

# MATERIALLARNING ISHQALANISHI VA EYILISHI HAQIDA ASOSIY VA NAZARIY TUSHUNCHALAR. POLIMER KOMPOZITSION MATERIALLARNING ISHQALANISH VA EYILISH MEXANIZMI

## REJA

1. Materiallarning ishqalanishi va eyilishi haqida asosiy va nazariy tushunchalar.
2. Polimer kompozitsion materiallarning ishqalanish va eyilish mexanizmi.
3. PTFE asosidagi Polimer kompozitsion materiallarning ishqalanish va eyilish mexanizmi

## TRIBOTEXNIKANING ASOSIY TUSHINCHALARI

*TASHQI ISHQALANISH* — jisimlarning nisbiy Harakatlanishiga nisbatan bo'ladigan qarshilik hodisasi bo'lib, tutashuvchi sirtlarining o'zaro urinadigan joyida ularga o'rinma buyicha yuzaga keladi.

*YEYILISH JARAYONI* — ishqalanish natijasida jism o'lchamlarining va shaklining asta sekin o'zgarib borishidir. Bu jarayon ishqalanuvchi sirdan material ajralib chiqishida va uni qoldik deformatsiyasida namoyon bo'ladi.

*YEYILISH TEZLIGI* — yeyilishni vaqt birligi ichidagi o'zgarish ko'rsatkichi:

$$V_{ey} = \Delta U / \Delta t, \text{ m/sek}$$

Yeyilish jadalligi (surati) bu ishqalanish yo'l birligidagi yeyilishdir:

$$I = \Delta U / \Delta L,$$

$\Delta U$ -chiziqli yeyilish miqdori, m

$\Delta L$ -ishqalanish yo'li, m.

*YEYILISHGA BARDOSHLILIK* — materialning yeyilishiga ko'rsatadigan qarshilik hossasidir. Yeyilishga bardoshlilik yeyilish tezligiga teskari proportsional kattalik, u quyidagicha ifodalanadi:

$$\square = 1/V$$

$\square$ -yeyilishga bardoshlilik.

Yeyilish tezligi mm/km; mm/kg, mm/m<sup>3</sup> birliklar bilan o'lchanadi.

Transport vositalari detallarining yeyilishga chidamliligi bir hil emas, shuning uchun ham ulardan foydalanish muddati tez eyiladigan qismlarning resursiga bog'liq.

Har qanday mashina va mexanizmlar (avtomobil, traktor, stanok va hokazolar) to'liq xizmati mobaynida bir necha marta ta'mirlanadi. Odatda, ta'mirlangan transport detallarining ta'mirlasharo xizmat muddati yangilarnikidan kamroq bo'ladi va ular eskirib borgan sari bu muddat qisqarib boradi.

Transport vositalari detallarining yeyilish qonunlarini bilish asosida ta'mirlash, sifatini yaxshilash texnikaning ishlash qobiliyati va xizmat muddatini ancha oshirish imkonini beradi.

### **ISHQALANISH TURLARI**

Ishqalanish deganda bir-biriga nisbatan Harakatda bo'ladigan yuzalarning tutash sirtlaridagi sodir bo'ladigan fizik-mexanik-kimyoviy jarayonlar yig'indisi tushiniladi. Ishqalanish qay holda va qanday sharoitda sodir bo'lishiga qarab bir qancha turlarga bo'linadi:

1. Nisbiy harakatni bor-yo'qligiga qarab: tinch ishqalanish va harakatdagi ishqalanish.
2. Harakatning holatiga qarab: sirpanishda ishqalanish va dumalab ishqalanish.
3. Moylovchi materialning bor-yo'qligiga qarab: qo'riq ishqalanish va moyli ishqalanish.

#### **MOYLI ISHQALANISH UCH TURGA BO'LINADI.**

- a) to'la moyli ishqalanish.
- b) yarim moyli ishqalanish.
- c) chegarali ishqalanish

Jismlarning nisbiy harakati kinematik belgilariga ko'ra ishqalanishning quyidagi turlari ko'prok uchraydi.

*TINCH HOLATDAGI ISHQALANISH —ikki jismning nisbiy harakatga o'tguniga qadar mikrosiljishdagi ishqalanish.*

HARAKATDAGI ISHQALANISH — nisbiy harakatda bo'lgan ikki jismning ishqalanishi.

QURUQ ISHQALANISH — ikki jismlarning moysiz ishqalanishi.

MOYLI ISHQALANISH — ikki jismning ishqalanuvchi sirtiga moy surtilgandagi ishqalanishi.

SIRPANISHDAGI ISHQALANISH — ikki qattiq jismning harakatidagi shunday ishqalanishki, bunda urinish nuqtalarida jismlarning tezliklari qiymati va yo'nalishi bo'yicha har hil bo'ladi.

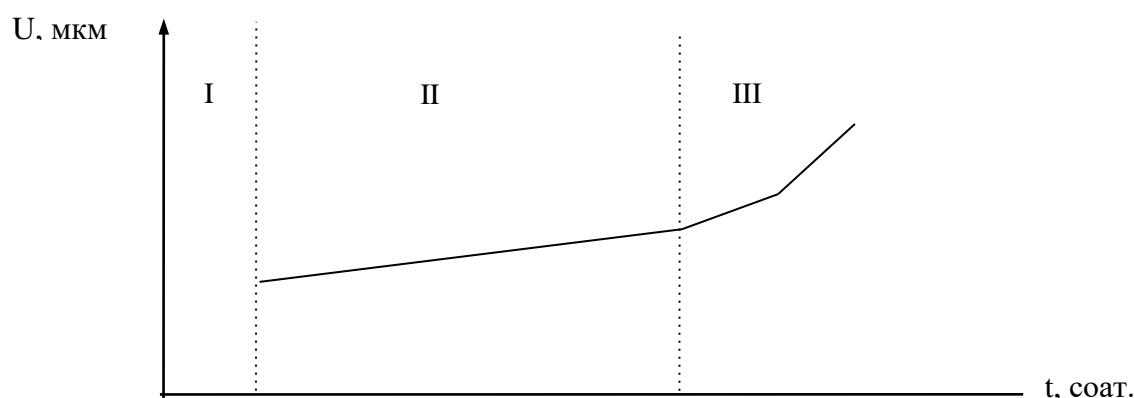
DUMALASHDAGI ISHQALANISH — ikki qattiq jismning harakatidagi shunday ishqalanishki, bunda urinish nuqtalarida ularning tezliklari qiymati va yo'nalishiga ko'ra bir hil bo'ladi.

Polimer kompozitsion materiallarning ishqalanish va eyilish mexanizmi. Yeyilish haqida tushuncha.

Yeyilish ishqalanish hisobiga hosil bo'ladigan fizik mexanik va geometrik o'zgarishlar natijasida ishqalanuvchi jismlarning shakli va o'lchamlarini o'zgarish jarayonidir.

Yeyilish jarayonini tushuntirish uchun materiallarning yeyilish qonuniyatlari haqida tushunchaga ega bo'lishi kerak.

Materialning yeyilish qonuniyati umumiy holda quyidagi grafikda ifodalangan. (3-rasm.)



3- rasm. Materiallarning yeyilish qonuniyati

Ushbu grafikdagi qonuniyatda quyidagi davrlarni ajratish mumkin:

I davr - ishlab moslashuv (siyqalanish) davri

II davr - normal yeyilish davri

III davr - katastrofik yeyilish davri.

I, II davrlar - tabiiy yeyilish davri ham deb ataladi

*Ishlab moslashuv (siyqalanish) davrida yeyilish asosan boshlangich g'adir-budirlikka, ishqalanish sharoitiga va rejimiga bog'liq.*

Ma'lum  $t_1$  vaqt davomida yuza g'adir-budirliги ishqalanish hisobiga o'zgaradi va ushbu sharoit va rejimlar uchun moslashgan g'adir-budirlik hosil bo'ladi I-davr. Shundan so'ng II-normal yeyilish davri boshlanadi.

*Ishlab moslashuv davri qanchalik sifatli va tez o'tkazilsa normal yeyilish davri shuncha cho'ziladi va ishqalanuvchi juftlikning resursi ortadi.*

III- katastrofik yeyilish davri asosan ishqalanuvchi juftliklarning ishlash rejimi va texnik karoviga bog'liq bo'ladi.

Ishqalanish jarayoni normal kechishi va yeyilishni kamaytirish uchun ishlab moslashuv davrini sifatli o'tkazishdir.

Ishqalanish jarayonida sirt g'adir-budirliklari faqat ushbu juftlik, sharoit va rejim uchun yagonadir.

Ishqalanuvchi tutashmani hosil qiluvchi detallarning yeyilishini ko'rsatuvchi grafik 4-rasmda keltirilgan. Rasmdan ko'rinib turibdiki, tirqish chegaraviy (Sz) qiymatigacha kattalashganda tutashma yaroqsiz holga keladi, chunki bu brikma o'z faoliyatini bajara olmaydi.

Stekloplastiklarning xossalari bog'lovchining turiga, shishasimon to'ldiruvchining kimyoviy tarkibiga va strukturasi, bog'lovchi bilan to'ldiruvchining o'zaro nisbatiga, to'ldiruvchining joylanishiga, bog'lovchining qotish sharoitiga, buyumning shakllantirish sharoitiga va shunga o'xshashbir qator omillarga bog'liqlik, buning shatijasida stekloplastiklarning xossalarini maqsadli tarzda boshqarish mumkin bo'ladi va buning natijasida texnikaning qator tarmoqlarida ulardan keng foydalanish imkoniyati vujudga keladi.

Keyingi yillarda shisha tolalaridan o'zining puxtalik va mustahkamlik ko'rsatkichlari bo'yicha ancha yuqori bo'lgan tolalar yaratildi. Ularga birinchi

navbatda RD-49 markali organik poli-n-benzamidli tolasi (AQSH), uglerod va bor tolalarini misol keltirish mumkin. Tola yo`nalishi bilan unga perpendikulyar yo`nalishdagi elastiklik modullarining nisbati stekloplastiklar uchun 5-8 ga teng bo`lgani holda, boroplastiklarda bu ko`rsatkich 8-12 ga, ugleplastiklarda esa 20-30 ga teng.

Uzluksiz fazali kompozitsion materiallarning sinflanishga asosan bir yo`nalishli uzluksiz fazalarga uzluksiz ipli va tolali materiallar kiritilgan. Mos holda listsimon yoki murakkab ikki yo`nalishli murakkab uzluksiz fazali materiallarga matolar, qog`ozlar va boshqa shunga o`xshashlar misol bo`ladi. Hajmiy yoki fazoviy ikkilamchi uzluksiz fazali materiallarga g`ovak bronzani misol keltirish mumkin, uni bronza kukunini presslab qizdirish orqali olinadi. Undan politetraforetilen asosidagi o`z-o`zidan moylanuvchi polimerli podshipniklar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Bugungi kunda bir yo`nalishli uzluksiz fazali ipli va tolali kompozitsion materiallar olishda shisha, kvarts va kremnezem, keramik, uglerodli va grfitli, metall va boshqa materiallarning tolalaridan foydalaniladi. Tola va iplarni to`qilishiga bog`liq xolda ulardan turli idishlar, tsilindrlar, vtulkalar va boshqalar olinadi. Sanoat ishlab chiqarishida shisha va uglerod tolalari muhim ahamiyatga egadir.

Qatlamli ikkilamchi uzluksiz fazalar turli materiallarning listlarini bir necha qatlamda yoki ko`plab qatlamda birikishidan hosil bo`ladigan kompozitsion materialdir. Murakkab to`ldiruvchilarning eng muhim turlaridan bo`lib turli qog`ozlar, matolar, matomas materiallar, metall fol`galari hisoblanadi. Ishlab chiqariladigan qatlamli materiallar umumiy hajmining 50% ini qog`ozlar (ayniqsa, fenol smolasi singdirilgan tsellyuloza qog`ozi) tashkil etadi. Qog`oz asosidagi qatlamli materiallarning asosiy afzalliklari tannarxining pastligi, buyum shakli va o`lchamlarining turli-tumanligi, yuzasining tekis va nafisligi va oson o`zgartiriladigan qalinligi kabilar hisoblanadi.

Kamchiliklarga esa boshqa qatlamli kompozitsion materiallarga qaraganda zarbiy mustahkamligi va darz ketishga turg`unligining ancha pastligi kabi ko`rsatkichlarini keltirish mumkin. Bu kamchiliklarini material tarkibiga uzun tolalardan to`qilgan matolarni qatlam sifatida kiritish orqali bartaraf etish mumkin. Bunda ko`pincha poliamid, viskoza va shisha tolalaridan to`qilgan matolardan foydalaniladi. Tannarxini pasaytirishga, odatda, maxsus bog`lovchi yordamida birlashtiriladigan turli uzun tolalardan to`qib olingan matosiz qatlamli to`ldiruvchilar yordamida erishiladi.

Metall fol`galar elektronkada pechatli elektrik sxemalar uchun platolar ishlab chiqarishda qatlamli material asosini tashkil etadi. Bu sohada mis fol`gasi eng ko`p tarqalgan. U elektrolitik ishlov berilgandan so`ng qatlamli materialga

poliefir, epoksid va fenol smolasi asosidagi elimlar yordamida yopishtiriladi. Ko'p ishlatilish hajmi bo'yicha mis fol'gasidan keyingi o'rinda alyuminiy fol'gasi turadi. Uni qatlamli material bilan mustahkam birikishi uchun yuzasiga maxsus aktivlashtiruvchi modda bilan ishlov berilarini ximoya qilishda qo'llaniladi.

Uglerodli po'latlardan olingan fol'galar magnitli devor kartalari uchun qatlamli material asosini tashkil etadi.

Hozirgi vaqtda ko'p sinovlardan o'tgan va yetarli xom ashyo bazasiga ega bo'lgan polimerlarning xossalarini yanada boyitish masalasiga katta e'tibor kutubxonasi 22 bermoqda. Bu borada klassik radikal polimerlanish usuli ham o'z imkoniyatlarini yo'qotgani yo'q, aksincha, fanning so'nggi yutuqlari, ayniqsa, tarmoqlangan zanjirli reaksiyalarni tezligi va inisirlash usullarini takomillashtirish natijasida polimer strukturasi yaxshilash va uning fizik-mexanik xossalarini oshirish imkonini berish aniqlandi. Bu hodisa tarkibida kislorod, azot va oltingugurt elementlari bo'lgan vinil monomerleri misolida yaqqol ko'zga tashlanadi. Bunday omillardan ba'zilari reaksiya haroratini keskin pasaytirish va ikkilamchi reaksiyalarga imkoniyat bermaslik, yuqori bosim va

Polimerlar kimyosi va fizikasi, T.: O'zbekiston, 2004. kuchli elektrostatik maydonlardan foydalanish, monomerni kompleksradikal mexanizmi asosida inisirlash polimer zanjirlarining shakllanishiga sharoit yaratadi. Adabiyotdagi ma'lumotlarga qaraganda, shu vaqtga qadar, radikal polimerlanishni kompleks birikmalar bilan faollashtirish, monomerlarni har xil donor va akseptor molekulyar birikmalar bilan ta'sirlanishi, ultra binafsha, monoxromator nur yoki yuqori harorat qo'llash orqali amalga oshirilgan. Yuqorida qayd etilgan jarayonlarni past haroratda olib borish, hosil bo'layotgan polimer zanjirlarini tartib va tuzilishlarini boshqarish imkoniyatini berishini nazarda tutib, etmishinchi yillarning oxirida, M.A.Asqarov, I.I.Ismoilovlar rahbarligida muhim ilmiy yo'nalish vujudga keldi, ya'ni polimerlanishni donor-akseptor inisirlash usuli ixtiro etildi. Yangi usulni takomillashtirish borasida Toshkent to'qimachilik va yengil sanoat instituti kimyogarlari - A.S.Rafiqov, R.I.Ismoilov va boshqalar yetakchi o'rinni egalladilar. Ular polimerlanayotgan monomer va inisiator orasida kompleks birikma hosil bo'lish mexanizmi, elektrodonor xususiyatli monomerdan, elektronoakseptor xususiyatli inisiatorga elektronni ko'chirish va polimerlanish reaksiyasini past haroratda boshlab, uni oxirigacha kuzatib borish qonuniyatlarini ochib berdilar. Endi monomer va quyimolekulyar inisiatorlar orasidagina emas, turli tabiatlik kutubxonasi 23 monomerlar orasida, katta qisib borayotgan polimer zanjiri va monomer asosida xam kompleks donor-akseptor sistemasi bo'la olishi isbot qilingan edi. Bunday ulkan vazifa M.A.Asqarov va I.I.Ismoilovlar va ular rahbarlik qilayotgan ilmiy maktabi tomonidan tarkibida azot va kislorod saqlagan, sanoatda ishlab chiqarish manbaiga ega bo'lgan monomerlarni past haroratda

donorakseptor o`zaro ta'siri ostida polimerlanish reaksiyasini olib borish yo`li bilan hal qilindi. Bunda tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarni elektron tuzilishi asos qilib olindi, chunki ularni tarkibida juftlashgan qo`sh elektron mavjudligi ushbu monomerlarni donor-akseptor reaksiyasida donor vazifasida ishtirok etishiga asos bo`ldi. Akseptor sifatida esa peroksid birikmalaridan foydalanildi, xususan noorganik peroksid birikmasi sifatida- kaliy persulfatidan, organik peroksid birikma sifatida esa- benzoil peroksididan foydalanildi. Tajriba natijasida aniqlandiki, tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlar peroksid inisiatorlar ishtirokida 15-250C haroratda, ya'ni inisatorni termik parchalashidan istisno bo`lgan holda qutbli erituvchilar muhitida yuqori bo`lmagan tezlikda va polimerlanish jarayoni sodir bo`lgunga qadar ma'lum miqdorda induksiya davrini bosib o`tgandan so`ng polimerlanadi. Faol markazni hosil bo`lishini asosiy sababi reaksiyaga kirishayotgan monomerni peroksid inisiatori bilan o`zaro ta'siridir, haqiqatdan ham bunga sabab o`zaro ta'sir etayotgan moddalarni elektron tuzilishini o`ziga xos xususiyatga ega bo`lishidir. Sistemada molekulyar kompleks birikmasini hosil bo`lishini bevosita isboti qo`shilgan moddalar aralashmasida jadal ravishda och binafsha rang hosil bo`lishidir. Sistemada kompleks birkmani hosil bo`lishini isbotlash uchun ultra binafsha - spektroskopiya usulidan foydalanildi, ya'ni bunda tarkibida azot va kislorod saqlagan monomer va peroksid eritmalarini bir-biriga qo`shganda, dastlabki moddalarni nur yutilish yo`lidan farqli, yuqori to`lqin uzunligiga ega bo`lgan yangi nur yutilish yo`li tomon siljishini hosil bo`lishidir. Moddalarni reaksiyaga kirishishi natijasida ularni qutblanish darajasini o`zgarishi haqidagi ma'lumotni monomer bilan peroksid eritmaları aralashmalarini vaqt davomida solishtirma elektr o`tkazuvchanlik qiymatini o`lchash natijasida kutubxonasi 24 aniqladik. Natijalar shuni ko`rsatdiki, solishtirma elektr o`tkazuvchanlik egri chiziqini maksimumdan o`tishi va aniq uchta bo`limdan iborat holni tashkil qilishi kuzatildi. Tajriba natijasida olingan tasvirdan ko`rinib turibdiki, qisqa vaqtdagi boshlang`ich holatda elektr o`tkazuvchanlikni qiymatini o`zgarimasligi- sistemada kompleks birkmani hosil bo`lishini izoxlaydi, keskin ravishda elektr o`tkazuvchanlik qiymatini ko`tarilishi esa- sistemada kompleks birkmani parchalanishi natijasida ion harakatiga ega bo`lgan "addukt" ni hosil bo`lishi to`g`risida dalolat beradi, ma'lum qisqa vaqtgacha esa elektr o`tkazuvchanlikni o`zgarmay qolishi esa quyidagicha izohlanadi, ya'ni hosil bo`layotgan va yo`q bo`layotgan ionlar sonini bir-biriga tenglashishi natijasidir, elektr o`tkazuvchanlikni pasayishi esa- sistemada polimerlanish jarayonini boshlanib ketganini, ya'ni makromolekula zanjirini hosil bo`layotganini ifodalaydi. Kompleks birkmani hosil bo`lishi bilan boradigan reaksiya to`g`risidagi ma'lumotni reaksiyaga kirishayotgan moddalar: monomer va peroksid eritmalarini qo`shgan zahoti va ma'lum vaqt oralig`ida eritmalarini

infraqizil yutish spektri orqali eritmada bo'layotgan o'zgarish to'g'risidagi ma'lumotga asoslandik. Misol tariqasida, n-butilmetakrilat bilan benzoil peroksid orasidagi o'zaro ta'sir to'g'risidagi ma'lumotni quyidagicha talqin qilish mumkin: - n-butilmetakrilatni spektrida C=C bog'ini ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ) va C=O bog'ini ( $1730 \text{ cm}^{-1}$ ) ifodalaydigan nur yutilish sohalari kuzatiladi. O'zaro reaksiyaga kirishadigan ushbu ikki moddani eritmaları qo'shilganda va 30 daqiqa vaqt o'tgandan so'ng bu aralashmani infraqizil spektrida C=O guruhini nur yutilish sohasi  $1730 \text{ cm}^{-1}$  dan  $1700 \text{ cm}^{-1}$  kichik takroriylikka spektr holati o'zgarigan holda siljishi kuzatiladi. Bu vaziyatni sistemada donor-akseptor reaksiyasini sodir bo'lishi natijasida "n-butilmetakrilat-inisiator" kompleksini hosil bo'lishi bilan izohlash mumkin. Juda oz miqdorda C=C bog'ini va CH<sub>2</sub>- guruhida ro'y berayotgan o'zgarishlarni esa monomerni kompleks birikma hosil bo'lishida qo'sh bog' bog'lanish darajasini o'zgarishi bilan ifodalash mumkin. Ushbu aralashmani ikki soatdan so'ng olingan infraqizil spektrida esa aytarli o'zgarish kuzatilmadi, lekin sakkiz soatdan so'ng olingan spektrida esa aniq holda yana  $1730 \text{ cm}^{-1}$  da kutubxonasi 25 C=O guruhi namoyon bo'ldi, lekin qo'sh bog'ni ifodalaydigan to'liq uzunlikdagi nur yutilish sohasi butunlay yo'q bo'lib ketish holati kuzatildi. Bu holat sistemada "monomer-inisiator" kompleksini parchalanib sarf bo'lib ketganini va polimerlanish jarayoni butun sistemani qamrab olganiga dalil bo'la oladi. Standart oksidlanish-qaytarilish potentsiali va yarim to'lqin qaytarilishi polyarografik potentsiali qiymatlarini keltirish bilan monomer va inisiator orasida boradigan donor-akseptor o'zaro ta'sir natijasida elektronni bir joydan ikkinchi joyga ko'chishiga sabab bo'luvchi ion-radikal va radikallarni hosil bo'lishini tasdiqlash mumkin. Simob elektrodida akril va metakril kislotalar qaytarilmaydi. Bu birikmalarda qo'sh bog'ni qutblanishi karboksildagi C=O- guruhi ta'siri ostida susaytirilgan. Ammo, ushbu kislotalarni efirlari uglerod-uglerod bog'i bo'yicha qaytariladi. Shuni takidlab o'tish lozimki, oksidlovchilarga nisbatan peroksid birikmalar: kaliy persulfati va benzoil peroksidi qaytaruvchi vazifasini bajaruvchi bo'lishi mumkin ekan. Bundan tashqari musbat induktiv effektga ega bo'lgan efir guruhidagi alkil radikalini uzayishi hisobiga yarim to'lqin potentsiali ancha manfiylashib qoladi. Kaliy persulfati va benzoil peroksidini oksidlanish-qaytarilish potentsiallarini qiymatlarini taqqoslash shuni ko'rsatdiki, biz ko'rib chiqayotgan polimerlanish jarayonini kompleks birikmalar bilan inisirlashda elektron monomerdan peroksid birikmaga- inisiatorga o'tish bilan boradi. Oraliq donor-akseptor kompleksni parchalanishi natijasida monomerdan kation radikal hosil bo'lar ekan, ammo aksincha emas. Keyingi bosqichda esa kation-radikalni parchalanishi natijasida kation va radikal hosil bo'ladi. Spektr ma'lumotlarini tahlil qilish, polyarografik ma'lumotlar- yarimto'lqin potentsiallari, solishtirma elektr o'tkazuvchanligiga asoslanib, tarkibida geteroatom saqlagan monomerlarni peroksidlar bilan o'zaro ta'sirini talqin qilishda uch asosiy

bosqichni alohida ajratish mumkin: ya'ni molekulyar kompleks birikmani hosil kutubxonasi 26 bo'lishi, uni ion holatdagi (addukt) mahsulotga parchalanishi va erkin radikalni hosil bo'lishi. Misol tariqasida metakril kislota efirlarini inisiator bilan kompleks birikma hosil qilish reaksiyasini olish mumkin, bunda elektronni o'tishi natijasida erkin radikal hosil bo'lishini 1,4-donor-akseptor halqasimon tasvir orqali quyidagicha ifodalash mumkin. Hosil bo'lgan erkin radikallar, birlamchi faol markaz bo'lib, monomerlarni polimerlanishini past haroratda borishini ta'minlaydi. Radikalni o'zi esa 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidi "radikal ushlovchisi" yordamida bilvosita EPR-spektri orqali qayd qilindi. 2,2',6,6'- tetrametilpiperidil-N-oksidi o'zi uch chiziqdan iborat spektrni beradi, uning (spektrni) jadalligi (intensivligi) esa vaqt davomida o'zgarmaydi. "Inhibitor-monomer-inisiator" sistemasida induksiya vaqtini tugashi bilan inhibitorga taaluqli spektrni jadallashish chiziqi vaqt davomida pasayib boradi, bu hol sistemada donor-akseptor o'zaro ta'sir natijasida hosil bo'layotgan radikallar bilan bog'lanishi orqali tushuntiriladi. Qisqa yashash davriga ega bo'lgan radikallarni ifodalash uchun nitrozobirikmalardan "spin tutqichi" sifatida foydalaniladi. EPR-spektrida "benzoilperoksidi-N,N-dimetil-n-nitrozoanilin" va "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" larni qo'shilgan eritmalarida multiplet signali qayd etildi, ya'ni nitrozobirikma bilan inisiator orasida boradigan reaksiya induksiya vaqtisiz darhol ro'y berishi kuzatildi. "Benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida signalni shakli vaqt davomida o'zgarmay qoladi, ammo xuddi shu vaqtda "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida esa vaqt davomida signalda intensivligi yuqoriga ko'tarilish sohasida rasmdagi cho'qqi balandligini kamayishi kuzatiladi. Ikkala signalni ham jadalligini avval oshishi, so'ngra esa pasayish holati kuzatildi, shuni aytib o'tish lozimki, monomer qatnashmagan sistemada signalni jadalligi keskin ravishda maksimumda taxminan monomer qatnashgan sistemaga nisbatan taxminan ikki marta katta bo'lishi, egri chiziq ostidagi maydonni esa kutubxonasi 27 taxminan 1,5 marta kattaligi kuzatildi. Bu kuzatilgan hollarni quyidagicha tushuntirish mumkin, "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar juda tez yiqiladi va 15-20 daqiqadan so'ng ularni miqdori maksimum darajaga yetadi. So'ngra esa radikallarni benzoat (yoki fenil) radikallari bilan yoki o'zaro bir-biri bilan birlashishi natijasida EPR-spektrida signaldagi jadallikni pasayishi kuzatildi. "Inisiator-nitrozobirikma" sistemasiga monomerni kiritilishi ikki bir-biri bilan raqobatlashadigan quyidagi "benzoil peroksidi bilan vinilsuksinimid va dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasida radikallar o'z signalini darhol beradilar, ammo xuddi shu vaqtda esa kompleks holatda bog'langan "benzoil peroksidi-vinilsuksinimid" sistemasida esa kompleks birikmani parchalanishi natijasida hosil bo'lgan qisqa yashaydigan radikallarni esa

nitrozobirikma qamrab oladi va natijada ma'lum vaqtdan so'ng esa barqaror radikallar hosil bo'lish holi kuzatiladi. Bundan kelib chiqadiki, "vinilsuksinimidbenzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasi signalini jadalligini o'zgarishini ifodalaydigan egri chiziqda 35-40 daqiqadan so'nggina maksimum holatga erishiladi. Bu holda maksimumda radikallarni miqdori sezilarli darajada kam bo'ladi, chunki ma'lum miqdordagi radikallar maksimumga erishish vaqtigacha o'zaro bir-biri bilan birikib ketishga ulguradi. "Vinilsuksinimid-benzoil peroksidi" kompleksini parchalanishi natijasida benzoat radikallari bilan birga monomer radikallari ham hosil bo'ladi, buning guvohi sifatida uch komponentli sistemani "monomer-inisiator-nitrozobirikma" ni vaqt davomidagi signali shaklini o'zgarishidir. Reaksiyani boshida "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasiga ta'luqli radikallar hosil bo'ladi, shuning uchun uch komponentli "monomer-inisiator-nitrozobirikma" sistemasida signalni shakli ikki komponentli "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemaning signal shakliga o'xshab ketadi. So'ngra kompleks birikmani parchalanishi davomida "vinilsuksinimid benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasining radikallari hosil bo'la boshlaydi, bu radikallarni signalini ustiga "benzoil peroksidi-dimetil-n-nitrozoanilin" sistemasi signali chiziqlari ustma-ust tushib qoladi. kutubxonasi 28

Bu ma'lumotlardan shunday xulosa chiqarish mumkinki, haqiqatdan ham biz tekshirayotgan sistemalarda "vinilsuksinimid-benzoil peroksidi" kompleksini parchalanishi natijasida benzoat radikallari bilan bir vaqtda monomer radikallari ham hosil bo'lar ekan. EPR-spektroskopiya usuli bilan vaqt davomida 2,2',6,6'-tetrametilpiperidil-N-oksidni barqaror radikalini sarf bo'lishini kuzatish yo'li bilan "vinilsuksinimid-benzoil peroksid" kompleksini (ingibitor ishtirokidagi sistemada "monomer-inisiator-ingibitor") erkin radikallarga parchalanish reaksiyasini o'rganildi. Tajribada olingan ma'lumotlarni qayta ishlash natijasida parchalanish reaksiyasi tartibini ham N-vinilsuksinimid, ham benzoil peroksidi bo'yicha aniqlandi va ularni qiymatlari ham monomer, ham inisiator bo'yicha 1ga teng ekanligini topildi. Ma'lum bir miqdorda parchalanish reaksiyasini tezligini inisirlash reaksiyasi tezligiga teng deb qabul qilinsa, u holda bu qiymat 2,4-5,1. 10-11 mol/l.s ga teng ekanligi hisoblab topildi. Dilatometrik usul bilan topilgan polimerlash reaksiyasini umumiy tezligi 5- 8 . 10-5 mol/l.s ga tengligi aniqlandi. Polimerlanish reaksiyasi tezligi bo'yicha va inisirlash reaksiyasi tezligi bo'yicha ko's/kuz 0,5 ni nisbati 6-8 ga tengligi aniqlandi. Zanjirni o'sish reaksiyasining tezlik konstantasini zanjirni uzilish reaksiyasi tezlik konstantasiga nisbatini bunday katta qiymatga ega bo'lishi kam uchraydi, bu qiymat taxminan oddiy radikal polimerlanish reaksiyasini shu kattaliklar qiymatiga nisbatan ikki tartibda yuqoridir. Bu hol polimerlanish reaksiyasini donor-akseptor inisirlash sharoitida olib borilganda makromolekula zanjirini uzilish reaksiyasini miqdori juda kichik

bo`lishini guvohi bo`la oladi. Tarkibida geteroatom saqlagan monomerni peroksid birikmalar bilan o`zaro ta'siridan hosil bo`ladigan mahsulotni ba'zi bir termodinamik qiymatlarini olish uchun, misol tariqasida N-vinilpirrolidon bilan kaliy persulfati orasida boradigan reaksiyani Bekeshi-Xildebrand tenglamasini grafik usulda yechish yo`li orqali kompleks birikmani hosil bo`lish reaksiyasini muvozanat konstantasi va molyar ekstinksiya koeffisientini aniqlandi. Natijalardan ko`rinib turibdiki, kompleks kutubxonasi 29 birikmaning molyar ekstinksiya koeffisienti haroratdan amaliy ravishda bog`liq emas ekan, kompleks hosil bo`lish reaksiyasini muvozanat konstantasi esa hattoki tor oraliqda ham (10-200C) harorat ortishi bilan oshib boradi. Kompleks hosil bo`lish reaksiyasini muvozanat konstantasi bilan harorat orasidagi bog`liqlikdan kompleks hosil bo`lishining quyidagi termodinamik qiymatlari aniqlandi-kompleks hosil bo`lish issiqligi ( H), erkin energiyani o`zgarishi ( O`) va entropiya ( S), topilgan ushbu termodinamik qiymatlar reaksiya natijasida hosil bo`lgan kompleks birikmani barqaror ekanligini guvohi bo`lmoqda. Shuni aytib o`tish lozimki, reaksiyaning muvozanat konstantasini kichik qiymatlari va molyar ekstinksiya koeffisientini esa katta qiymatlari donor-akseptor o`zaro ta'sir reaksiyalari uchun taaluqlidir. Ushbu ma'lumotlarga asoslangan holda kompleks hosil bo`lishi va polimerlanish reaksiyaga kirishayotgan moddalarni bir-biri bilan to`qnashishi ehtimolini boshqarish yo`li bilan reaksiya tezligini oshirish mumkin. Bu muammo biz tomonimizdan haroratni o`zgarishi, muhitni tanlash va oz miqdorda sirt-faol moddalarni qo`shish yo`li bilan hal qilindi. Haroratni 200C dan 300C gacha oshirish natijasida polimerlanish tezligini ikki marta oshirishga va induksiya davrini qisqartirishga muvaffaq bo`lindi. Yuqorida aytilganidek, radikal polimerlanishni kompleks birikma hosil bo`lishi orqali inisirlash natijasida sistemada ion-radikallar va radikallarni hosil bo`lishiga olib keladi. Bundan kelib chiqadiki, donor-akseptor o`zaro ta'sirida, ham ionlarni, ham radikallarni hosil bo`lishida muhitni qutbliligi ma'lum miqdorda o`z yordamini berishini kuzatish mumkin. Tarkibida azot va kislorod saqlagan monomerlarni polimerlanish tezligini oshirish va induksiya vaqtini bartaraf etgan holda borishini ta'minlash uchun bunday reaksiyalarni qutbli muhitda peroksid birikmalar ishtirokida va monomerni faolligini oshiruvchi kationaktiv emulgatorlarni oz miqdorda qo`shish yo`li bilan amalga oshirish mumkinligini tajriba asosida aniqlandi. Tajribada olingan kinetik ma'lumotlarga asoslangan holda polimerlanish reaksiyasini tezligini sistemadagi moddalarni miqdoriga bog`liqlik tenglamasini keltirib chiqarildi, bu tenglamada monomer bo`yicha topilgan reaksiya tartibidan tashqari radikal jarayonlar qabul qilingan tenglama kutubxonasi 30 bilan o`zaro moslashadi, lekin monomer bo`yicha reaksiya tartibini birga teng bo`lmay, balki undan yuqori bo`lishini asosiy sababi monomerni ma'lum bir qismini makromolekula zanjirini o`sish reaksiyasida

ishtirok etishdan tashqari inisirlash jarayonida ham ishtirok etishi natijasidir. Hisoblab topilgan jarayonni faollanish energiyasining miqdori, oddiy radikal polimerlash usuli bilan topilgan faollanish energiyasining qiymatidan ancha kichik ekanligi aniqlandi. Bularni hammasi ushbu polimerlanish jarayonini donor-akseptor inisirlash mexanizmi bilan borishini guvohi bo`la oladi.

Ionli polimerlanish- zanjirli kimyoviy jarayon bo`lib, unda monomer molekulasining o`sayotgan zanjirga bog`lanishi geterolitik yo`l bilan amalga oshadi. Faol markaz- ion ( $K^+$  yoki  $A^-$ ) qarshi ion bilan har xil muomalada bo`lishi mumkin. Kationli polimerlanish misolida ifodalasak:  $\sim AM$  qutblangan bog`  $\sim KM$  Qarshi ion  $\sim M^+ - A^-$  ion juft  $\sim M^- - K^+$   $\sim M^+$  erkin ion  $\sim M^-$  va qarshi ionlar  $A^-$  va  $K^+$ . Har bir holatdagi markazning faolligi har xil. Shu sababdan reaksiyon muhit ionli polimerlanish tezligi erituvchiga radikal polimerlanishga qaraganda koproq bog`liq. Kationli polimerlanishda elektrodonor o`rindosh tutgan oddiy monomerlar: Katalizatorlar sifatida protonli kislotalar:  $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HClO_4$ , va aproton kislotalar:  $MeX_n$ :  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SnCl_4$ ,  $TiCl_4$ ,  $SbCl_5$ , qo`llaniladi. Butil kauchuk (izobutilen+izopren sopolimeri) olinishi; vinil efirleri, izobutilen, stirol, izoprenlar ishtirok etadi.  $t = 100\text{ }^\circ C$ , muhit xlorli erituvchilar kutubxonasi 32 Fridel-Krafts katalizatorlari proton donor sifatida ta'sir qiluvchi sokatalizator ishtirokini talab qiladi. Sokatalizator- suv ishtirokidagina ishlaydi. Inisiirlash:

Zanjirning uzilishi ko`pincha monomolekulyar reaksiya asosida amalga oshadi va faol markazning  $H^+$  kationni ichki molekulyar uzatish natijasida dezaktivatsiyasi yuz beradi.  $\sim CH_2 - C + R R (BF_3OH)^- \sim CH_2 - C (BF_3OH) R R + H BF_3 + H_2O$  Zanjir uzatish: kationli polimerlanishda zanjir uzatish reaksiyasining ahamiyati juda katta, chunki u yuqori  $M^-$ -sini belgilab beradi.  $\sim CH_2 - C + R R (BF_3OH)^- \sim CH_2 - C (BF_3OH) R R + \sim CH - C R R + C + R R H (CH_2 - )$  Anionli polimerlanishda qo`shbog`da elektron bulutining zichligi kutubxonasi 33 kamaygan, uyg`unlanish energiyasi katta  $M^-$  lar energiyali (dienlar, stirol), geterosikllar, karbonil birikmalarning ko`pchiligi  $C O R$ ,  $C N CH_2 CH R$  Katalizator  $NaNH_2$   $KNH_2$   $K^+ + H_2N^-$ : anion radikali Inisiirlash: Ko`pincha erkin ion emas ion jufti kinetik zanjirning o`shishni olib boradi. O`shish: Aslida, ko`pincha avval  $M$  yoki qarshi ion ( $Na^+$ ,  $K^+$ ) yoki ion jufti bilan ta'sirlashib keyin esa faol markaz yangi zvenoga siljiydi. Anionli polimerlanishda ba'zi ma'lum sharoitda zanjir uzilishi va uzatilishi bo`lmaydi. "tirik zanjir" bo`lib qoladi. Bu holda  $Kin$   $Ko`s$  bo`ladi. Unda  $v = k_0 \frac{[M][kat]}{[M] + K_1[M] + K_2[M]^2}$   $[M]$ - monomer konsentratsiyasi  $[kat]$ - katalizatorning boshlang`ich konsentratsiyasi  $n$ - faol markazlar soni. kutubxonasi 34  $[M] \ll K_1$   $[M] \ll K_2$   $[M]$ ,  $x$ - monomerlarning polimerga aylanish darajasi "Tirik zanjir"li polimerlanishda,  $MM_{wn}$  ya'ni  $u = 1$  bo`lsa, monodispers polimer hosil bo`ladi. Zanjir uzilishi qarshi ion va qo`shilmalar

ishtirokida bo`ladi. Masalan, faol vodorod tutgan qo`shilmalar bo`lsa- HOH, NH<sub>3</sub>, va boshqalar bo`lishi mumkin. Anionli polimerlanish usuli bilan sanoatda kauchuklar, poliamidlar, polietilenoksid, siloksanlar va formaldegid polimerlari olinadi. Anion-koordinasion polimerlanish usuli, bu juda ahamiyatli usulni birinchi marta S.V.Lebedev amalga oshirgan (mohiyatini to`la anglamasada), u 1932 yildan boshlab natriy metalli katalizatori ishtirokida izoprenni polimerladi va sintetik kauchuk ishlab chiqarila boshladi, 1954 yilda rus olimi A.A.Korotkov litiyorganik (LiR) katalizatori ishtirokida stereoregulyar kauchuk polizopren oldi. Umuman izopren polimerlanganda 4 xil izomer zveno bo`lishi mumkin

Bu sharoitda faol markaz ion jufti emas, qutbli faol markaz C-Li bo`lib u bog`ida monomer- izopren koordinasiyalanib (ma'lum yo`nalishlarda bog`lanib) 1,4-sis- strukturaga xos zveno hosil qiladi : CH<sub>2</sub> C CH CH<sub>2</sub> H C LiCH<sub>2</sub> C CH CH<sub>2</sub> H C CH<sub>2</sub> Li CH<sub>2</sub>~ kutubxonasi 35 Bir necha % elektrodonor erituvchilar (efir, alkilamin) qo`shilsa polimer mikrostrukturasi keskin o`zgaradi: polizoprenda asosan (80-90%) 1,4-transstruktura hosil bo`ladi, chunki elektronodonor C-Li bog`ini qutbliligini ion jufti hosil bo`lguncha kuchaytiradi.. Makroionni (allil strukturasi ega) oxirgi zvenosi bilan koordinasiyalashadi. Unda 2 ta chetki uglerod atomlarining elektron bulutining zichligi bir xil. Natijada 1,4-trans strukturali bo`g`in zvenolaridan tashkil topgan polimer sintetik kauchuk poliizopren hosil bo`ladi. Sigler-Natta katalizatorlari, polimerlar ishlab chiqarishning yangi o`ta muhim imkoniyati Sigler-Natta ilmiy izlanishlari natijasida yaratildi. Ular murakkab katalizatorlarni tekshirib, tanlab, ishlatib, monomerni katalizator bilan fazoda ma`lum holat va yo`nalishda koordinasiyalab, xoxlagan mikrostrukturali polimerlar olish uslubini ishlab chiqishdi. 1955 yilda nemis ximigi Karl Sigler A<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>+TiC<sub>14</sub> ishtirokida mayin sharoitda +50-80°C, 1MPa bosimda polietilen sintez qilish usulini yaratdi. Shu katalizatordan foydalanib italyan olimi D.Natta kristallanadigan polipropilen va polistirol oldi va ularning kristallanish sababini tushuntirgan holda "makromolekulalarning stereoregulyarligi" tushunchasini kiritdi. Polimer fani va sanoatdagi olamshumul ahamiyati uchun bu ishlar turkumini yuqori baholab Sigler va Natta kimyo bo`yicha Nobel mukofoti bilan taqdirlandilar. Sigler-Natta katalizatorlar ta'sirida polimer sintezi jarayonida juda murakkab, uning talaygina savol va jumboqlari hali juda aniq tushunarli emas. Bir narsa aniqki, 1- bosqichda TiC<sub>14</sub> ni A<sub>1</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> alkilani, 2- bosqichda M bo`sh (labil) Ti-C bog`i orqali birikadi. Bu kimyoviy jarayonning "detallari", ayniqsa Alorganik birikmaning zanjirini o`shishi bosqichida roli hali to`la aniq emas. Bu haqda kutubxonasi 36 2 xil taxmin (A va B) mavjud: A. TiC<sub>13</sub>+Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>- qattiq R Ti CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> C<sub>13</sub> R TiC<sub>13</sub> CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> R CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>TiC<sub>13</sub> Koordinasiya Ti-C bog`ini bo`shatadi va u bog`ga monomerning ma'lum fazoviy holatda birikish imkonini beradi va reaksiya natijasida

stereoregulyar polimer hosil bo`ladi. B.  $AlR_3$  faol markaz hosil bo`lishida qatnashadi  $TiCl_3 + AlCl_3$   $Cl$   $Ti$   $Cl$   $Cl$   $R$   $Al$   $R$   $R$   $Al$   $RCl$   $R$   $Cl$   $Ti$   $Cl$  + O`zbekistondagi Sho`rtangaz-kimyoy majmuasida polietilen ishlab chiqarish korxonasi etilenning polimerlanishi anion-koordinasion usulda Sigler-Natta katalizatori vositasida amalga oshirilmoqda. Endi O`zbekiston har yili polietilen sotib olishga (40-60 ming tonna) sarf bo`layotgan valyutani tejab o`zi 50-60 ming tonna polietilenni valyutaga sotadi.  $Cl$   $Ti$   $Cl$   $R$   $Al$   $R$   $R$   $Cl$   $Ti$   $Cl$   $CH_2$   $CH_2$   $H_2C$   $H_2C$  +  $Cl$  +  $R$  -  $Al$   $Cl$   $R$   $R$  +  $Al$   $Cl$   $R$   $R$  +  $Cl$   $Ti$   $Cl$   $Cl$   $CH_2$   $CH_2$   $R$   $CH_2$   $CH_2$   $R$   $Cl$   $Ti$   $Cl$   $Cl$   $R$   $R$   $Al$  - Zanjir oxiridagi zvenoda “-”zaryad bor. Shuning uchun Sigler-Natta katalizatori ta'sirida polimerlanish anion-koordinasion polimerlanish deb yuritiladi. kutubxonasi 37 Reaksiya uzilishi ham anion polimerlanishga o`xshash bo`ladi. Sigler-Natta katalizatorlari I-III guruh elementlari organik birikmalardan Q (IV-VIII) guruh o`tkinchi elementlardan tuziladi. Katalizatorlar geterogen va gomogen holatda olinadi. Getrogen katalizatorlar ishtirokida izotaktik polimer olinadi, gomogen katalizatorlar ishtirokida esa sindiotaktik polimerlar olinadi. III BOB. POLIKONDENSATLANISH REAKSIYALARI Polikondensatlanish reaksiyasi deb, tarkibida ikki yoki undan ko`p funksional guruhi bo`lgan monomerlarning bir-biri bilan ta'sirlanishi yoki polimerning reaksiya qobiliyatli guruhlari bilan ta'sirlanishi hamda hosil bo`lgan polimerlar makromolekulalarini o`zaro ta'sirlanishi natijasida yuqorimolekulyar moddalar hosil bo`lishiga aytiladi. Polikondensatlanish natijasida makromolekulalarni hosil bo`lishi uchun organik kimyoda ma'lum bo`lgan xoxlagan kondensatlanish yoki birikish reaksiyasidan foydalanish mumkin, lekin bunday reaksiyalarda monomerlarda turli xil kamida ikki funksional guruhi bo`lishi kerak. Odatda polikondensatlanish reaksiyalari natijasida polimer bilan quyimolekulyar moddalar ham (suv, spirt, ammiak, vodorood xlorid va h.k.) ajralib chiqadi. Misol tariqasida polieterifikasiyalanish reaksiyalarini ko`raylik:  $HO-COOH$   $HO-COOH$   $HO-R-CO$   $2OH-COOH$   $HO-R-CO-COOH$   $HO-COOH$   $HO-R-CO$   $RO-CO$   $2OH-COOH$   $RO$  va h.k.. Bu reaksiya natijasida oksikislotalarni o`zaro ta'sirlashishi natijasida suv molekulasini ajralib chiqadi va reaksiya davomida poliefir hosil bo`ladi. Xuddi shunday diaminlar bilan ikki asosli kislotalarning dixlorangidridlari reaksiyaga kirishsa poliamidlar hosil bo`ladi: kutubxonasi 38  $2$   $RNH_2$   $2$   $HCl$   $CONH-CO$   $CONH-CO$   $Cl$   $CONH-CO$   $CONH-CO$   $2$   $2$   $RNH_2$   $2$   $CONH-CO$   $CONH-CO$   $Cl$   $CONH-CO$   $CONH-CO$   $2$   $2$   $RCONH-CO$   $CONH-CO$   $Cl$   $CONH-CO$   $CONH-CO$   $2$   $2$   $RCONH-CO$   $CONH-CO$   $Cl$   $CONH-CO$   $CONH-CO$  va h.k.. Bu reaksiyalarda polimerlanish reaksiyalaridan farqli o`laroq, hosil bo`lgan polimerlarning zvenolari monomerlarning tuzilishidan farq qiladi. Polikondensatlanishning ikkala holda ham reaksiya natijasida hosil bo`lgan makromolekulalarning chetki qismlarida funksional guruhlar bo`ladi va ular zanjirni o`sishiga qodirdir. Polikondensatlanish

reaksiyasining har bir bosqichidagi moddalar barqaror bo`lib, ularni ajratib olish mumkin. Bu xususiyat polikondensatlanish reaksiyasining polimerlanishdan asosiy farqlaridan biri bo`lib hisoblanadi.

### 3.1. Polikondensatlanishning turlari

a) polikondensatlanishga faqat bifunksional guruhli monomerlar qatnashsa, reaksiya natijasida chiziqsimon tuzilishli polimerlar hosil bo`ladi. Bunday polikondensatlashga chiziqli polikondensatlanish deyiladi. Yuqorida keltirilgan poliefirlar va poliamidlar olish reaksiyalari bunga misol bo`la oladi; b) ikkidan ortiq funksional guruhli monomerlarni polikondensatlanishi natijasida tarmoqlangan polimerlar hosil bo`ladi. Bunday reaksiyalarga fazoviy polikondensatlanish deyiladi. Masalan: gliserin bilan ftal kislotasining polikondensatlanishi natijasida to`rsimon ko`rinishga ega bo`lgan polimer hosil bo`ladi; v) polikondensatlanishga eng kamida ikki funksional guruh tutgan bitta monomer uchrasa, bunday reaksiyaga gomopolikondensatlanish deyiladi. Masalan: kutubxonasi 39 x HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-COOH H[-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CO-]<sub>x</sub>-OH + (x-1) H<sub>2</sub>O . g) tarkibida funksional guruh tutgan eng kamida ikki monomer bir-biri bilan o`zaro ta'sirlashib polimer hosil qilsa, bunday reaksiyaga geteropolikondensatlanish deyiladi. Masalan: geksametilendiamin bilan adipin kislotasining polikondensatlanishi natijasida neylon-6,6 olinishi: xH<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NH<sub>2</sub> + xHOOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-COOH H-[HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-NHCO-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CO-]<sub>x</sub>-OH d) ikki va undan ko`p bir turli monomerlar polikondensatlansa, bu reaksiyaga sopolikondensatlanish deyiladi. Masalan: aminokapron kislotasi bilan aminoenant kislotasini o`zaro reaksiyalari: nH<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-COOH + nH<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-COOH - H-[HN-(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>CONH-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-CO-]<sub>x</sub>-OH + xH<sub>2</sub>O

### 3.2. Polikondensatlanish termodinamikasi

Polikondensatlanish reaksiyasi davomida ikki xil muvozanatga erishish mumkin: 1) Hosil bo`lgan quyimolekulyar modda bilan polimer orasida:  $\frac{bRabRbaRa}{abmnKnm}$  2) Polimer bilan hosil bo`lgan siklik birikma orasida: kutubxonasi 40 K' va K lar muvozanat konstantalari. K'- chiziqsimon modda bilan siklik birikmalarning termodinamik potentsiallarini farqiga bog`liq.  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  ,  $\Delta H^0$  va  $\Delta S^0$  lar termodinamik potentsial, entalpiya va entropiyalarning standart qiymatlarining farqi. Siklik birikmani hosil bo`lishi monomolekulyar, chiziqsimon polimerni hosil bo`lishi esa bimolekulyar reaksiya turiga kiradi. Shuning uchun konsentrasiya kamayganda siklik birikmaning hosil bo`lishi kuchayadi. Konsentrasiyani ko`payishi esa chiziqsimon polimerni hosil bo`lish imkoniyatini oshiradi. K ni qiymatiga qarab polikondensatlanish muvozanatli va muvozanatsiz polikondensatlanish reaksiyalariga bo`linadi. Odatda K=10-100 gacha qiymatlarga ega bo`lsa, polimerning molekulyar massasi va reaksiyaning unumiy muvozanatdagi monomerlarning konsentrasiyasiga bog`liq bo`ladi. Bunday reaksiyalar muvozanatli yoki qaytar polikondensatlanish deyiladi. Agar K>1000 bo`lsa polikondensatlanish reaksiyasi muvozanatsiz yoki qaytmas

reaksiya bo`ladi. Masalan, dixlorangidridlarning diaminlar bilan polikondensatlanishida  $K > 10^{15}$ ; qaytar polikondensatlanishda hosil bo`lgan quyimolekulyar modda bilan polimer orasida juda tez muvozanat hosil bo`ladi. Shuning uchun qaytar polikondensatlanishda polimerning unumini ko`paytirish uchun hosil bo`layotgan quyimolekulyar moddani reaksiyon muhitdan chiqarib turiladi.

3.3. Polikondensatlanish kinetikasi a) chiziqsimon polikondensatlanishda reaksiyaning tezligi sarf bo`layotgan komponentlarning birortasini konsentrasiyasiga bog`liq bo`ladi  $k = k_0 \frac{C_A}{C_A + C_B}$  (2.2)  $k$  - tezlik konstantasi,  $C_k$  - katalizator konsentrasiyasi ( $C_k$  - o`zgarmaydi deb qabul qilinadi); Agar  $C_A = C_B$  bo`lsa, u holda reaksiyaning tezligiga quyidagi ifodani kutubxonasi 41 hosil qilamiz;  $\frac{dC}{dt} = k C^2$  integrallagandan so`ng:  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k t$  hosil qilamiz.  $C_0$  - reaksiyaning boshlang`ich va jarayon davomidagi konsentrasiyasi.  $C_0$ ,  $C$  - esa funksional guruhlarining boshlang`ich va jarayon davomidagi konsentrasiyasi. Qaytar reaksiya bo`lmaganda hosil bo`layotgan polimerning o`rtacha polimerlanish darajasi quyidagicha topiladi:  $\bar{P}_n = \frac{C_0}{C} - 1$  Bu ifodadan ko`rinib turibdiki,  $\bar{P}_n$  qiymati reaksiya davomida ortib boriishi ma`lum bo`ladi. 1-rasm. Polimerlanish darajasini reaksiyaning borish darajasiga bog`liqligi. 1-rasmdan ko`rinib turibdiki faqat  $\bar{P}_n$  ning qiymati yuqori bo`lgandagina (0,95) polimerning molekulyar massasi katta qiymatga ega bo`ladi. Turli xil qo`shimcha reaksiyalar ham sodir bo`lgani uchun polikondensatlanishda hosil bo`layotgan polimerning molekulyar massasi juda katta qiymatga ega bo`lmaydi. Agar  $C_A < C_B$  bo`lsa, u holda  $\bar{P}_n$  uchun quyidagi ifoda yoziladi:  $\bar{P}_n = \frac{C_A}{C_B} \frac{1}{1 - \frac{C_A}{C_B}}$  bu yerda  $\frac{C_A}{C_B} < 1$ . 2-rasmda polimerning molekulyar massasini  $\bar{P}_n$  ning qiymatiga bog`liqligi ko`rsatilgan. Rasmdan ko`rinib turibdiki, faqat  $C_A = C_B$  ga yaqinlashgandagina molekulyar massa tez orta boshlaydi. kutubxonasi 42 2-rasm. Polimerning molekulyar massasini  $\bar{P}_n$  ga bog`liqligi.

3.4. Polikondensatlanish tezligi va polimer molekulyar massasiga haroratning ta'siri Polikondensatlanish reaksiyasining issiqlik effekti (8-10 kal) kichik bo`lgani uchun, reaksiya harorati polimerning molekulyar massasiga kam ta'sir qiladi, lekin harorat oshirilishi sistemani past haroratda erishish mumkin bo`lmagan muvozanat holatiga kelishini tezlashtiradi. Harorat oshirilganda reaksiyada ajralib chiqayotgan quyimolekulyar moddalarni yo`qotish oson bo`ladi, bu esa polikondensasiya muvozanatini yukorimolekulyar moddalar hosil bo`lish tomoniga siljishiga olib keladi, lekin bu harorat spetsifik ta'siri natijasi emas. Bunday effektga reaksiyon aralashmaga inert gaz yuborish, vakuum hosil qilish va h.k. orqali ham erishish mumkin. Biroq harorat oshirilganda qisqa vaqt ichida eng yuqori polimerlanish darajasiga erishiladi. Amalda reaksiya boshida muvozanat holatiga tezroq erishish uchun polikondensatlanish yuqoriroq haroratda olib boriladi, keyin esa polimerning molekulyar massasini oshirish uchun reaksiyon aralashma birmuncha sovutiladi. Amalda polikondensatlanish reaksiyasi

tezligini oshirish uchun katalizatorlardan ham foydalaniladi. Ko'pchilik hollarda (mineral kislotalar, nordon tuzlar, organik sulfokislotalar, ishqorlar, metallarning galogenidlari) oddiy kondensatlanish reaksiyalariga qanday katalizatorlik qilsa, polikondensatlanishda kutubxonasi 43 ham shunday vazifani o'taydi. Masalan, polieterifikasiya reaksiyasida kuchli kislotalar -COOH guruhni protonlab, faol holatga keltiradi: Siklik birikmalarning polimerlanishiga o'xshash polimerlarni siklik strukturaga o'tishiga ham katalizator imkon yaratadi. Haroratning ortishi muvozanat holatiga va muvozanatdagi polimer molekulyar massasiga ta'sir qilmaydi, balki sistemaning muvozanatga kelishini tezlashtiradi.

### 3.5. Karozers tenglamasi

Funksional guruhlarining sarf bo'lish darajasi polikondensatlanish reaksiyasining tugallanish darajasini belgilaydi. Bu esa avvalo muvozanatni polimer hosil bo'lish tomonga siljishiga imkon bermaydigan past molekulyar moddalarni reaksiyon muhitdan yaxshilab chiqarib turilishiga bog'liq. Polimerlanish darajasi  $P$  va reaksiyaning tugallanish darajasi (polimerning miqdori)  $X$  orasida matematik bog'lanish mavjud bo'lib, uni Karozers keltirib chiqardi. Bu bog'lanish faqat funksional guruhlar ekvivalent nisbatda bo'lgandagina to'g'ri natija beradi.  $f$ -bitta monomer molekulasi to'g'ri keladigan funksional guruhlar miqdori,  $N_0$  va  $N$ - lar esa reaksiyon aralashmadagi dastlabki va oxirgi molekular soni bo'lsin. Dastlabki aralashmadagi funksional guruhlarining umumiy soni  $f \cdot N_0$  ga teng. Har bir kondensatlanish reaksiyasida bitta monomer molekula va 2 ta funksional guruh yo'qoladi. Polikondensatlanish davomida  $N_0 - N$  ta molekula sarflanadi. Bunda reaksiyaga kirishgan guruhlar soni  $2(N_0 - N)$  ga teng bo'ladi. Polikondensatlanishning tugallanish darajasi  $X$  reaksiyaga kirishgan guruhlarining qismini ko'rsatadi. Demak, kutubxonasi 44 0 0 0 0 0 0 2)(2 222 N N fffN N fN N fN NN X bo'ladi. Agar bitta makromolekula hosil bo'lishida  $x$  monomer birligi ishtirok etsa,  $n$  ta makromolekula hosil bo'lishida  $X \cdot N$  marta ko'p monomer molekula ishtirok etadi:  $0 \ N \ X \ N$  yoki  $0 \ 1 \ N \ N \ X$  qiymatini tenglamaga qo'yib, Karozers tenglamasini hosil qilamiz:  $f \cdot X = \frac{2 \cdot P}{2 \cdot P}$  ni o'rtacha polimerlanish darajasi deb, uni Karozers tenglamasidan topamiz:  $P = \frac{f \cdot X}{2}$  Bu ifodadan polikondensatlanish reaksiyasi qancha oxirigacha borsa, polimerlanish darajasi shuncha yuqori bo'lishi ko'rinib turibdi. Reaksiyaning tugallanish darajasi uni olib borish vaqti bilan aniqlanganligi uchun makromolekulalarning uzunligi polikondensatlanish muddati uzayishi bilan ortadi. Karozers tenglamasini quyidagi misollarda ko'rib chiqaylik:

- 1) Monomerlar bittadan funksional guruh tutgan va reaksiya to'la ( $f=1$ ,  $P=1$ ) ketgan bo'lsin. Bu  $f$  va  $P$  larning qiymatlarini Karozers tenglamasiga qo'yib, quyidagini topamiz:  $2 = \frac{1 \cdot X}{2}$  Demak, monomerda faqat bitta funksional guruh bo'lsa, reaksiya 100 % ketsa ham yuqorimolekulyar birikma hosil bo'lmas ekan.
- 2) Ekvimolekulyar miqdordagi bifunksional monomerlar orasidagi reaksiya ma'lumki,  $2 = \frac{2 \cdot P}{2}$  bo'ladi.  $f = P = X = 1$  yoki  $X = P = 1$  bo'ladi.

kutubxonasi 45 Masalan, polimerlanish darajasi 10 ga teng bo'lishi uchun reaksiyaning tugallanish darajasi 90% bo'lishi kerak, faqat reaksiya 99,8 % borganda,  $X=(1-1/500)$  polimerlaning molekulyar massasi 500 ga yetadi. Bundan ko'rinib turibdiki, yuqorimolekulyar birikmalarni hosil bo'lishi uchun amalda reaksiyani oxirigacha olib borishga harakat qilish kerak. 3) 3 mol bifunksionall monomerni 2 mol uch funksionall birikmalar bilan reaksiyasi. Bu hol uchun: 4.2 5 3223 f bo'ladi. Agar P, ya'ni polimerlanish darajasi juda katta qiymatga ega bo'lsa ham .00 83 4.2 222 f fP X bo'ladi. Shunday qilib, agar makromolekula hosil bo'lishida cheksiz ko'p miqdorda monomer qoldiqlari qatnashganda ham nazariy jihatdan hamma funksional guruhlarni reaksiyaga qatnashishi mumkin emas. Fizik ma'no jihatdan, monomerda funksional guruhlarining soni ikkidan ko'p bo'lgan holda uch o'lchamli "cheksiz katta" makromolekula hosil bo'ladi. Bu makromolekula bilan hosil bo'lguncha birbiridan o'zining fazoviy joylanishi tufayli izolirlangan va reaksiyaga kirishib ulgurmagan ozod holdagi funksional guruhlar bog'langan holda bo'ladi. Bunday ozod funksional guruhlarni bog'lash uchun bu tipdagi polimerlarni olishda reaksiyon aralashmaga biroz miqdorda monofunksional guruhli birikmalar qo'shiladi. Izolyasiyalangan makromolekulalarga monofunksional guruhli molekula oson diffuziyalanadi va ular bilan reaksiyaga kirishadi. Karozers formulasi polimer polidispereligini, boshlang'ich reaksiyon aralashmadagi monomerlar nisbati kabi polikondensatlanish jarayonidagi ayrim holatlarni hisobga olmaydi. Amalda ko'proq o'zida bir xil turdagi funksional guruh tutgan ikkita har xil monomerlarni geteropolikondensatlanishi olib boriladi. Bunday hollarda monomerlarning o'zaro miqdoriy nisbati katta ahamiyatga ega, chunki oddiy sharoitda polikondensatlanish vaqtida birinchi monomer tugasa, ikkinchi monomerning bir xil funksional guruhlari o'zaro reaksiyaga kirishmaydi va kutubxonasi 46 polimer zanjiri o'sishdan to'xtaydi. Demak, monomerlar ekvivalent miqdorlarda olinganda eng yaxshi sharoit vujudga keladi va natijada eng yuqori molekulyar birikmalar hosil bo'ladi. Buni 3- rasmda ko'rsatish mumkin: 3- rasm. Ortiqcha olingan monomerlarning polikondensatlanish reaksiyasida polimerlar molekulyar massasiga ta'siri

Polikondensatlanish reaksiyalarida ajralib chiqayotgan oddiy moddalar ta'sirida destruksiya reaksiyasi sodir bo'ladi. Polikondensatlanishda bo'ladigan destruksiya reaksiyalari V.V.Korshak tomonidan mukammal o'rganildi. Destruksiya reaksiyalarining eng ko'p uchraydigani gidrolizdir. Polimerlarning gidrolizga moyilligi polimer tarkibiga kirgan funksional guruhlar va bog'larning tabiati orqali aniqlanadi. Polimerdagi yon funksional guruhlarining gidrolizi kutubxonasi 48 natijasida polimerning kimyoviy tarkibi o'zgaradi. Gidroliz vaqtida asosiy molekulyar zanjir tarkibidagi bog'lar destruksiya jarayoniga uchraydi va

polimerning molekulyar massasi kamayib ketadi. Poliasetallar, murakkab efirlar va poliamidlar oson gidrolizlanadi

Analogik reaksiyalar fenol formaldegid smolalarini sintez qilishda ham, masalan fenol ta'sirida borishi mumkin. V.V.Korshak poliefirlarning asidoliz va alkogolizi hamda poliamidlarning asidoliz, aminoliz jarayonlarining kinetikasini tekshirib, destruksiya natijasida molekulyar massaning kamayish tezligi, polimerning dastlabki o`rtacha molekulyar massasiga bog`liqligini aniqladi. Bir xil sharoitda molekulyar massasi katta bo`lgan polimer molekulyar massasi kichik bo`lgan polimerga qaraganda tezroq destruksiyaga uchraydi. Har bitta makromolekulaga to`g`ri keladigan uzilgan bog`lar soni polimerning molekulyar massasi ortishi bilan ortib boradi, ya'ni yuqoriroq molekulyar massaga ega bo`lgan polimer destruksiyalanganida uning molekulyar massasi keskin kamayishi kuzatiladi (4-rasm). 4-rasm. Turli xil polimerlanish darajasiga ega bo`lgan polimerlarning destruksiyasi Shuningdek, polimerning to`la destruksiyalanishi uchun ketgan vaqt polimer gomologik qatorlarining hamma fraksiyalarida bir xil bo`ladi, u uzilgan bog` sonlarining yig`indisi bilan aniqlanadi. Shuning uchun destruksiyalanish jarayonining borishiga polimer strukturasi ta'sir qilmasa, destruksiya polimerning polidisperelik darajasining kamayishi bilan sodir bo`ladi. Bunday holat juda ko`p tajribalar asosida tasdiqlangan. kutubxonasi 50 3.7. Polikondensatlanishning amaliy usullari Polikondensatlanish reaksiyasini monomerlarning suyuqlantirilgan holatida, eritmasida, fazalarga ajralish chegarasida (fazalararo polikondensasiya) hamda qattiq holatida olib borish mumkin. Monomerlarning suyuqlantirilgan holatida polikondensatlanish reaksiyasi 200-220°C da, hatto undan yuqori haroratlarda olib boriladi. Bunda destruksiya jarayonini minimal darajaga keltirish uchun ko`pincha reaksiya inert gaz atmosferasida yoki yuqori vakuumda olib boriladi. Yuqori vakuumdan foydalanilganda reaksiyada ajralib chiqadigan quyimolekulyar moddalarni osonlik bilan yo`qotish va muvozanatni polimer hosil bo`lish tomoniga siljitish imkoniyati vujudga keladi. Bu usulning afzalligi shundaki, erituvchi qatnashmaydi va polimer tez hosil bo`ladi. Biroq kimyoviy jihatdan suyuqlangan polimerlarni yuqori haroratda parchalanishi mumkinligi tufayli bu usuldan foydalanish ancha chegaralangandir. Lekin poliefir va poliamidlarni olishda suyuqlantirilgan holatdagi polikondensatlanish usuli keng qo`llaniladi. Eritmada polikondensatlanishni olib borish usulida reaksiya nisbatan yumshoqroq sharoitda boradi. Buni esa afzalligi bor, chunki yuqori haroratda polimerlarni olishda polimer va monomerlar destruksiyalanishi mumkin. Bundan tashqari, polikondensatlanish eritmada olib borilganda past molekulyar mahsulotlarni reaksiya muhitidan chiqarish osonlashadi va issiqlik uzatish yaxshilanadi. Eritmada olingan polikondensatsion mahsulotdan bevosita parda va tola tayyorlash mumkin.

Fazalararo polikondensatlanish ikkita bir-biriga aralashmaydigan suyuqliklar yoki gaz va suyuqlik chegarasida sodir bo`ladi. Fazalararo polikondensatlanish-geterogen qaytmas jarayon bo`lib, uning tezligi reagentning fazalar oralig`idagi sirtga diffuziyalanishi bilan xarakterlanadi. Ikkita bir-birida aralashmaydigan suyuqliklar chegarasidagi polikondensatlanish to`laroq o`rganilgan. Boshlang`ich reagentlar polikondensatlanishni olib borish uchun bir-birida aralashmaydigan alohida ikkita kutubxonasi 51 suyuqlikda eritiladi. Ular qo`shilganda fazalarga ajralish chegarasida eritmadagi monomer molekulalarining o`zaro uchrashishi natijasida polimer hosil bo`ladi. Reaksiyaga kirishuvchi moddalar molekulalari to`laroq uchrashishi uchun, odatda fazalar aralashtiriladi. Fazalar ajralish chegarasida (masalan, poliamid yoki poliuretanlarni) yupqa polimer pardasi hosil bo`ladi, agar bu pardani olib tashlansa, yana yangi parda hosil bo`ladi. Shunday qilib hosil bo`lgan polimerni to`xtovsiz olib turish orqali monomerlarning hammasini polimerga to`la aylantirish mumkin. Reaksiya qobiliyati eng kuchli bo`lgan monomerlar (dikarbon kislotalarning dixlorangidridlari, bisfenollar, diaminlar)dan fazalararo polikondensatlanishda foydalanilsa maqsadga muvofiq bo`ladi, chunki bunda reagentlarni kontaktlash vaqti ancha qisqaradi. Bundan tashqari, reaksiya qobiliyati kuchli monomerlar past haroratda fazalararo polikondensatlanishni amalga oshirishga imkon yaratadi va amaliy jihatdan qo`shimcha reaksiyalar ketmaydi. Odatda fazalararo polikondensatlanish uy haroratida olib boriladi. Fazalararo polikondensatlanish mexanizmi yaxshi o`rganilmagan, shuning uchun polikondensatlanishni olib borish sharoiti empirik yo`l bilan aniqlanadi. Fazalararo polikondensatlanishning afzalligi reaksiya tezligining kattaligi va haroratining pastligidadir. Bundan tashqari, bu usul reagentlarni yuqori darajada tozalashni talab qilmaydi. Boshqa usullar bilan polimerlarni sintezlash qiyin bo`lgan hollarda fazalararo polikondensatlanish usulidan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqin haroratlarda qattiq fazada polikondensatlanish reaksiyalari yuqori tezlik bilan ketadi, ayniqsa harorat monomerlarning suyuqlanish haroratlariga yaqinlashgan sari reaksiya tezligi keskin ortib ketadi. Odatda qattiq fazada polikondensatlanish kukun holidagi chiziqli monomerlarni yoki undan tayyorlangan pardani qizdirish orqali olib boriladi. Suyuqlanish haroratida parchalanib ketadigan monomerlardan polimerlar olishda qattiq fazada polikondensatlanishdan foydalanish katta ahamiyatga ega.

Sopolimerlanish deb- ikki va undan ortiq monomerlarning birga polimerlanishi tushuniladi. Hosil bo`lgan modda- sopolimerning makromolekulasida har-xil monomer bo`g`inlari bo`ladi. Agar 2 xil M1 va M2 monomerlarning sopolimerlanishini ko`radigan bo`lsak reaksiyani sxematik ravishda quyidagicha yozish mumkin:  $M1+M2 \rightarrow \sim M1M2M2M2M1M2M2M1M1M2M2M1M2 \sim$

Sopolimerlarning tabiatda, hayotimizda, texnikada, sanoatda ahamiyati katta. Sintetik kauchuklarning ko'pchiligi, nitron tolasi, stirol asosidagi plastmassalar sopolimerlarga misol bo'ladi. Keltirgan tenglamada ikki xil monomer bo'g'inlari sopolimer makromolekulasiga tasodifiylik qonuni yoki ehtimollik qonuniyati asosida kirgan. Ammo sopolimerdagi bo'g'inlarning qismi monomerning reaksiyon faolligi va nisbiy konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. Bunday sopolimerlarni statistik sopolimer deb yuritiladi. Sopolimerning tarkib tenglamasi quyidagicha, ya'ni sopolimerlanish ham 4 ta elementar jarayon (inisiirlash, o'sish, uzatilish va uzilish)dan iborat. U polimerlanishdan bitta o'sish jarayoni bilan butunlay farq qiladi. Radikal polimerlanishda o'sayotgan zanjir bilan monomerning birikishigina zanjirni o'sish jarayonini tashkil qiladi.

### **Nazorat savollari**

1. Materiallarning ishqalanishi va eyilishi haqida asosiy va nazariy tushunchalar?
2. Polimer kompozitsion materiallarning ishqalanish va eyilish mexanizmi?
3. Yeyilish haqida tushuncha?
4. Konstruktsion plastmassalar deganda nimani tushunasiz?
5. Polimerlarning strukturasi va xossalari?
6. Polimerlarning qovushoqlik va teplofizik xossalari?
7. Polimerlarning mexanik xossalari?
8. Polimer materiallarga kandy termik ishlov beriladi?