.

ҚЎШИМЧА АДАБИЁТЛАР

1. Зилберман Э.Н., Наволокина Р.А., Примери и задачи по химии высокомолекулярных соединений. ВШ., 1984г.
2. Торопцева А.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений» изд. Химия., 1972г
3. Лосев И.П., Федотова О.Я. «Практикум по химии высокомолекулярных соединений» , М.. 1958г.
4. У.Н.Мусаев. Т.Б.Бобоев ва б. Полимерлар кимёсидан практикум.2001й, Тошкент, «Университет».
5. www/newlibrary.ru
6. www/twirpx.com
7. chemistry-chemistry.com

