

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY TA’LIM, FAN VA
INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI SOG‘LIQNI SAQLASH VAZIRLIGI
URGANCH DAVLAT TIBBIYOT INSTITUTI**

MEXMONOV MUXIDDINJON SULTANOVICH

**STIROLNING 2-AMINOXINAZOLON-4 NING TO‘YINMAGAN
HOSILALARI BILAN SOPOLIMERLARI**

MONOGRAFIYA

Urganch - 2026

24.7

Q: 02.00.06

Mexmonov M.S. Stirolning 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlari [Matn] / M.S.Mexmonov. - Urganch: Urganch davlat tibbiyot instituti, 2026. - 126 b.

KBK: 24.7

UO'K: 678.743:544.424

Monografiyada stirolning 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlari sintezi va ularning stabilizatsion xossalari o'rganildi. Tadqiqotning asosiy maqsadi — yangi funksional monomerlar asosida olingan sopolimerlarning termik va oksidlovchi barqarorligini oshirish hamda ularni polimer materiallar, xususan polivinilxlorid (PVX) uchun samarali stabilizator sifatida qo'llash imkoniyatlarini aniqlashdan iborat. Ish davomida 2-aminoxinazolon-4 ning turli to'yinmagan hosilalari sintez qilinib, ularning stirol bilan radikal sopolimerlanish reaksiyalari o'rganildi. Olingan sopolimerlarning tarkibi, tuzilishi va fizik-kimyoviy xossalari tahlil qilinib, monomerlar reaktivligi hamda sopolimerlanish qonuniyatlari aniqlab berildi. Shuningdek, polimerlanish jarayonining kinetik parametrlari va unga ta'sir etuvchi omillar baholandi. Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatdiki, xinazolon fragmentini o'z ichiga olgan sopolimerlar yuqori stabilizatsion xossalarga ega bo'lib, ular polimerlarning termooksidlanish degradatsiyasini sezilarli darajada sekinlashtiradi. Ayniqsa, ushbu sopolimerlar PVX tarkibiga kichik miqdorda kiritilganda ham degidroxlorlanish jarayonining induksion davrini uzaytirishi va vodorod xlorid ajralish tezligini kamaytirishi aniqlangan.

Monografiya oliy ta'lim muassasalarining bakalavr, magistratura talabalari va boshqa qiziqqan shaxslar uchun mo'ljallangan.

Muallif: M.S.Mexmonov – [Dotsent] Urganch Davlat Tibbiyot Instituti «Tibbiy biologiya va farmatsiya» kafedrasida dotsenti, k.f.n.

Taqrizchilar:

E.U.Eshchanov – Abu Rayhon Beruniy nomidagi Urganch davlat universiteti Tabiiy va qishloq xo'jaligi fanlari fakulteti "Kimyo" kafedrasida dotsenti, p.f.n.

N.S.Palvanov – Urganch Davlat Tibbiyot Instituti "Tibbiy va biologik kimyo" kafedrasida dotsenti, k.f.n.

*Ushbu monografiya Urganch Davlat Tibbiyot Instituti Ilmiy kengashining 2026-yil 31-
dagi №3-sonli yig'ilishida ko'rib chiqilgan, maqullangan va ko'p nuxxada chop qilish uchun tavsiya etilgan.*

ISBN - 978-9910-8352-7-8

© M.S.Mexmonov. Stirolning 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlari, 2026 y. © Xorazm Ma'mun akademiyasi nashrlik bo'limi, 2026 y.

KIRISH

Mashina va uskunalarning ekspluatatsion xossalari, sifati va chidamliligini sezilarli darajada yaxshilaydigan, o'ta kamyob tabiiy materiallar o'rnini bosuvchi yangi plastmassalarni yaratish va ko'plab sohalarga joriy etish bugungi kunning dolzarb muammosidir. Plastmassalardan foydalanish samaradorligi nafaqat ishlab chiqarishning o'sishi, balki plastmassa va undan tayyorlangan buyumlarning sifati va xizmat muddatini oshirish bilan ham ta'minlanishi kerak.

Bu vazifa, ayniqsa, polistirol, polivinilxlorid va polimetilmetakrilat kabi keng qo'llaniladigan polimerlar uchun muhimdir, ular noyob qimmatli xossalar majmuasi bilan bir qatorda muhim kamchilikka ega - turli xil energiya, shu jumladan issiqlik ta'siriga chidamliligi past.

Shu munosabat bilan, ushbu polimer tizimlar uchun eng samarali yuqori molekulyar stabilizatorlarni sintez qilish imkoniyatlarini izlash juda dolzarb masala hisoblanadi. Hozirgi vaqtda polimer materiallarni stabillashning bir necha yo'llari mavjud. Ulardan eng samaralisi polimerlarni kimyoviy barqarorlashtirish usuli bo'lib, u asosiy polimerning parchalanish jarayonida termo- va yorug'lik stabilizatori vazifasini bajaruvchi oz miqdordagi monomer bilan asosiy monomerning sopolimerlanishi orqali amalga oshiriladi. Polimerning makromolekulyar zanjirlariga stabilizator molekulalarining kiritilishi uning taqsimlanishini o'zgartirish, organik erituvchilar bilan yuvilishining oldini olish va polimerlarni qayta ishlash va ishlatishda uning ko'chishini oldini olish imkonini beradi. Shunday qilib, bu turdagi stabilizatorlarning barqarorlashtiruvchi ta'sirini uzaytirish imkoniyati yaratiladi.

Polimer kimyosi va materialshunoslik sohasining jadal rivojlanishi natijasida yangi funksional materiallarni yaratish, ularning fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xossalari yaxshilash dolzarb ilmiy yo'nalishlardan biriga aylandi. Ayniqsa, sintetik polimerlarning turli agressiv muhitlarga, issiqlikka va oksidlovchi omillarga chidamliligini oshirish masalasi sanoatning ko'plab tarmoqlarida katta ahamiyat kasb etadi. Shu nuqtai nazardan, stirol asosidagi sopolimerlar va ularni stabilizatsiya qilish muammosi zamonaviy polimer kimyosining muhim ilmiy-amaliy yo'nalishlaridan biri hisoblanadi.

Stirol va uning hosilalari asosida olingan polimerlar keng qo'llanilish sohasiga ega bo'lib, ular plastmassa, qadoqlash materiallari, qurilish materiallari, elektrotexnika va boshqa ko'plab sohalarda ishlatiladi. Biroq ushbu polimerlarning asosiy kamchiliklaridan biri — ularning issiqlik, yorug'lik va oksidlovchi muhit ta'sirida tez degradatsiyaga uchrashi hisoblanadi. Natijada materialning mexanik mustahkamligi, elastikligi va tashqi ko'rinishi yomonlashadi. Shu sababli, stirol asosidagi polimerlarni stabilizatsiya qilish, ya'ni ularning tashqi omillarga chidamliligini oshirish dolzarb masalalardan biridir.

Polimerlarning xossalarini modifikatsiya qilishning samarali usullaridan biri bu sopolimerlash jarayonidir. Sopolimerlash orqali boshlang'ich monomerga turli funksional guruhlar ega boshqa monomerlarni kiritish orqali yangi xossalarga ega materiallar olinadi. Bu usul orqali polimerlarning issiqlikka chidamliligi, kimyoviy barqarorligi, mexanik mustahkamligi va boshqa muhim xossalarini sezilarli darajada yaxshilash mumkin.

Mazkur ishda stirolning 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlari sintezi va ularning stabilizatsiya xossalarini o'rganish ko'zda tutilgan. 2-aminoxinazolon-4 hosilalari geterotsiklik birikmalar qatoriga kirib, o'z tarkibida azot va kislorod atomlarini tutganligi sababli yuqori biologik va kimyoviy faollikka ega. Ushbu birikmalar antioksidant xususiyatlarga ega bo'lishi mumkinligi sababli, ularni polimer tizimlariga kiritish materiallarning oksidlanishga qarshi chidamliligini oshirishda muhim rol o'ynaydi.

To'yinmagan hosilalarning mavjudligi esa ularni polimer zanjiriga kiritishni osonlashtiradi, ya'ni ular sopolimerlash jarayonida faol ishtirok etib, polimerning strukturaviy tuzilishini o'zgartiradi. Natijada hosil bo'lgan sopolimerlar an'anaviy polimerlarga nisbatan yaxshiroq fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xossalarga ega bo'lishi mumkin. Ayniqsa, bunday modifikatsiyalangan polimerlarning termooksidlovchi barqarorligi yuqori bo'lishi kutiladi.

Hozirgi kunda polimer materiallarning ekspluatatsion barqarorligini ta'minlash masalasi ilmiy va amaliy jihatdan dolzarb muammolardan biri hisoblanadi. Polimerlarning degradatsiya jarayonlarini chuqur o'rganish hamda

ularni sekinlashtirish yoki oldini olishga qaratilgan samarali usullarni ishlab chiqish zamonaviy materialshunoslik va polimer kimyosining asosiy yo'nalishlaridan biridir. Ma'lumki, polimerlar tashqi omillar — issiqlik, yorug'lik (ayniqsa UV-nurlanish), kislorod, mexanik kuchlanishlar hamda agressiv kimyoviy muhitlar ta'sirida asta-sekin eskiradi. Bu jarayonlar natijasida polimer zanjirlarining uzilishi, tarmoqlanishi yoki oksidlanishi yuz beradi, bu esa materialning fizik-mexanik xossalari yomonlashuviga olib keladi.

Polimerlarning eskirishi ko'p hollarda erkin radikal mexanizm asosida kechadi. Bunda dastlabki bosqichda tashqi omillar ta'sirida makromolekula tarkibida erkin radikallar hosil bo'ladi. Keyingi bosqichda bu radikallar kislorod bilan reaksiyaga kirishib, peroksid radikallarni hosil qiladi va zanjirli oksidlanish jarayonini boshlab beradi. Ushbu zanjir reaksiyalari davom etar ekan, polimerning tuzilishi buziladi, rang o'zgaradi, mo'rtlashish va mexanik mustahkamlikning pasayishi kuzatiladi. Aynan shu sababli erkin radikal jarayonlarini nazorat qilish yoki ularni to'xtatish stabilizatsiya strategiyasining markaziy elementi hisoblanadi.

Shu nuqtai nazardan, antioksidant xususiyatga ega moddalarni polimer tarkibiga kiritish eng samarali yondashuvlardan biri hisoblanadi. Antioksidantlar erkin radikallarni tutib qolish (radikal scavenging), ularni kam faol shakllarga aylantirish yoki zanjir reaksiyalarini uzish orqali degradatsiya jarayonini sezilarli darajada sekinlashtiradi. Bundan tashqari, ayrim stabilizatorlar gidroperoksidlarni parchalaydi yoki ularning hosil bo'lishini oldini oladi, bu esa oksidlanish jarayonining chuqurlashuviga yo'l qo'ymaydi.

2-aminoxinazolon-4 hosilalari bu borada istiqbolli birikmalar qatoriga kiradi. Ularning molekulyar tuzilishida geterotsiklik halqaning mavjudligi, shuningdek azot va kislorod atomlarining ishtiroki yuqori elektron zichlik va reaktiv markazlar hosil qiladi. Bu esa ushbu birikmalarning erkin radikallar bilan oson reaksiyaga kirishishiga va ularni barqaror shakllarga aylantirishiga imkon beradi. Natijada radikal zanjir reaksiyalari uziladi yoki sezilarli darajada sekinlashadi.

Bundan tashqari, 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining ayrim vakillarida to'yinmagan bog'larning mavjudligi ularni polimer matritsaga kimyoviy jihatdan

bogʻlanishiga sharoit yaratadi. Bu esa stabilizatorning migratsiyasini kamaytiradi va uning uzoq muddat davomida samarali ishlashini taʼminlaydi. Oddiy past molekulali stabilizatorlardan farqli ravishda, bunday birikmalar polimer tarkibida mustahkam ushlanib qoladi va ekspluatatsiya jarayonida yoʻqolib ketmaydi.

Mazkur tadqiqot ishining dolzarbligi shundaki, yangi turdagi sopolimer materiallar olish orqali yuqori barqarorlikka ega, uzoq muddat xizmat qiluvchi va turli tashqi omillarga chidamli polimerlar yaratish imkoniyati mavjud. Bunday materiallar sanoatning turli sohalarida, xususan, qurilish, elektrotexnika, qadoqlash va boshqa yoʻnalishlarda keng qoʻllanilishi mumkin.

Shuningdek, ushbu ish ilmiy jihatdan ham muhim ahamiyatga ega boʻlib, unda stirol va geterotsiklik birikmalar asosidagi sopolimerlash jarayonlarining qonuniyatlari, hosil boʻlgan materiallarning strukturaviy xususiyatlari va ularning stabilizatsiya mexanizmlari oʻrganiladi. Bu esa polimer kimyosi sohasidagi nazariy bilimlarni boyitishga xizmat qiladi.

Tadqiqotning asosiy maqsadi — stirolning 2-aminoxinazolon-4 ning toʻyinmagan hosilalari bilan sopolimerlarini sintez qilish, ularning fizik-kimyoviy xossalarini oʻrganish hamda stabilizatsiya samaradorligini baholashdan iborat. Ushbu maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalar belgilab olinadi:

- sopolimerlash jarayonining optimal sharoitlarini aniqlash;
- olingan sopolimerlarning strukturaviy va fizik-kimyoviy xossalarini tahlil qilish;
- ularning termik va oksidlovchi muhitlarda barqarorligini oʻrganish;
- stabilizatsiya mexanizmlarini aniqlash va baholash.

Xulosa qilib aytganda, stirolning 2-aminoxinazolon-4 hosilalari bilan sopolimerlari sintezi va ularning stabilizatsiya xossalarini oʻrganish nafaqat ilmiy, balki amaliy jihatdan ham muhim boʻlib, yuqori sifatli va barqaror polimer materiallar yaratishga xizmat qiladi.

I BOB. TO‘YINMAGAN GETEROTSIKLIK BIRIKMALARNING POLIMERLANISH JARAYONLARI [adabiyotlar sharhi]

1.1. Azot tutgan geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalarini polimerlanishi.

So‘nggi yillarda azot tutuvchi geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalari asosida olingan polimer va sopolimerlar ilmiy hamda amaliy jihatdan tobora muhim ahamiyat kasb etmoqda. Bunday birikmalar o‘zining o‘ziga xos elektron tuzilishi, yuqori reaktivligi va turli funksional guruhlarni o‘z ichiga olishi bilan ajralib turadi. Ayniqsa, tarkibida azot atomi mavjud bo‘lgan geterotsiklik halqalar polimer tizimlarda maxsus funksional xossalarni shakllantirish imkonini beradi.

Siklda azot tutgan geterotsiklik birikmalar asosidagi polimerlar eritmalarda polielektrolit xususiyatlarini namoyon etib, tashqi muhit sharoitlariga (pH, ion kuchi, harorat va boshqalar) bog‘liq holda o‘z rangini o‘zgartira oladi. Bu esa ularni sezgir indikatorlar, sensor materiallar hamda aqlli (stimuli-responsive) tizimlar yaratishda qo‘llash imkonini beradi. Bundan tashqari, bunday polimerlar yuqori kompleks hosil qilish qobiliyatiga ega bo‘lib, turli metall ionlari bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Shu xususiyati tufayli ular analitik kimyo, tibbiyot, farmatsevtika va ekologik texnologiyalarda, xususan, og‘ir metall ionlarini aniqlash yoki ajratib olish jarayonlarida keng qo‘llanilishi mumkin.

Siklda azot tutgan geterotsikllarning polimerlari eritmalari sharoitga qarab o‘z rangini o‘zgartiradigan polielektrolitlar sifatida, shuningdek kompleks hosil qiluvchilar [1-3] sifatida ishlatilishi mumkin. Bundan tashqari, geterotsiklik birikmalarining to‘yinmagan hosilalari orasida ba’zi fungitsidlar, bakteritsidlar, pestitsidlar [4], viruslarga qarshi [5], shuningdek polimer stabilizatorlar [6-7] ma’lum. Makromolekulalarda ingibirlovchi markazlarni yaratish tegishli monomerlardan foydalanish yo‘li bilan polimer sintezida ham, tayyor makromolekulalarga qarshilantirgich fragmentlarini kiritish yo‘li bilan ham amalga oshirilishi mumkin [8].

Faol funksional guruhlarga ega bo‘lgan turli geterotsiklik birikmalarning akril va metakril hosilalari asosida polimer antioksidantlarni sintez qilish va tadqiq qilish

katta qiziqish uygʻotadi, ular polimerga aylanganda barqarorlashtirish jarayonida keyingi kimyoviy oʻzgarishlar uchun faollik potensialini saqlab qoladi. [9] ish mualliflari tomonidan 2-viniltiobenzotiazol, 2-vinil-benzimidazol sintez qilindi va olingan tiobenzotiazolning S-vinil- hosilasi radikal initsiatorlar ishtirokida oson polimerlanishi aniqlandi.

Azot saqlagan geterotsiklik birikmalarning toʻyinmagan hosilalari orasida biologik faol moddalarning muhim vakillari ham mavjud. Ularning ayrimlari fungitsid, bakteritsid va pestitsid sifatida qishloq xoʻjaligida qoʻllanilsa, boshqalari viruslarga qarshi faollik namoyon etib, tibbiyotda istiqbolli preparatlar sifatida oʻrganilmoqda. Shu bilan birga, ushbu sinf birikmalari polimer materiallarni stabilizatsiya qilishda ham samarali qoʻllanilishi mumkinligi aniqlangan. Ular polimer degradatsiyasi jarayonida hosil boʻladigan erkin radikallarni tutib qolish yoki reaksiya markazlarni inaktivatsiya qilish orqali materialning barqarorligini oshiradi.

Makromolekulalarda ingibitorlovchi (stabilizatsiyalovchi) markazlarni hosil qilishning ikki asosiy yoʻli mavjud. Birinchi usul — zarur funksional guruhlarga ega boʻlgan monomerlardan foydalanish orqali polimer sintezi jarayonidayoq kerakli xossalarni shakllantirishdir. Ikkinchi usul esa — tayyor polimer zanjiriga kimyoviy modifikatsiya yoʻli bilan qarshilantirgich (ingibitor) fragmentlarni kiritishdan iborat. Har ikkala yondashuv ham amaliy jihatdan muhim boʻlib, ular orqali polimer materiallarning termik, oksidlovchi va fotokimyoviy barqarorligini oshirish mumkin.

Boshqa olimlar [10] tomonidan N- α -benzoksazoltionmetilmetakrilatning radikal polimerlanish kinetikasi oʻrganilgan va ushbu monomerning polimerlanish jarayoni tezligi erituvchilarning qutbliligi ortishi bilan ortishi aniqlangan. 6-8% li oʻzgarishdan keyin kinetik egri chiziqlar avtokatalitik xarakterga ega boʻladi. Bu hodisani mualliflar "hujayra effekti" nazariyasiga koʻra, makroradikallarning qutbli erituvchilar molekulalari bilan oraliq komplekslar hosil qilishi bilan bogʻlaydilar. Ular dinitrilazabisizomay kislota initsiatorlari va benzoil peroksid ishtirokida molekulyar massasi ditsiklogeksilproksidikarbonat ishtirokidagiga qara-ganda

yuqori bo'lgan polimerlar hosil bo'lishini aniqladilar. Ko'rinib turibdiki, bu zanjirning boshlanish va uzilish tezligining pastligi bilan bog'liq.

Shuningdek, ular tomonidan monomer va initsiator bo'yicha reaksiya tartibi aniqlangan, samarali faollanish energiyasi hisoblangan va ushbu jarayonning bir qator kinetik parametrlari hisoblangan. Olingan ma'lumotlarga ko'ra, 2-benzoksazoltionmetilmetakrilatning polimerlanish reaksiyasi o'rganilgan muhitlarda doimiy boshlang'ich tezlikda boradi.

Boshqa olimlar [11] tomonidan 2-tio-benzotiazolmetakrilatning benzol muhitida radikal initsiatorlar ishtirokida 343-358 K va undan yuqori haroratda radikal polimerlanish kinetikasi o'rganilgan. 2-Tiobenzotiazolmetakrilatni polimer-lashning maqbul sharoitlarini aniqlash maqsadida havo kislorodi ishtirokida, azotli muhitda, shuningdek vakuumda polimerlanish jarayoniga turli omillarning ta'siri o'rganildi va initsiatorning bir xil konsentratsiyasida atmosfera kislorodi ishtirokida polimerlanish tezligi pasayishi ko'rsatildi. Muallifning fikricha, 2-tiobenzotiazol-metakrilatning polimerlanish jarayonida molekulyar kislorod kinetik zanjirlarni uzib, erkin radikallar bilan reaksiyaga kirishib, o'rganilgan harorat sharoitida barqaror bo'lgan peroksid guruhlarini hosil qiladi va shu bilan polimerlanish jarayonini ingibirlaydi.

[12] ishda 1-benzo-triazolimetilmetakrilatning turli organik erituvchilar muhitida radikal polimerlanish kinetikasi o'rganilgan. Polimerlanish reaksiyasi tezligiga harorat, initsiator va monomer konsentratsiyasi hamda initsiator va erituvchilar tabiati ta'siri aniqlangan. Polimerlar eritmalarining xarakteristik qovushqoqligi 0,28-0,46 dl/g ga teng bo'lib chiqdi, bu olingan polimerlarning yetarlicha yuqori molekulyar massasidan dalolat beradi.

Yariyev O.M. va boshqalar tomonidan N- β -benzotiazoltionmetilmetakrilatning radikal polimerlanish kinetikasi va polimerlanish jarayoniga turli omillarning ta'siri o'rganilgan. N- β -benzotiazol-tionmetilmetakrilat qutbli va qutbsiz erituvchilar muhitida radikal initsiatorlar ishtirokida yaxshi polimerlanishi ko'rsatildi. Kinetik tadqiqotlar ma'lumotlariga ko'ra, monomer va initsiator bo'yicha reaksiya tartiblari mos ravishda -1,10 va 0,56 ga teng bo'lib, bu zanjirning bimolekulyar uzilishini ko'rsatadi: samarali faollanish energiyasi [13] hisoblab chiqilgan.

Mualliflar tomonidan [14] 2-okso-3-benzoksazolin [OB] va 2-okso-6-xlor-3-benzoksazo-lilmetilmetakrilatning [OBMM] radikal polimerlanishi sintez qilingan va tadqiq qilingan. Ushbu monomerlarning organik erituvchilarda polimerlanish reaksiyasi qonuniyatlari turli haroratlarda o'rganildi. Monomer konsentratsiyasiga, shuningdek, initsiatorlar tabiatiga qarab, disiklogeksilperoksidikarbonat ishtirokida polimerlanish tezligi dinitrilazabisizomay kislotasi va benzoil peroksid ishtirokidagiga qaraganda yuqori ekanligi aniqlandi, bu esa disiklogeksil-peroksidi-karbonatning parchalanish tezligining yuqoriligi bilan bog'liq. Polimer eritmalarining xarakteristik qovushqoqligi 0,28-0,47dl/g ga teng bo'lib, olingan polimerlarning molekulyar massasi yetarlicha yuqori ekanligidan dalolat beradi. Shuningdek, mualliflar [14] tomonidan dioksanli eritmada monomer OB va OBMM bo'yicha reaksiya tartibi mos ravishda 1,42 va 1,39; initsiator bo'yicha 0,52 va 0,58 ekanligi ko'rsatilgan, bu radikal polimerlanish qonuniyatlarini tavsiflaydi. Monomer bo'yicha reaksiya tartibining yuqori qiymatini mualliflar monomerning zanjir uzatish aktlarida ishtirok etishi bilan bog'laydilar.

Ishda [15-16] N-[β -metil-akriloil]-2-merkaptobenzoksazol va N-[β -fenilakriloil]-merkaptobenzoksazolning radikal polimerlanish kinetikasi turli initsiatorlar DIPDK, DAK va PB ishtirokida termik initsirlash usuli bilan o'rganildi. DIPDKning parchalanish tezligi yuqori bo'lganligi sababli, ushbu initsiator ishtirokida polimerlanish tezligi DAK va PB initsiatorlariga qaraganda yuqori ekanligi tajriba yo'li bilan aniqlandi. DIPDK va PB ishtirokida olingan polimerlar eritmalarining dioksanda o'lchangan xarakteristik qovushqoqligi mos ravishda 0,32; 0,38 0,47 poli-[N- β -metakriloil]-2-merkaptobenzoksazol va 0,30; 0,34; 0,41 poli-[N- β -fenilakriloil]-2-merkaptobenzoksazol uchun. Polimerlarning xarakteristik qovush-qoqligi qiymatlarining oshishi PB ga o'tishda yuqori molekulyar massali polimerlarning hosil bo'lishi bilan izohlanadi, bunda oxirgi holatda zanjirning initsirlanishi va uzilishining nisbatan past tezligi kuzatiladi.

Ular tomonidan polimerlanish boshlang'ich tezligining initsiator [monomer] konsentratsiyasiga logarifmik bog'liqligi asosida polimerlanish reaksiyasi uchun

mos ravishda ikkala monomer uchun quyidagi polimerlanish reaksiyasi tezligi tenglamasi, ikkala monomer uchun esa quyidagi reaksiya tezligi tenglamasi olindi:

$$V = K \cdot [\text{DAK}]^{0,57} \cdot [\text{M}]^{1,02} \text{ va } V = K \cdot [\text{DAK}]^{0,55} \cdot [\text{M}]^{1,50}$$

Bu zanjir uzilishining bimolekulyar mexanizmidan dalolat beradi.

Merkaptobenzoksazolning β -fenilakril hosilasi holatida monomer bo'yicha reaksiya tartibining sezilarli darajada og'ishini mualliflar [15-16] zanjirning erituvchiga o'tishi bilan o'sib borayotgan zanjir radikallariga qaraganda kamroq faol radikallar hosil bo'lishi bilan bog'laydilar. 2-merkaptobenzoksazol hosilalarining polimerlanishini initsirlash tezligini o'rganish orqali K_o / K_u umumiy polimerlanish tezligi tenglamasidan quyidagicha hisoblandi:

$$V_{um.} = [K_o / K_u] \cdot [M] \cdot [I]^{0,5}$$

va DAK ishtirokida monomerlarning polimerlanish jarayoni boshlanishining induksion davrining kiritilgan ingibitor konsentratsiyasiga bog'liqligi chiziqli xarakterga ega ekanligi va induksion davr tugagandan keyin polimerlanishning statsionar tezligi ingibirlanmagan polimerlanish tezligiga deyarli teng ekanligi aniqlandi.

Ishning mualliflari [17] tomonidan N-akriloilbenzoksazoloni radikal initsiator - dinitrilazabisizo moy kislotasi ishtirokida dimetilformamid muhitida radikal polimerlanish kinetikasi o'rganilgan. Monomer va initsiator bo'yicha reaksiya tartibi aniqlangan. K_o o'sish konstantasi va K_u zanjir uzilishini hisoblash uchun N-akriloilbenzoksazoloni polimerlash ultrabinafsha nurlanish [$\lambda = 365 \text{ nm}$] ta'sirida amalga oshirildi. Azot tutgan geterotsiklik birikmalarning to'yinmagan hosilalarini polimerlash bo'yicha keltirilgan ishlarning sharhi shuni ko'rsatadiki, monomerlar polimerlanish jarayonida ko'pincha hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasini kamayishiga olib keladigan zanjir uzatish aktlarida ishtirok etadi. Shu bilan birga, materiallar tahlili shuni ko'rsatadiki, azot va oltingugurt saqlagan geterotsiklik birikmalar asosida olingan monomerlar va polimerlar ma'lum ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otadi.

1.2. Azotli geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalarining sopolimerlanishi.

Hozirgi vaqtda yangi yorug‘lik va termik barqaror sopolimerlar olish maqsadida makromolekulaga barqarorlashtiruvchi guruhlariga ega bo‘lgan bo‘g‘inlarni kiritish orqali polimerlarning xossalarini modifikatsiyalash sohasidagi ishlarga katta e‘tibor qaratilmoqda. Bunday bo‘g‘inlarga, xususan, azotli geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalari kiradi. Asosiy monomerni oz miqdorda stabillashtiruvchi guruhlarni o‘z ichiga olgan boshqa monomer bilan sopolimerlash barqarorlashtirishning istiqbolli usullaridan biridir. Asosiy polimer zanjiriga monomer-stabilizatorni kiritish natijasida quyi molekulyar birikmalarga xos bo‘lgan ko‘plab noxush hodisalar [uchib ketish, migratsiya, erituvchi bilan ekstraksiya] bartaraf etiladi; bir qator hollarda polimer strukturasida stabilizatorning deyarli ideal bir tekis taqsimlanishiga erishish imkoniyati paydo bo‘ladi.

Tahliliy ishlarda vinil va akril qatoridagi polimerlarni kimyoviy barqarorlashtirish makromolekulaning yon yoki asosiy zanjiriga barqarorlashtiruvchi bo‘g‘inlarni kiritish orqali o‘z-o‘zini barqarorlashtiruvchi polimer tizimlarini hosil bo‘lishiga olib kelishi ko‘rsatilgan [18,19]. Mualliflarning fikriga ko‘ra, bunday tizim [kimyoviy bog‘langan antioksidant] quyi molekulyar analoglarga qaraganda samaraliroqdir. Bu, birinchi navbatda, oksidlanish zanjir reaksiyalarini ingibirlash mexanizmi energiya uzatish jarayonlari bilan bog‘liq emasligi, balki antioksidant bo‘g‘inlarining radikallar va parchalanish mahsulotlari molekulalari bilan o‘zaro ta’siriga asoslanganligi bilan izohlanadi. Mualliflarning fikricha, somonomerlar ko‘rinishidagi stabilizatorlardan foydalanish ularni polimerga kiritish texnologiyasini sezilarli darajada soddalashtiradi, chunki buni texnologik rejimni o‘zgartir-masdan, sintez bosqichidayoq amalga oshirish mumkin.

Shu bilan birga, stabilizatorning taqsimlanishi, uning uchuvchanligi yoki mahsulot yuzasiga ko‘chishi, ekstraksiyalash, erituvchilar bilan aloqa qilish va boshqalar tufayli yo‘qolmasligi masalasi ijobiy hal qilinadi.

Mualliflar [20,21] tomonidan 2-merkaptobenzol hosilalarining termik va yorug'lik barqarorlashtiruvchi ta'sirini o'rganish maqsadida metilmetakrilatning ultrabinafsha nur va issiqlikka chidamli S- va N-allil hosilalari bilan sopolimerlari sintez qilingan. [22] ishda 2-merkaptobenzotiazolning 2- va 3-allil hosilalarining metilmetakrilatning polimerlanish kinetikasiga ta'siri bo'yicha ma'lumotlar keltirilgan. Mualliflar 2-allil hosilalarining sezilarli ingibirolovchi ta'sirini va 2-merkaptobenzotiazolning 3-allil hosilalari [23] holatida uning deyarli yo'qligini ta'kidlaydilar.

Ish mualliflari [24] akrilol- va metakrilolbenzoksazolinlarning sopolimerlanishini o'rganishgan. N-akrilolbenzoksazolinning akril, metakril kislotalar va N-vinilpirrolidon hamda vinilatsetat bilan sopolimerlarining unumi monomerlarning teng nisbatlarida 8 soat davomida [harorat 850S, initsiator konsentratsiyasi 0,5%] mos ravishda: 43,5; 46,5; va 30,6% ni tashkil etdi, bu esa sintez qilingan monomerlarning radikal initsiatorlar ishtirokida yaxshi sopolimerlanish qobiliyatidan dalolat beradi.

[25] ishda metilmetakrilatning β -[2-tiobenzotiazol]-etilmetakrilat, 2-vinilbenzotiazol va 3-vinil-benzotiazoltion bilan sopolimerlanish jarayoni o'rganilgan. Metilmetakrilatning polimerlanish tezligiga metilmetakrilatning sekinlashtiruvchi ta'siri aniqlandi, bu radikalning 3-vinilbenzotiazoltion bilan juftlashmagan elektronning aromatik tizim bilan o'zaro ta'siri tufayli barqarorlashishi bilan bog'liq.

Yariyev O.M. va boshqalar [26] tomonidan metilmetakrilatning 2-tiobenzotiazol-metilmetakrilat bilan sopolimerlari sintez qilingan va boshlang'ich monomerlar aralashmasida 2-tiobenzotiazolmetilmetakrilat miqdorining ortishi bilan hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasi kamayishi aniqlangan. Bunda sopolimerlanish tezligi o'zgarishning boshlang'ich va chuqur darajalarida o'zgarmaydi. Hosil bo'lgan polimer molekulyar massasining kamayishini mualliflar tiobenzotiazol guruhlarining zanjir uzatish reaksiyalarida ishtirok etishi bilan bog'laydilar.

[27] ishda metilmetakrilatning 2-merkaptobenzotiazolning to'yinmagan hosilalari: viniltiobenzotiazol, 3-viniltiobenzotiazoltion va 2-tiobenzotiazolietilmetakrilat bilan sopolimerlanish reaksiyasi o'rganildi. 2-tiobenzotiazolietilmetakrilatning sekin-

lashtiruvchi ta'siri faqat chuqurroq konversiyalarda namoyon bo'lishi ko'rsatilgan, bu tizim qovushqoqligining oshishi bilan bog'liq bo'lib, natijada polimerlanish jarayoniga ikkinchi somonomer orqali zanjir uzatish reaksiyalari katta ta'sir ko'rsatadi.

Mualliflar [28] tomonidan stirolning 2-tiobenzotiazolmetakrilat bilan radikal sopolimerlanish jarayoni o'rganilgan. Dastlabki aralashmada 2-tiobenzotiazolmetakrilat miqdorining ortishi bilan tiazol guruhlarining zanjir uzatish reaksiyalarida ishtirok etishi tufayli sopolimerlarning umumiy tezligi kamayishi ko'rsatilgan. Stirolning $[m_1]$ 2-tiobenzotiazol-metakrilat $[m_2]$ bilan sopolimerlari tarkibini boshlang'ich aralashmadagi somonomerlar nisbatlaridan o'rganish shuni ko'rsatdiki, bu sistemada 2-tio-benzotiazolmetakrilat miqdori 40 mol% bo'lganda azeotrop hosil bo'ladi, buni sopolimerlanish konstantalarining topilgan qiymatlari $r_1 = 0,16$, $r_2 = 0,30$ ko'rsatadi. Sopolimerlanish jarayoniga haroratning ta'sirini o'rganish orqali sopolimerlanish jarayonining umumiy faollanish energiyasining qiymati aniqlandi, u 76,59 kJ/mol ga teng bo'lib, bu oddiy vinil monomerlarining polimerlanish faollanish energiyasi qiymatlari oralig'ida ekanligi aniqlandi. Shunday qilib, ishda tiazol guruhini o'z ichiga olgan vinil monomeri sopolimerlanish jarayonini ingibirlamasligi aniqlandi.

Polivinilxloridning termo- va fotooksidlanishga barqarorligini yaxshilash maqsadida [29-31] ishlarning mualliflari vinilxloridni barqarorlashtiruvchi monomerlar - 2-tiobenzotiazol-metakrilat va β -2-tiobenzotiazol-metakrilat bilan sopolimerlashni amalga oshirdilar. Vinilxloridning 2-merkaptobenzotiazolning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlanish jarayonini o'rganish natijalariga ko'ra, polimer zanjirlarida vinilxlorid va somonomer zvenolarining nisbiy faolliklari, solishtirma faollik parametrlari, monomerlarning qutbliligi va ichki molekulyar taqsimlanishi hisoblab chiqilgan. Polimerlanish jarayonlarida o'rganilgan somonomerlarning reaksiya qobiliyatlarini taqqoslash shuni ko'rsatdiki, 2-merkaptobenzotiazolning metakril hosilalari sopolimerlanish tezligini sekinlashtiradi. Mualliflarning fikriga ko'ra, bu geterofazali jarayon sharoitida ikkinchi somonomer orqali zanjir uzatish reaksiyasi rolining oshishi bilan bog'liq. Shu bilan birga, yog'li aromatik spirt

qoldig'i [tiobenziazol guruhi] tomonidan yaratilgan sterik qiyinchiliklar ham ma'lum ta'sir ko'rsatadi.

[32-34] ishlarda stirolning N- α -benztiazoltion- va N- α -benztiazolon-metilmetakrilat bilan organik erituvchi muhitida radikal sopolimerlanish jarayoni o'rganilgan. Sopolimerlanish kinetikasiga turli omillarning ta'siri o'rganildi va jarayonning faollanish energiyasi, shuningdek, somonomerlarning nisbiy faolligi va qutbliligi aniqlandi. Mualliflar tomonidan polistirolning asosiy zanjiriga N- α -benztiazoltion-, N- α -benztiazolonmetilmetakrilatning oz miqdordagi bo'g'inlarini kiritish uning termo- va fotooksidlanish barqarorligini sezilarli darajada oshishiga olib kelishi ko'rsatilgan.

Bir qator ishlarda [35-37] N-vinilkarbazolning metilmetakrilat va stiro bilan birgalikda polimerlanishi natijasida termik barqarorligi yuqori bo'lgan sopolimerlar sintez qilingan. Mualliflar tomonidan sopolimer tarkibida N-vinilkarbazol miqdori ortishi bilan polimetilmetakrilat va polistirolning dastlabki parchalanish harorati ortishi aniqlangan.

Ish mualliflari [38-40] tomonidan vinilxloridning 2-aminoxinazolon va 2-aminobenzimidazolning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlanishi o'rganilgan. Olingan vinilxloridning 2-aminoxinazolon-4 va 2-aminobenzimidazolning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlari ultrabinafsha nur va issiqlik ta'siriga chidamli.

[41-43] ishlarda vinilxloridning 2-merkaptobenzoksazolning to'yinmagan hosilalari bilan birgalikda polimerlanishi o'rganilgan. Vinilxloridning polimerlanish tezligi 2-metkaptobenzoksazolning to'yinmagan hosilalari miqdoriga teskari bog'liqligi aniqlandi. N- β -metakriloil]-2 merkaptobenzoksazol va N-[β -fenilakriloil]-2-merkaptobenzoksazol uchun Kz/Kr konstantalari nisbatining samarali qiymatlari mos ravishda $4,93 \cdot 10^{-3}$ va $5,63 \cdot 10^{-3}$ ni tashkil etadi, bu esa N-[β -metakriloil]-2-merkaptobenzoksazol N-[β -fenilakriloil]-2-merkaptobenzoksazolga qaraganda vinilxloridning polimerlanish reaksiyalarini kamroq ingibirleydi. Shuningdek, mualliflar tomonidan 2-merkaptobenzoksazolning to'yinmagan hosilalari bilan vinilxlorid sopolimerlarining suyultirilgan eritmalaridagi gidrodinamik xossalari o'rganilgan. 2-merkaptobenzoksazolning to'yinmagan hosilalari bilan vinilxlorid

sopolimerlari fraksiyalarining harteristik qovushqoqligi va sedimentatsiya koeffitsiyenti ma'lumotlaridan Flori-Mendelkern-Svetkov tenglamasi bo'yicha sopolimerlarning barcha fraksiyalari uchun molekulyar massalar hisoblab chiqildi.

Polimer materiallarni barqarorlashtirish maqsadida stabilizator monomerlarini sintez qilish va ularni sopolimerlash bo'yicha olib borilgan ishlarning tahliliy sharhi shuni ko'rsatadiki, polimerlarni sopolimerlash orqali barqarorlashtirishning eng istiqbolli usuli yetarlicha o'rganilmagan. Bu, birinchidan, monomer-stabilizatorlarni sintez qilishning qiyinligi bilan bog'liq bo'lsa kerak, ikkinchidan, monomer-stabilizatorlar sopolimerlanish jarayonida ko'pincha hosil bo'lgan sopolimerning molekulyar massasining pasayishiga olib keladigan zanjir uzatish aktlarida ishtirok etadi.

Shunday qilib, azot tutuvchi geterotsiklik birikmalarning to'yinmagan hosilalari asosidagi polimer va sopolimerlar ko'p funksiyali materiallar sifatida katta ilmiy va amaliy salohiyatga ega. Ularning kompleks hosil qilish, biologik faollik namoyon etish hamda stabilizatsiya xususiyatlari zamonaviy materialshunoslik, farmatsevtika va ekologiya sohalarida keng istiqbolli qo'llanilish imkoniyatlarini ochib beradi.

Yuqoridagilardan kelib chiqib, polimerlarni kimyoviy barqarorlashtirishning asosiy vazifalaridan biri polimerlanish darajasiga sezilarli ta'sir ko'rsatmaydigan oson o'zlashtiriladigan monomer-stabilizatorlar sintezini ishlab chiqishdan iborat. Xususan, 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari shular jumlasidandir. Shuning uchun 2-aminoxinazolon-4 to'yinmagan hosilalarining polimerlanish reaksiyasini va ularning stirol bilan sopolimerlanish reaksiyasini o'rganish, olingan sopolimerlarning termik va termooksidlanish destruksiyasini o'rganish shubhasiz ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otadi. Bu esa tuzilishida xinazolon fragmentlari bo'lgan yangi antioksidant monomerlarni o'rganishga bag'ishlangan ushbu dissertatsiya ishining yo'nalishi va xususiyatini belgilab berdi.

1.3. Ba'zi polimerlar va stabillashtiruvchi fragmentli sopolimerlarning destruksiyasi.

Hozirgi vaqtda xalq xo'jaligiga prinsipial jihatdan yangi materiallarni, shu jumladan, qimmatli xossalarga ega bo'lgan plastmassa va kompozitsion materiallar kompleksini hamda ularni ishlab chiqarishning sanoat texnologiyalarini keng joriy etish ko'zda tutilmoqda. Bunda asosiy sa'y-harakatlar birlamchi va ikkilamchi xomashyo resurslaridan samarali foydalanishga, energiya, xomashyo, materiallar va maxsus texnologik uskunalarni eng kam sarflagan holda ishlab chiqarish texnologiyalarini ishlab chiqish, o'zlashtirish va takomillashtirishga yo'naltirilishi lozim.

Mashina va uskunalarning ekspluatatsion xususiyatlari, sifati va chidamliligini sezilarli darajada yaxshilash uchun o'ta tanqis tabiiy materiallarni almash-tirish maqsadida yangi plastmassalarni yaratish va ko'plab sohalarga joriy etish rejalashtirilgan. Polimer materiallardan amalda foydalanish imkoniyati ko'p jihatdan ularning qarishning har xil turlariga chidamliligi bilan belgilanadi. Bu xossani maxsus stabilizatorlar qo'shish yoki asosiy monomerni tarkibida stabilizatsiyalovchi gruppalar [44-48] bo'lgan ozroq miqdordagi boshqa monomer bilan sopolimerlash yo'li bilan yaxshilash mumkin.

[49-50] ishlarda stiro'l va 2-tiobenzotiazolmetakrilat asosidagi sopolimerlar-ning termik va termooksidlanish destruksiyasi o'rganilgan. Polistiro'l zanjiriga ko'rsatilgan somonomer bo'g'inlarining oz miqdorda [0,25-1,0 massa %] qo'shilishi termik barqarorlikning sezilarli darajada oshishiga olib kelishi aniqlandi, bu esa parchalanish boshlanish haroratining yuqori harorat sohasiga siljishiga olib keladi. Poli-2-tiobenzotiazilmetakrilat bilan barqarorlashtirilgan polistiro'lning termooksid-lanish destruksiyasini o'rganish shuni ko'rsatdiki, ingibirlash ta'siri 0,5-1,0 massa % miqdorida yaqqol namoyon bo'ladi. Polimer stabilizator miqdorining yanada ko'payishi stabilizatsiya ta'sirining pasayishiga olib keladi, bu uning o'z-o'zidan parchalanishi bilan izohlanadi.

Polistiro'l fotooksidlanishga juda chidamsiz, shuning uchun odatda tezda sarg'ayadi va mo'rt bo'lib qoladi. Bu polimerning fotodestruksiyasini maxsus

antioksidantlar yoki UB-absorbentlar yordamida sekinlashtirish mumkin. Bunday barqarorlashuv jarayonida bu polimerning xizmat muddati sezilarli darajada oshadi [51]. Yorug'likni barqarorlashtiruvchi antioksidantlar sifatida dissotsiatsiya konstantasi 10^{-9} dan yuqori [afzalligi 10^{-8}] va qaynash harorati 200°C dan yuqori bo'lgan aminlar yoki aminospirotlar ma'lum bo'lib [52], ular hozirgi vaqtda ham muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda [53]. Masalan, izopropil spirtining ikkilamchi amini N-siklogeksil etanolamin shunday birikmalar jumlasiga kiradi. 3-dietilamino-1,2-propandiol yoki diaksilamin, ba'zi siklik spirtlar, masalan, 4-siklogeksil-siklogeksanol.

[54-55] ishlarda benzoksazon, benztriazol va ftalimid asosida barqarorlashtiruvchi guruhlarga ega bo'lgan monomer zvenolarining kam miqdorida (3 mass.% gacha) polimetilmetakrilat va polistirolning depolimerlanishi o'rganilgan. Polimetilmetakrilat va polistirol zanjiriga monomer stabilizatorlarning oz miqdordagi bo'g'inlarini kiritish termik va termooksidlanish destruksiyasining sezilarli darajada sekinlashishiga olib kelishi aniqlangan. Polimerlarning termik barqarorligining eng yuqori samarasi monomer stabilizator bo'g'inlarining 0,5-1,0% miqdorida kuzatiladi. Molekulyar kislorod ishtirokida barqarorlashtirilgan namunalarning depolimerlanish kinetikasi o'rganildi. Depolimerlanishning dastlabki uchastkalarida past bosimlarda kislorodning roli destruksiya zanjirlarining uzilishiga olib kelishi ko'rsatilgan.

[34] ishda stirolning N- α -benztiazolonmetilmetakrilat bilan sopolimerlarining 523-543 K va 19,95 kPa kislorod bosimida oksidlanishi o'rganildi. Oksidlanish reaksiyasining to'liq to'xtash vaqti polistirol uchun 95-100 daqiqani, sopolimerlar uchun esa 30-70 daqiqani tashkil qiladi. Bunda sopolimerlarda kislorodning dastlabki yutilish tezligi polistirolga nisbatan 3-20 marta kamayadi. Sopolimerlarda oksidlanish jarayonining sekinlashishi N- α -benztiazolonmetilmetakrilatning monomer zvenosida oltingugurt atomi mavjudligi bilan bog'liq bo'lib, u ham polimer radikallari, ham kislorod molekulasini bilan reaksiyaga kirisha olishi aniqlandi.

[56] ishda stirol va metilmetakrilatning benzoksazonmetilmetakrilat va benztiazolonmetakrilat bilan sopolimerlarining oksidlanishi o'rganilgan. Stirol bilan

sopolimer holatida ham, metilmetakrilat bilan sopolimer holatida ham benzoksazoltionmetilmetakrilatning monomer zvenolari eng kuchli barqarorlashtiruvchi ta'sir ko'rsatishi aniqlandi. Mualliflarning fikricha, polimetilmetakrilat va polistirolning tormozlovchi-oksidlovchi destruksiyasida oltingugurtli monomer zvenolarning barqarorlashtiruvchi ta'siri makromolekulalar destruksiyasining zanjirli jarayonlari uzilishida kam faol birikmalar hosil bo'lishi bilan bog'liq [57,58].

Metilmetakrilat va uning hosilalari polimerlarining termik destruksiyasi uzoq va tizimli tadqiqotlar mavzusi hisoblanadi. Bu masalaga Grassi va Madorskiy [59-61] monografiyalarida katta o'rin berilgan. Ma'lumki, polimetilmetakrilatning termodestruksiyasi depolimerlanish mexanizmi bo'yicha boradi. Polimetilmetakrilat destruksiyasida monomer unumi 95% ga yetadi.

Polimetilmetakrilatning termik destruksiyasi radikal -zanjirli jarayon bo'lib, u [62.63] ishlarda ko'rsatilganidek, metilmetakrilatning polimerlanishida makroradikallarning disproporsiyalanish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladigan oxirgi, odatda to'yinmagan guruhlar tomonidan boshlanadi. Ish mualliflari [64] esa, hatto oxirgi qo'shbo'g'lar mavjud bo'lmaganda ham depolimerlanishni boshlashning ikkita mexanizmi bo'lishi mumkinligini ko'rsatdilar. Mo'tadil haroratlarda polimetilmetakrilatning depolimerlanishi zanjir oxiridan kuchsizlarining uzilishi bilan boshlanadi, yuqori haroratlarda (350°C) esa initsirlanish holat qonuniyati bo'yicha boradi.

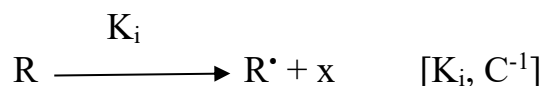
[65] ishda polimetilmetakrilatning inert muhitda dinamik rejimda pirolitik mass-spektrometriya usuli bilan termodestruksiyasi o'rganilgan. Termodestruksiyaning samarali faollanish energiyasi hisoblab chiqilgan bo'lib, u turli isitish tezliklarida (5-20 grad/min) o'tkazilgan termogravimetrik tahlil ma'lumotlaridan olingan qiymatga yaqin bo'ldi.

Boshqa bir ishda [66] polimetilmetakrilatning depolimerlanishida radikallar hosil bo'lish sxemasi ko'rib chiqilgan. Taklif etilgan sxemaga muvofiq, initsiirlash natijasida hosil bo'lgan makroradikallar bir qator o'zgarishlarga uchraydi. Metilmetakrilat monomeri makroradikaldan [67] bevosita depolimerlanish reaksiyasi

natijasida yoki oxirgi qo'shbog' bo'yicha reaksiya boshlanishi hisobiga hosil bo'ladi.

Ish mualliflari [68-70] gaz-suyuqlik xromatografiyasi usuli bilan polimetilmetakrilatning depolimerlanish kinetikasi va mexanizmini batafsil o'rganganlar. 300-550°C temperatura oralig'ida termik parchalanishning asosiy mahsuloti metilmetakrilat ekanligi ko'rsatilgan. Qalinligi 2 mkm dan oshmaydigan metilmetakrilat polimer plyonkalari namunalari bilan tajribalar o'tkazib, mualliflar namuna qalinligining depolimerlanish tezligiga ta'siridan qochishga, ya'ni diffuziya qiyinchiliklarining ta'sirini bartaraf etishga muvaffaq bo'ldik deb hisobladilar [69].

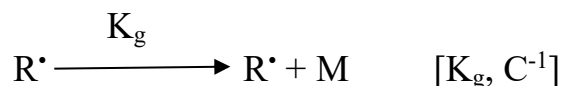
Polimetilmetakrilat depolimerlanishining keltirilgan [70] kinetik sxemasida initsirlanishning ikkita ehtimoliy holati ko'rib chiqilgan. Yakuniy guruhlar bo'yicha initsirlash:



shuningdek, quyidagi holatlar qonuni bo'yicha:



Bunda depolimerlanish zanjirining o'sish reaksiyasida ishtirok etuvchi makroradikallar hosil bo'ladi:



bu yerda: M - sistemadan chiqib ketayotgan monomer.

Ish mualliflari [71] poliallilmetakrilatlarning termik parchalanishini mass-spektroskopiya, termogravimetrik tahlil va pirolitik xromatografiya usullaridan foydalangan holda o'rganganlar. Ular ikkilamchi-amilmetakrilat polimerining termodestruksiyasi dinamik qizdirish sharoitida to'rt bosqichda amalga oshirilishini ko'rsatdi. Birinchi [past haroratli] bosqichda dastlabki polimerning depolimerlanishi sodir bo'ladi, bu oxirgi to'yinmagan guruhlar tomonidan boshlanadi. Ikkinchi bosqichda depolimerlanish asosiy zanjirning C-C bog'larining tasodifiy uzilishi hisobiga sodir bo'ladi. So'ngra efir bog'larining parchalanishi va polimetakril anhidrid hosil bo'lishi hisobiga parchalanish jarayonining umumiy tezligi

sekinlashadi. Oxirgi [yuqori temperaturali] bosqichda polimetakril anhidrid termik parchalanadi.

S.Ye.Bresler [72] va Yellinek [73] ishlarida polimetilmetakrilatning termik parchalanish tezligi namunalarning molekulyar og'irligiga bog'liqligi ko'rsatilgan.

Polimetilmetakrilatning yuqori molekulyar namunasi uchun, agar moddiy zanjir [Ro] kinetik zanjirdan [Ye] ancha katta bo'lsa, "tez" reaksiyaning parchalanish jarayoni quyidagi tenglamaga bo'ysunadi:

$$\frac{dm_{\text{lumum.}}}{dt} = K_{m0}^{0.5} [m_0 - m_{\text{lumum.}}] \quad P_0 > E \quad [1.1]$$

bu yerda: $m_{\text{lumum.}}$ - monomerning vaqt bo'yicha miqdori [mol];

m_0 - polimerdagi monomer birliklarining mollar soni [$t = 0$];

K - depolimerlanish tezligi konstantasi;

Fridman [74,75] ko'rsatganidek, depolimerlanish jarayonlari mexanizmini matematik jihatdan to'rtta variant bilan ifodalash mumkin. Initsirlash polimerning to'liq o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan holat qonuniyati bo'yicha kechganda, parchalanish jarayoni quyidagi tenglama bo'yicha sodir bo'ladi:

$$\frac{dV_t}{dt} = 2 K_1 NW$$

bu yerda: W - polimer massasi.

Bu holda kinetik zanjirning uzunligi hamma vaqt molekula zanjirining uzunligidan katta bo'ladi. Polimerning molekulyar massasiga proporsional ravishda termik parchalanish tezligi polimer massasi bo'yicha birinchi tartib bo'yicha o'zgaradi.

Polimerning to'liq parchalanishida oxirgi guruhlar bo'yicha initsirlashning ikkinchi variantini quyidagicha tasavvur qilish mumkin:

$$\frac{dV_t}{dt} = 2 K_1 NW$$

Bu holda kinetik zanjirning uzunligi hamma vaqt molekulyar zanjirning uzunligidan katta bo'ladi. Tezlik polimer massasi bo'yicha birinchi tartib bo'yicha

o'zgaradi. Uchinchi variantda initsirlanish zanjirning bimolekulyar uzilish holati qonuniga ko'ra sodir bo'ladi va quyidagi tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$-\frac{dV_t}{dt} = K_2 [2 K_1 \cdot m / D \cdot K_4]^{0.5} \cdot W$$

bu yerda: m - monomerning molekulyar massasi;

d - polimerning zichligi.

Bunda polimer molekulyar zanjirining uzunligi hamma vaqt kinetik zanjir uzunligidan katta bo'ladi. Parchalanish tezligi namuna massasi bo'yicha birinchi tartib bo'yicha o'zgaradi va molekulyar massaga bog'liq bo'lmaydi.

To'rtinchi variant - parchalanish bo'lib, unda initsiatsiya zanjirning bimolekulyar uzilishida oxirgi guruhlar bo'ylab sodir bo'ladi:

$$-\frac{dV_t}{dt} = K [K_1 \cdot m / D \cdot N \cdot K_4]^{0.5} \cdot W$$

Bunda polimer molekulyar zanjirining uzunligi har doim kinetik zanjir uzunligidan katta bo'ladi. Jarayon tezligi namuna massasi bo'yicha birinchi tartib bo'yicha molekulyar massa kattaligining kvadrat ildiziga teskari proporsional ravishda o'zgaradi.

Grassi tomonidan bajarilgan qator ishlar [76.77] metakrilatlarning gomo- va sopolimerlari destruksiyasiga bag'ishlangan. Akril somonomerlarni qo'llash termik parchalanishda polimerlarning depolimerlanish reaksiyasi ehtimolini keskin kamaytirishi ko'rsatilgan. Muallif tomonidan sopolimer tarkibidagi akril komponentining miqdorini oshirish uning termik barqarorligini oshirishga va parchalanish jarayonining umumiy faollanish energiyasini $[E_{um}]$ oshirishga yordam berishi aniqlangan. Masalan, metilmetakrilatning butilakrilat bilan sopolimerlari parchalanganda polimetilmetakrilat depolimerlanishining butilakrilat zvenolari tomonidan ingibirlanish effektlari kuzatiladi.

Metilmetakrilat va n-butilakrilat [78] sopolimerlarining termodestruksiya jarayonini termogravimetrik tahlil usuli bilan o'rganishda termogrammalarda 3 ta cho'qqi aniqlandi, ulardan ikkitasi oxirgi guruhlar va holat qonuniyati bo'yicha boshlanadigan depolimerlanishga tegishli edi. Yuqori haroratli cho'qqi $[> 350^{\circ}\text{C}]$

chuqurroq destruksiya jarayonlariga tegishli bo'lib, uning natijasida CO, CO₂ hosil bo'ladi. CH₄ va boshqa mahsulotlar.

[27] ishda metil-metakrilatning 2-merkaptobenzotiazolning to'yinmagan hosilalari bilan sopolimerlarining plyonkalarda va spektral toza dioksandagi foto-destruksiya o'rganildi. Polimetilmetakrilat zanjiriga oz miqdorda monomerning qo'shilishi polimerning fotostabilligi ortishiga olib kelishi va bu effekt polimerning ekranlash mexanizmi bilan tushuntirilishi ko'rsatilgan. Polimetilmetakrilatning makromolekulyar zanjirga oz miqdorda [1-3 massa %] β-[2-tiobenzotiazol]-etil-metakrilat kiritish yo'li bilan termostabillanishi mualliflar tomonidan hosil bo'lgan gidroperekislarni sulfidli oltingugurt atomlari bilan faolsizlantirish reaksiyalarining borishi, depolimerlanish jarayoniga "begona zveno"ning hissasi, shuningdek, qo'shimchani polimerda bir tekis taqsimlanishi bilan izohlangan.

Metilmetakrilat polimerlarining termik barqarorligini dinamik termogravimetrik tahlil usulida va polimerlarni yuqori haroratli oksidlash qurilmalarida o'rganish shuni ko'rsatdiki, bir mol metilmetakrilatga 0,013 - 0,05 mol miqdorida stabilizator kiritish polimerning termik va termooksidlanish destruksiyasiga chidamliligini sezilarli darajada oshiradi [26]. Mualliflarning fikriga ko'ra, termik barqarorlikning oshishi yuqori haroratlarda kimyoviy bog'langan antioksidantning uchuvchanligini kamaytirishi va stabilizatorning polimer bilan yaxshiroq mos kelishi va shu bilan barqarorlashtiruvchi ta'sirning samaradorligini oshirishga yordam berishi bilan izohlanadi. Bundan tashqari, termooksidlanish destruksiyasida gidroperekislarning oltingugurt saqlovchi fragmentlar bilan reaksiyalari bilan bir qatorda begona zveno [79] effekti ham ma'lum rol o'ynashi mumkin, buning natijasida 2-tiobenzotiazolmetakrilat zvenolarining depolimerlanishini tormozlanishi sodir bo'ladi.

[25] ishda metilmetakrilatning 2-tiobenzotiazolmetakrilat bilan issiqlikka chidamli sopolimerlari sintez qilingan. Sopolimerlarning termooksidlanish destruksiyasini o'rganish shuni ko'rsatdiki, makromolekulalar zanjiriga kiritilgan tiobenzotiazol-etilmetakrilat bo'g'inlari polimetilmetakrilatning depolimerlanish jarayonini past molekulyar qo'shimchani yetarli miqdoriga qaraganda faol ravishda

ingibirlaydi. Bunda polimetilmetakrilatning termik barqarorligi sezilarli darajada ortadi [80].

Yuqorida keltirilgan adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, polimer materiallarning termik hamda termooksidlanish destruksiya jarayonlarini o'rganish zamonaviy ilmiy tadqiqotlarning muhim yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Bunday tadqiqotlarga bo'lgan qiziqish, avvalo, polimerlarning yemirilish mexanizmlarini chuqur anglash imkonini berishi, shuningdek ularning ekspluatatsion barqarorligini oshirish maqsadida optimal stabilizatorlarni ilmiy asosda tanlash zarurati bilan izohlanadi.

Destruksiya jarayonlarini mexanistik jihatdan tahlil qilish orqali polimer zanjirida yuz beradigan asosiy o'zgarishlar — zanjir uzilishi, oksidlanish, tarmoqlanish va past molekulali mahsulotlar hosil bo'lish bosqichlari aniqlanadi. Bu esa stabilizatsiya strategiyasini ishlab chiqishda muhim ahamiyat kasb etadi, chunki har bir bosqichga mos ravishda ta'sir etuvchi stabilizatorlar tanlanishi mumkin.

Adabiyotlar tahlili shuni ham ko'rsatadiki, tarkibida azot va oltingugurt atomlari mavjud bo'lgan geterotsiklik birikmalar asosida sintez qilingan monomerlar va ular asosida olingan polimerlar yuqori samarali stabilizatorlar sifatida ajralib turadi. Bunday birikmalar o'zining elektron-donor xususiyatlari, erkin radikallar bilan reaksiyaga kirishish qobiliyati hamda oksidlanish jarayonlarini sekinlashtirish xususiyati bilan polimerlarning termo- va fotobarqarorligini sezilarli darajada oshiradi.

Shu sababli, azot va oltingugurt saqlagan geterotsiklik tizimlarga asoslangan stabilizatorlarni yaratish va ularning xossalarini o'rganish polimer kimyosida istiqbolli yo'nalishlardan biri bo'lib qolmoqda. Bu yo'nalishdagi izlanishlar nafaqat yangi samarali stabilizatorlarni ishlab chiqishga, balki yuqori barqarorlikka ega bo'lgan zamonaviy polimer materiallarni yaratishga xizmat qiladi.

1.4. Polivinilxloridni azotli geterotsiklik birikmalar bilan stabillash va termik destruksiya.

Ko'pchilikka ma'lumki, polivinilxlorid eng muhim termoplastlardan biri bo'lib, bir qator qimmatli xususiyatlarga egaligi va modifikatsiya qilish va qayta ishlash qobiliyati tufayli keng qo'llaniladi. Barqarorlashtirish, to'ldirish polivinilxloridning o'ziga xos modifikatsiyasi hisoblanadi, chunki ular nafaqat polimer sarfini kamaytirish orqali yakuniy mahsulot tannarxini pasaytirishga, balki materialga o'ziga xos xususiyatlarni - yaxshilangan fizik-mexanik xususiyatlarni, yonmaslikni va boshqalarni berishga ham xizmat qiladi. Mamlakatimizda va xorijda modifikatorlar sifatida turli xil materiallar - sintetik va tabiiy materiallar keng qo'llaniladi. Biroq, yangi modifikatorlar (stabilizatorlar va to'ldiruvchilar) ning kiritilishiga qarab polimer kompozitsiyalarning fizik-kimyosi masalalari mamlakatimizda ham, xorijda ham ochiqlicha qolmoqda. Turli qo'shimchalar kiritish yo'li bilan xossalarni modifikatsiyalash qobiliyati, nisbatan arzonligi, fizik-mexanik xossalarning nisbatan yaxshiligi, kimyoviy barqarorligi polivinilxlorid asosida materiallar va buyumlar ishlab chiqarishning keng tarqalishi va tez o'sishiga sabab bo'lmoqda. Polivinilxlorid materiallarining eskirishi masalasi eng muhim vazifalardan biri bo'lib, uning yechimi ularni samarali himoya qilish yo'llarini belgilash imkonini beradi.

Azot saqlovchi geterotsiklik birikmalar keyingi vaqtlarda polivinilxloridning foto va termobarqarorligini oshiruvchi samarali stabilizatorlar sifatida qo'llanilmoqda. Ular asosida samarali stabilizatorlar sintez qilish katta ilmiy va amaliy qiziqish uyg'otadi.

PVX shunday polimerlar qatoriga kiradiki, ularda barcha turdagi ta'sirlarda parchalanishda makromolekulalarning asosiy kimyoviy o'zgarishlari asosan o'rinbosarlarning o'zgarish reaksiyalari va strukturalash jarayonlari bilan bog'liq bo'ladi. PVX ning asosiy zanjir uzilishi bilan parchalanishi faqat maxsus sharoitlarda mumkin. Turli xil energetik ta'sirlarda PVX ning past barqarorligi makromolekulalar tarkibida ba'zi labil guruhlarining mavjudligi bilan bog'liq. Nazariya va amaliyot uchun muhim bo'lgan ushbu sohada ko'plab nashrlar mavjud, masalan,

mualliflarning fikriga ko'ra, PVXning past barqarorligi uchun mas'ul bo'lgan turli xil nuqsonli guruhlar muhokama qilingan [81-91]. PVX makromolekulalari tarkibidagi nuqsonli guruhlar, asosan, sintez jarayonida elementar zanjir uzilishi, zanjirning monomerga o'tishi va kislorod ishtirokida va ishtirokisiz qo'shimcha reaksiyalarning sodir bo'lishi tufayli hosil bo'ladi.

Bular, xususan, molekulalar ichidagi to'yinmagan $>C=C<$ bog'lar [β -xlorallil gruppalar] $-CH_2-CH=CH-CHCl-$ va kislorodli vinilen gruppalar [karbonilxlorallil, gidroperoksid va shunga o'xshashlar], turli ximiyaviy tuzilishdagi tarmoqlanishlar, xlorning vitsinal atomlaridir. PVXning termik barqarorligi polimer zanjirlarida nuqsonlar mavjudligi bilan bog'liqligi haqida aniq xulosalar chiqarishning murakkabligi nafaqat makromolekulalar tarkibidagi PVX parchalanishining mumkin bo'lgan faol markazlarining xilma-xilligi, balki ko'p hollarda ularni aniqlash va miqdoriy aniqlashning ishonchli usullarining yo'qligi bilan ham bog'liq.

Shuni ham yodda tutish kerakki, PVXning parchalanish tezligi o'rganilayotgan namunalarning fizik holatiga, tadqiqotning eksperimental sharoitlariga va boshqa omillarga sezilarli darajada bog'liq bo'lishi mumkin. Agar PVX makromolekulalari tarkibida karbonil allil guruhlari mavjud bo'lsa, PVXning barqarorligi β -xlorallil guruhi bilan bog'liq emasligini ta'kidlash mumkin $-CH_2-CH=CH-CHCl-$ [87-90].

Ko'pgina ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, PVX makromolekulalari tarkibida haqiqatan ham ko'p sonli nuqsonli tuzilmalarni aniqlash mumkin bo'lsa-da, ular PVX parchalanishida vodorod xloridning umumiy yalpi ajralish tezligiga ma'lum darajada hissa qo'shishi mumkin, polimer mahsulotlarining termik barqarorligi asosan ikki turdagi labil guruhlanishlar - $[-CH=CH-]_n$ poliyen ketma-ketliklari [$n>1$] va kislorodli vinilen karbonillalil guruhlari $-C[O]-CH=CHCHCl-CH_2-$ bilan belgilanadi. Karbonil allil guruhining ta'siri haqidagi tasavvurlar asosida nafaqat PVX destruksiyasining miqdoriy nazariyasi, balki uning yangi imkoniyatlarini bashorat qilgan holda kimyoviy barqarorlashtirish nazariyasi [93.94] ham rivojlantirildi va eksperimental tasdiqlandi.

Oxirgi to'yinmagan guruhlar PVX barqarorligiga ta'sir ko'rsatmasligi aniqlandi. Har bir aniq holatda, PVX makromolekulalarida to'yinmagan nuqsonli tuzilmalarning ikki turi alohida yoki har qanday nisbatda birgalikda mavjud bo'lishi mumkin: kislorodli, katta ehtimollik bilan $-C[O]-CR=CH-CHCl-CH_2-$ turidagi karbonil allil va $-CH_2-CR=CHCHCl-CH_2-$ xlorallil guruhlari, bu yerda $R = H$ yoki har qanday uzunlikdagi tarmoqlanishlar. Ikkala guruh ham vodorod xloridni ajratib olishda reaksiya qobiliyati bo'yicha bir-biridan keskin farq qiladi. Ularning PVX makromolekulalaridagi nisbiy miqdorini hisobga olmaslik tajribada kuzatilgan PVX degidroxlorlanishining to'yinmagan $>C=C<$ bog'lar miqdoriga bog'liqligini sezilarli darajada noto'g'ri talqin qilishga olib keladi.

Polivinilxloridning parchalanishini keltirib chiqaradigan guruhlarning kimyoviy tuzilishini aniqlash va isbotlashda duch kelinadigan asosiy qiyinchilik ularning polimer makromolekulasida juda kam miqdorda ekanligidir. Bu esa fizik-kimyoviy va organik analizning odatdagi usullarini qo'llashni va ularning natijalarini talqin qilishni juda qiyinlashtiradi. Shunga qaramay, hozirgi kunga kelib, haqiqiy sanoat PVX navlari makromolekulalarida karbonil allil guruhlarning mavjudligini ko'rsatadigan yetarlicha ko'p ma'lumotlar olingan bo'lib, buni ishonchli isbotlangan fakt deb hisoblash mumkin. Polivinilxlorid tarkibidagi karbonil allil guruhlari aniq spektral kuzatish natijalari ham mavjud. PVX ning YAMR N-spektrida [200 MGs] kuchsiz cho'qqilar 6,33; 6,5 va 7,28 m.u. bo'lib, ularni [85] ish mualliflari $-CH=CH-C[O]-$ guruhining qo'shbog' protonlariga kiritadilar. $>C=O$ guruhidagi uglerodga nisbatan β -holatdagi uglerod atomi sezilarli zaryadga ega.

Bu uning elektrofilligini va taqsimlanmagan elektron juftlariga ega bo'lgan atomlarga ega bo'lgan reagentlar bilan o'zaro ta'sir qilish qobiliyatini belgilaydi. Masalan, nisbatan yumshoq eksperimental sharoitda $-C[O]-CH=CH-$ gruppasi bilan reaksiyaga fosfit kislotasi efirlari kirishadi [95]. Reaksiya fosfor atomining karbonil guruhining β -uglerod atomiga nukleofil hujumi bilan barqaror ketofosfonat hosil bo'lishi bilan boshlanadi. Bu, xususan, organik fosfitlarning [trialkil- va alkil-arilfosfitlar afzalroq, triarilfosfitlar kamroq faol] metilvinilketon va 4-xlorhepten-2 ning ekvimol aralashmasi bilan raqobatli reaksiyalari usuli bilan tasdiqlangan. 353

K da reaksiyaning asosiy mahsuloti [65-70%] sifatida dialkil-3-oksibutylfosfonat aniqlandi. 4-xlorgeptan-2 ning fosforlanish mahsulotlari topilmadi [95].

Polimerdagi ushbu reaksiya organik fosfit bilan ishlov berilganda PVX makromolekulalari tarkibidagi ichki to'yinmagan guruhlarining to'liq yo'qolishiga olib keladi, bu esa siklogeksan eritmasida ozonlash va keyinchalik ozonidlarni konsentrlangan vodorod peroksid bilan parchalashdan so'ng fosforlangan polimer-ning Mv qiymatini saqlab qolish orqali osongina qayd etiladi.

Adabiyot ma'lumotlarining tahlili hozirgi vaqtda polimer zanjirining uchlarida initsiator fragmentlarini [96-97], vitsinal xlor atomlarini, uchlamchi uglerod atomidagi xlor atomlarini, uchki to'yinmagan guruhlarini [98] va, ayniqsa, β -xlorallil strukturalarini ko'rib chiqilgan labil strukturaviy guruhlardan ishonchli ravishda chiqarib tashlash imkonini beradi. PVXning past termik barqarorligini to'liq belgilovchi deyarli yagona guruhlar sifatida esa faqat kislorod saqlagan karbonil allil guruhlarini [99-100] ko'rib chiqish mumkin. V-xlorallil gruppalarining oksidlanishidan karbonil allil gruppalar hosil bo'lishi muhokama qilinadi [84-86]. Model birikmalarning oksidlanishga barqarorligi [84] to'g'risidagi ma'lumotlar asosida sintez, quritish va saqlash jarayonlarida oksidlanish jarayonlari hisobiga PVX makromolekulasida ichki to'yinmagan guruhlardan karbonil allil guruhleri hosil bo'lishi mumkinligi to'g'ridan to'g'ri tajriba natijalari bilan tasdiqlandi.

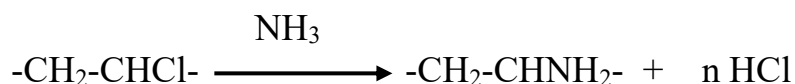
Xususan, agar polimer sintezi maxsus sharoitlarda kislorod ishtirokisiz olib borilsa [82-101], PVX ning termik barqarorligi sezilarli darajada oshadi.

PVX materiallari va ular asosidagi buyumlarni olish, qayta ishlash va ishlatishda, odatda, har doim u yoki bu miqdorda kislorod mavjud bo'ladi. Kislorodning mavjudligi PVX ning termik destruksiyasini ikki va undan ortiq marta tezlashtiradi. Bunda polimerning dastlabki oksidlanishi sodir bo'ladi, bu esa makromolekulalarda tegishli kislorodli guruhlarining hosil bo'lishiga olib keladi. Ehtimol, kislorod ishtirokida polivinilxloridning parchalanish reaksiyasining tezlashishi nafaqat makrozanjirlar tuzilishining o'zgarishi bilan, balki polimerning oksidlanishi aynigan tarmoqlanish bilan zanjirli erkin radikal reaksiyasi sifatida

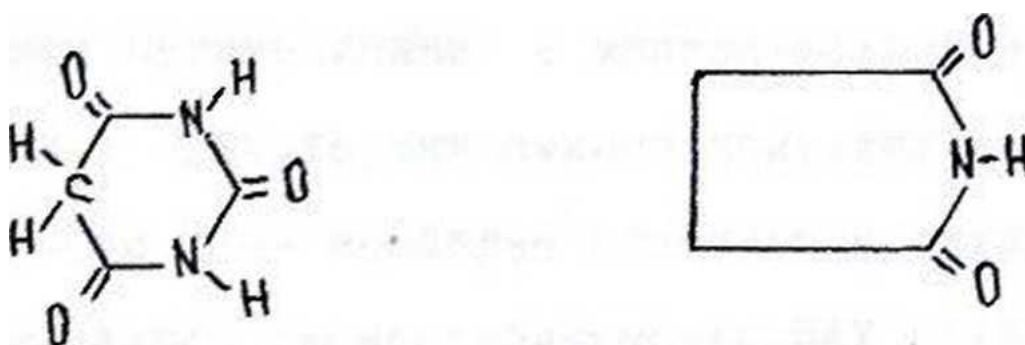
sodir bo'lishi bilan ham bog'liq bo'lishi mumkin, bu polimerning parchalanishini boshlaydigan faol markazlar tarkibining ko'payishiga olib keladi [102,103].

Yuqorida ta'kidlanganidek, PVX destruksiyasida mumkin bo'lgan labil parchalanish markazlari bo'lishi mumkin bo'lgan guruhlar karbonil, gidroperoksid va boshqalar kabi turli kislorodli funksional guruhlardir, chunki ularning makromolekulalarda mavjudligi pastroq faollanish energiyasini talab qiladigan initsiatsiya bosqichlariga imkon beradi [103].

Keyingi vaqtlarda ham termo-, ham yorug'lik stabilizatorlari vazifasini bajaruvchi qo'shimchalarga katta e'tibor berilmoqda. Bunday stabilizatorlar orasida azotli geterotsiklik birikmalarni ko'rsatib o'tish kerak. Azotli birikmalar PVX ning birinchi stabilizatorlaridan biri bo'lishiga qaramay, ular boshqa sinf stabilizatorlariga qaraganda ancha kam qo'llaniladi. Buning sababi shundaki, ko'plab azotli birikmalar PVX ning makromolekulasi bilan bevosita ta'sirlashishi natijasida uning fotooksidlanish destruksiyasini tezlashtiradi, shuningdek, polimerning boshqa muhim ekspluatatsion xususiyatlarini saqlab qolgan holda ham PVX ning rangga chidamliligini yo'l qo'yib bo'lmaydigan darajada yomonlashtiradi. Masalan, PVX ning dioksan yoki dimetilformamiddagi ammiak bilan reaksiyasi [104] sxema bo'yicha sodir bo'ladi:



Bu bosqichda reaksiyani to'xtatib bo'lmaydi, chunki birlamchi aminogruppalar bilan bir qatorda ikkilamchi va uchlamchi aminogruppalar hosil bo'lib, choklangan polimer hosil bo'ladi. Azotli birikmalarning PVX bilan o'zaro ta'siri alyuminiy va rux xloridlari ishtirokida ayniqsa tezlashadi. Karbon kislotalar, fenollar, spirtlar odatda PVXning termik parchalanishini tezlashtiradi degan fikr mavjud [90]. Biroq, ma'lum sharoitlarda ko'plab protonodonor birikmalar, masalan, dikarbon birikmalar quyidagi tuzilishga ega:



polimerni degidroxlorlash jarayonini sezilarli darajada sekinlashtiradi [48, 93].

Ingibirlash jarayonining samaradorligi birikmaning asosliligiga bog‘liq. Tizimli tadqiqotlar shuni ko‘rsatdiki, umuman olganda, polivinilxloridni proton-donorlar bilan barqarorlashtirishda $\Delta U_{HCl}/U_{HCl}$ polimerning termik parchalanishida vodorod xloridning ajralish tezligining nisbiy pasayishi birikmalarning kislotaliligi [asosliligi] bilan qoniqarli bog‘liq. Bunday stabilizatorlarning samaradorligini oshirish uchun polimer molekulalariga elektromanfiy guruhlar ega bo‘lgan atsidlovchi guruhlarni, masalan, tarkibida nitril guruhi $-CH-CHR^1-CO-OR^2$ bo‘lgan birikmalarni kiritish mumkin. $CH_3-CO-CHCH-CO-OR^2$.

VX polimerlari destruksiya ingibitorlari sifatida β -dikarbonil birikmalarning afzalligi ularning boshqa stabilizatorlar, birinchi navbatda metall karboksilatlar bilan birgalikda barqarorlashtiruvchi ta’sirini sinergik kuchaytirish qobiliyatidir. Biroq, shuni ta’kidlash kerakki, tarkibida azot bo‘lgan geterotsiklik birikmalar PVX ning termo- va yorug‘lik stabilizatorlari sifatida keng tarqalgan. Pirazol, triazol va tetrazol hosilalari zaharsizligi va polimerlar va plastifikatorlar bilan yaxshi mos kelishi tufayli ushbu sinfning eng keng tarqalgan stabilizatorlari hisoblanadi [105-108]. Ko‘plab adabiyot ma’lumotlarining tahlili shuni ko‘rsatadiki, PVX ni azot va oltingugurt saqlagan geterotsiklik birikmalar bilan barqarorlashtirish tegishli PVX kompozitsiyalariga quyi molekulyar qo‘shimchalarni kiritish yo‘li bilan ham, polimerni kimyoviy modifikatsiyalash yo‘li bilan ham amalga oshirilishi mumkin [109-114]. Polivinilxloridni 2-merkaptobenzotiazol va 2-merkaptobenzimidazolening ba’zi hosilalari bilan aminlar ishtirokida ishlov berish polimer zanjiridagi xlarning 2,8% eng barqaror radikallarga almashinishiga olib keladi, natijada polivinilxloridning termik barqarorligi oshadi [115].

Termik ta'sirlarga chidamlilikni oshirish uchun 2-merkaptobenzotiazol va benzotiazolning akril va allil hosilalari bilan payvand sopolimerlari sintez qilindi. Payvand sopolimerlarning yorug'lik va termik barqarorligini o'rganish shuni ko'rsatdiki, yon zanjirga barqarorlashtiruvchi guruhlarini kiritish polimerning barqarorligini oshirishga olib keladi [116-118]. Bunda PVX ni degidroxlorlash jarayoni sekinlashadi, bu esa termik parchalanish boshlanishining induksion davri ortishiga olib keladi. Olingan sopolimerlarning yorug'lik va ob-havoga chidamliligining oshishi murakkab efir komponentlarida aromatik va karbonil guruhlarining mavjudligi bilan bog'liq bo'lib, ular nurlanishsiz ichki molekulyar o'tishlar [110] orqali PVX ning qo'zg'atilgan molekulalaridan yutilgan energiyani qayta taqsimlash imkonini beradi.

M.A.Asqarov va uning xodimlari PVX ni past molekulyar oligomer qo'shimchalar [109-112] ko'rinishidagi azot-oltingugurtli geterotsiklik birikmalarni kiritish orqali barqarorlashtirish imkoniyatlarini o'rgandilar. Mualliflarning fikricha, azot-oltingugurtli birikmalar nafaqat vodorod xloridning akseptorlari, balki destruksiya jarayonini sekinlashtirishi mumkin, xususan, merkaptobenzotiazollarning [110] metall tuzlari bilan barqarorlashtirishda. Harakatchan vodorod atomi bu holda reaksiya zanjirining uzilishiga olib keladi, natijada oksidlanish jarayonlari ingibirlanadi. Bu stabilizatorlar vodorod xlorid bilan o'zaro ta'sirlashish imkoniyati bilan bir qatorda 270-310 nm sohadagi UB-nurlanishni yutish qobiliyatiga ega, bunda merkaptobenzotiazol va N-benzoksazolonil- β -propion kislota hosilalari bilan barqarorlashtirilgan PVX-mahsulotlar issiq tropik iqlim sharoitida ishlatilganda ayniqsa barqaror bo'ladi.

Termo- va yorug'lik stabilizatsiyasining yuqori samarasiga PVX ga 2-merkaptobenzotiazolning kaliyli tuzi bilan ishlov berish yoki 2-merkaptobenzotiazol tuzlari [30] ishtirokida VX ni polimerlash orqali erishiladi. Ikkala holatda ham 2-merkaptobenzotiazolon guruhlarining PVX makromolekulyar zanjiriga qo'shilishi kuzatiladi. Mualliflarning fikricha, barqarorlikning ortishi polimerlanish jarayonida xlor atomining termik barqarorroq guruhlariga almashinishi bilan bog'liq. Geterotsiklik birikmalarning yana bir muhim afzalligi ularning zaharli emasligidir.

Stabilizatorlar sifatida N-benzoksazolinon- β -propionitril, N-benzoksazolinon- β -propionitril va 1,3-bis-[benzoksazolonil-3]-2-gidroksipropionni har tomonlama o'rganish natijasida [119] ish muallifi ushbu stabilizatorlar turli xil plastik massalar ishlab chiqarishda keng qo'llaniladigan mis 8-oksixinolyatidan fungitsid xususiyatlari bo'yicha ustun degan xulosaga keladi.

Shu bilan birga, yuqorida aytib o'tilgan stabilizatorlar yuqori termik barqarorlikni retsepturaning boshqa tarkibiy qismlari polimerlari bilan yaxshi muvofiqlik bilan birlashtiradi, shuningdek, toksik emas. Benzoksazolinon hosilalarini linoleum, sun'iy charmlar, xususan, g'ovakli va g'ovakli-monolitli attorlik charmlari, PVX plyonka materiallari ishlab chiqarishda barqarorlashtiruvchi qo'shimchalar sifatida qo'llash mumkinligi ko'rsatilgan.

Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, polimer materiallarni, ayniqsa polivinilxlorid [PVX]ni stabilizatsiya qilishda qo'llaniladigan moddalar orasida azot saqlovchi stabilizatorlar alohida o'rin egallaydi. Ma'lumki, PVX termik va oksidlovchi ta'sirlar ostida nisbatan tez degradatsiyaga uchraydi, bu jarayon asosan degidroxlorlanish reaksiyasi orqali kechadi va natijada materialning rang o'zgarishi, mexanik xossalarining yomonlashuvi hamda xizmat muddatining qisqarishiga olib keladi. Shu sababli, samarali stabilizatorlarni tanlash va ularni polimer tizimiga kiritish muhim ilmiy-amaliy vazifa hisoblanadi.

Degidroxlorlanish jarayoni PVX zanjirida zaif bog'lar mavjud bo'lgan nuqtalarda boshlanadi va u erdan zanjirli reaksiyalar orqali tez tarqaladi. Bu jarayonda ajralib chiqayotgan vodorod xlorid [HCl] esa o'z navbatida avtokatalitik ta'sir ko'rsatib, degradatsiyani yanada tezlashtiradi. Natijada kon'yugirlangan qo'shbo'g'lar tizimi hosil bo'lib, materialning sarg'ayishi va keyinchalik qorayishi kuzatiladi.

Azot saqlovchi stabilizatorlar aynan mana shu jarayonlarni sekinlashtirish yoki to'xtatishda yuqori samaradorlik ko'rsatadi. Ularning ta'sir mexanizmi ko'p qirrali bo'lib, bir tomondan ular erkin radikallarni tutib qoladi va zanjirli oksidlanish reaksiyalarini uzadi, ikkinchi tomondan esa ajralib chiqayotgan HCl bilan o'zaro ta'sirlashib, uning avtokatalitik ta'sirini kamaytiradi. Bundan tashqari, ayrim azot saqlovchi birikmalar PVX zanjiridagi reaktiv markazlar bilan kompleks hosil qilib,

ularni passiv holatga o'tkazadi. Bu esa degradatsiya jarayonining boshlanishini kechiktiradi va induksion davrni uzaytiradi.

So'nggi yillarda olib borilgan tadqiqotlar shuni ko'rsatmoqdaki, geterotsiklik tuzilishga ega bo'lgan azotli birikmalar, xususan xinazon hosilalari stabilizator sifatida ayniqsa istiqbolli hisoblanadi. Ularning tarkibida mavjud bo'lgan aromatik tizim va funksional guruhlar radikal zarrachalarni barqarorlashtirishga yordam beradi, bu esa ularning antioksidant xossalarini kuchaytiradi. Shu bilan birga, bunday birikmalar yuqori termik barqarorlikka ega bo'lib, ular polimer qayta ishlash jarayonlarida o'z xossalarini saqlab qoladi.

Azot saqlovchi stabilizatorlarning yana bir muhim afzalligi shundaki, ular nisbatan kichik konsentratsiyalarda ham yuqori samaradorlik ko'rsatadi. Bu esa nafaqat iqtisodiy jihatdan foydali, balki polimerning boshqa xossalariga salbiy ta'sir ko'rsatmasdan uni barqarorlashtirish imkonini beradi. Shu bilan birga, ularning polimer matritsada bir tekis taqsimlanishi va migratsiyaga kam moyilligi uzoq muddatli barqarorlikni ta'minlaydi.

Ilmiy manbalarda keltirilishicha, azot saqlovchi geterotsiklik birikmalar yuqori stabilizatsion samaradorlikka ega bo'lib, ular polimer degradatsiyasi jarayonida hosil bo'ladigan erkin radikallarni bog'lab qolish, shuningdek, vodorod xlorid ajralishini sekinlashtirish xususiyatiga ega. Bunday birikmalar o'zining elektron zichligi yuqori bo'lgan geterohalqali tuzilishi tufayli radikal tutuvchi [radikal scavenger] sifatida faol ishtirok etadi hamda polimer zanjirining parchalanishini oldini oladi. Natijada polimerning termik barqarorligi sezilarli darajada ortadi.

Shu nuqtai nazardan, 2-aminoxinazon-4 ning to'yinmagan hosilalari alohida e'tiborga loyiqdir. Ushbu birikmalar tarkibida azot va kislorod atomlarining mavjudligi ularning yuqori reaktivlikka ega bo'lishini ta'minlaydi. Bundan tashqari, to'yinmagan bog'larning mavjudligi ularni turli monomerlar bilan sopolimerlash jarayonida faol ishtirok etishiga imkon beradi. Bu esa ularning polimer matritsaga mustahkam bog'lanishini ta'minlab, stabilizatorning migratsiyasini kamaytiradi va uzoq muddatli stabilizatsiya effektini yuzaga keltiradi.

Xulosalar

Adabiyotlardagi ma'lumotlarga asoslanib aytish mumkinki, 2-aminoxinazolon-4 hosilalari nafaqat individual stabilizator sifatida, balki ularning polimer shakllari ham yuqori samaradorlikka ega. Polimer stabilizatorlarining afzalligi shundaki, ular asosiy polimer bilan yaxshi moslashadi, kam uchuvchan bo'ladi va ekspluatatsiya jarayonida ajralib chiqmaydi. Bu esa ekologik va texnologik jihatdan muhim ustunlik hisoblanadi.

Bundan tashqari, ushbu birikmalar PVX tarkibida yuz beradigan zanjirli degradatsiya reaksiyalarini to'xtatish yoki sekinlashtirish orqali stabilizatsiya mexanizmini amalga oshiradi. Ular ajralib chiqayotgan HCl ni neytrallash, erkin radikalarni inaktivatsiya qilish hamda oksidlanish jarayonlarini susaytirish orqali kompleks ta'sir ko'rsatadi. Natijada PVX materiallarining rang barqarorligi, mexanik mustahkamligi va issiqlikka chidamliligi oshadi.

Shunday qilib, mavjud ilmiy adabiyotlar va olib borilgan tadqiqotlar tahlili asosida xulosa qilish mumkinki, azot saqllovchi geterotsiklik birikmalar sinfi, xususan 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari hamda ular asosida olingan polimerlar yuqori samaradorlikka ega istiqbolli stabilizatorlar qatoriga kiradi. Ushbu birikmalar o'zining kimyoviy tuzilishi, elektron xossalari va reaktivligi bilan ajralib turib, polimer materiallarda yuz beradigan degradatsiya jarayonlarini samarali boshqarish imkonini beradi.

Ma'lumki, polivinilxlorid [PVX] keng qo'llaniladigan, ammo issiqlik va yorug'lik ta'siriga nisbatan sezgir bo'lgan polimerlardan biri hisoblanadi. Uning asosiy kamchiliklaridan biri — termik ta'sir ostida degidroxlorlanish reaksiyasining boshlanishi va natijada vodorod xlorid ajralib chiqishi bilan bog'liq zanjirli degradatsiya jarayonlarining rivojlanishidir. Bu jarayon polimerning rangining o'zgarishi, mexanik xossalarning yomonlashuvi va umumiy xizmat muddatining qisqarishiga olib keladi. Shu sababli, PVX ni samarali stabilizatsiya qilish zamonaviy polimer kimyosining dolzarb masalalaridan biri bo'lib qolmoqda.

Adabiyotlar tahlili shuni ko'rsatadiki, aynan 2-aminoxinazolon-4 hosilalari ushbu muammoni hal etishda muhim rol o'ynashi mumkin. Ularning tarkibida

mavjud bo'lgan faol funksional guruhlar erkin radikallarni tutib qolish, zanjirli reaksiyalarni uzish va ajralib chiqayotgan HCl ni neytrallash kabi xususiyatlarga ega. Bundan tashqari, bu birikmalar polimer matritsasiga yaxshi moslashadi, ya'ni ular polimer bilan fizik-kimyoviy jihatdan mos keladi va tizimda bir tekis taqsimlanadi. Natijada, stabilizatorning samaradorligi ortadi va uning kichik miqdorlaridayoq sezilarli natijalarga erishish mumkin bo'ladi.

Shuningdek, 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari asosida olingan polimer stabilizatorlar alohida e'tiborga loyiqdir. Bunday stabilizatorlar past molekulyar birikmalarga nisbatan yuqori barqarorlikka ega bo'lib, ular polimer tarkibidan migratsiyalanmaydi, uchuvchan emas va uzoq muddat davomida o'z funksiyasini saqlab qoladi. Bu esa PVX asosidagi mahsulotlarning ekspluatatsion ishonchliligini oshiradi. Ichki stabilizatsiya effekti tufayli bunday modifikatsiyalangan polimerlar tashqi omillar — issiqlik, kislorod va ultrabinafsha nurlanish ta'siriga nisbatan ancha chidamli bo'ladi.

Yana bir muhim jihat shundaki, ushbu birikmalarni sintez qilish va amaliyotda qo'llash texnologik jihatdan murakkab emas hamda sanoat sharoitida joriy etish imkoniyatlari mavjud. Bu esa ularni amaliy ahamiyatini yanada oshiradi. Turli tadqiqotlarda ularning samaradorligi kichik konsentratsiyalarda ham yuqori bo'lishi qayd etilgan bo'lib, bu iqtisodiy nuqtai nazardan ham maqsadga muvofiq hisoblanadi.

Bizning fikrimizcha, 2-aminoxinazolon-4 hosilalarini PVX ni barqarorlashtirishda qo'llash nafaqat uning termik barqarorligini oshirish, balki rang barqarorligini saqlash, mexanik xossalarini yaxshilash va umumiy xizmat muddatini uzaytirish muammolarini samarali hal etish imkonini beradi. Shu bilan birga, bunday stabilizatorlardan foydalanish PVX asosidagi materiallarning sifatini yangi bosqichga olib chiqishi mumkin.

Xulosa qilib aytganda, azot saqlovchi geterotsiklik birikmalar, ayniqsa 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari va ularning polimerlari kelajakda yuqori samarali stabilizatorlar sifatida keng qo'llanish istiqboliga ega bo'lib, ularni chuqur o'rganish va amaliyotga joriy etish polimer kimyosi va materialshunoslik sohalarida muhim ilmiy va amaliy ahamiyat kasb etadi.

II BOB. 2-AMINOXINAZOLON-4 TO‘YINMAGAN HOSILALARINING POLIMERLARI VA SOPOLIMERLARI

[Olingan natijalar tahlili]

2.1. 2-Aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining polimerlanishi.

Metakril, kroton va fenilakril kislotalari xlorangidridida reaksiya qobiliyatli galoid atomi mavjudligi tufayli turli xil funksional guruhlarni o‘z ichiga olgan yangi monomerlarni sintez qilish mumkin, bu esa kelajakda oldindan belgilangan xususiyatlarga ega bo‘lgan polimerlarni, xususan, "barqarorlashtiruvchi" guruhlariga ega bo‘lgan polimerlarni olishga yordam beradi. Shu nuqtayi nazardan, organik erituvchi muhitida radikal polimerlash usuli bilan 2-aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining monomer stabilizatorlari asosida polimer antioksidantlarni sintez qilish va tadqiq qilish katta qiziqish uyg‘otadi.

Tadqiqotning obyekti sifatida 2-aminoxinazolon-4 ning quyidagi to‘yinmagan hosilalari olingan: 2-metakriloilaminoxinazolon-4 [MAX], 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 [MMAX], 2-krotonilaminoxinazolon-4 [KAX] va 2-fenilakriloilaminoxinazolon-4 [FAX]. Kinetik tadqiqotlar natijalari shuni ko‘rsatdiki, to‘yinmagan 2-aminoxinazolon-4 hosilalarini polimerlanish reaksiyasiga kirishish faolligi bo‘yicha quyidagi qatorda joylashtirish mumkin: $MMAX > FAX > KAX > MAX$.

To‘yinmagan 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining polimerlanish reaksiyasining asosiy kinetik qonuniyatlari dimetilformamid muhitida monomerlar konsentratsiyasi 0,05-0,2 mol/l, initsiator konsentratsiyasi $3,45 \cdot 10^{-4}$ - $1,72 \cdot 10^{-3}$ mol/l bo‘lganda 323-353 K harorat oralig‘ida dilatometrik usulda o‘rganildi.

Tajriba natijalari 1-3-rasm va 1-jadvalda keltirilgan. Polimerlanish reaksiyasining turli omillarga bog‘liqlik egri chiziqlari va jadval ma’lumotlaridan ko‘rinib turibdiki, harorat, initsiator va monomer konsentratsiyasining oshishi bilan jarayonning boshlang‘ich tezligi va polimer unumining qonuniy o‘sishi kuzatiladi, bu radikal polimerlanishning umumiy qonuniyatlariga mos keladi.

Polimerlanish reaksiyasining asosiy kinetik parametrlarini aniqlash uchun kinetik egri chiziqlarning boshlang‘ich qismlaridan [konversiyaning 7% gacha]

foydalanildi. Monomer va initsiator bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash polimerlanish-uzatish, zanjirning uzilishi va boshqalar bilan boradigan jarayonlarni aniqlashga imkon beradi.

Monomer bo'yicha reaksiya tartibini aniqlash uchun 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari: MAX, MMAX, KAX va FAX ni initsiatorning doimiy konsentratsiyasida monomerning turli konsentratsiyalari bilan polimerlash bo'yicha bir qator tajribalar o'tkazildi [1-rasm], bundan ko'rinib turibdiki, olingan to'g'ri chiziqlarning og'ish burchagi tangensi logarifmik koordinatalarda MAX-1,25, MMAX-1,4, KAX 1,4, -FAX 1,3 uchun son jihatdan teng.

Monomer bo'yicha tartiblarning birmuncha oshirilgan qiymatlari, aftidan, polimerlanish sistemasida bo'lishi mumkin bo'lgan va geterotsikllarda mavjud bo'lgan yoki zanjir uzatish aktlarida monomer ishtirok etishi mumkin bo'lgan azot elektronlarining taqsimlanmagan juftlari hisobiga monomer molekulalarining sistemaning boshqa komponentlari bilan o'ziga xos komplekslar hosil qilishi bilan bog'liq bo'lgan bir qator omillarga [145-147] bog'liqdir. Ma'lumki, radikal polimerlanishda initsiirlanish [aniqrog'i, initsiirlovchi radikalning hujayradan chiqishi] va zanjirning uzilish bosqichlari diffuz boshqariladigan jarayonlardir.

Shuning uchun, agar monomerning erituvchi bilan aralashmasining qovush-qoqligi polimerning qovushqoqligidan sezilarli darajada farq qilsa, bu omil zanjirning boshlanish va uzilish tezligiga ta'sir qilishi mumkin.

Monomer bo'yicha reaksiya tartibining o'zgarishi mumkin bo'lgan ikkinchi sabab, ehtimol, erituvchi bilan kimyoviy o'zaro ta'sirlashishdir.

Agar bunda reaksiyaga kam kirishuvchi, lekin zanjirni regeneratsiya qilish qobiliyatiga ega bo'lgan radikal hosil bo'lsa, u holda tangalar 1,5 ga, ba'zi hollarda esa hatto 2 ga [148] teng bo'lib qoladi.

Monomerning doimiy konsentratsiyasida DAK ning turli konsentratsiyalari bilan polimerlanish jarayonida initsiator bo'yicha reaksiya tartiblari aniqlandi. Bu tartiblar MAX uchun – 0,53, MMAX uchun – 0,57, KAX uchun – 0,58 va FAX uchun – 0,58 ga teng ekanligi aniqlandi [2–3-rasm]. Initsiator konsentratsiyasi

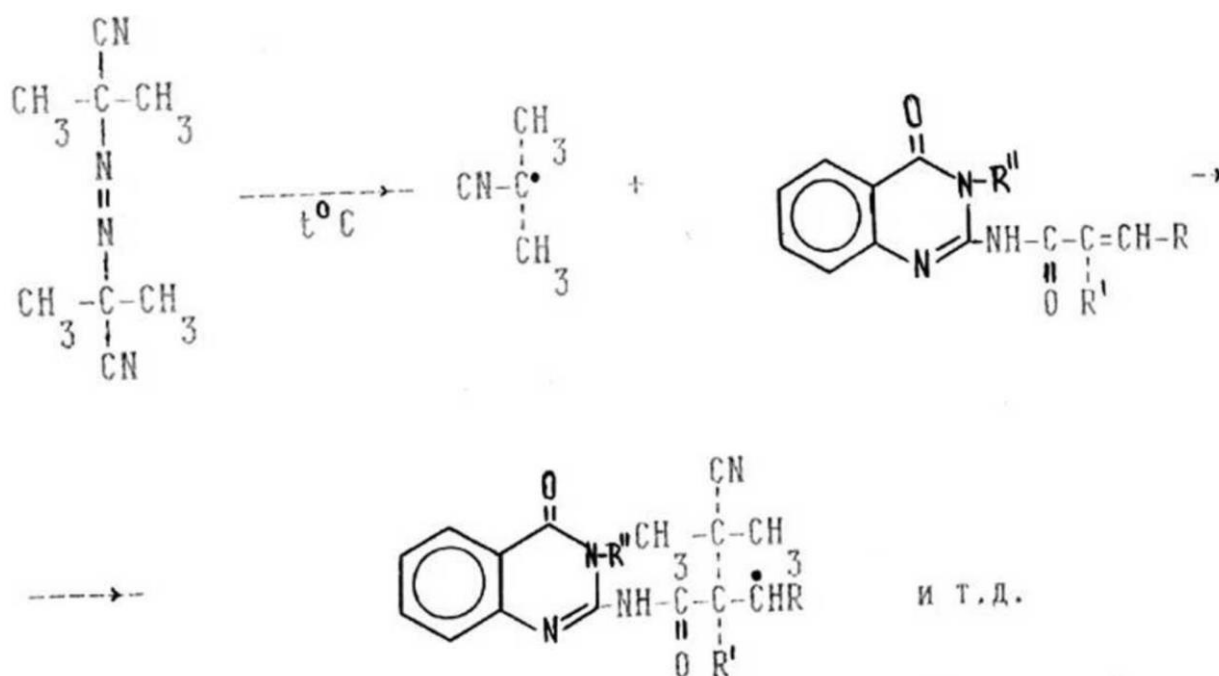
bo'yicha reaksiya tartiblarining qiymatlari radikallarning rekombinatsiyasi hisobiga zanjir uzilishining bimolekulyar mexanizmda kechishini ko'rsatadi.

Eritmada MAX, MMAX, KAX va FAX polimerlanish reaksiyalarining kinetik parametrlarini o'rganish asosida jarayon radikal mexanizm bo'yicha borishi va polimerlanishning umumiy statsionar tezligi quyidagi tenglamalar bilan tavsiflanishi aniqlandi:

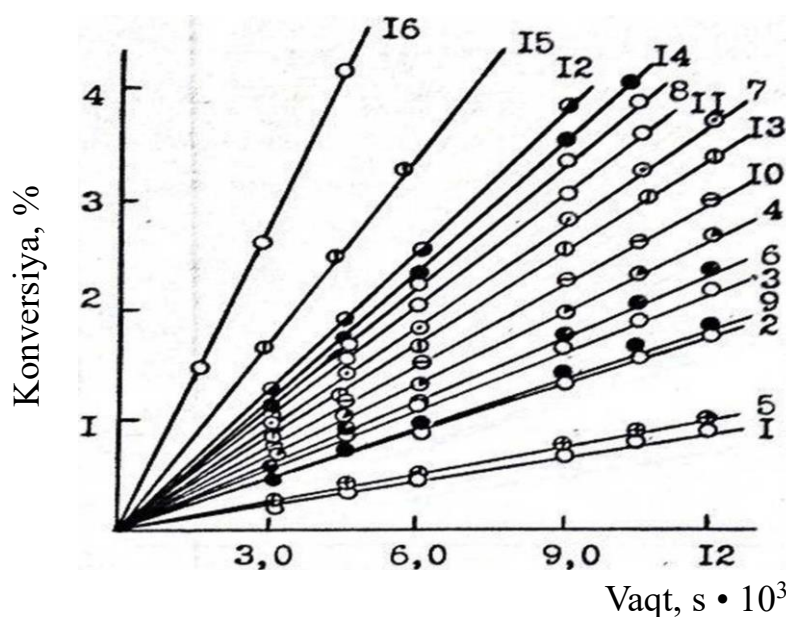
$$U = K [MAX]^{1,25} \cdot [DAK]^{0,53}; U = K [MMAX]^{1,40} \cdot [DAK]^{0,57};$$

$$U = K [KAX]^{1,40} \cdot [DAK]^{0,58}; U = K [FAX]^{1,30} \cdot [DAK]^{0,58};$$

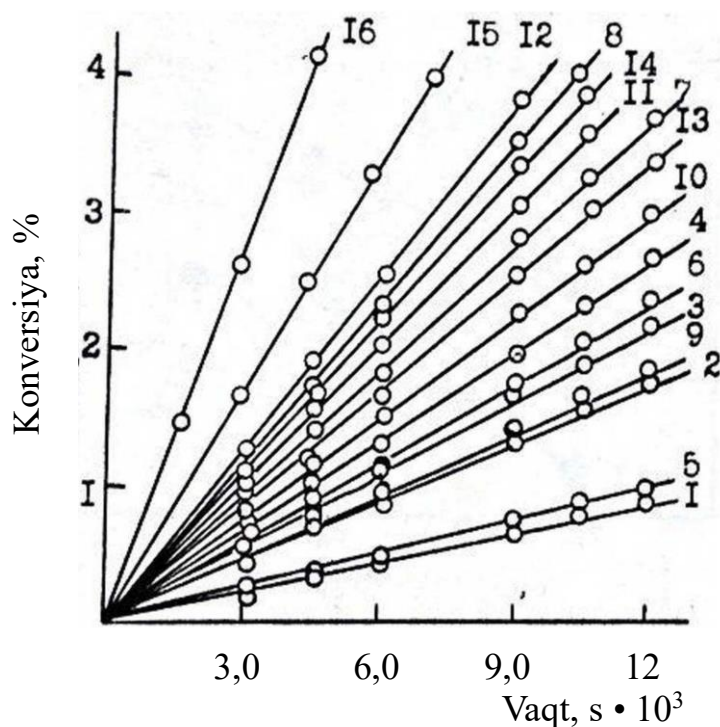
Bu radikal polimerlanishning asosiy qonuniyatlariga mos keladi. Polimerlanish reaksiyalari quyidagi sxema bo'yicha boradi:



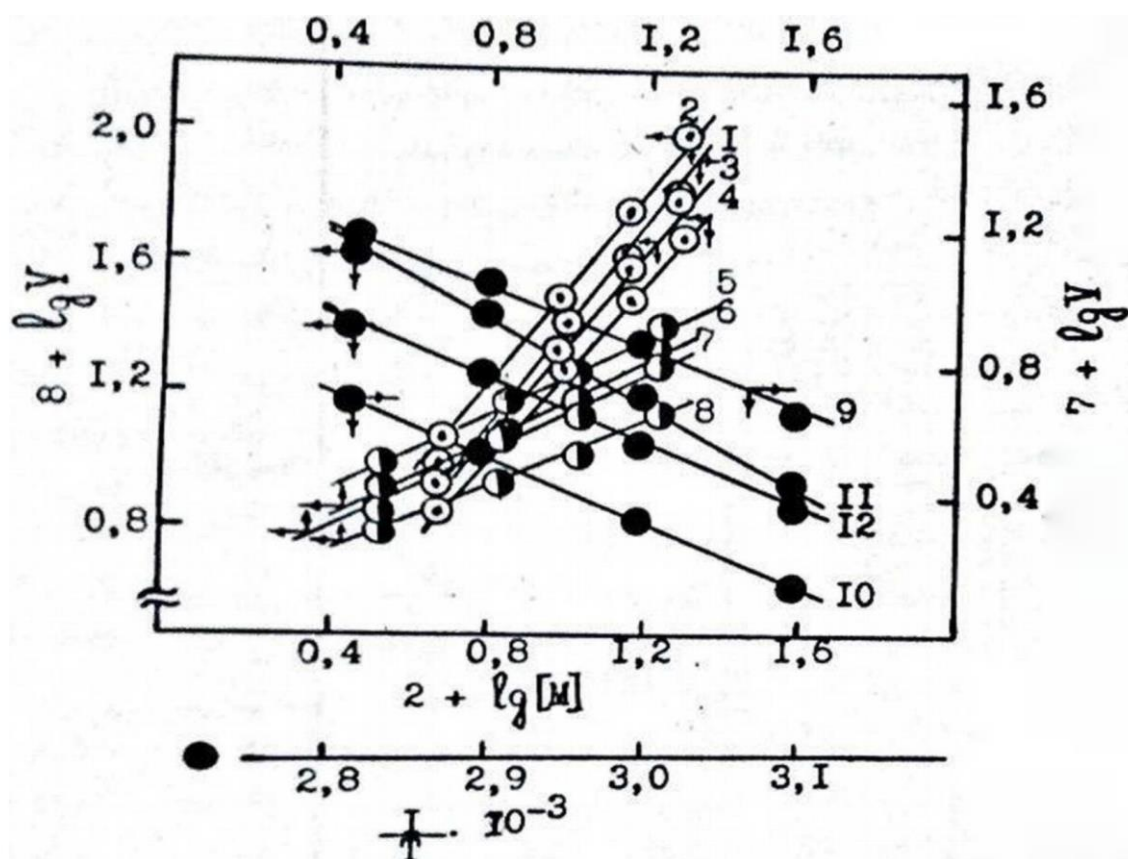
Bu yerda: $R = -H, -CH_3, -C_6H_5$; $R' = -H, -CH_3$; $R'' = -H, -CH_3$.



1-rasm. MAX [1,2,3,4], FAX [5,6,7,8], KAX [9,10,11,12] va MMAX [13,14,15,16] polimerlari unumining monomerlarning turli konsentratsiyalarida reaksiya davomiyligiga bog‘liqligi. 1,5,9,13 - 0,05; 2,6,10,14 - 0,10; 3,7,11,15 - 0,15; 4,8,12,16 - 0,20 mol/l. $[DAK] = 1,56 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $T = 333$ K.



2-rasm. MAX [1,2,3,4], FAX [5,6,7,8], KAX [9,10,11,12] va MMAX [13,14,15,16] polimerlari unumining initsiatorning turli konsentratsiyalarida reaksiya davomiyligiga bog‘liqligi. 1,5,9,13 - 0,34; 2,6,10,14 - 0,69; 3,7,11,15 - 1,1; 4,8,12,16 - $1,56 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $[M] = 0,1$ mol/l. $T = 333$ k.



3-rasm.. MMAX [1,5,9], KAX [2,6,10], FAX [3,7,11] va MAX [4,8,12] polimerlanish tezligining monomer [1,2,3,4], initsiator [5,6,7,8] konsentratsiyasiga va teskari haroratga [9,10,11,12] logarifmik bog‘liqligi.

Polimerlanish tezligiga haroratning ta’sirini aniqlash uchun biz turli haroratlarda bir qator tajribalar o‘tkazdik [1-jadval]. Bundan ko‘rinib turibdiki, harorat har 10 K ga ko‘tarilganda polimerlanish tezligi 1,9 - 2,2 baravar ortadi.

Polimerlanish jarayonlarining umumiy faollanish energiyalari grafik usul yordamida aniqlandi [3-rasm], ular MAX uchun - 86,06 kJ/mol, MMAX uchun - 82,2 kJ/mol, KAX uchun - 89,87 kJ/mol, FAX uchun - 110,88 kJ/mol.

Olingan natijalarga asoslanib, polimerlanish jarayonining kinetik parametrlarini quyidagi tenglamaga muvofiq aniqladik:

$$V_0 / [M_0] = [2f \cdot K_{par.}]^{0,5} \cdot [K_o / K_u]^{0,5} \cdot [DAK]^{0,5}$$

bu yerda: V_0 - polimerlanishning boshlang‘ich tezligi, mol/l·s;

K_o , K_u , K_{par} - o‘sish, zanjir uzilishi va initsiatorning parchalanish tezligi konstantasi:

f - initsirlash samaradorligi.

2-Aminoxinazolon-4 to'vinmagan hosilalarining DMFA dagi polimerlanish unumi va tezligining turli haroratlarda reaksiya davomiyligiga bog'liqligi.

$$[M] = 0,1 \text{ mol/l}; [DAK] = 1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}.$$

Reaksiya davomiy- ligi, s • 10 ³	HARORAT, K							
	323		333		343		353	
	Unum, %	Oʻrtacha tezlik, mol/l• s•10 ⁸	Unum, %	Oʻrtacha tezlik, mol/l• s•10 ⁸	Unum, %	Oʻrtacha tezlik, mol/l• s•10 ⁸	Unum, %	Oʻrtacha tezlik, mol/l• s•10 ⁸
MAX								
3.6	0.30	7.79	0.55	14,92	0,70	18.74	0.85	22.98
7,2	0,55		1.05		1.35		1,65	
10.8	0.65		1.60		2.00		2,45	
14.4	1.10		2.15		2.65		3,30	
18.0	1,35		2.70		3,35		4,10	
KAX								
1.5	0.20	14.78	0.40	25.83	0.56	34.55	0.65	43,33
3.0	0.45		0.75		1.05		1,30	
4.5	0.70		1.15		1.55		1.95	
6.0	0.90		1.55		2.10		2,60	
9.0	1.35		2.35		3.15		3,90	
ΦAX								
1,2	0,10	8,33	0,20	18,68	0,40	31,6	0,45	37,38
2,4	0,20		0,45		0,75		0,90	
4,8	0,40		0,90		1,50		1,80	
9,6	0,80		1,90		3,00		3,55	
14,4	1,20		2.80		4,50		5,40	
MMAX								
0,6	0.29	49.67	0,58	92.57	0,75	125,0	0,85	150,94
1,2	0,60		1.10		1,50		1,79	
2,4	1,20		2,20		3,00		3,60	
3,6	1,80		3,29		4,50		5,90	
4,8	2,40		4,39		6,00		7,20	

K_{par} ni $12 \cdot 10^{-6}$ s [149] va f ni 0,57 [127] ga teng deb qabul qilib, 333-353 K haroratlarda K_o/K_u konstantalarining nisbatlari hisoblandi [2-jadval].

2-jadval

DMFA da MMAX, MAX, KAX va FAX polimerlanish kinetik parametrlari monomerlar konsentratsiyasi - $0,1 \text{ mol/l}$, [DAK] - $1,56 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ gidroxinon $[0,2-0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}]$ ishtirokida.

Harorat, K	V•10 ⁵ mol/l•s	V ₀ /M ₀ •10 ⁵ s ⁻¹	K _o /K _u ^{0,5} • 10 ⁵ m ^{3/2} mol ^{0,5} • s ^{0,5}	
			hisoblangan	topilgan
3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4				
333	9,20	92	14,09	14,10
343	12.50	125	19,14	19,13
353	15,0	150	22,97	22,98
2-metakriloilaminoxinazolon-4				
333	1,50	15	1,77	1,79
343	1,90	19	2,25	2,23
353	2,30	23	2,72	2,71
2-krotonoilaminoxinazolon-4				
333	2,58	25,8	4,22	4,24
343	3.50	35	5,73	5,75
353	4,30	43	7,04	7,03
2-fenilakriloilaminoxinazolon-4				
333	1.30	19	3,11	3,13
343	3,19	31,9	5,22	5,23
353	3,75	37,5	6,14	6,15

K_o/K_u nisbatining hisoblangan qiymatlarining ishonchliligini tekshirish uchun 2-aminoxinazolon-4 ning to‘yinmagan hosilalarini samarali ingibitor-gidroxinonning turli konsentratsiyalarida radikal polimerlash bo‘yicha bir qator tajribalar o‘tkazildi. 2-Aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining DAK ishtirokidagi polimerlanish jarayoni induksion davrining kiritilgan gidroxinon konsentratsiyasiga bog‘liqligi chiziqli xarakterga ega ekanligi va induksion davr tugagandan so‘ng polimerlanishning statsionar tezligi ingibirlanmagan polimerlanish tezligiga deyarli teng ekanligi aniqlandi [4-rasm]. Olingan ma’lumotlar qo‘llanilgan ingibitorning samaradorligi yetarlicha yuqori ekanligidan dalolat beradi.

2-Aminoxinazolon-4 to'yinmagan hosilalarining polimerlanishini initsirlash $[V_{\text{inits.}}]$ tezligini bilgan holda, umumiy polimerlanish tezligi tenglamasidan $K_o/K_u^{0,5}$ ni hisoblash mumkin:

$$V_{\text{um.}} = V_{\text{inits.}} \cdot [K_o/K_u^{0,5}] \cdot [\text{MMAX}]^{1,40} \cdot [\text{DAK}]^{0,53}$$

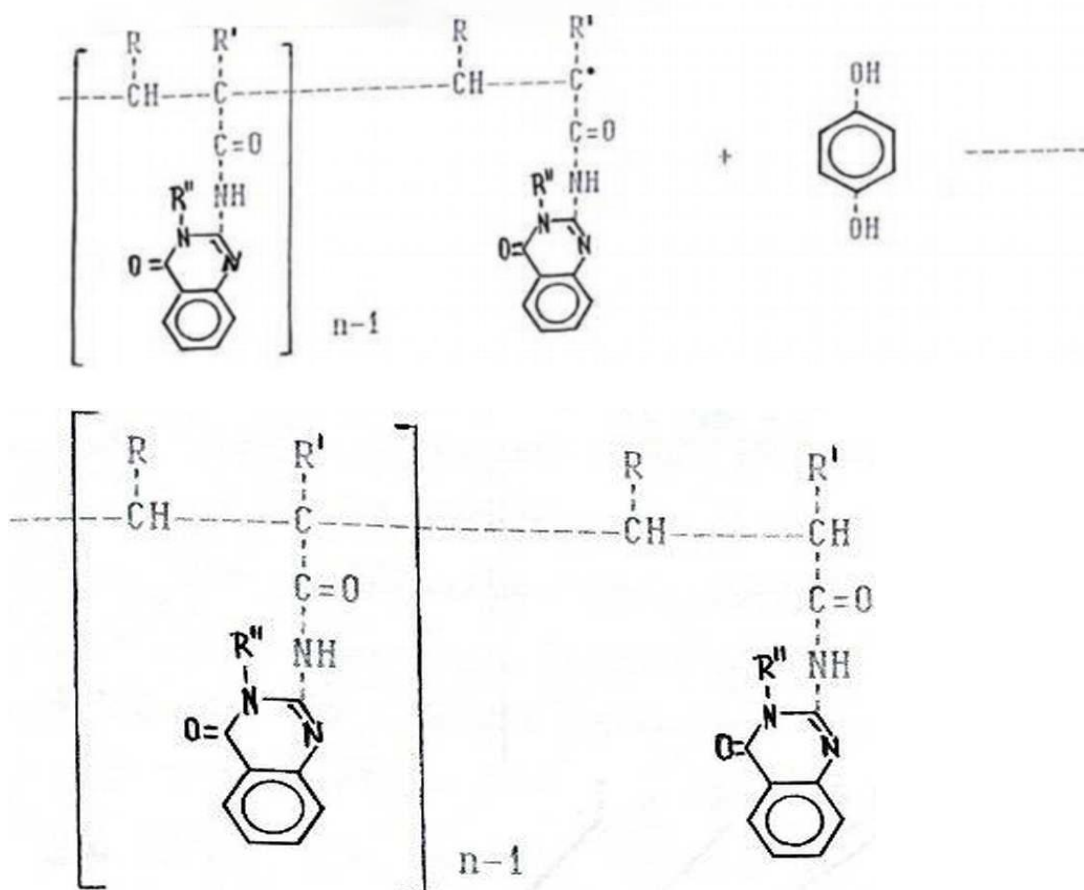
$$V_{\text{um.}} = V_{\text{inits.}} \cdot [K_o/K_u^{0,5}] \cdot [\text{MAX}]^{1,25} \cdot [\text{DAK}]^{0,53}$$

$$V_{\text{um.}} = V_{\text{inits.}} \cdot [K_o/K_u^{0,5}] \cdot [\text{KAX}]^{1,40} \cdot [\text{DAK}]^{0,58}$$

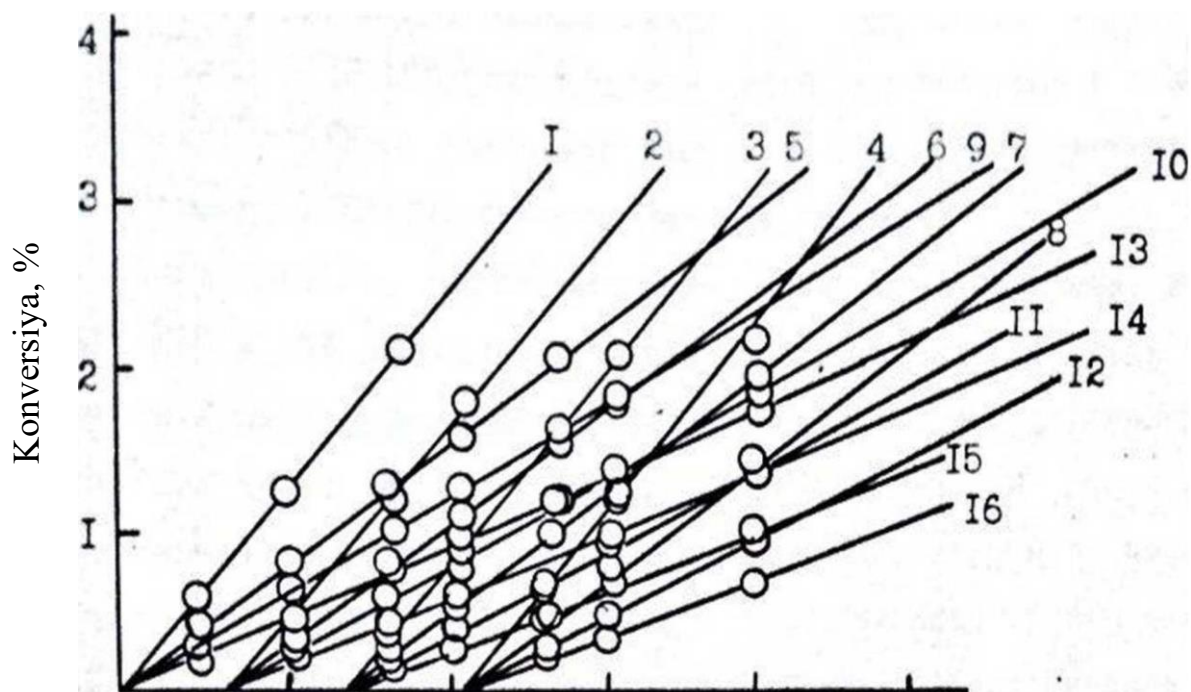
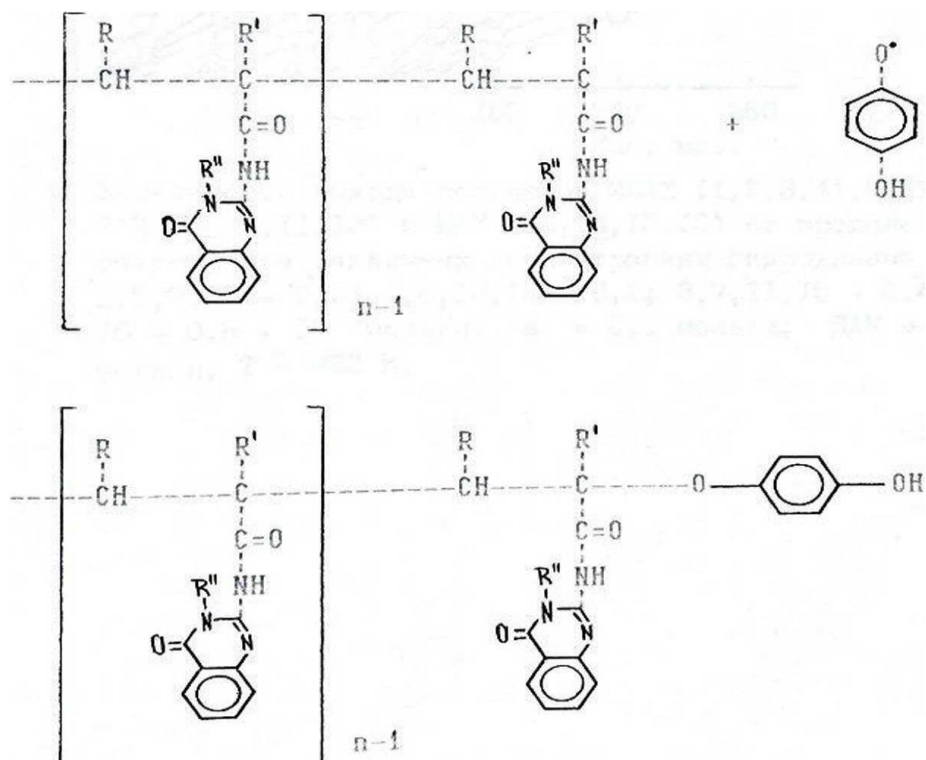
$$V_{\text{um.}} = V_{\text{inits.}} \cdot [K_o/K_u^{0,5}] \cdot [\text{FAX}]^{1,30} \cdot [\text{DAK}]^{0,58}$$

Kinetik egri chiziqning statsionar qismida initsirlash tezligi zanjirning uzilish tezligiga teng, ya'ni $V_{\text{inits.}} = V_{\text{qayt.}}$ Olingan ma'lumotlar 2-jadvalda keltirilgan. 2. Jadvaldan ko'rinib turibdiki, polimerlanishni ingibirlash vaqtining gidroksinon konsentratsiyasiga bog'liqligi bo'yicha tajriba yo'li bilan aniqlangan $K_o/K_u^{0,5}$ qiymatlari [4-rasm] va topilgan $K_o/K_u^{0,5}$ qiymatlari hisoblangan qiymatlarga [149] deyarli yaqin, bu esa 2-aminoxinazolon-4 to'yinmagan hosilalarining radikal polimerlanishining o'rnatilgan kinetik parametrlarining ishonchliligini ko'rsatadi.

2-Aminoxinazolon-4 to'yinmagan hosilalarining gidroksinon bilan initsirlangan polimerlanishini ingibirlash, aftidan, birikish mexanizmi bo'yicha sodir bo'ladi:



Semixinon tutashuv effekti tufayli kichik reaktivlikka ega va o'sib borayotgan radikalga birikib, reaksiya zanjirini uzadi:



4-rasm. DMFA tarkibidagi gidroksinonning turli konsentratsiyalarida MMAX [1,2,3,4], KAX [5,6,7,8], FAX [9,10,11,12] va MAX [13,14,15,16] polimerlari unumining reaksiya davomiyligiga bog'liqligi: 1,5,9,13 - 0,0; 2,6,10,14 - 0,2; 3,7,11,15 - 0,4; 4,8,12,16 - $0,8 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $M = 0,1$ mol/l; $DAK = 1,56 \cdot 10^{-3}$ mol/l; $T = 333$ K.

2-aminoxinazolon-4 ning to‘yinmagan hosilalaridan olingan gomopolimerlar — poli-2-metakriloilaminoxinazolon-4 (PMAX), poli-3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 (PMMAX), poli-2-krotonoilaminoxinazolon-4 (PKAX) hamda poli-3-fenilakriloilaminoxinazolon-4 (PFAX) — fizik jihatdan oq rangli, mayda dispers kukunsimon moddalardir.

Ularning erituvchilarga nisbatan xossalari selektiv xarakterga ega: mazkur polimerlar dimetilformamid (DMF) va dioksan kabi qutbli organik erituvchilarda yaxshi eriydi. Biroq ular benzol kabi aromatik erituvchilarda, alifatik uglevod-rodalarda, past molekulali spirtlarda hamda suvda deyarli erimaydi. Bu holat ularning molekulyar tuzilishidagi qutbli funksional guruhlar mavjudligi va makromolekulalararo o‘zaro ta’sirlarning kuchliligi bilan izohlanadi.

O‘tkazilgan tadqiqotlar natijalariga ko‘ra, MAX, MMA, KAX va FAX monomerlarining radikal polimerlanish jarayonlari ularning tarkibida mavjud bo‘lgan barqarorlashtiruvchi fragmentlar reaksiya qobiliyatiga ega ekanligini tasdiqlaydi. Ushbu monomerlar radikal initsiatorlar ishtirokida, xususan, DAK (diatsil peroksid tipidagi initsiator) yordamida samarali ravishda polimerlanadi. Monomer va initsiator konsentratsiyasiga nisbatan aniqlangan reaksiya tartibi qiymatlari polimerlanish kinetikasini tavsiflab, o‘sayotgan makroradikallarning o‘zaro ta’siri natijasida zanjir uzilish jarayoni asosan bimolekulyar mexanizm orqali amalga oshishini ko‘rsatadi.

Shuningdek, aktivlanish energiyasi qiymatlarining tahlili monomer tuzilishidagi o‘zgarishlarning kinetik parametrlariga sezilarli ta’sir ko‘rsatishini aniqlash imkonini berdi. Xususan, qo‘shbog‘ning β -holatida joylashgan vodorod atomining efir guruhi bilan bog‘langan holatdan metil yoki fenil guruhlar bilan almashishi sterik va elektron omillar ta’sirida aktivlanish energiyasining ortishiga olib keladi. Bu esa, o‘z navbatida, polimerlanish tezligining pasayishi va jarayonning energiya to‘siqlari ortishini anglatadi.

2.2. 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning fotoinitsirlangan polimerlanishi.

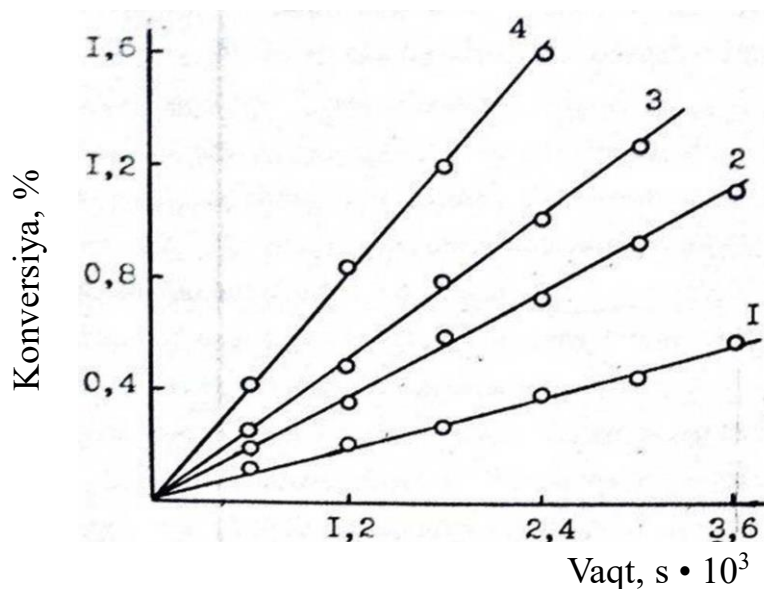
Ma'lumki, polimerlanish sharoitini tanlab, fizik-ximiyaviy xossalari yaxshilangan polimerlar olish, shuningdek, organik erituvchilarda eriydigan, polimer-analogik reaksiyalarda qatnasha oladigan polimerlar sintez qilish mumkin. Ilk bor 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning eritmada fotoinitsirlangan polimerlanish kinetikasini aylanma sektor usuli yordamida polimer zanjirlarining o'sish tezligi K_o va uzilish tezligi K_u konstantalarining absolyut qiymatlarini aniqlash uchun tadqiq qildik. 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning fotoinitsirlangan polimerlanishi dinitrilazoizomoy kislota initsiatori ishtirokida ultrabinafsha nurlanish [$\lambda = 365 \text{ nm}$] ta'sirida amalga oshirildi. Radikal initsiator ishtirokisiz MMAX ning polimerlanishi sodir bo'lmaydi.

Kinetik o'lchashlarda konversiya chuqurligi 5% dan oshmaydi. Muhitning nisbatan past qovushqoqligi kerakli issiqlik almashinuvini ta'minlaydi va dilatometrda suyuqlikning qizishi sodir bo'lmaydi. MMAXning polimerlanish jarayoni dimetilformamid eritmasida monomerning 0,025-0,10 mol/l konsentratsiyasida 298-313 K haroratda o'rganildi.

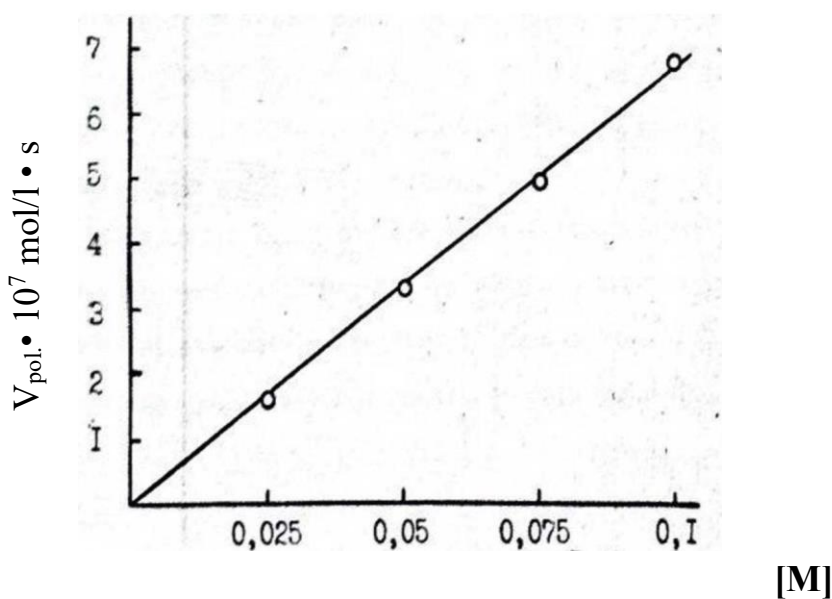
Reaksiyaning kinetik parametrlarini aniqlash uchun reaksiya tezligining monomer, initsiator konsentratsiyasi, harorat va nurlanish intensivligiga bog'liqligi o'rganildi. Monomer bo'yicha reaksiya tartibini o'rganish uchun polimerlanish initsiatorning doimiy konsentratsiyasida $[[\text{DAK}] = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}]$ va monomerning turli konsentratsiyalarida amalga oshirildi (5-6-rasmlar).

Polimerlanish tezligining monomerlar konsentratsiyasiga logarifmik bog'liqligidan hisoblangan monomer bo'yicha reaksiya tartibi 1,26 monomer molekulari polimerlanishni initsirlash aktlarida ishtirok etishini ko'rsatadi. Ehtimol, monomer bo'yicha reaksiya tartibi qiymatlarining farqlanishi quyidagilar bilan bog'liq:

- initsiatorning parchalanish tezligi konstantasi va initsirlash samaradorligining tabiatga bog'liqligi;
- erituvchi molekularidan kamroq aktiv radikallar hosil bo'lishi [150,151].



5-rasm. Monomerning turli konsentratsiyalarida MMAX polimeri unumining nurlanish davomiyligiga bog'liqligi. 1-4 monomer konsentratsiyasi mos ravishda 0,025; 0,05; 0,075; 0,10 mol/l. [DAK] = 0,22 $\cdot 10^{-3}$ mol/l. T = 298 K.



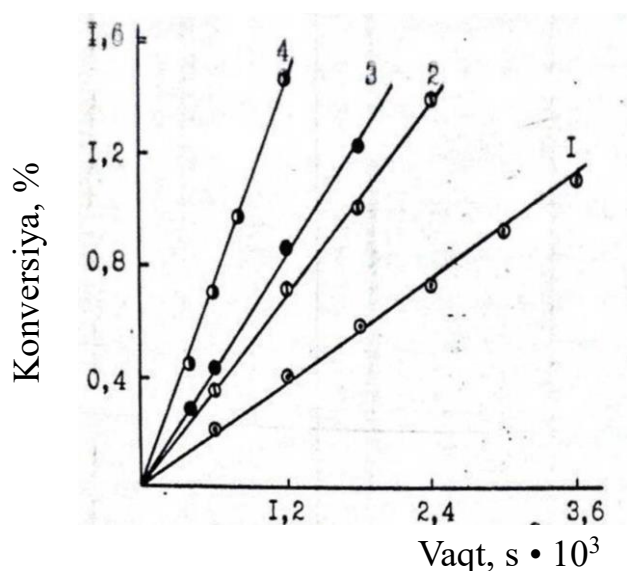
6-rasm. MMAX polimerlanish tezligining monomer konsentratsiyasiga bog'liqligi, [DAK] = 0,22 $\cdot 10^{-3}$ mol/l. T = 298 K.

Shuningdek, monomer bilan initsiator o'rtasida kompleks birikmalar hosil bo'lishi va ularning keyinchalik parchalanishi mumkinligiga ham yo'l qo'yiladi [149,152]. "m" ning birdan chetga chiqishi, masalan, metilmetakrilat uchun [1,20], laurilmetakrilat uchun [1,60], "issiq radikallar" [147,153] mavjudligi bilan tushuntiriladi, zanjirning radikallar hosil qilib erituvchiga o'tishi ham chetga chiqishga sabab bo'lishi mumkin.

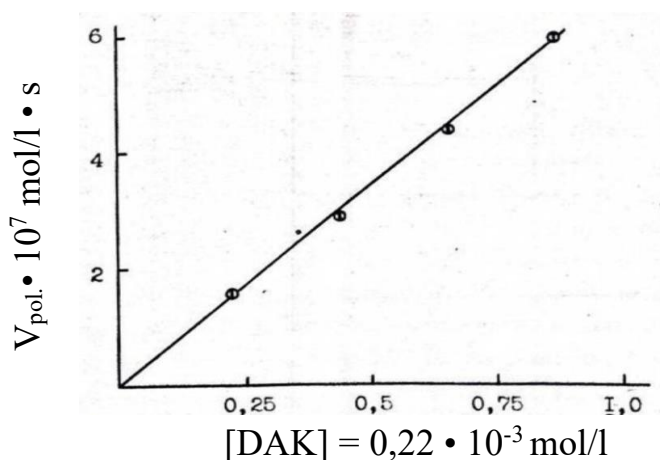
MMAXning fotoinitsirlangan polimerlanishining umumiy boshlang'ich tezligini aniqlash uchun monomerning doimiy konsentratsiyasida $[[\text{MMAX}] - 0,05 \text{ mol/l}]$ va initsiatorning turli konsentratsiyalarida reaksiya kinetikasi o'rganildi, ular $[0,22-0,88] \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ oralig'ida o'zgarib turdi.

DMFA da MMAX ning polimerlanishi deyarli induksion davrsiz, o'zgarmas boshlang'ich tezlikda, monomerning birinchi darajali konsentratsiyasiga proporsional va nurlanish intensivligi yoki initsiator konsentratsiyasining kvadrat ildizi bilan boradi [7-rasm].

Olingan ma'lumotlar shuni ko'rsatadiki, barcha holatlarda initsiator konsentratsiyasi va nurlanish davomiyligi ortishi bilan fotoinitsirlangan polimerlanish tezligi ortadi. Polimerlanish tezligining initsiator konsentratsiyasiga logarifmik bog'liqligi asosida topilgan initsiator bo'yicha reaksiya tartibi to'g'ri chiziqli xarakterga ega bo'lib, qiyalik burchagining tangensi DMFA da MMAX uchun 0,53 ni tashkil etadi. Ma'lumki, radikal polimerlanishda seksining bimolekulyar uzilishi natijasida initsiator bo'yicha reaksiya tartibi 0,5 ga teng, ya'ni barcha hollarda monomerlarning polimerlanishi gomogen sharoitda sodir bo'ladi va o'sib borayotgan reaksiya zanjirlarning bimolekulyar uzilishi bilan muvofiqlashadi.



7-rasm. Initsiatorning turli konsentratsiyalarida MMAX polimeri unumining nurlanish davomiyligiga bog‘liqligi. 1-4 tashabbuskor konsentratsiyasi mos ravishda $0,22; 0,44; 0,66; 0,88 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $[MMAX] = 0,05$ mol/l. $T = 298$ K.



8-rasm. MMAX polimerlanish tezligining initsiator konsentratsiyasiga bog‘liqligi, $[MMAX] = 0,05$ mol/l. $T = 298$ K.

MMAXning monomer va initsiator bo‘yicha polimerlanish reaksiyasi tartibi [154] da keltirilgan ma’lumotlardan sezilarli darajada farq qilishini ko‘rsatuvchi biz olgan natijalar, ehtimol, zanjirning ikkita uzilish reaksiyasi - rekombinatsiya va disproporsiyalanish, shuningdek, erituvchi orqali o‘tish reaksiyalarining mavjudligi bilan izohlanadi. Bu xulosa polimerlanish tezligining initsiator konsentratsiyasiga bog‘liqligi bilan tasdiqlanadi [8-rasm].

Shunday qilib, DMFA da MMAX ning fotoinitsirlangan polimerlanish kinetikasi ma’lumotlariga ko‘ra, polimerlanish jarayoni radikal mexanizm bo‘yicha boradi va quyidagi tenglama bilan tavsiflanadi:

$$V = K \cdot [DAK]^{0,53} \cdot [MMAX]^{1,26}$$

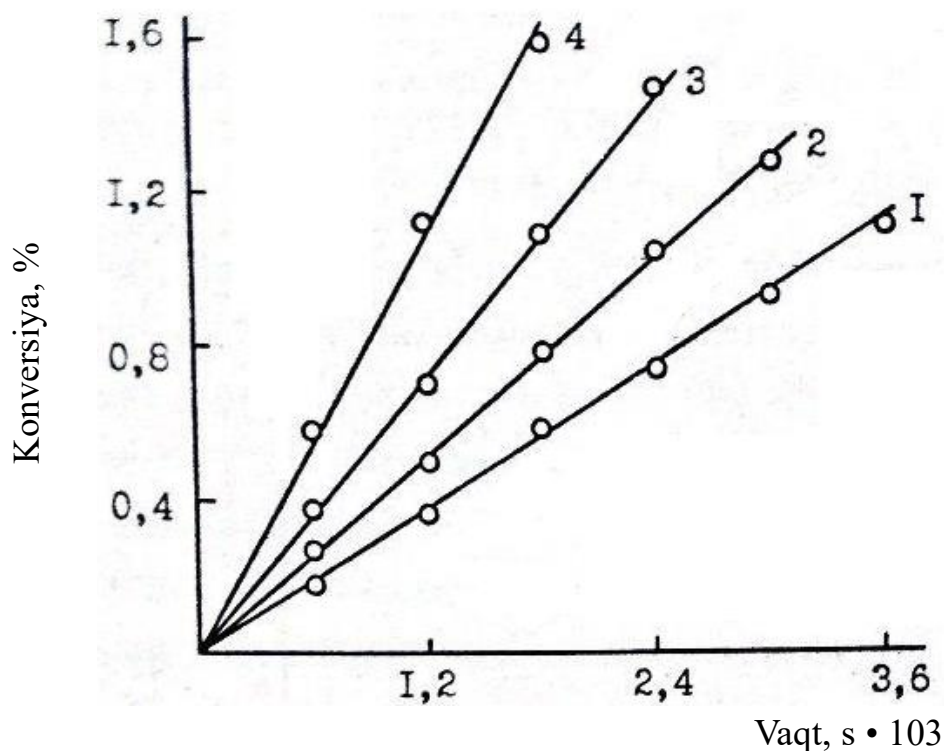
Polimerlanish reaksiyasi tezligiga haroratning ta’siri 298, 303, 308, 313 K haroratlarda o‘rganildi $[MMAX] = 0,05$ mol/l, initsiatorning bir xil konsentratsiyasi - $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Olingan ma’lumotlar shuni ko‘rsatadiki, haroratning 298 dan 313 K gacha ko‘tarilishi polimerlanishning boshlang‘ich tezligining oshishiga olib keladi [9-rasm]. Bunday qonuniyat vinil monomerlarining erkin-radikal

polimerlanishi uchun xosdir. 9-rasm asosida Arrenius tenglamasi bo'yicha polimerlanish tezligining $1/T$ ga logarifmik bog'liqligi qurildi [10-rasm] va DMFA dagi MMAX uchun 57,12 kJ/mol ga teng bo'lgan umumiy faollanish energiyasi qiymatlari hisoblandi. Polimerlanishning samarali faollanish energiyasi quyidagi ifoda bilan aniqlanadi:

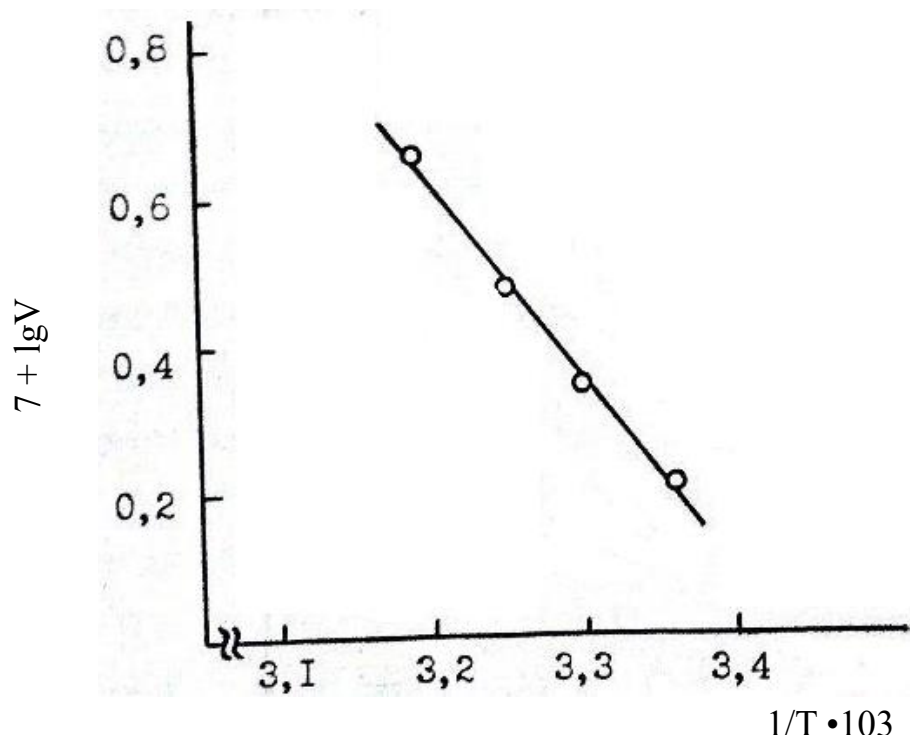
$$E = 1/2 E_{in.} + [E_o' - 1/2 E_u]$$

bu yerda: $E_{in.}$, E_o' va E_u zanjirning boshlanishi, o'sishi va uzilishining faollashtirish energiyalari. Olingan qiymatlar radikal polimerlanish nazariyasiga qoniqarli mos keladi [149].

Ma'lumki, benzoxinon ko'plab azot tutgan monomerlarning polimerlanishini ingibirlaydi, shuningdek, 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning polimerlanish ingibitori hisoblanadi. 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning DMFA dagi polimerlanishining initsirlanish tezligini aniqlash uchun DAK konsentratsiyasi $0,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l bo'lganda samarali ingibitor - p-benzoxinonning $[0,23-1,85] \cdot 10^{-3}$ mol/l kichik miqdorlaridan foydalanildi.



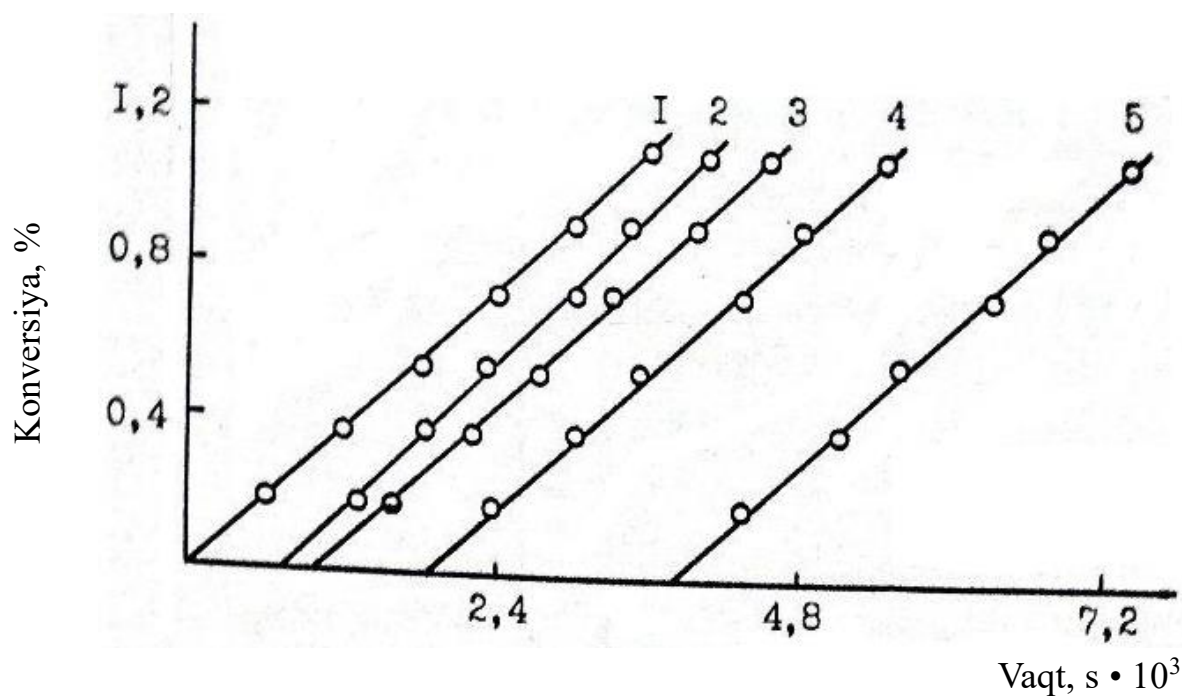
9-rasm. Turli haroratlarda MMAX polimeri unumining nurlanish davomiyli-
giga bog‘liqligi. 1-4 haroratda mos ravishda 298; 203; 308; 313 K. $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $[MMAX] = 0,05$ mol/l.



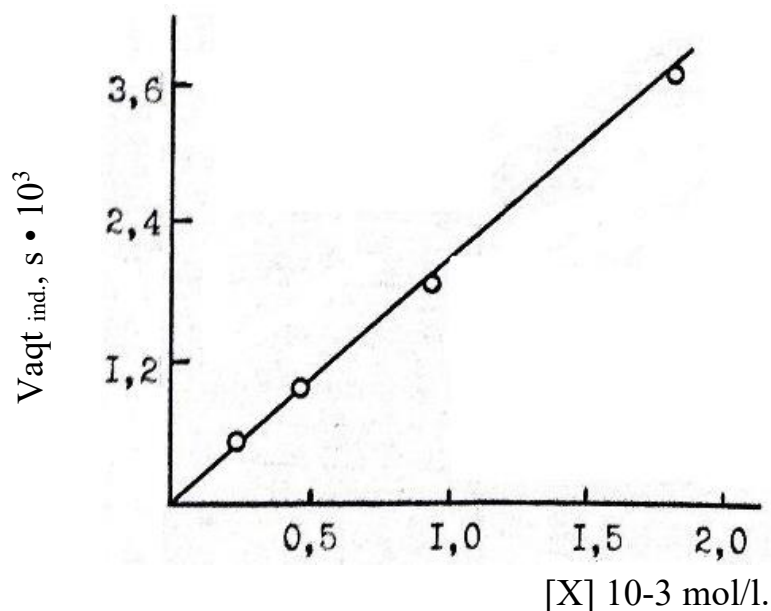
10-rasm. MMAX polimerlanish tezligining teskari haroratga logarifmik bog‘-
liqligi.

Olingan natijalar kiritilgan ingibitor konsentratsiyasining induksion davri mutanosibligiga rioya qilishini ko‘rsatadi, bunda ingibitor sarflanganidan keyin polimerlanish tezligi uning yo‘qligida polimerlanish tezligiga teng [11-rasm]. Induksion davrning ingibitor konsentratsiyasiga chiziqli bog‘liqligi 12-rasmda keltirilgan bo‘lib, undan ko‘rinib turibdiki, benzoxinon konsentratsiyasi ortishi bilan induksion davr ham ortadi. Kiritilgan ingibitor konsentratsiyasi va induksion davr vaqtini bilgan holda, turli haroratlarda ingibirlangan MMAK polimerlanish kinetik ma’lumotlaridan initsirlash tezligini aniqlash mumkin [149]. Initsirlash tezligi va MMAX polimerlanish tezligidan foydalanib, biz polimerlanishning umumiy tezligi tenglamasi bo‘yicha $K_o / K_u^{0,5}$ nisbatini hisobladik.

$$V_{in.} = V_{in.}^{0,5} \cdot K_o / K_u^{0,5} \cdot [M]$$

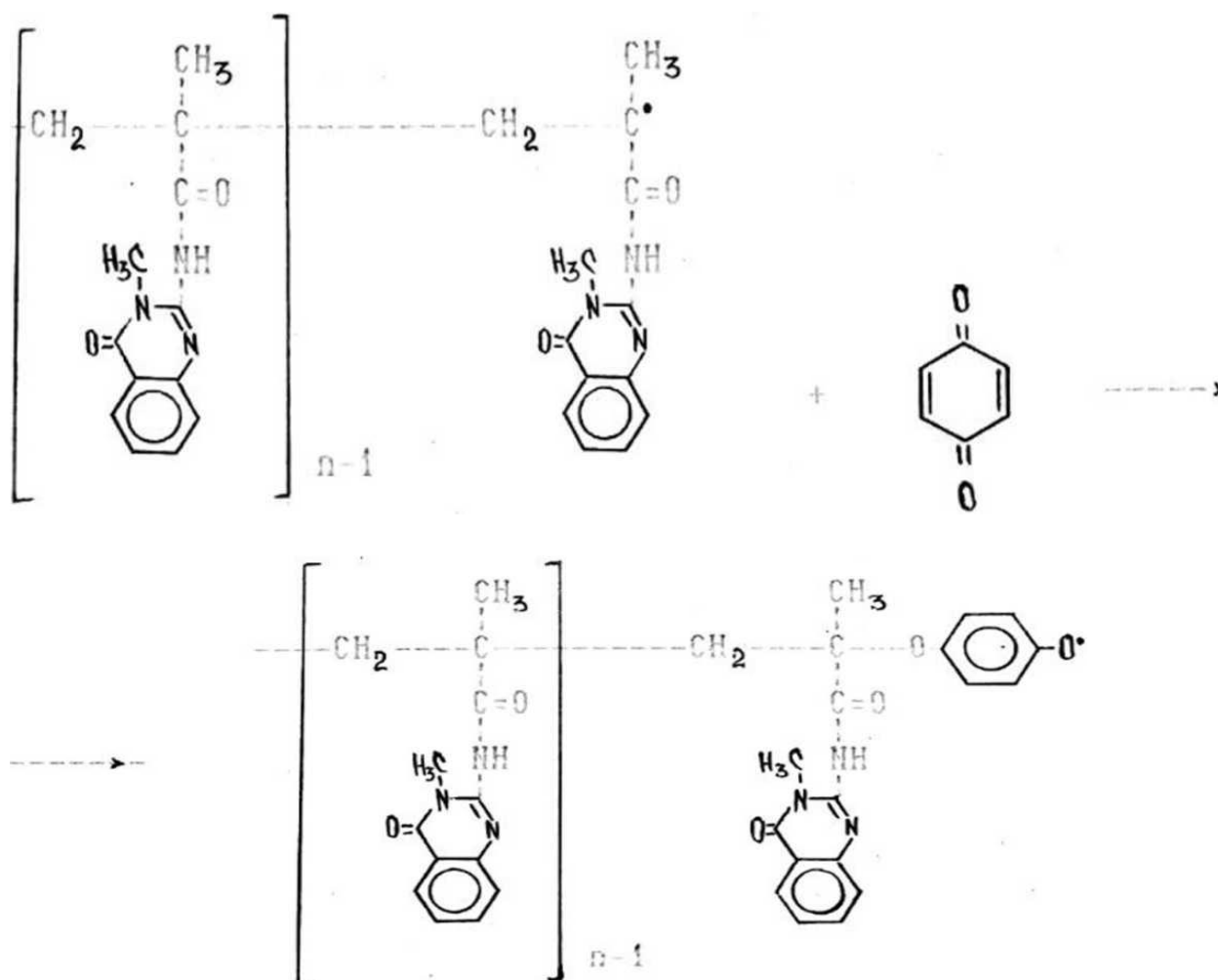


11-rasm. Ingibitorning turli konsentratsiyalarida MMAX polimeri unumining nurlanish davomiyligiga bog‘liqligi. 1-5 ingibitor konsentratsiyasi tegishlicha 0,00; 0,23; 0,46; 0,92; $1,85 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $[MMA] = 0,05$ mol/l. $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $T = 298$ K.



12-rasm. MMAK polimerlanishida induksion davrning ingibitor konsentratsiyasiga bog‘liqligi. $[MMAK] = 0,05$ mol/l; $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3}$ mol/l. $T = 298$ K.

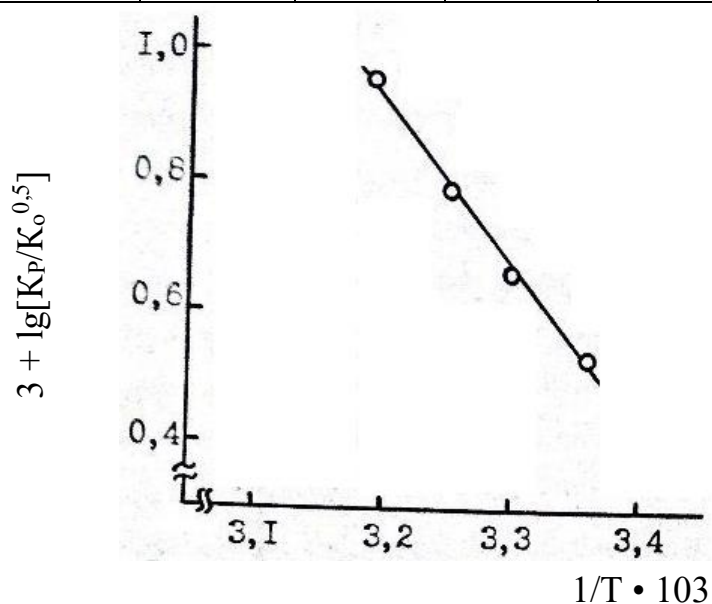
MMAX ning fotoinitsirlangan polimerlanish kinetik parametrlari 3-jadvalda keltirilgan. 3-jadvalga ko'ra, o'rganilayotgan harorat oralig'ida nurlanish intensivligi o'zgaras bo'lganda, initsirlash tezligi deyarli o'zgarmaydi. MMAX ning p-benzoxinon bilan fotoinitsirlangan polimerlanishining ingibirlanishi quyidagicha sodir bo'ladi:



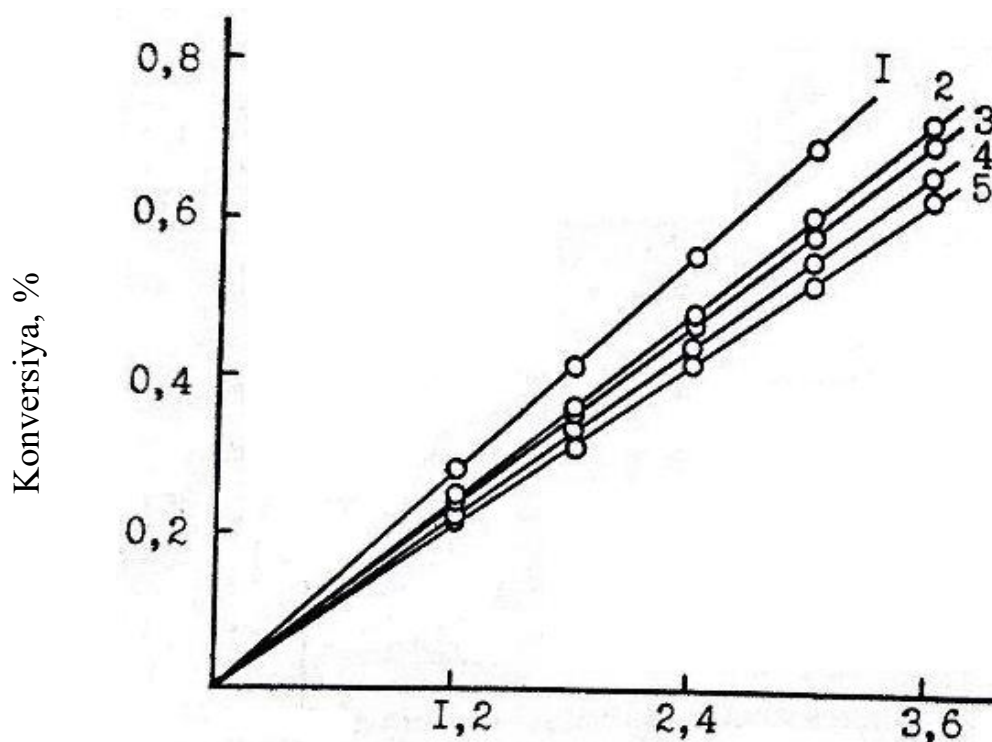
Yangi hosil bo'lgan reaksiya qobiliyatli radikal polimer radikali bilan o'zaro ta'sirga kirishadi. Jadvaldagi E_o - $1/2 E_u$ kattaliklar. $1g [K_o/K_u^{0.5}]$ ning $1/T$ ga bog'liqligi [13-rasm] polimerlanish tezligining haroratga bog'liqligi ma'lumotlari bilan mos keladi [10-rasm].

MMAX polimerlanishida $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ initsirlanish tezligi
va $K_o/K_u^{0,5}$ qiymatini aniqlash

H, K	[X]•10 ³ mol/l	t _{ind.}	V _{in} •10 ⁷ mol/l •s	V •10 ⁷ mol/l •s	K _o •/K _u ^{0,5} •10 ³	E	E _o -1/2E _u
						kJ/mol	
[MMAX] = 0,05 mol/l : DMFA							
298	0.23	750	6,13	1,61	3,42	57,12	35,70
	0.45	900	9.58				
	0.32	1860	9,89				
	1.85	3780	9,79				
303	0.23	500	9,20	2,11	4,40		
	0.46	1010	9,11				
	0.92	1950	9,43				
	1.8	4100	9,02				
308	0.23	490	9,39	3,00	6,16		
	0.46	990	9,29				
	0.92	1900	9,68				
	1,85	3850	9,61				
313	0.23	470	9,79	4,55	9,20		
	0.46	950	9,68				
	0,92	1860	9.89				
	1,85	3780	9.79				



13-rasm. MMAX polimerlanishida $[K_o/K_u^{0,5}]$ ning haroratni teskari
qiymatiga logarifmik bog‘liqligi.



14-rasm. MMAX polimeri unumining uzlukli yoritishda nurlanish davomiyligiga bog‘liqligi. 1-5 yoritish davrlari mos ravishda 0,94; 1,87; 3,75; 7,50; 15,00 sek. $[DAK] = 0,22 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. $[MMAX] = 0,05 \text{ mol/l}$. $T = 298 \text{ K}$.

Zanjirning o‘shish va uzilish konstantalarini aniqlash uchun polimerlanish yorug‘lik impulslari qorong‘ilashish davri bilan almashinib turadigan uzlukli yoritish sharoitida polimerlanish tezligini o‘lchashga asoslangan nostatsionar rejimda amalga oshirildi. Disklar aylanganda yoritish va qorong‘ilashtirish intervallari $P = 1$ ga teng bo‘ldi.

O‘sayotgan radikalning yashash vaqti τ ni aniqlash uchun polimerlanish tezligi yorug‘likning turli davrlarida o‘lchandi [14-rasm]. Bunda uzlukli yorug‘likda polimerlanish tezligi topildi. $V_{uz.}/V_{uzs.}$ ning $\lg[t/\tau]$ ga bog‘liqligini tuzib va uni $V_{uz.}/V_{uzs.}$ ning $\lg[t/\tau]$ ga bog‘liqligining nazariy egri chizig‘i bilan birlashtirib, dastlab o‘suvchi radikallarning o‘rtacha yashash davomiyligi - $\tau_{o'r}$ topildi. [131] va so‘ngra K_o/K_u quyidagi formula bo‘yicha:

$$K_o/K_u = \tau \cdot V/[M]$$

Tadqiqot natijalari 4-jadvalda keltirilgan.

DMFA da MMAX polimerlanishida K_o'/K_u qiymatini aniqlash

$$[MMAX] = 0,05 \text{ mol/l}; [DAK] = 0,22 \cdot 10 \text{ mol/l}$$

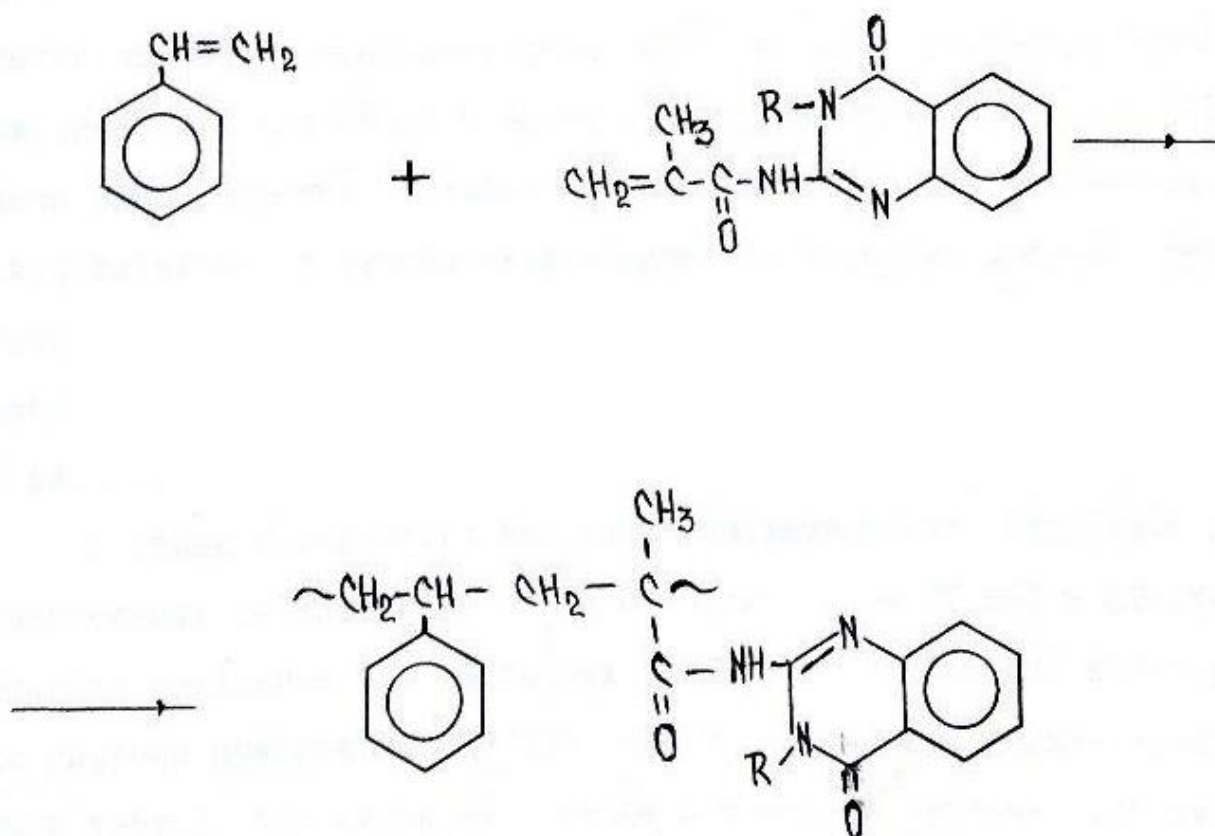
H, K	t, s.	$V_{uz.}/V_{uzs}$	t/τ	τ , s.	$K_o'/K_u \cdot 10^6$
298	0.94	0.7143	2,41	0,39	0,676
	1.87	0,6211	10,38	0,18	
	3,75	0.6025	26.78	0,14	
	7.50	0.5714	57.69	0,13	
	15,00	0.5404	—	—	

O'tkazilgan tadqiqotlar natijasida fotoinitsiatsiyalangan polimerlanish jarayoni tahlili shuni ko'rsatdiki, tarkibida barqarorlashtiruvchi fragment mavjud bo'lgan sintez qilingan monomer ultrabinafsha nurlanish ta'sirida, radikal initsiator — DAK ishtirokida yuqori reaksiya faolligi namoyon etib, oson polimerlanadi.

Jarayon kinetikasi va mexanizmini o'rganish natijalari polimerlanishning erkin radikal mexanizm asosida kechishini tasdiqlaydi. Bunda makroradikallarning o'sishi zanjirli reaksiyalar orqali amalga oshadi, zanjirlarning uzilishi esa asosan ikki faol markazning o'zaro ta'siri natijasida yuz beradigan bimolekulyar mexanizm bilan tavsiflanadi.

2.3. 2-Aminoxinazolon-4 to'yinmagan hosilalarining stirol bilan sopolimerlanishi.

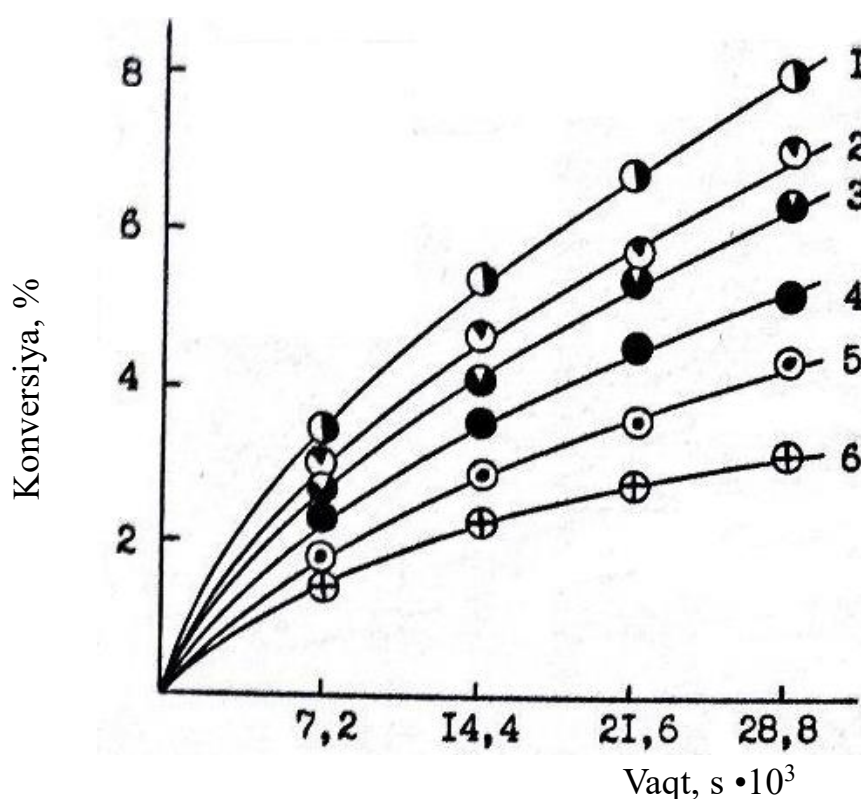
Ikki va undan ortiq monomerlarning birgalikda polimerlanishi polimerlarni sintez qilish va ularning xossalarini modifikatsiyalashning amalda cheksiz imkoniyatlarini ochib beradi. Bu imkoniyatlar monomerning ma'lum turini tanlash yo'li bilan ham, makromolekulalar strukturasi monomer zvenolarining taqsimlanishini tartibga solish yo'li bilan ham amalga oshiriladi. Shu munosabat bilan ushbu bo'limda MAX va MMAX ning stirol bilan sopolimerlanish reaksiyasini o'rganish natijalari keltirilgan. MAX va MMAXning stirol bilan sopolimerlanish jarayoni radikal initsiator DAK ishtirokida dimetilformamid eritmasida quyidagi sxemaga muvofiq amalga oshirildi:



bu yerda: $\text{R} = -\text{H}; -\text{CH}_3$.

Sopolimerlanish va o'zgarish darajasining boshlang'ich monomerlar aralashmasi tarkibiga bog'liqligini aniqlash uchun sopolimerlanish boshlang'ich monomerlarning turli nisbatlarida olib borildi va bunda eksperimental ravishda aniqlandiki,

stirolning MAX bilan sopolimerlanishida sopolimerlanish tezligi va sopolimer unumi boshlang'ich monomerlar aralashmasida MAX ning mol ulushi ortishi bilan kamayadi [15-rasm]. Bu ko'rib chiqilayotgan sopolimerlanish reaksiyasida MAX stirolga qaraganda kamroq faollik namoyon qilishi bilan bog'liq. Dastlabki aralashmada passiv monomer miqdori yuqori bo'lsa, reaksiya faol radikallar miqdori kam bo'ladi, bu esa sopolimerlanishning nisbiy tezligini pasayishiga olib keladi. Stirolning MMAX bilan sopolimerlanishida sopolimerlanish tezligi, shuningdek sopolimer unumi boshlang'ich monomerlar aralashmasida MMAX mol ulushi ortishi bilan ortadi [17-rasm].

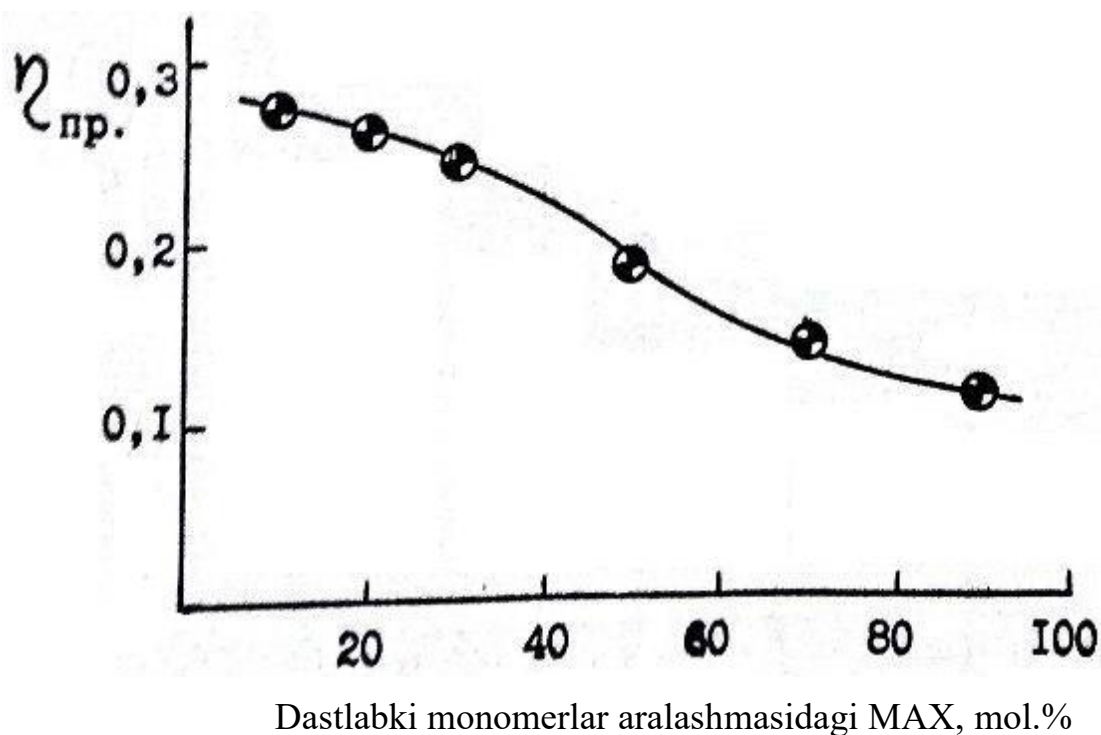


15-rasm. ST:MAX sopolimer unumining monomerlarning turli nisbatlarida reaksiya davomiyligiga bog'liqligi: 1-6 dastlabki monomerlar aralashmasida MAX 10; 20; 30; 50; 70; 90 mol.% ni tashkil etadi. $[DAK] = 0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l. $T = 333$ K.

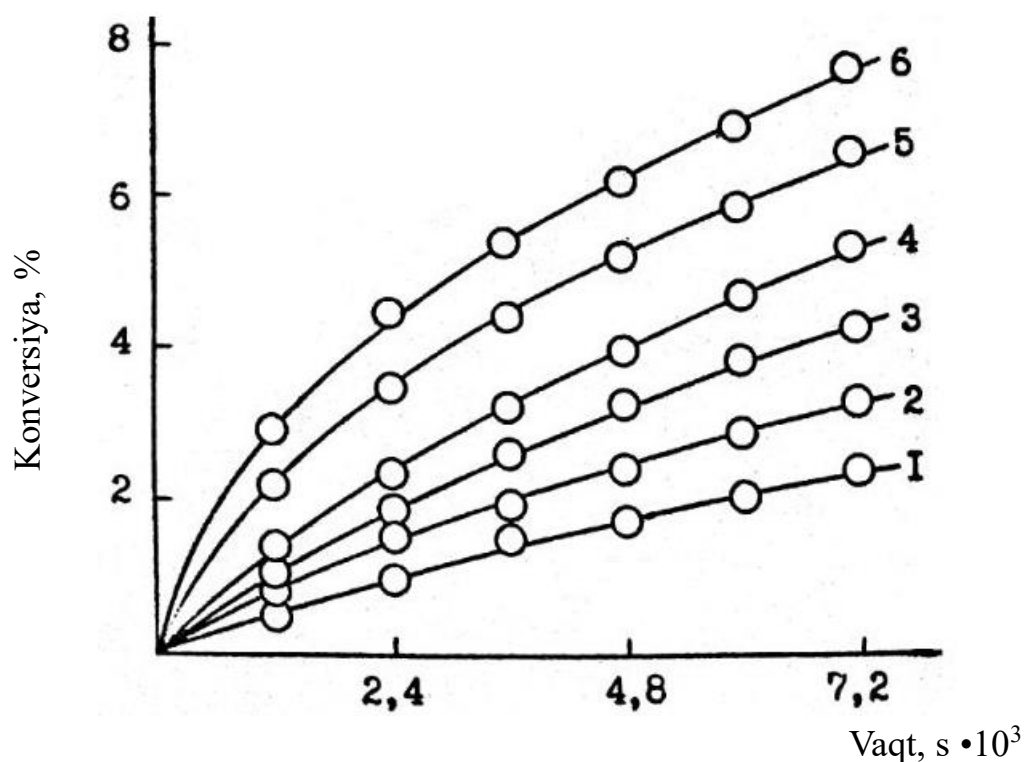
Sopolimerlanish jarayoni tezligining oshishi, aftidan, xinazonon guruhlarining initsiirlash aktlarida va zanjir uzatish reaksiyalarida ishtirok etishi bilan izohlanadi, bu esa radikallar hosil bo'lishini osonlashtiradi. Demak, ma'lumki, faol markazlar

soni ortishi bilan sopolimerlanish tezligi ham ortadi. Bunda sopolimer eritmalarining xarakteristik qovushqoqligi kamayadi [16, 18-rasmlar].

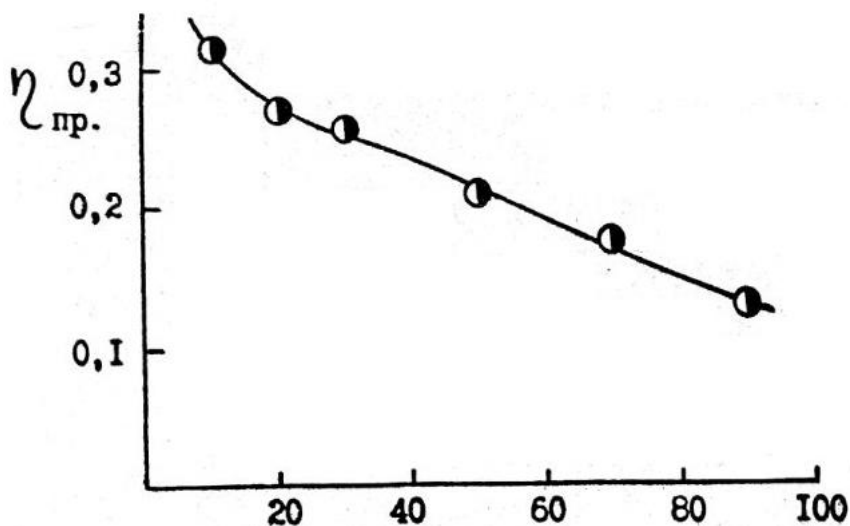
ST-MAX va ST-MMAX tizimlari uchun sopolimerlanish konstantalari [nisbiy faollik konstantalari] r_1 va r_2 ni aniqlash uchun reaksiyalar monomerlarning turli xil boshlang'ich nisbatlarida 10% dan ko'p bo'lmagan konversiya chuqurligigacha olib borildi. Olingan ma'lumotlar 5-jadvalda keltirilgan. 5-jadval va sopolimer tarkibi egri chizig'idan [19-rasm] ko'rinib turibdiki, boshlang'ich monomerlar aralashmasida MAX va MMAX miqdorining ortishi bilan ularning sopolimerlar tarkibidagi miqdori ham ortadi. Monomerlarning har qanday boshlang'ich nisbatlarida sopolimerlar stirol yoki MMAX bo'g'inlari bilan boyitilganligi sababli, azeotrop hosil bo'lishi kuzatilmaydi.



16-rasm. Keltirilgan qovushqoqlikning boshlang'ich monomerlar aralashmasidagi MAX miqdoriga bog'liqligi.



17-rasm. ST: MMAK sopolimer unumining monomerlarning turli nisbatlarida reaksiya davomiyligiga bog‘liqligi: 1-6 dastlabki monomerlar aralashmasida MMAK 10; 20; 30; 50; 70; 90 mol.% ni tashkil etadi. $[DAK] = 0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l. $T = 333$ K.



Dastlabki monomerlar aralashmasidagi MMAK, mol.%

18-rasm. Keltirilgan qovushqoqlikning boshlang‘ich monomerlar aralashmasidagi MMAK miqdoriga bog‘liqligi.

5-jadval.

**2-Aminoxinazolon-4 [M₂] to'yinmagan hosilalari bilan stirol [M₁]
sopolimerlari tarkibi va unumining dastlabki monomerlar nisbatiga
bog'liqligi. [DAK] = 0,25 10⁻² mol/l. T = 333 K.**

Monomerlarning boshlang'ich nisbatlari, mol. %		Sopolimer unumi, %	Sopolimer tarkibi, mol. %	
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂
Stirol : MAX				
90	10	4.70	93,30	6,70
80	20	4.48	84,32	15,68
70	30	4.32	73,02	26.98
50	50	3,86	57.96	42,04
30	70	3.04	32,49	07,51
10	90	2.56	12.23	87,77
Stirol : MMAX				
90	10	3.18	80,38	19,62
80	20	4.21	68,91	31.09
70	30	4,92	55.73	44,27
50	50	5.83	38,91	61,09
30	70	6.31	21,71	78,29
10	90	7.69	4,24	95,76

Sopolimerlanish konstantalarini hisoblash Mayo-Lyuis va Kelen-Tyudesh differensial tenglamalari bo'yicha amalga oshirildi. 5 va 6 jadvaldan ko'rinib turibdiki. - ikkala sistema uchun monomerlarning nisbiy aktivliklari ko'paytmasi birga yaqin.

6-jadval.

MAX va MMAX ning stirol bilan sopolimerlanish parametrlari

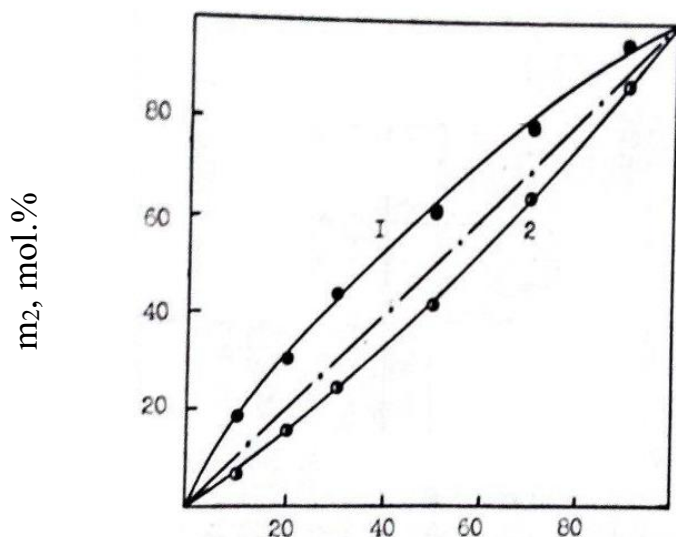
Monomerlar	r ₁	r ₂	r ₁ · r ₂	Q ₁	e ₁	Q ₂	e ₂
Stirol [M ₁]	1,38	-	1,1454	1,00	-0,8	-	-
MAX [M ₂]	-	0,83		-	-	0,54	-0,43
Stirol [M ₁]	0,60	-	1,002	1,00	-0,8		
MMAX [M ₂]	-	1,67		-	-	1,60	-0,75

Bu shuni ko'rsatadiki, stirolning MAX va MMAX bilan sopolimerlanishi xarakteri bo'yicha idealga yaqin va makromolekulyar zanjir bo'ylab monomer zvenolarning taqsimlanishi statistikdir. Stirolning MAX va MMAX bilan sopolimerlanishida azeotrop aralashmalar mavjud emas. Sopolimerlar tarkibining egri chizig'i azeotropning yo'qligini tasdiqlaydi va shuni ko'rsatadiki, stirolning MAX bilan sopolimerlanishida oxirgi MAX bo'g'inlari bo'lgan o'suvchi radikallar o'z molekulalariga qaraganda stirol bilan tezroq reaksiyaga kirishadi va stirolning MMAX bilan sopolimerlanishida oxirgi MMAX bo'g'inlari bo'lgan o'suvchi radikallar stirol molekulalariga qaraganda o'z monomerlari bilan tezroq reaksiyaga kirishadi.

CT : MAX va CT : MMAX tizimlari uchun sopolimerlanish konstantalarini bilgan holda, Alfrey-Prays yarim miqdoriy sxemasi [135] yordamida solishtirma faollik $[Q_2]$ va qutblilik $[e_2]$ omillari hisoblab chiqildi.

Q_1 va e_1 ning qiymati stirol uchun 1,0 va -0,8 ga teng va bu qiymatlar [157] dan olingan.

Sopolimerlanish konstantalarining topilgan qiymatlariga asoslanib, ma'lum formulalar [125, 137] bo'yicha sopolimerlarda bo'g'inlarning ichki molekulyar taqsimlanishi va bo'g'inlarning o'rtacha uzunligi hisoblab chiqildi [7-jadval].



M_2 ning miqdori, mol. Dastlabki aralashmada %

19-rasm. Stirol $[M_1]$ ning MAX $[M_2]$ [1] va MMAX $[M_2]$ [2] bilan sopolimer tarkibining monomerlarning dastlabki nisbatiga bog'liqligi.

**Stirolning [M₁] MAX va MMAX [M₂] bilan sopolimerlarda strukturalar
hosil bo'lish ehtimoli**

Sopolimer tarkibi, mol. %		Diada hosil bo'lish ehtimoli, mol. %			Ketma-ketliklarning o'rtacha uzunligi	
m ₁	m ₂	M ₁ - M ₁	M ₁ - M ₂	M ₂ -M ₂	L _{M1}	L _{M2}
Stirol : MAX						
93,30	6, 70	90,37	4,69	0,30	20,26	1,06
84,32	15,68	77,50	10,44	1,62	8,42	1,15
73,02	26,98	61,82	16,55	5,08	4,74	1,31
57,96	42,04	42,24	22,20	13,36	2,90	1,60
32,49	67,51	15,13	22,78	39,31	1,66	2,72
12,23	87,77	2,36	12,27	73,10	1,19	6,96
Stirol : MMAX						
80,38	19,02	50,52	20,55	8,38	3,46	1,41
76,51	23,49	43,75	22,39	11,47	2,95	1,51
55,73	44,27	18,50	24,49	32,52	1,75	2,33
38,91	61,09	7,64	18,98	52,40	1,38	3,62
21,71	78,29	2,03	12,21	73,55	1,17	7,02
4,24	95,76	0,07	2,52	94,89	1,03	38,65

7-jadval ma'lumotlari asosida Uoll va Medvedyev tenglamasi [31] bo'yicha stirolning MAX va MMAX bilan sopolimerlarida ularning turli nisbatlarida zvenolarning taqsimlanishi hisoblab chiqildi.

$$F_{An} = f_{BA} \left[\frac{f_{AA}}{f_{AA} + f_{AB}} \right]^{n-1} \cdot \frac{f_{AB}}{f_{AA} + f_{AB}} \cdot n;$$

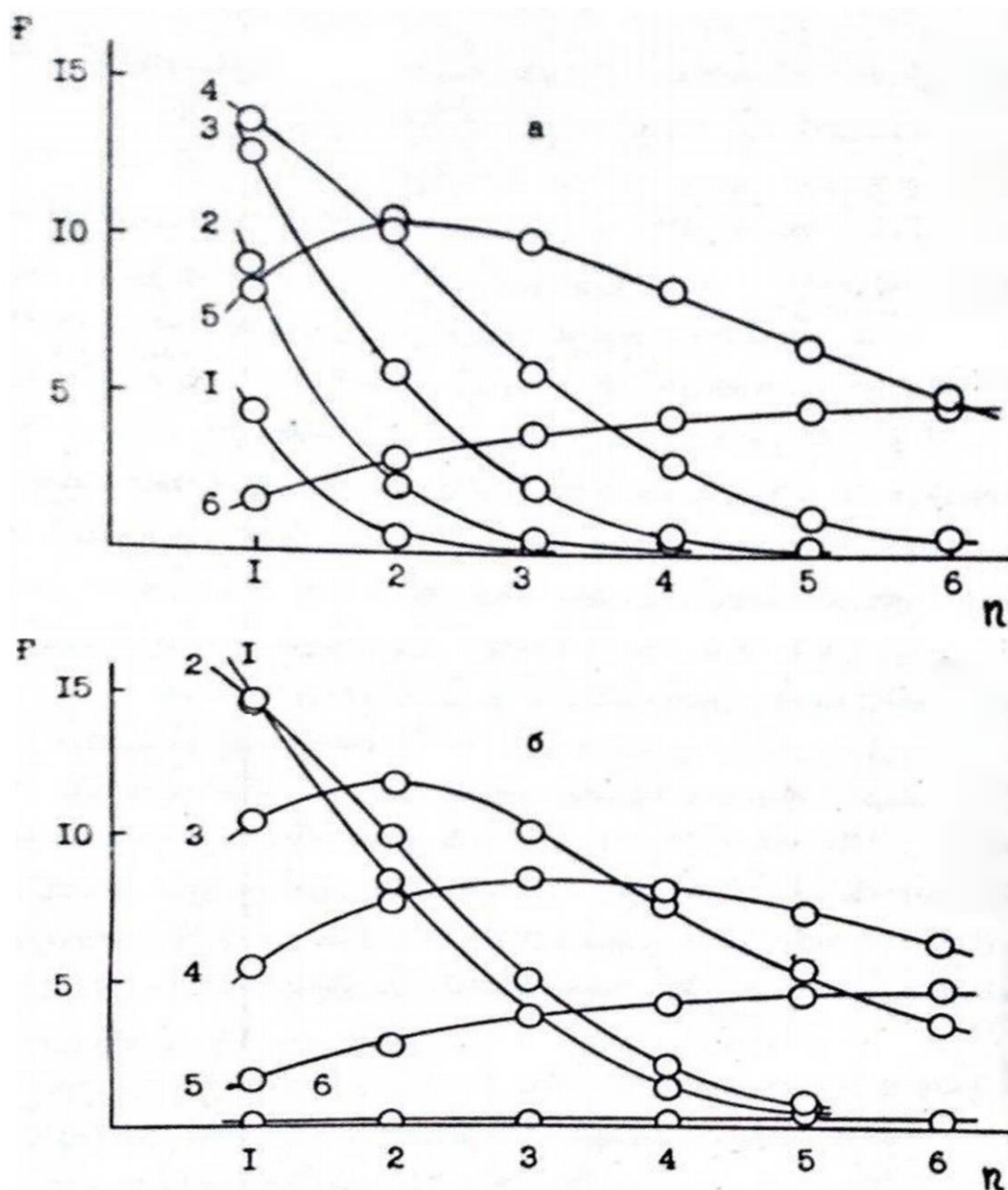
$$F_{Bn} = f_{BA} \left[\frac{f_{BB}}{f_{BB} + f_{BA}} \right]^{n-1} \cdot \frac{f_{BA}}{f_{BB} + f_{BA}} \cdot n;$$

bu yerda: F_{An} va F_{Bn} - qurilgan molekulyar zanjir qismlarining mol ulushi faqat A komponentlaridan yoki faqat B komponentlaridan;

n - ushbu uchastkalardagi elementar bo'g'inlar soni;

f_{AA}, f_{AB}, f_{BA}, f_{BB} - AA, AB, BA va BB strukturalarning hosil bo'lish ehtimolligi.

20-rasmda ST bilan MAX va MMAX sopolimerlarida ularning turli xil boshlang'ich nisbatlarida zvenolarning ichki molekulyar taqsimlanish egri chiziqlari keltirilgan bo'lib, ulardan ko'rinib turibdiki, boshlang'ich aralashmada MAX va MMAX ning oz miqdorda bo'lishi sopolimer hosil bo'lishiga olib keladi, bunda makromolekulyar zanjirlar ST zvenolarining oraliq qo'shimchalari bilan MAX yoki MMAX zvenolarining ketma-ketligidan iborat bo'ladi.



20-rasm. MAX [a] va MMAX [b] larning stirol bilan sopolimerlarida, monomerlarning turli nisbatlarida zvenolarining ichki molekulyar taqsimlanishi: 1-6 MAX va MMAX larning boshlang'ich monomerlar aralashmasi 10; 20; 30; 50; 70; 90 mol.%.

Sopolimerlanish kinetikasiga haroratning ta'siri somonomerlarning teng mol nisbatlarida va DAK konsentratsiyasi $0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l bo'lganda o'rganildi. Bunda sopolimerlanish reaksiyasining tezligi harorat ortishi bilan ortishi aniqlandi [8-jadval].

8-jadval.

Turli haroratlarda ST:MAX va ST:MMA sopolimerlanish reaksiyasining kinetik parametrlari

H, K	Unum, %	$\lg \frac{x}{a[a-x]}$	lgK	E, kJ/mol
Stirol : MAX				
333	4,70	0,0209	-3,87	1,31
343	7,94	0,0359	-3,64	
353	12,83	0,0596	-3,42	
Stirol : MMA				
333	3,18	0,0140	-3,27	60,93
343	7,23	0,0326	-2,90	
353	13,24	0,0617	-2,63	

Sopolimerlanish jarayoni 333-353 K harorat oralig'ida o'rganildi. Shu bilan birga, haroratning oshishi jarayon tezligining sezilarli darajada oshishiga olib kelishi va sopolimerning chiqishiga yordam berishi aniqlandi. Ushbu natijalar asosida vaqtga bog'liqlik xarakteri aniqlandi:

$$\frac{x}{a[a-x]}$$

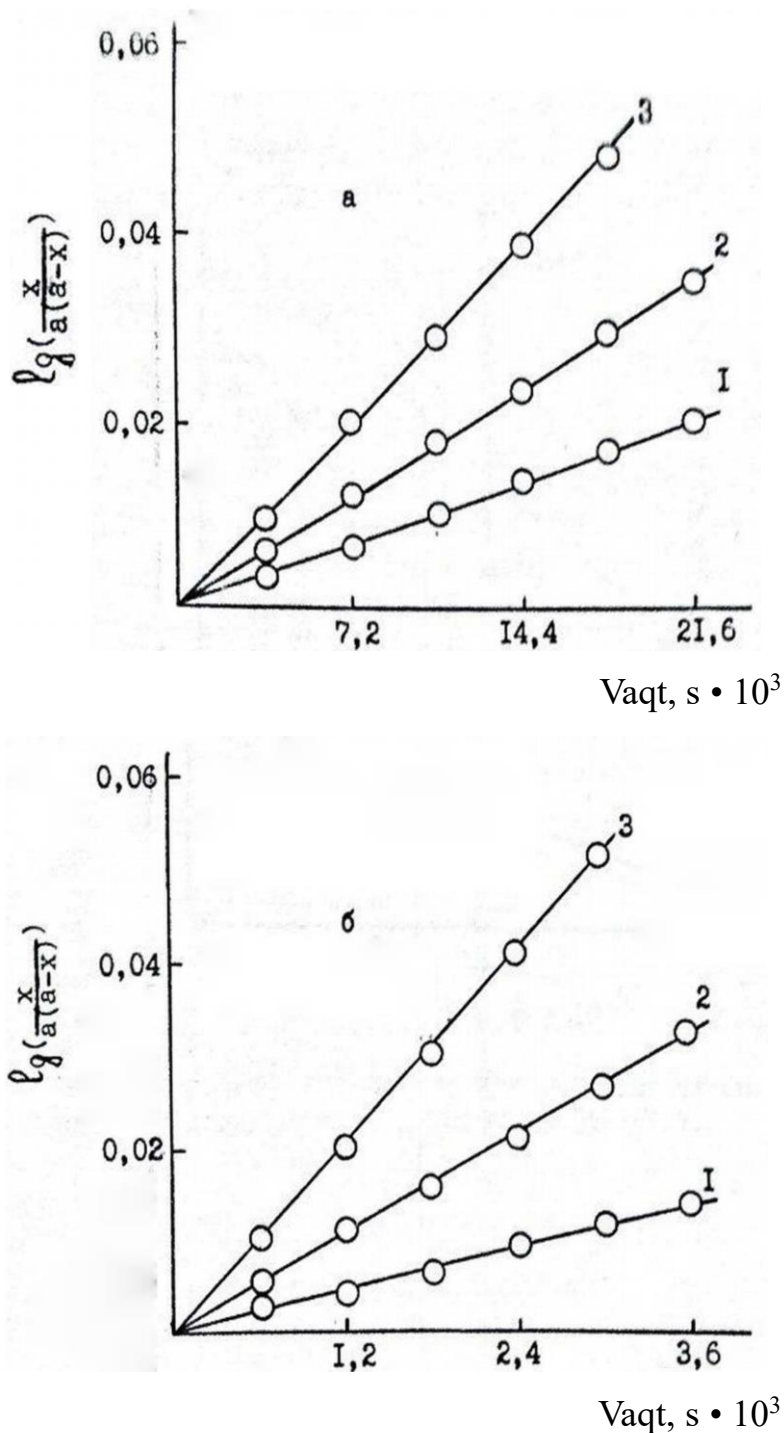
bu yerda:

a - reaksiyaga kirishayotgan moddaning boshlang'ich konsentratsiyasi,

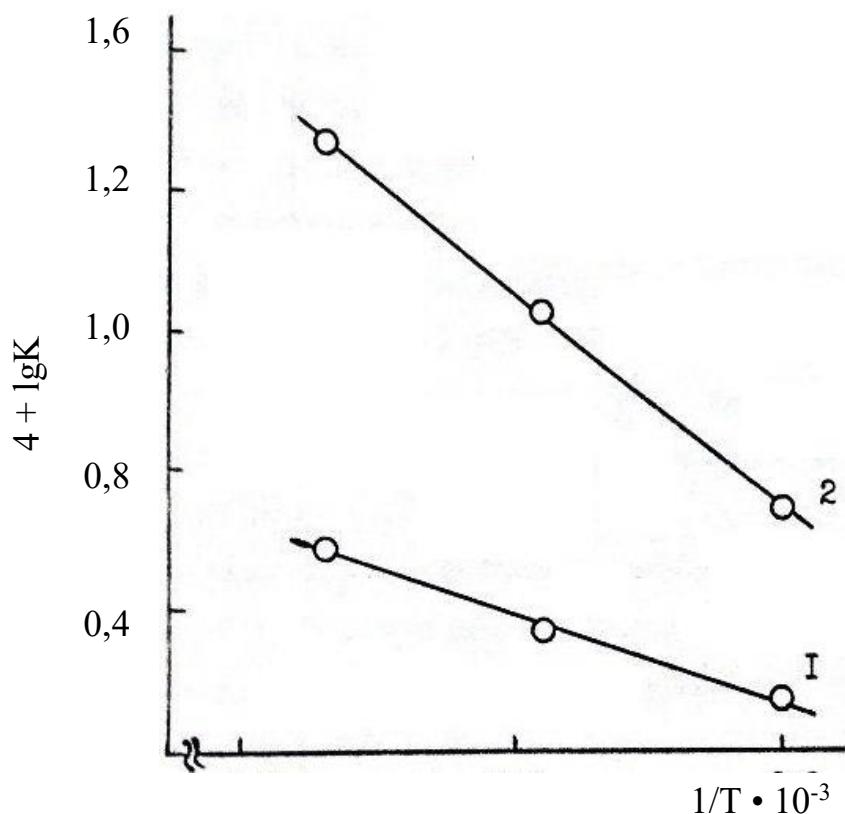
x - reaksiyaga kirishgan monomer konsentratsiyasi.

Ushbu bog'liqlikning chiziqli xarakteri shundan dalolat beradiki, stirolning MAX va MMA bilan sopolimerlanish reaksiyasi monomerlar bo'yicha ikkinchi tartibli kinetik tenglama bilan tavsiflanadi [21-rasm]. Olingan ma'lumotlar asosida $1/T$ dan $\lg K$ grafigi qurildi [22-rasm] va sopolimerlanish jarayonining umumiy

faollanish energiyasi qiymatlari hisoblab chiqildi, ular ST-MAX va ST-MMAX tizimlari uchun mos ravishda 131,38 va 60,93 kJ/mol ga teng bo'lib, bu vinil monomerlarining radikal polimerlanish faollanish energiyasi qiymatlariga mos keladi.



21-rasm. Stirolning MAX [a] va MMAX [b] bilan sopolimerlanishi-ning ularning mol nisbati 1:1 bo'lganda vaqtga bog'liqligi, 1 - 333 K; 2 - 343 K; 3 - 353 K.



22-rasm. Stirolning MAX [1] va MMAX [2] bilan sopolimerlanishida $\lg K$ ning teskari haroratga bogʻliqligi.

Stirolning polimerlanish kinetikasini MAX va MMAX ning kam miqdorlari [0,5 dan 3,0 massa % gacha] ishtirokida oʻrganilganda monomer qoʻshimchalar STning polimerlanish reaksiyasi tezligiga va hosil boʻlgan polistirolning molekulyar massasiga taʼsir qilmasligi aniqlandi, bu esa MAX va MMAX ni monomer stabilizatorlar sifatida ishlatish imkonini beradi.

Stirol ishtirokida MAX va MMAX molekulalariga zanjir uzatish konstantasini hisoblash quyidagi tenglama boʻyicha amalga oshirildi:

$$1/P = 1/P_0 + CM \cdot M_1/M_2$$

bu yerda:

P_0 - uzatkich boʻlmaganda va mavjud boʻlganda polimerlanish darajasi
tegishli zanjirlar;

M_1 va M_2 - uzatkich va monomer konsentratsiyasi;

CM - zanjirning uzatish doimiysi.

MAX va MMAX molekulalarining aktlardagi ishtirokini miqdoriy aniqlash

ST polimerlanishida MAX va MMAX molekulalarining zanjir uzatish jarayonlarida ishtirok etishini miqdoriy aniqlash DAK konsentratsiyasi $0,25 \cdot 10^{-2}$ mol/l [o'zgarish chuqurligi - 10% gacha] bo'lganda ularning kichik miqdorlari [1,0% gacha] ishtirokida amalga oshirildi. Polistirolning polimerlanish darajasining MAX va MMAX konsentratsiyasiga teskari bog'liqligi to'g'ri chiziq ko'rinishida bo'lib, uning qiyaligi zanjirning uzatish konstantalarini aniqlashga imkon berdi, bu MAX uchun 0,032 va MMAX uchun 0,045 ga teng bo'ldi. Bu MAX va MMAX molekulalarining zanjir uzatish reaksiyalarida ishtirok etishini ko'rsatadi, bu esa hosil bo'lgan polimerning molekulyar massasini kamayishiga olib keladi.

Stirolning MAX va MMAX bilan hosil qilgan sopolimerlari fizik xossalari jihatidan oq rangli kukun ko'rinishida bo'ladi. Ushbu sopolimerlar yuqori qutbli organik erituvchilarda, xususan dimetilformamid (DMFA), dimetilsulfoksid (DMSO), dioksan hamda xloroformda yaxshi eruvchanlik xususiyatiga ega. Shu bilan birga, ular quyi molekulyar spirtlarda, alifatik uglevodorodlarda hamda suv muhitida amalda erimaydi. Mazkur eruvchanlik xususiyatlari sopolimerlarning molekulyar tuzilishi va tarkibidagi funksional guruhlarining tabiatiga bog'liq bo'lib, ularning qutbli erituvchilar bilan o'zaro ta'siri yuqori ekanligini ko'rsatadi.

O'tkazilgan eksperimental hamda nazariy tadqiqotlar tahlili shuni ko'rsatdiki, MAX va MMAX tipidagi monomer stabilizatorlar sopolimerlanish jarayonlariga yuqori reaktivlik bilan kirishadi.

Aniqlanishicha, ularning radikal sopolimerlanish kinetikasi bir qator omillarga — avvalo, reaksiya muhit haroratiga, shuningdek somonomerlarning kimyoviy faolligi va qutblilik darajasiga bevosita bog'liq. Ushbu omillar o'sayotgan makrozanjirlarning shakllanish tezligi va yo'nalishiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi.

Bundan tashqari, MAX va MMAX monomerlari faqat zanjir o'sishida emas, balki zanjir uzatish bosqichlarida ham faol ishtirok etishi aniqlangan bo'lib, bu holat

sopolimerlarning molekulyar massasi va tuzilish xususiyatlarini shakllantirishda muhim rol o'ynaydi.

2.4. Sopolimerlarning konversion-kompozitsion birjinsli emasligi.

Sopolimerlanish jarayonida monomerlarning reaksiya qobiliyati turlicha bo'lganligi sababli monomerlar aralashmasi tarkibining o'zgarishi sodir bo'ladi, bu esa tabiiy ravishda hosil bo'lgan sopolimerlar tarkibining o'zgarishiga sabab bo'ladi. Sopolimerlarning eng muhim xususiyatlaridan biri ularning tarkibi bo'yicha bir jinsli emasligidir. Sopolimerlarning molekulyar strukturaviy xarakteristikalarini ma'lum aktivlik konstantalari bo'yicha baholash mumkin. O'zgarish chuqurligi bilan bir vaqtning o'zida monomer aralashmasi $[f]$ va sopolimer $[F]$ ning "oniy tarkibi" ham o'zgaradi. Bu ikki parametr "yalpi" tarkibning molekulyar-strukturaviy bir jinsli emasligini tavsiflaydi. Hosil bo'lgan sopolimerlarning tarkibi bo'yicha bir jinsli emasligi Skeys [158] tomonidan o'rganilgan va keyinchalik Mayer [159] tomonidan bu masalaning qulay tahliliy yechimi topilgan:

$$1 - \frac{[M]}{[M_0]} = 1 - \left[\frac{f_1}{f_{01}} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{f_{02}} \right]^\beta \left[\frac{f_{01} - \mathcal{Z}}{f_1 - \mathcal{Z}} \right]^\gamma \quad [1]$$

bu yerda:

$$\alpha = \frac{r_2}{1 - r_2};$$

$$\beta = \frac{r_1}{1 - r_1};$$

$$\gamma = \frac{1 - [r_1 \cdot r_2]}{[1 - r_1][1 - r_2]};$$

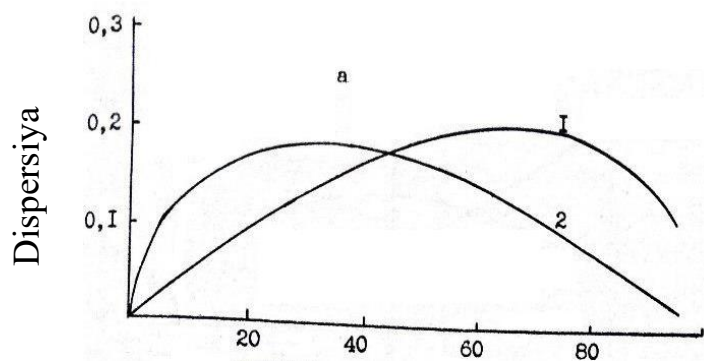
$$\mathcal{Z} = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2};$$

$[M_0]$, $[M]$ - monomerlarning dastlabki va joriy yig'indi konsentratsiyalari;

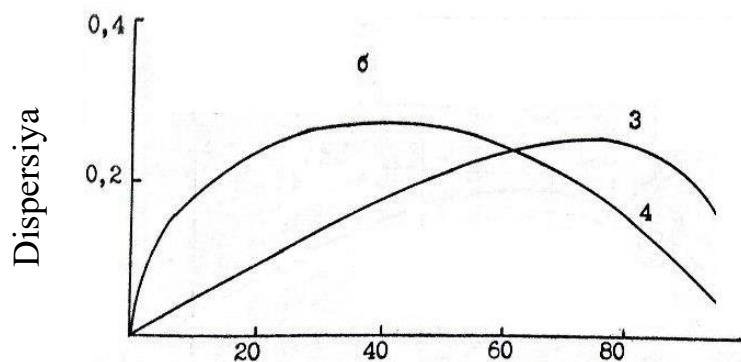
f_{01} , f_{02} , f_1 , f_2 - boshlang'ich va joriy monomer aralashmasidagi mos ravishda M_0 va M ulushlarining molnalari.

[1] tenglama monomer aralashmasining "oniy" tarkibining o'zgarish darajasiga bog'liqligini hisoblashga imkon beradi.

Sopolimerlar strukturasi barcha xarakteristikalarini hisoblashgagina emas, balki zanjirning statik o'sish protsessini bevosita mashinada Monte-Karlo usulida [160] modellashtirishga ham imkon beradigan EHM dan foydalanish katta imkoniyatlar beradi. Hisoblash [161] ishda keltirilgan maxsus tuzilgan "KKH-1" dasturi bo'yicha "Iskra - 226" EHM da grafik bosmaga qayta ishlangan "Robotron - 1154" avtoraqamli bosma qurilmasi yordamida amalga oshirildi. "KKH-1" dasturi binar sopolimerlanishning quyidagi parametrlarini hisoblash imkonini beradi: monomerlar faollik konstantalari: $[r_1$ va $r_2]$; monomer aralashmasining tarkibi $[f_1$ va $f_2]$; sopolimer tarkibi $[F_1$ va $F_2]$; birikish ehtimolligi $[P_{ej}]$; turli ketma-ketliklarning ehtimolliklari va ulushlari $[P\{U_R\}, F, P\{U_R\}]$; bloklarning o'rtacha uzunliklari $[n_1, n_2]$; bloklarning uzunliklar bo'yicha taqsimlanishi ln va lm , shuningdek sopolimerning "oniy" va "o'rtacha" tarkiblari uchun kompozitsion birjinslimaslik parametrlari $[K_m, D, H]$. Dastur BASIK tilida yozilgan.

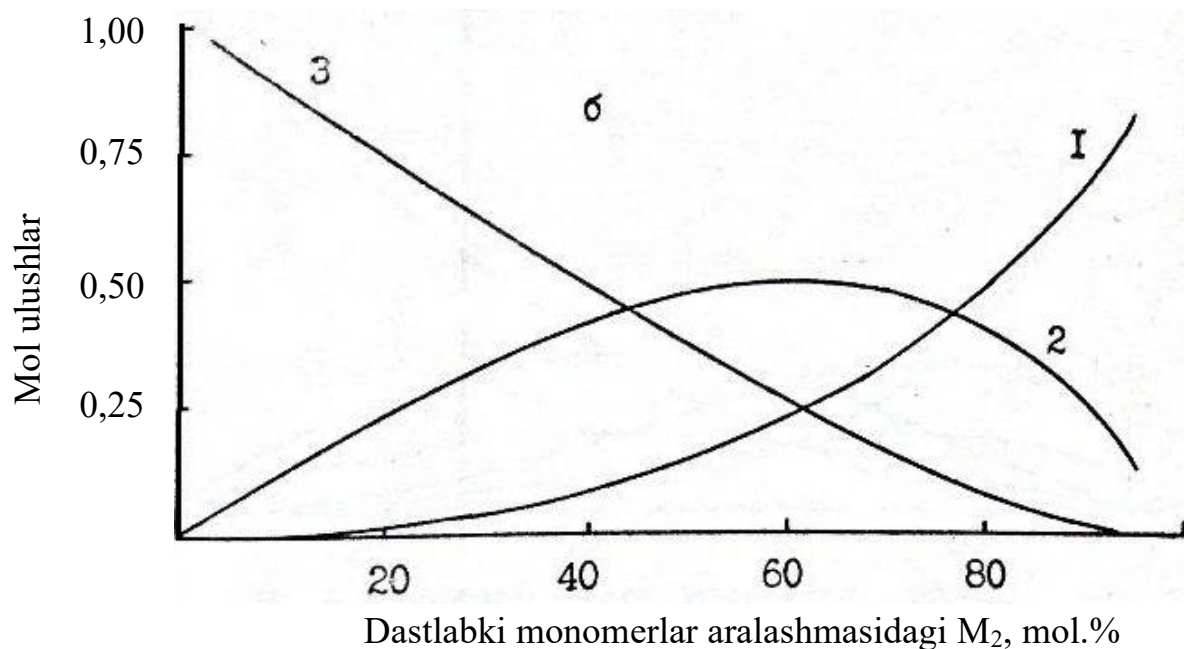
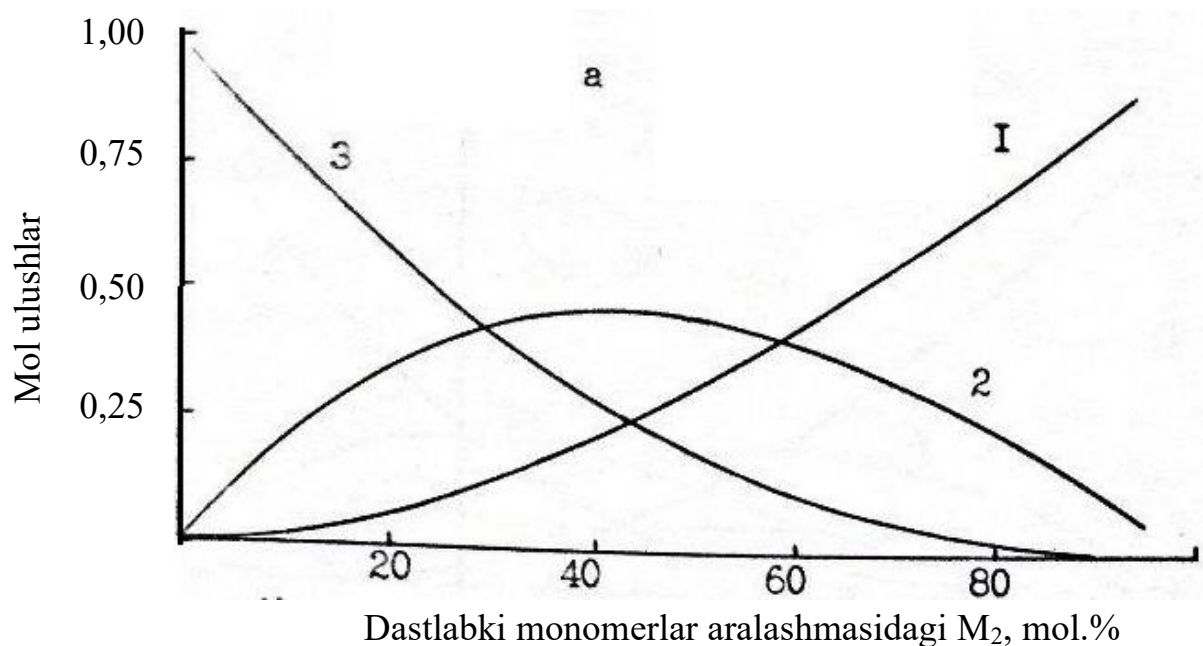


Dastlabki monomerlar aralashmasidagi M_2 , mol.%

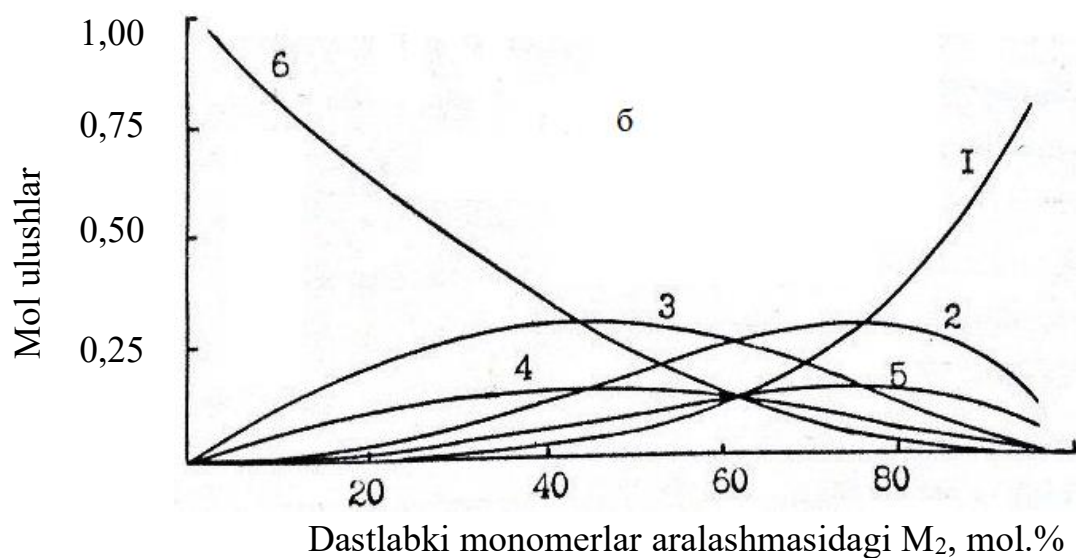
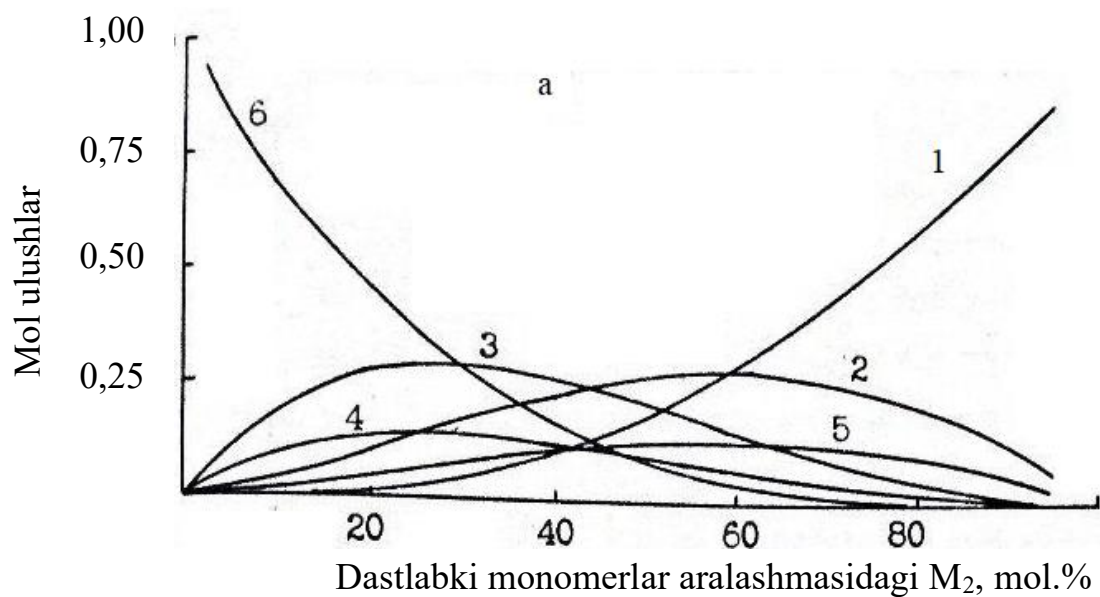


Dastlabki monomerlar aralashmasidagi M_2 , mol.%

23-rasm. Stirol-MAX [a] va stirol-MMAX [b] tizimlari uchun stirol [1,3], MAX [2] va MMAX [4] dispersiyasining boshlang'ich monomer tarkibiga bog'liqligi.



24-rasm. Stirol-MAX [a] va stirol-MMAX [b] tizimlari uchun AA [1], AB + BA [2] va BB [3] diadalar mol ulushlari "oniy" qiymatlarining boshlang'ich monomer tarkibiga bog'liqligi.



25-rasm. StiroI-MAX [a] va stiroI-MMAX [b] tizimlari uchun AAA [1], AAB + BAA [2], ABA [3], BAB [4], BBA + ABB [5] va BBB [6] triadalar mol ulushlari "oniy" qiymatlarining boshlang'ich tarkibga bog'liqligi.

Ushbu bo'limda "KKN-1" dasturi yordamida hisoblangan ma'lumotlar, ya'ni stiroIning MAX va MMAX bilan "oniy" va "o'rtacha" sopolimerlari tarkibining o'zgarishi keltirilgan.

Stirolning MAX bilan sopolimerlanishida sopolimerlarning "oniy" tarkibi konversiya bilan o'zgaradi, bunda jarayonning boshida makromolekulalar monomerlar aralashmasining dastlabki tarkibiga qaraganda stirol bo'g'inlari bilan ko'proq boyigan bo'ladi. Bu hol chuqur o'zgarish darajalarida ham kuzatiladi. Stirolning MMAX bilan sopolimerlanishida esa jarayon boshida makromolekulalar ko'proq MMAX zvenolari bilan boyigan bo'ladi. O'zgarish chuqurligi ortishi bilan makromolekulyar zanjirlardagi zvenolarning MMAX ulushi kamayadi va sopolimerlarning chuqur o'zgarish darajalarida zanjirlar asosan stirol zvenolaridan iborat bo'ladi. Buni "MMK-1" dasturi bo'yicha Monte-Karlo usulida sopolimerlar makromolekulalari tuzilishini modellashtirish natijalari yaxshi ko'rsatadi [23-rasm].

Agar sopolimer tarkibi va monomerlarning birikish ehtimolligi qiymatlari ma'lum bo'lsa, u holda zanjirlardagi zvenolar ketma-ketligining amalga oshish ehtimolliklarini aniqlash qiyinchilik tug'dirmaydi.

Diad ketma-ketliklarning dastlabki aralashma tarkibiga bog'liqligidan ko'rinib turibdiki, MAX va MMAXning stirol bilan sopolimerlari uchun [24-rasm] sopolimerlanish jarayoni "ideal" tizimlarda sodir bo'ladi [$r_1 \cdot r_2$ mos ravishda 1,1454 va 1,002 ga teng]. MAX va MMAXning stirol bilan sopolimerlari uchun gomodiadlar va ayniqsa, MAX yoki MMAX gomotriadlari ulushining ustunligi xosdir. Bu esa stirolning MAX va MMAX bilan sopolimerlanishga moyilligi kamligi bilan bog'liq [25-rasm].

Shunday qilib, "KKN-1" va "MMK-1" dasturlari yordamida o'tkazilgan hisoblashlar sopolimerlar tarkibi va tuzilishidagi kompozitsion-konversion birjinslimaslikni nafaqat miqdoriy baholash, balki chuqur tahlil qilish imkonini beradi. Ushbu usullar jarayonning har bir bosqichida shakllanadigan sopolimerning "oniy" xususiyatlarida ham, sopolimerlanish jarayonining umumiy natijasini aks ettiruvchi "o'rtacha" sopolimer parametrlarida ham farqlarni aniqlash imkonini beradi. Olingan ma'lumotlar jarayonning kinetik va strukturaviy xususiyatlarini aniqroq tavsiflash, shuningdek, konversiya darajasining oshishi bilan monomer aralashmasi tarkibining o'zgarishi ta'sirini hisobga olish imkonini beradi.

Shu tufayli oldindan belgilangan xossalarga ega bo'lgan sopolimerlarni sintez qilish jarayonini, jumladan, ularning tarkibi, mikrostrukturasi va makromolekulyar zanjir bo'ylab bo'g'inlarning taqsimlanishini maqsadli boshqarish imkoniyati paydo bo'ladi. Bu, ayniqsa, talab qilingan fizik-kimyoviy va ekspluatatsion xususiyatlarga ega bo'lgan materiallarni ishlab chiqishda muhimdir, chunki tarkibdagi kichik o'zgarishlar ham polimerlarning yakuniy xususiyatlariga sezilarli ta'sir ko'rsatishi mumkin.

Shuni alohida ta'kidlash lozimki, tarkibi bo'yicha bir xil (kompozitsion jihatdan bir jinsli) sopolimer olish uchun sopolimerlanish jarayonini past, ya'ni chuqur bo'lmagan konversiya darajalarida olib borish maqsadga muvofiqdir. Bunday sharoitda reaksiyon aralashma tarkibidagi o'zgarishlar hali hosil bo'layotgan polimer tuzilishiga sezilarli ta'sir ko'rsatishga ulgurmaydi, natijada sopolimerning tarkibiy bir xilligi saqlanadi.

Shu bilan birga, texnologik nuqtai nazardan yanada samarali va moslashuvchan yondashuv sifatida monomerlar aralashmasining doimiy tarkibini sopolimerlanish jarayonining o'zida barqaror saqlash usuli qo'llaniladi. Bu usul faolroq somonomerni uzluksiz yoki ma'lum vaqt oralig'ida (bo'lib-bo'lib) qo'shib borish orqali amalga oshiriladi. Natijada uning tezroq sarflanishi kompensatsiya qilinadi va tizimdagi kompozitsion og'ishlar minimal darajaga keltiriladi.

Mazkur yondashuv sopolimer tarkibining barqarorligini ta'minlash bilan birga, olinayotgan materialning fizik-kimyoviy xossalarini oldindan boshqarish imkonini ham beradi.

Natijada, ko'rsatilgan hisoblash usullari va texnologik usullarni qo'llash sopolimerlanish jarayonini nazorat qilishning yuqori darajasini ta'minlaydi, natijalarning takrorlanuvchanligini oshiradi va zamonaviy materialshunoslik va sanoat muammolari talablariga javob beradigan bashorat qilinadigan xususiyatlarga ega sopolimerlarni yaratish uchun keng imkoniyatlar ochadi.

2.5. 2-Aminoxinazolon-4 hosilalari bilan kimyoviy barqarorlashtirilgan stiro polimerlarining termik barqarorligini o'rganish

Keyingi yillarda xalq xo'jaligining rivojlanishi bilan polimer materiallar hamda ulardan tayyorlangan buyumlarga bo'lgan ehtiyoj keskin oshdi. Ammo O'rta Osiyoning issiq iqlimi o'ta barqaror polimer buyumlar ishlab chiqarishni taqozo etadi. Hozirgi kunda respublikamizda polistiroidan tayyorlangan turli xil polimer mahsulotlar keng qo'llanilmoqda. Biroq, hozirda ishlab chiqarilayotgan polistirol materiallar yuqori harorat, kislorod, radiatsiya, namlik va boshqa omillar ta'siriga yetarlicha chidamli emas. Shuning uchun polimerlarning termik barqarorligini ularning zanjiriga barqarorlashtiruvchi xossalarni namoyon qiluvchi va strukturasi bo'yicha barqarorlashtirilayotgan obyekt strukturasi yaqin bo'lgan monomer zvenolarni kiritish hisobiga oshirish imkoniyati ma'lum qiziqish uyg'otadi.

Bu, xususan, geterotsiklda faol oltingugurt va azot atomlarini o'z ichiga olgan monomerlarga tegishli, chunki ular destruksiya jarayonida hosil bo'lgan peroksid va gidroperoksid guruhlarini parchalashda ishtirok etadi va zanjirli depolimerlanish jarayonining boshlanishiga sabab bo'ladi.

Ushbu bo'limda termogravimetrik tahlil usuli bilan polimerlar va stiro polimerlarining termik va termooksidlanish destruksiyasini o'rganish natijalari keltirilgan.

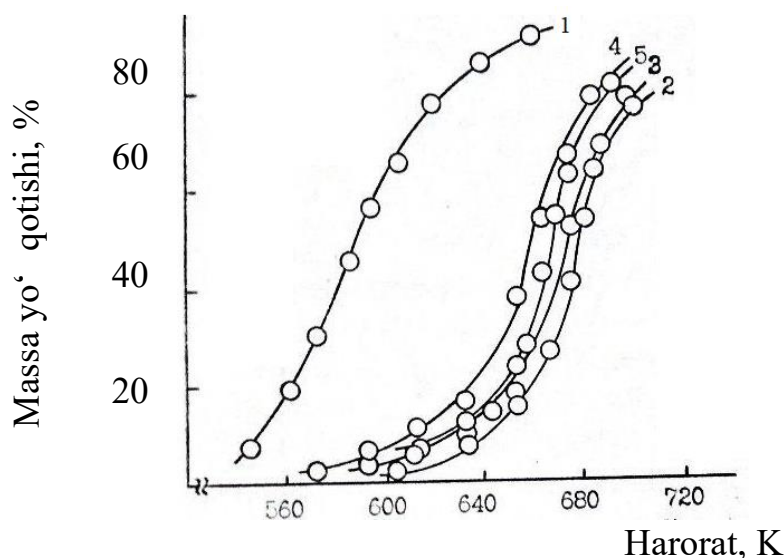
Polistirol va stiro polimerlarining dinamik termogravimetriya natijalari shuni ko'rsatadiki, MAX va MMAX zvenolari bilan modifikatsiyalangan namunalar polistirolga nisbatan yuqori termik barqarorlikka ega. Bunda termik parchalanishning boshlanishi yuqori haroratlar sohasiga siljiydi. Monomer stabilizatorlarning barqarorlashtiruvchi xossalari polimer tarkibida 0,5-1,0 mol.% MAX va MMAX bo'g'inlari bo'lganda eng samarali namoyon bo'ladi [26-27-rasmlar].

Polimer va sopolimerlarning termooksidlanish parchalanishining kinetik egri chiziqlari, odatda, jarayon kechishining yaqqol avtokatalitik xarakterini namoyon qiladi. Bu shuni anglatadiki, destruksiyaning dastlabki bosqichida o'rganilayotgan namunalarning massasi nisbatan sekin kamayadi, chunki faol parchalanish markazlari endigina shakllana boshlaydi va ularning konsentratsiyasi hali katta emas. Ammo harorat va ta'sir etish vaqti ortishi bilan reaksiyaga kirishish qobiliyatiga ega bo'lgan oraliq mahsulotlarning to'planishi sodir bo'ladi, bu esa parchalanish jarayonlarining tezlashishiga olib keladi.

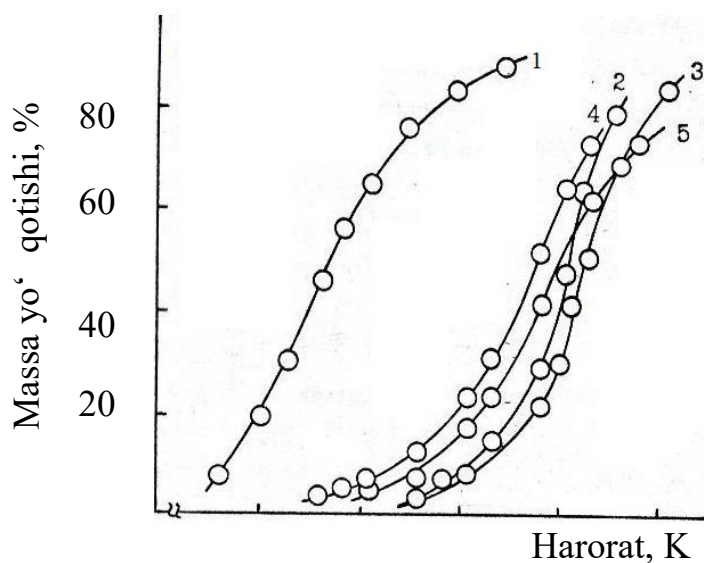
Keyinchalik namuna massasining yo'qolishi ancha tezroq sodir bo'la boshlaydi va nisbatan tor harorat oralig'ida sodir bo'ladi. Parchalanishning sekin bosqichidan tez bosqichga bunday keskin o'tishi termooksidlanish jarayonida hosil bo'ladigan aktiv radikallar va to'yinmagan strukturalar katalizator rolini o'ynay boshlaydi va makromolekulalarning keyingi parchalanish reaksiyalarini tezlashtiradi. Boshqacha qilib aytganda, destruksiya jarayonining o'zi uning yanada rivojlanishiga yordam beradi, bu esa uning avtokatalitik tabiatini belgilaydi.

Parchalanishning avtokatalitik tabiati ko'p jihatdan yuqori kimyoviy faollikka ega bo'lgan oxirgi to'yinmagan guruhlariga ega bo'lgan tuzilmalarning tizimda to'planishi bilan bog'liq. Bu guruhlar oksidlanish va zanjir uzilish reaksiyalariga oson kirishib, yangi aktiv markazlar hosil bo'lishiga yordam beradi. Bu sopolimerlar makromolekulyar zanjirining tasodifiy [statistik] parchalanishi bilan bog'liq deb taxmin qilinadi, bunda zanjirning turli qismlarida uzilish sodir bo'lishi mumkin.

Yuqori haroratda makromolekulalardagi kimyoviy bog'larning mustahkamligi sezilarli darajada pasayadi, bu esa ularning uzilishini osonlashtiradi va quyi molekulyar mahsulotlarning hosil bo'lishini tezlashtiradi. Natijada polimerlarning zanjirli strukturalari asta-sekin buziladi, termooksidlanish parchalanish jarayoni esa ko'chkisimon xarakterga ega bo'ladi. Shunday qilib, ko'rsatilgan omillarning yig'indisi - bog'lar mustahkamligining pasayishi, faol oraliq birikmalarning to'planishi va ularning katalitik ta'siri - kinetik egri chiziqlarning xususiyatlarini va polimer materiallarning parchalanish mexanizmini belgilaydi.



26-rasm. Polistirol [1] va 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,0; 5 - 3,0 mol.% MAX bilan stirol sopolimerlari massa yo'qotishining havo atmosferasidagi haroratga bog'liqligi; qizdirish tezligi 6,9 grad/min.



27-rasm. Polistirol [1] va 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,0; 5 - 3,0 mol.% MMAX bilan stirol sopolimerlari massa yo'qotishining havo atmosferasidagi haroratga bog'liqligi; qizdirish tezligi 6,9 grad/min.

9-jadvalda polimerlar va stirol sopolimerlari namunalarining termogravimetrik tahlilining eksperimental natijalari keltirilgan bo'lib, ulardan ko'rinib turibdiki, polimer zanjiriga barqarorlashtiruvchi fragmentlarni kiritish nafaqat namunalarning massa yo'qotishining boshlanish haroratini, balki parchalanishning boshla-

nish haroratini ham oshirishga yordam beradi. Parchalanishning maksimal tezligi ham barqarorlashmagan namunaga nisbatan yuqori haroratlar sohasiga siljiydi. Bu, aftidan, MAX va MMAX bo'g'inlarining kinetik zanjir parchalanishini blokirovkalash effekti bilan bog'liq. MAX va MMAX ning stirol bilan sopolimerlangan monomer zvenolari quyi molekulyar analoglariga nisbatan kuchli barqarorlashtiruvchi ta'sir ko'rsatadi.

9-jadval

Havo atmosferasida kimyoviy barqarorlashtirilgan polistirol namunalarining termooksidlanish destruksiya parametrlari [qizdirish tezligi - 6,9 grad/min.].

Stabilizatorning miqdori, mol.%	Parchalanishning boshlanish harorati, K	Massa yo'qotishning maksimal tezligi harorati, K	Maksimal massa yo'qotish, 650 K da	Termooksidlanish destruksiya E, kJ/mol
Stirolning MAX bilan sopolimeri				
0	570	606	95	172,2
0,5	576	718	13,50	262,1
1,0	543	708	20,95	229,2
2,0	563	710	28,38	218,0
3,0	546	723	18,20	215,1
Polistirol + MAX [mexanik aralashma]				
0,5	573	698	39,41	198,2
1,0	529	684	43,24	187,1
2,0	542	672	64,68	179,3
3,0	531	665	76,42	177,2
Stirolning MMAX bilan sopolimeri				
0	570	606	95	172,0
0,5	584	736	12,16	237,8
1,0	561	742	10,80	202,7
2,0	560	718	30,40	211,1
3,0	540	711	22,97	201,3
Polistirol + MMAX [mexanik aralashma]				
0,5	578	704	29,23	201,1
1,0	551	701	36,34	195,2
2,0	541	692	58,21	182,3
3,0	538	679	79,42	179,5

Buni intensiv parchalanishning boshlanishi va oxiri orasidagi harorat intervali ham tasdiqlaydi. Bu interval har doim kimyoviy bogʻlangan stabilizatorlar holida mexanik aralashma bilan stabilizatsiyalashga qaraganda kattaroq boʻladi. Stirol sopolimerlarining MAX va MMAX bilan termooksidlanish destruksiyasida barqarorlashtiruvchi taʼsiri makromolekulalar destruksiyasida geterotsiklik fragmentlar hosil boʻlishi bilan bogʻliq.

Stirolning MAX va MMAX bilan polimerlari va sopolimerlarining parchalanish jarayonining faollanish energiyasini aniqlash uchun massa oʻzgarishi tezligining $1/T$ ga bogʻliqligi grafiqi qurildi. 9-jadvaldan koʻrinib turibdiki, MAX va MMAX zvenolarining kam miqdorda kiritilishi termik oksidlanish parchalanishining kutilgan faollanish energiyasini quyi molekulyar analoglarga, shuningdek, barqarorlashtirilmagan polistirolga nisbatan 29,3 kJ/mol ga oshishiga olib keladi. Bu, shubhasiz, ichki molekulyar barqarorlashtirishning yuqori samaradorligidan dalolat beradi.

Sinov natijalari shuni koʻrsatdiki, stirol makromolekulyar zanjiriga kimyoviy bogʻlangan MAX va MMAX zvenolarining nisbatan yuqori miqdorlarida barqarorlashtirish taʼsirining pasayishi kuzatiladi. Bu, aftidan, ortiqcha erkin radikallarning hosil boʻlishi bilan bogʻliq boʻlib, ularning bir qismi termooksidlanish destruksiyasi jarayonini boshlash uchun sarflanadi. Stabilizator konsentratsiyasidan destruksiya tezligi oʻzgarishining bunday xarakteri turli kimyoviy tabiatga ega boʻlgan koʻpchilik antioksidantlar uchun xosdir.

Shunday qilib, derivatografik tadqiqotlar natijalari shuni koʻrsatdiki, biz sintez qilgan stirolning toʻyinmagan 2-aminoxinazolon-4 hosilalari bilan sopolimerlari barqarorlashtirilmagan polistirol namunalariga nisbatan yuqori termik barqarorlik bilan tavsiflanadi. Bu destruksiya boshlanishining yuqori haroratlarida, massa yoʻqotishning sekinlashgan tezligida va termooksidlanish parchalanishining asosiy bosqichlarining yuqori haroratlar sohasiga siljishida namoyon boʻladi.

Ushbu sopolimerlarning yuqori barqarorligi, ehtimol, ularning tuzilishida 2-aminoxinazolon-4 ning funksional fragmentlari mavjudligi bilan bog‘liq bo‘lib, ular makromolekulyar zanjirga barqarorlashtiruvchi ta’sir ko‘rsatishga qodir. Bu fragmentlar qizdirilganda sodir bo‘ladigan radikal jarayonlarning rivojlanishiga to‘sqinlik qilishi, shuningdek, makromolekula ichida energiyaning qayta taqsimlanishiga yordam berishi va shu bilan kimyoviy bog‘larning uzilish ehtimolini kamaytirishi mumkin.

Bundan tashqari, ko‘rsatilgan funksional guruhlarining polimer zanjiriga kiritilishi molekulalararo o‘zaro ta’sirlarning sezilarli darajada barqaror shakllanishiga olib kelishi mumkin. Bunday barqaror o‘zaro ta’sirlar, jumladan vodorod bog‘lari, Van-der-Vaals kuchlari va boshqa dispersiya kuchlari, polimerlarning ichki strukturasini mustahkamlashga xizmat qiladi va ularning makroskopik xossalarini yaxshilaydi. Natijada, materialning termik ta’sirga chidamliligi oshadi, ya’ni u yuqori harorat sharoitida deformatsiyalanish yoki mexanik xossalarini yo‘qotish xavfi kamayadi. Shu bilan birga, bu mexanizm sopolimerlarning yuqori ekspluatatsion ishonchliligini ta’minlaydi va ularni sanoat sharoitida uzoq muddatli foydalanish uchun maqbul qiladi. Bundan tashqari, molekulalararo mustahkamlikning oshishi materialning kimyoviy barqarorligini ham kuchaytiradi, bu esa yuqori harorat va agressiv kimyoviy muhitda ishlash imkoniyatini kengaytiradi. Shu tarzda, funksional guruhlarining strategik tanlanishi va ularni polimer zanjiriga integratsiyasi sopolimerlarning termik va mexanik xossalarini optimallashtirishda muhim rol o‘ynaydi. O‘tkazilgan tadqiqotlar natijalari ushbu sopolimerlarning amaliy qo‘llanilishi uchun katta imkoniyatlar mavjudligini ko‘rsatadi. Ularning oshirilgan termik barqarorligi sababli, yuqori harorat va termik yuklamalar sharoitida ishlatiladigan polistirol asosidagi materiallar ishlab chiqarishda samarali foydalanish mumkin.

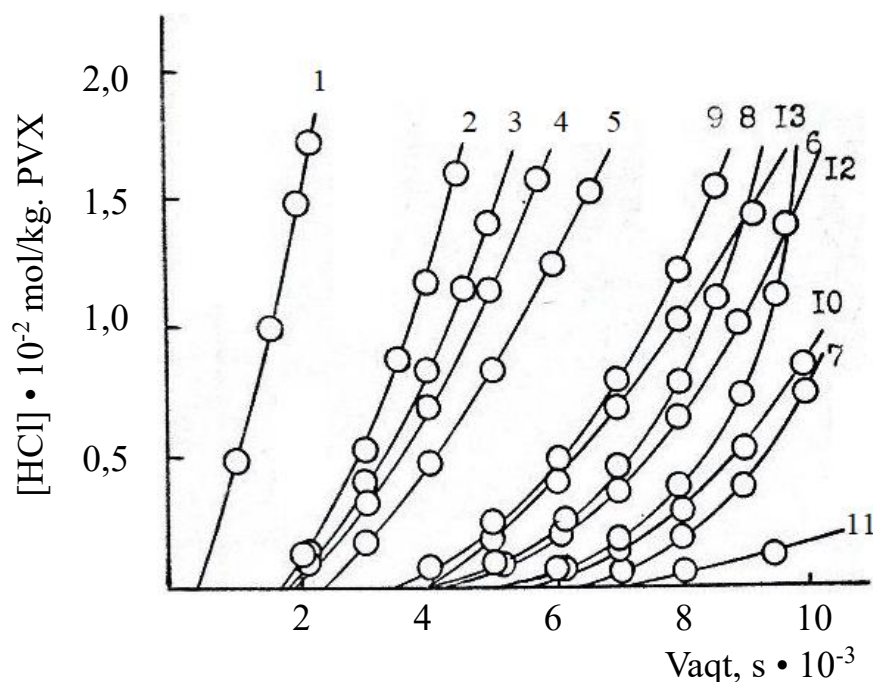
Mazkur sopolimerlardan foydalanish qo‘shimcha stabilizatorlar kiritish zaruratini kamaytiradi yoki butunlay bartaraf etadi. Natijada materiallarning issiqlikka chidamliligi, mexanik mustahkamligi hamda uzoq muddatli ekspluatatsion barqarorligi oshadi. Shu bilan birga, bu yondashuv polimer mahsulotlarning

qo‘llanilish sohasini kengaytirish, ularning texnik va iste‘mol xossalarini yaxshilash hamda ishlab chiqarish jarayonini soddalashtirish imkonini beradi.

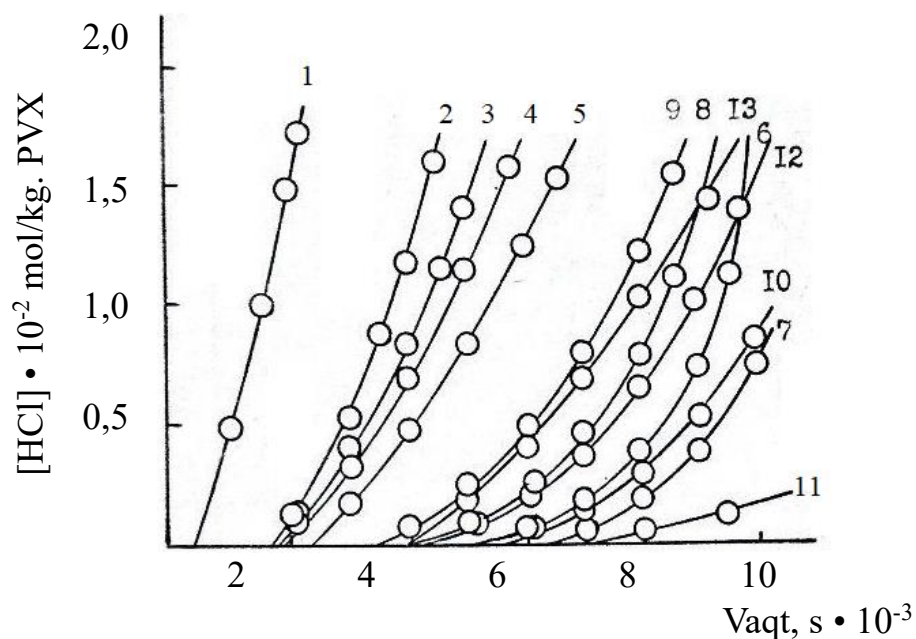
2.6. Polivinilxloridni to‘yinmagan 2-aminoxinazolon-4 hosilalari va ularning polimerlari ishtirokida degidroxlorlash jarayonini o‘rganish

Polivinilxloridni degidroxlorlash jarayoniga monomer va polimer stabilizatorlarning ta‘sirini o‘rganish va ularning barqarorlashtiruvchi samaradorligini aniqlash maqsadida polivinilxlorid kompozitsiyalari bir qator sinovlardan o‘tkazildi. PVX namunalarining termik barqarorligiga monomer va polimer stabilizatorlar - 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining barqarorlashtiruvchi ta‘siri polivinilxloridni kislorod oqimida $448 \pm 0,5$ K da degidroxlorlash jarayonining kinetikasini o‘rganish orqali o‘rganildi. Kompozitsiyada stabilizatorlarning bir tekis taqsimlanishiga ikkala komponentni siklogeksanonda eritish va keyinchalik ularni etanolga birgalikda cho‘ktirish orqali erishildi.

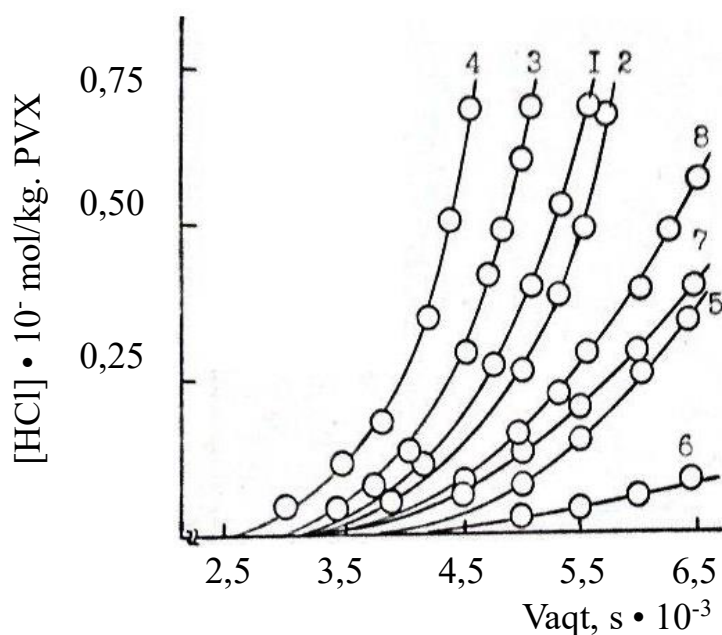
Polivinilxloridga nisbatan stabilizatorlarning barqarorlashtiruvchi ta‘sirini aniqlash bo‘yicha o‘tkazilgan tadqiqot natijalari 10-jadvalda keltirilgan. 10 va 28-31-rasmlarda ko‘rsatilgan. Jadval ma‘lumotlaridan ko‘rinib turibdiki. 10-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, PVX kompozitsiyasi tarkibiga polimer stabilizatorlar kiritilganda, PVXdan vodorod xlorid ajralib chiqishining induksion davri ortadi. Shu bilan birga, 448 K haroratda barqarorlashtirilgan PVXda HCl ajralishining boshlanishi 5 daqiqadan keyin kuzatiladi. MAX, PMAX, MMAX, PMMAX, KAX, PKAX, FAX va PFAX monomer va polimer stabilizatorlari ishtirokida vodorod xloridning ajralib chiqishi boshlanish vaqtining keskin ortishi va vodorod xloridning ajralib chiqish tezligining sezilarli darajada pasayishi kuzatiladi. Jarayonning boshlang‘ich qismlarida vodorod xloridning chiqib ketish kinetik egri chiziqlari [28-31-rasmlar] chiziqli bo‘ladi.



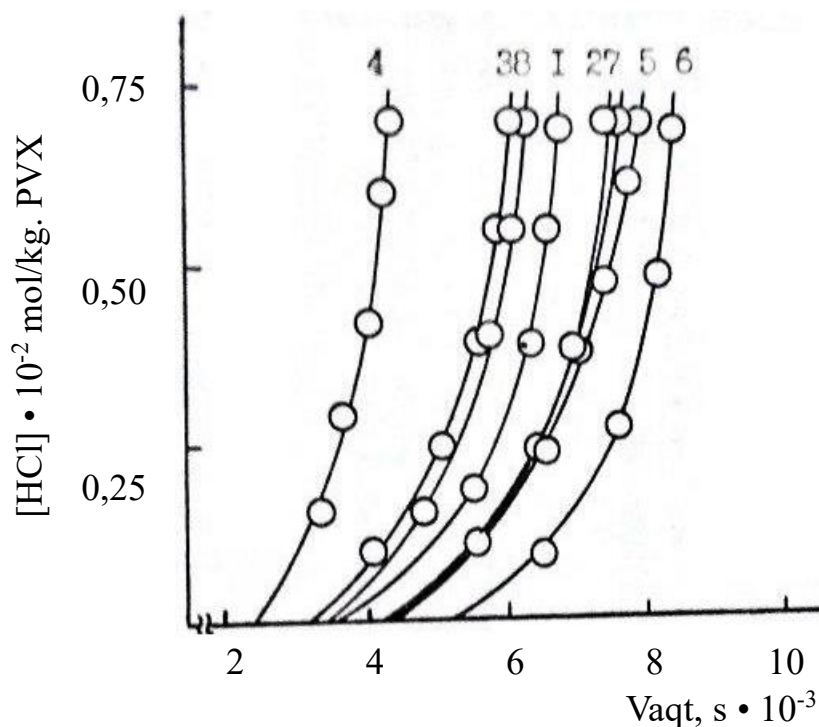
28-rasm. PVX ning kalsiy stearat [2,3,4,5], MAX [6,7,8,9] va PMAX [10,11,12,13] ishtirokida termooksidlanish destruksiyasini degidroxlorlash kinetikasi. Qo‘shimcha miqdori mos ravishda: 1 - 0,0; 2,6,10 - 0,5; 3,7,11 - 1,0; 4,8,12 - 2,0; 5,9,13 - 3,0 mol.%. Kislorod berish tezligi 0,12 l/min. $T = 448 \pm 0,5$ K.



29-rasm. PVX ning kalsiy stearat [2,3,4,5], MMAX [6,7,8,9] va PMMAX [10,11,12,13] ishtirokida termooksidlanish destruksiyasini degidroxlorlash kinetikasi. Qo‘shimcha miqdori mos ravishda: 1 - 0,0; 2,6,10 - 0,5; 3,7,11 - 1,0; 4,8,12 - 2,0; 5,9,13 - 3,0 mol.%. Kislorod berish tezligi 0,12 l/min. $T = 448 \pm 0,5$ K.



30-rasm. PVX ning KAX [1,2,3,4] va PKAX [5,6,7,8] ishtirokida termooksidlanish destruksiyasini degidroxlorlash kinetikasi. Qo‘shimcha miqdori mos ravishda: 1,5 - 0,5; 2,6-1,0; 3,7-2,0; 4,8-3,0 mol.%. Kislorod berish tezligi 0,12 l/min. $T = 448 \pm 0,5$ K.



31-rasm. PVX ning FAX [1,2,3,4] va PFAX [5,6,7,8] ishtirokida termooksidlanish destruksiyasini degidroxlorlash kinetikasi. Qo‘shimcha miqdori mos ravishda: 1,5 - 0,5; 2,6-1,0; 3,7-2,0; 4,8-3,0 mol.%. Kislorod berish tezligi 0,12 l/min. $T = 448 \pm 0,5$ K.

Agar PVX ni monomer va polimer stabilizatorlar ishtirokida degidroxlorlash tezligini taqqoslasak, polimer stabilizatorlar ishtirokida PVXdan vodorod xloridning ajralib chiqish tezligi past molekulyar analoglar ishtirokidagiga qaraganda har doim pastroq bo'lishi kuzatiladi. Xuddi shunday qonuniyat vodorod xlorid ajralib chiqish boshlagan vaqtni aniqlashda ham kuzatiladi.

Bu, aftidan, xinazonon guruhlarining zichlashishi, shuningdek, 2-aminoxinazonon-4 fragmentining protonoakseptorlik xususiyatini kuchaytiruvchi endotsiklik azot elektron zichligining ortishi bilan bog'liq. 2-Aminoxinazonon-4 polimer hosilalarining yuqori barqarorlashtiruvchi xususiyatlari, shuningdek, polimer stabilizatorlarning yuqori haroratlarda uchuvchanlikni kamaytirishi va ularning PVX bilan ko'proq mos kelishi hamda shu bilan barqarorlashtiruvchi ta'sir samaradorligini oshirishga yordam berishi bilan izohlanadi, natijada PVXning termooksidlanish destruksiyasi ingibirlanadi. 2-Aminoxinazonon-4 ning to'yinmagan hosilalari va ularning polimerlari ishtirokida PVXni degidroxlorlash tezligi PVXning barqarorlashtirilmagan namunalariga nisbatan taxminan 4-17 baravar kamayishi aniqlandi. Polimer va monomer stabilizatorlardan 0,5-1,0 mol.% qo'shilganda eng katta stabillash effektiga erishish tajribada aniqlangan. Ularning miqdorini yanada oshirish barqarorlashtirish samarasining pasayishiga olib keladi. 28-31-rasmlardan ko'rinib turibdiki, polimer va monomer stabilizatorlar ajralib chiqadigan NS1 miqdorini sezilarli darajada kamaytiradi va PMAX eng samarali bo'lib chiqdi. O'tkazilgan tajribalar asosida 2-aminoxinazonon-4 hosilalarining polimer va monomer stabilizatorlari odatda PVXni barqarorlashtirishda qo'llaniladigan sanoat miqyosidagi kalsiy stearat stabilizatoridan samaraliroq ekanligi aniqlandi.

Shunday qilib, o'tkazilgan tadqiqotlar natijalari shuni ko'rsatadiki, sintez qilingan 2-aminoxinazonon-4 hosilalari polimer stabilizatorlari sifatida yuqori samaradorlikka ega bo'lib, ular vinilxlorid asosidagi polimerlar hamda boshqa xlor tutuvchi polimerlar va sopolimerlar uchun muhim ahamiyat kasb etadi. Mazkur birikmalar polimer zanjirlarining termik va oksidlovchi parchalanish jarayonlariga chidamliligini oshiradi, natijada materiallarning ekspluatatsion xossalari, jumladan,

issiqlikka bardoshliligi, mexanik mustahkamligi va rang barqarorligi sezilarli darajada yaxshilanadi.

10-jadval.

2-Aminoxinazolon-4 hosilalari monomerlari va polimerlari miqdorining polivinilxloridni degidroxlorlash jarayoniga ta'siri.

Kislorod berish tezligi 0,12 l/min. T = 448 ± 0,5 K.

Polimer va monomer stabilizatorli PVX	Stabilizator miqdori, mol. %	Kislorod oqimida 448 K da induksion davr, t • 10 ² sek.	HCl ajralib chiqish tezligi, V • 10 ⁶ mol/kg•s.
PVX	0	3,5	8,75
PVX + MAX	0,5	47,4	1,82
	1,0	60,0	1,68
	2,0	37,8	1,90
	3,0	34,8	2,26
PVX + PMAX	0,5	55,2	1,74
	1,0	70,8	1,54
	2,0	41,4	1,89
	3,0	39,0	2,10
PVX + MMAX	0,5	28,2	3,84
	1,0	33,6	2,38
	2,0	23,4	3,49
	3,0	16,8	2,50
PVX + PMMAX	0,5	34,8	2,22
	1,0	42,6	1,87
	2,0	30,6	3,38
	3,0	29,4	3,65
PVX + KAX	0,5	29,4	3,68
	1,0	31,2	3,77
	2,0	28,8	3,12
	3,0	25,8	4,16
PVX + PKAX	0,5	36,6	1,93
	1,0	41,4	1,98
	2,0	33,6	2,35
	3,0	31,8	3,01
PVX + FAX	0,5	35,4	2,32
	1,0	40,2	2,04
	2,0	31,8	3,30
	3,0	24,6	4,51
PVX + PFAX	0,5	43,8	2,21
	1,0	51,5	1,82
	2,0	41,4	1,99
	3,0	32,4	2,48
PVX + Ca stearat	0,5	16,8	2,53
	1,0	18,0	2,68
	2,0	18,6	3,29
	3,0	23,4	4,23

Bundan tashqari, ushbu hosilalar degidroxlorlash jarayonining samarali ingibitorlari sifatida ham faoliyat ko'rsatadi. Ular polimer zanjirlaridan vodorod xloridning ajralib chiqishini sekinlashtiradi, shu orqali zanjirli degradatsiya reaksiyalarining tezlashishini cheklaydi va materialning ichki strukturasi saqlab qolishga yordam beradi. Natijada, polimerlarning termik va kimyoviy barqarorligi sezilarli darajada oshadi, bu esa ularning uzoq muddatli ekspluatatsiyasini ta'minlaydi. Shu bilan birga, degidroxlorlash jarayonining samarali inhibitsiyasi polimer materiallarning sanoat va amaliy qo'llanilish doirasini kengaytiradi, chunki bu ularni yuqori harorat va agressiv kimyoviy muhit sharoitida ishlatishga imkon beradi. Bundan tashqari, molekulalararo o'zaro ta'sirlarning mustahkamlanishi va degradatsiya jarayonlarining sekinlashuvi polimerlarning mexanik xossalari saqlashga, ularning chidamliligi va ishonchliligini oshirishga xizmat qiladi. Shu tarzda, ushbu hosilalarning integratsiyasi polimerlarning barqarorligini optimallashtirish va ularni ilg'or texnologik jarayonlarda qo'llash imkoniyatlarini sezilarli darajada kengaytiradi.

Natijada, 2-aminoxinazolon-4 hosilalarini polimer tizimlarga integratsiya qilish orqali xlorli polimerlar asosidagi mahsulotlarning sifat ko'rsatkichlarini sezilarli darajada oshirish mumkinligi ilmiy jihatdan isbotlandi. Ushbu birikmalar polimer zanjirlarida degradatsiya jarayonlarini sekinlashtirib, materiallarning termik va kimyoviy barqarorligini yaxshilaydi, shu bilan ularning xizmat muddatini uzaytiradi. Bundan tashqari, 2-aminoxinazolon-4 hosilalari tashqi omillar, jumladan yuqori harorat, namlik va agressiv kimyoviy muhit ta'siriga nisbatan polimerlarning chidamliligini kuchaytiradi. Shu tarzda, ushbu hosilalarning qo'llanilishi xlorli polimerlar asosidagi mahsulotlarning sanoat va amaliy qo'llanilish salohiyatini oshirish, ularning ishonchliligini va ekspluatatsion barqarorligini ta'minlashda muhim rol o'ynaydi.

III BOB. TAJRIBA QISMI (Tadqiqot ob'yekti va usullari)

3.1. Dastlabki moddalar va erituvchilarni sintez qilish va tozalash.

Stirol (ST) tayyorlash jarayonida uning tarkibidagi gidroksinon kabi oksidlovchi moddalarni yo'qotish uchun avvalo 5% li ishqor eritmasi bilan bir necha marta yuvildi. Bu bosqich ST ning saqlanish davrida polimerlanishini oldini olish va keyingi sintez jarayonlarida yuqori tozalikni ta'minlash uchun zarurdir. Yuvish jarayonidan so'ng, eritmani neytral reaksiyagacha distillangan suv bilan yuvish amalga oshirildi, bu esa ishqoriy yoki kislotali qoldiqlarni butunlay yo'q qilishi va stirolning kimyoviy barqarorligini oshiradi.

Keyingi bosqichda, tozalangan stirolni quritish maqsadida kalsiy xlorid bilan 24 soat davomida quritildi. Quritish jarayoni suvning qolishini oldini olib, polimerlanish reaksiyalariga salbiy ta'sir ko'rsatmaslikni ta'minlaydi. Quritilgan stirol vakuum ostida, azot oqimi bilan haydaldi, bu esa havodagi kislorod bilan kontakti minimallashtiradi va pre-polimerlanish jarayonini sekinlashtiradi.

Tayyor mahsulotning qaynash nuqtasi 320 K darajaga teng bo'lib (2,66 kPa bosim ostida), zichligi esa $d_{20} = 1,5462$ [36] sifatida o'lchandi. Bu parametrlar stirolning fizik-kimyoviy xossalarini, shu jumladan uning tozaligi, bug'lanish tezligi va keyingi polimerlanish reaksiyalarida ishlash imkoniyatini tavsiflaydi. Shu tarzda tayyorlangan ST yuqori tozalikka ega bo'lib, sanoat va laboratoriya sharoitida polimerlar, xususan polistirol va boshqa kopolymerlar sintezida ishlatilishi mumkin.

2-metakrilolaminoksinazolon-4 (MAX) sintezi

Sintez jarayoni mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og'izli kolbada amalga oshirildi. Avval 16,1 g (0,1 mol) 2-aminoksinazolon-4 va 10,1 g (0,1 mol) trietilamin (TEA) kolbaga solindi, so'ngra 400 ml absolyut dimetilformamid (DMFA) qo'shildi. Ushbu eritma doimiy mexanik aralashtirish ostida bir hil bo'lguncha aralashtirildi.

Keyingi bosqichda, tayyor eritmaga 100 ml DMFA ga oldindan eritilgan 10,5 g (0,1 mol) metakril kislota xlorangidridi tomchilab qo'shildi. Tomizma jarayoni ning sekin va nazorat ostida olib borilishi reaksiyaning boshida yon reaksiyalarning kamayishiga xizmat qiladi. Reaktsion aralashma 363 K da 6 soat davomida

aralashtirib qizdirildi, bu vaqt mobaynida aminoguruhlar metakril kislota xlorangidridi bilan yuqori samaradorlikda kovalent bog'lanish hosil qiladi.

Reaksiya tugagach, aralashma 100 ml suv bilan ishlov berildi, natijada hosil bo'lgan cho'kma ajralib chiqdi. Cho'kma filtr orqali ajratildi, keyin quritildi va oxirgi tozalash bosqichi sifatida spirtidan qayta kristallanadi. Shu tartibda olingan 2-metakrilolaminoksinazolon-4 ning umumiy unumi 13,6 g bo'lib, bu 59% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 523–524 K sifatida aniqlangan.

Ushbu sintez metodikasi yuqori selektivlikka ega bo'lib, 2-aminoksinazolon-4 ning aminoguruhlari bilan metakril kislota xlorangidridi o'rtasida samarali amid hosil bo'lishini ta'minlaydi. Natijada olingan MAX polimerlanish reaksiyalarida monomer sifatida ishlatilishi va polimer materiallarni ichki stabilizatsiya qilishda qo'llanishi mumkin.

2-Krotonoilaminoksinazolon-4 (KAX) sintezi

2-Krotonoilaminoksinazolon-4 (KAX) sintezi mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og'izli kolbada amalga oshirildi. Avval kolbaga 3,2 g [0,02 mol) 2-aminoksinazolon-4 va 2,0 g [0,02 mol) trietilamin (TEA) solindi, so'ngra 100 ml absolyut dimetilformamid (DMFA) qo'shildi. Eritma doimiy mexanik aralashtirish ostida bir hil bo'lguncha aralashtirildi, bu esa aminoguruhlar bilan TEA ning kompleks hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Keyingi bosqichda, tayyor eritma ostiga 50 ml DMFA ga oldindan eritilgan 2,0 g (0,02 mol) kroton kislota xlorangidridi tomchilab qo'shildi. Tomizish jarayoni sekin va nazorat ostida olib borilib, yon reaksiyalarning oldini olishga xizmat qiladi. Reaksion aralashma 263 K da 6 soat davomida aralashtirib qizdirildi, bu vaqt mobaynida aminoguruhlar kroton kislota xlorangidridi bilan yuqori samaradorlikda kovalent bog'lanish hosil qiladi va krotonoil amid hosil bo'ladi.

Reaksiya tugagach, aralashma suv bilan ishlov berildi, natijada hosil bo'lgan cho'kma ajralib chiqdi. Cho'kma filtr orqali ajratildi, quritildi va oxirgi tozalash bosqichi sifatida spirtidan qayta kristallanadi. Shu tarzda olingan KAX ning umumiy

unumi 2,5 g bo'lib, bu 55% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 471–473 K sifatida aniqlangan.

Ushbu sintez protsedurasi kroton kislota xlorangidridi bilan 2-aminoxinazon-4 ning aminoguruhlarini o'rtasida samarali amid hosil bo'lishini ta'minlaydi. Natijada olingan KAX polimerlanish jarayonlarida monomer sifatida ishlatilishi yoki PVX va boshqa polimerlarni ichki stabilizatsiya qilishda qo'llanilishi mumkin.

2-Fenilakriloilaminoxinazon-4 (FAX) sintezi

2-Fenilakriloilaminoxinazon-4 (FAX) sintezi 2-krotonoilaminoxinazon-4 sintezi metodikasiga muvofiq amalga oshirildi. Ushbu sintez jarayoni mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og'izli kolbada bajarildi. Avval kolbaga 3,2 g (0,02 mol) 2-aminoxinazon-4 va 2,0 g [0,02 mol] trietilamin (TEA) solindi, so'ngra reaksiya eritma sifatida ishlatiladigan mos hajmdagi dimetilformamid (DMFA) qo'shildi. Eritma doimiy mexanik aralashtirish ostida bir hil bo'lguncha aralashtirildi, bu esa aminoguruhlar bilan TEA ning kompleks hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Keyingi bosqichda, tayyor eritma ostiga 3,5 g (0,02 mol) dolchin kislota xlorangidridi tomchilab qo'shildi. Tomizish jarayoni sekin va nazorat ostida olib borilib, yon reaksiyalarning oldini olishga xizmat qiladi. Reaksiya aralashma sharoitida aminoguruhlar dolchin kislota xlorangidridi bilan yuqori samaradorlikda kovalent bog'lanish hosil qiladi va fenilakriloil amid hosil bo'ladi.

Reaksiya tugagach, hosil bo'lgan mahsulot filtr orqali ajratildi, quritildi va oxirgi tozalash bosqichi sifatida qayta kristallanadi. Shu tarzda olingan 2-fenilakriloilaminoxinazon-4 ning umumiy unumi 2,0 g bo'lib, bu 36% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 568 K sifatida aniqlangan.

Ushbu sintez protsedurasi aminoguruhlarning fenilakriloil xlorangidridi bilan yuqori selektivlikda reaksiyaga kirishini ta'minlaydi. Natijada olingan FAX monomer sifatida polimerlanish jarayonlarida ishlatilishi yoki PVX va boshqa polimerlarni ichki stabilizatsiya qilishda qo'llanilishi mumkin. Shu tarzda turli xil aminoxinazon hosilalari — MAK, KAX va FAX — o'zining kimyoviy xossalari ko'ra polimer materiallarda samarali stabilizator sifatida ishlatilishi mumkin.

3-Metil-2-metakrilolaminoxinazolon-4 (MMAX) sintezi

3-Metil-2-metakrilolaminoxinazolon-4 (MMAX) sintezi mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og‘izli kolbada amalga oshirildi. Avval kolbaga 17,5 g (0,1 mol) 3-metil-2-aminoxinazolon-4 solindi. Shu bilan birga, 10,1 g (0,1 mol) trietilamin (TEA) va 400 ml absolyut dimetilformamid (DMFA) qo‘shildi, eritma doimiy mexanik aralashtirish ostida bir hil bo‘lguncha aralashtirildi.

Keyingi bosqichda 10,5 g (0,1 mol) metakril kislota xlorangidridi tomchilab qo‘shildi. Tomizish jarayoni sekin va nazorat ostida olib borildi, bu esa yon reaksiyalarni minimallashtirishga xizmat qiladi. Reaksion aralashma 363 K da 6 soat davomida aralashtirib qizdirildi, bu vaqt mobaynida aminoguruhlar metakril kislota xlorangidridi bilan yuqori selektivlikda kovalent bog‘lanish hosil qiladi va metakril amid guruhlarini shakllantiradi.

Qizdirish bosqichi tugagach, aralashma xona haroratigacha sovutildi. Hosil bo‘lgan cho‘kma filtr orqali ajratildi, suv bilan yuvildi va oxirgi tozalash bosqichi sifatida etil spirtida qayta kristallandi. Shu tarzda olingan MMAX ning umumiy unumi 16,2 g bo‘lib, bu 67% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 493–495 K sifatida aniqlangan.

Ushbu sintez protsedurasi 3-metil-2-aminoxinazolon-4 ning aminoguruhlari bilan metakril kislota xlorangidridi o‘rtasida yuqori samaradorlikdagi reaksiyani ta’minlaydi. Natijada olingan MMAX polimerlanish jarayonlarida monomer sifatida ishlatilishi yoki PVX va boshqa polimerlarni ichki stabilizatsiya qilishda samarali qo‘llanilishi mumkin.

2-Aminoxinazolon-4 sintezi

2-Aminoxinazolon-4 sintezi [120] bo‘yicha amalga oshirildi. Avval 24 g (0,3 mol) kalsiy sianamid, 40 ml suv va 10 ml konsentrlangan xlorid kislota birlashtirildi. Hosil bo‘lgan aralashma xona haroratida 1 soat davomida mexanik aralashtirilgan holda reaksiyaga kiritildi, bu vaqt davomida kalsiy sianamid aniq reaktiv shaklga o‘tadi va keyingi bosqichlar uchun tayyor substrat hosil bo‘ladi. Reaksiyadan so‘ng aralashma filtrlandi va filtrat ajratib olindi.

Keyingi bosqichda, filtratga 8,2 g (0,06 mol) antranil kislotaning 60 ml suvdagi eritmasi va 8 ml konsentrlangan xlorid kislota qo'shildi. Aralashma suv hammomida 358–363 K haroratda 1,5 soat davomida aralashtirilgan holda qizdirildi. Ushbu qizdirish bosqichi siklizatsiya reaksiyasini rag'batlantiradi va 2-aminoxinazolon-4 ning hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Qizdirish bosqichi tugagach, aralashma xona haroratigacha sovutildi va neytral pH hosil bo'lguncha ammiak qo'shildi. Natijada hosil bo'lgan kristallar filtr orqali ajratildi, suv bilan yuvildi va quritildi. Oxirgi tozalash bosqichi sifatida mahsulot spirtidan qayta kristallantirildi.

Shu tartibda olingan 2-aminoxinazolon-4 ning umumiy unumi 9,6 g bo'lib, bu 91% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 558 K sifatida aniqlangan.

Ushbu metodika 2-aminoxinazolon-4 ni yuqori samaradorlik bilan olishni ta'minlaydi va u keyinchalik turli metakrilol, krotonoil va fenilakrilol aminoxinazolon hosilalarini sintez qilish uchun boshlang'ich material sifatida ishlatiladi.

3-Metil-2-aminoxinazolon-4 sintezi

3-Metil-2-aminoxinazolon-4 sintezi metodika [120] bo'yicha amalga oshirildi. Sintez mexanik aralashtirgich, teskari sovutgich va tomizgich voronka bilan jihozlangan uch og'izli kolbada bajarildi. Avval kolbaga 200 ml etanol solindi va unga 1,15 g natriy metali (yoki 2 g natriy gidroksid) qo'shilib, 8 g (0,05 mol) 2-aminoxinazolon-4 eritildi. Eritma doimiy mexanik aralashtirish ostida bir hil bo'lguncha aralashtirildi, bu esa aminoguruhlar bilan natriy ionlari o'rtasida reaktiv kompleks hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Reaksion muhitning temperaturasi 298 K dan oshmasligi nazorat qilinib, tomchilab 7,1 g (0,05 mol) metil yodid qo'shildi. Qo'shish jarayoni sekin va nazorat ostida amalga oshirildi, bu yon reaksiyalarni minimallashtirish va selektiv metillanishni ta'minlashga xizmat qiladi. Keyingi bosqichda aralashma 3 soat davomida qaynatildi, bu vaqt mobaynida 2-aminoxinazolon-4 ning amino guruhi metil yodid bilan yuqori samaradorlikda reaksiyaga kirib, 3-metil-2-aminoxinazolon-4 hosil bo'lishini ta'minlaydi.

Qaynatish tugagach, aralashma issiq holda filtrlandi va sovitildi. Hosil bo'lgan oq g'ovak kristallar ajratib olindi, suv bilan yuvildi va quritildi. Shu tartibda olingan mahsulotning umumiy unumi 4,4 g bo'lib, bu 51,1% ga teng. Tayyor mahsulotning erish nuqtasi 508 K sifatida aniqlangan.

Ushbu metodika selektiv metillanish jarayonini ta'minlaydi va 3-metil-2-aminoxinazolon-4 ni keyinchalik metakrilolaminoksinazolon hosilalarini sintez qilish uchun boshlang'ich material sifatida ishlatish imkonini beradi.

Metakril kislota xlorangidridi sintezi

Metakril kislota xlorangidridi sintezi quyidagi tarzda amalga oshirildi. Avval 3 mol metakril kislota, 6 mol benzoil xlorid va 0,5 g gidroksinondan iborat aralashma tayyorlandi. Ushbu aralashma 25 sm balandlikdagi kolonkadan o'rtacha tezlik bilan haydaldi, bu reaksiya mahsulotini samarali ajratish va yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytirish imkonini beradi.

Kolonkadan chiqqan fraksiya qizdirilgan holda 358 K gacha yetkazildi, uning asosiy qismi 333–343 K oralig'ida qaynadi. Hosil bo'lgan distillyat sovutilgan qabul qilgichga yig'ildi, bu qabul qilgich muz bilan sovutilgan bo'lib, hosil bo'lgan metakril kislota xlorangidridi parchalanmasligini ta'minladi. Ushbu jarayon natijasida distillyatning umumiy massasi 215–225 g bo'ldi.

Keyingi bosqichda, shu kolonkadan 345–347 K (9,9–103 Pa) oralig'ida qaynatilgan fraksiya yana haydaldi. Shu usul orqali olinadigan metakril kislota xlorangidridi unumi 185–195 g ni tashkil qildi. Tayyor mahsulot yuqori tozalikka ega bo'lib, polimerizatsiya reaksiyalarida monomer sifatida ishlatilishga tayyor edi.

Shuni ta'kidlash lozimki, metakril kislota xlorangidridi sinteziga o'xshash usulda kroton kislota xlorangidridlari ham sintez qilindi. Ularning qaynash harorati 368–373 K, zichligi esa $d = 1,08 \text{ g/cm}^3$ bo'ldi. Shuningdek, dolchin kislotasi xlorangidridlari ham shunday metodika bilan olinib, ularning qaynash harorati 309 K ni tashkil etdi.

Ushbu metodika yordamida turli metakril va akril kislotalarning xlorangidridlari yuqori selektivlik va tozalikka ega holda olinadi. Bu hosilalar keyinchalik

amid hosil qilish reaksiyalarida aminoxinazolon monomerlariga bog‘lanib, polimerlar ichida ichki stabilizator sifatida ishlatiladi.

Dinitril-azobis-izomoy kislota (DAK) etanoldan qayta kristallash orqali tozalandi. T.pl. 374-375 K.

Erituvchilar: tetragidrofuran, siklageksanon, benzol, dixloreten, etil spirti, geksan, xloroform, dimetilformamid, izopropil spirti [121] da keltirilgan usulda tozalandi. Konstantalar ma'lumotnoma ma'lumotlariga mos keldi.

Tetragidrofuran (TGF) tayyorlash va tozalash usuli

Tetragidrofuran (TGF) — qaynash harorati 339 K bo‘lgan poliar aprotonsiz erituvchi bo‘lib, u ko‘plab organik sintez jarayonlarida keng qo‘llaniladi. TGF erituvchi sifatida ishlatilganda unda peroksidlar mavjud-yo‘qligini tekshirish va ularni zararsizlantirish muhimdir, chunki peroksidlar reaktiv va potentsial xavfli bo‘lib, portlashga olib kelishi mumkin.

TGF dagi peroksidlar izlarini yo‘qotish uchun Cu_2Cl_2 ning TGF dagi 0,5% li suspenziyasi tayyorlanadi va 30 daqiqa davomida qaynatiladi. Ushbu jarayon peroksidlarni selektiv ravishda reduksiyalaydi, shu bilan erituvchi xavfsiz holatga keltiriladi. Peroksidlar yo‘q qilingandan so‘ng, erituvchi kolonkadan haydaladi va ajratib olinadi.

Keyingi bosqichda, TGF KOH granulari ustida quritiladi, bu suv molekullarini selektiv ravishda ushlab qoladi. Quritilgan erituvchi teskari sovutgichda qaynatiladi, bu esa yuqori tozalikka erishish va har qanday qolgan iflosliklarni yo‘q qilish imkonini beradi.

Agar kerak bo‘lsa, erituvchi yanada quruq holda olinishi uchun u litiy alumin gidrid yoki kalsiy gidrid ustida haydaladi. Shu tarzda tayyorlangan TGF yuqori tozalikka ega bo‘ladi va namlik yoki peroksid qoldiqlari mavjud emasligi sababli, organik sintezda, xususan polimerlash va amid hosil qilish reaksiyalarida xavfsiz va samarali ishlatilishi mumkin.

Ushbu metodika yordamida olingan TGF erituvchi sifatida ishlatilganda reaksiyalar samaradorligi oshadi va yon mahsulotlarning hosil bo‘lishi kamayadi.

Etanol tayyorlash va tozalash usullari

Etanol — qaynash harorati 351,3 K (78,2°C) bo'lgan keng qo'llaniladigan polar protik erituvchi bo'lib, organik sintez, analitik kimyo va farmatsevtikada muhim ahamiyatga ega. Savdoga chiqariladigan “mutlaq” etanol tarkibida odatda 0,1–0,5% suv va 0,5–10% gacha denaturatsiyalovchi moddalar (atseton, benzol, dietil efiri yoki metanol va boshqalar) mavjud bo'ladi. Arzonroq texnik etanol esa odatda 95% li eritma (spirt-rektifikat) bo'lib, u suv bilan azeotrop aralashma (4,5% suv) hosil qiladi va 78,2°C da qaynaydi.

Shuni ta'kidlash lozimki, yuqori tozalikdagi (“reagent grade” yoki USP darajadagi) etanol tarkibida benzol va boshqa denaturatsiyalovchi qo'shimchalar bo'lmaydi. Aynan shunday etanol ultrabinafsha (UB) spektrofotometriyada keng qo'llaniladi. Biroq, toza etanol juda gigroskopik bo'lib, havodan namlikni oson yutadi, shu sababli uni saqlash va ishlatishda quruqlik sharoitlariga qat'iy rioya qilish talab etiladi.

Absolyut etanol olish usuli: Etanoldagi suv izlarini yo'qotish uchun metall magniy yordamida absolyutlash usuli qo'llaniladi. Buning uchun 60 ml absolyut etanolga 5 g magniy qirindilari va bir necha tomchi CCl_4 yoki CHCl_3 (katalizator sifatida) qo'shib, teskari sovutgich ostida magniy to'liq etilatga aylanguncha qaynatiladi. Keyin yana 900 ml etanol qo'shib, aralashma 1 soat davomida qaynatiladi va haydaladi.

Agar galogenli qo'shimchalardan xoli erituvchi talab qilinsa, katalizator sifatida CCl_4 yoki CHCl_3 o'rniga oson uchuvchan etil bromid ishlatiladi. Hosil bo'lgan absolyut etanol yuqori darajada quruq bo'lib, nozik organik sintezlarda qo'llanilishi mumkin.

Namlikni aniqlash va saqlash: Etanol tarkibidagi suv miqdorini aniqlash uchun unga alyuminiy etilatning benzoldagi eritmasi qo'shiladi; hajmiy cho'kma hosil bo'lishi erituvchida taxminan 0,05% gacha suv mavjudligini ko'rsatadi. Absolyutlangan etanolni molekulyar elaklar (3Å) ustida saqlash orqali suv miqdorini 0,005% dan kam darajada ushlab turish mumkin.

95% li etanolni quritish usullari: 95% li etanoldagi suvning asosiy qismi yangi ohak (CaO) ustida teskari sovutgichda qaynatish orqali yo'qotiladi, so'ngra erituvchi haydaladi. Bu oddiy va samarali usul hisoblanadi.

Boshqa usul sifatida azeotrop haydash qo'llaniladi. Bunda suv uchlamchi azeotrop aralashma tarkibida (masalan, benzol–etanol–suv tizimi, qaynash harorati $64,48^\circ\text{C}$) haydaladi. Keyingi bosqichda benzol–etanol qo'shaloq azeotrop aralashmasidan benzol ajratib olinadi (qaynash harorati $68,24^\circ\text{C}$), natijada suvdan tozalangan etanol olinadi.

Tozalashning ahamiyati: Etanolni yuqori darajada tozalash va quritish uning fizik-kimyoviy xossalarini barqarorlashtiradi, reaksiyalarning selektivligini oshiradi va yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytiradi. Shu sababli, tozalangan etanol organik sintez, polimer kimyosi va analitik tadqiqotlarda keng qo'llaniladi.

Xloroform (CHCl_3) tayyorlash va tozalash usullari

Xloroform — qaynash harorati $334,2\text{ K}$ bo'lgan qutbli aproton erituvchi bo'lib, ko'plab laboratoriya va organik sintez jarayonlarida keng qo'llaniladi. Sotuvga chiqarilgan xloroform ko'pincha havo kislorodi bilan reaksiyaga kirib, fosgenga oksidlanishidan himoya qiluvchi stabilizator sifatida taxminan 1% etanolni o'z ichiga oladi. Shu sababli, toza xloroform olish va uni reaksiyalarda ishlatishdan oldin stabilizatorni olib tashlash va namlikni yo'qotish muhimdir.

Xloroformni tozalash uchun bir nechta tavsiya etiladigan usullar mavjud:

a) Kislota bilan ishlov berish: Xloroform konsentrlangan sulfat kislota (H_2SO_4) bilan chayqatiladi, bu jarayonda organik iflosliklar va stabilizatorlar selektiv tarzda yo'q qilinadi. So'ngra erituvchi suv bilan yuviladi va quritish uchun kalsiy xlorid (CaCl_2) yoki kaliy sulfit (K_2SO_3) ustida quritiladi. Oxirgi bosqichda erituvchi haydaladi, bu esa yuqori tozalikka erishish va reaksiyalarda namlikning yo'qligini ta'minlaydi.

b) Kolonkali filtratsiya: Xloroform faollashtirilgan alyuminiy oksid (faollik darajasi 1) bilan to'ldirilgan kolonkadan o'tkaziladi. Masalan, 25 g alyuminiy oksid ustidan 500 ml xloroform haydaladi. Bu usul organik iflosliklarni selektiv ravishda adsorbsiyalaydi va yuqori tozalikka ega erituvchi beradi.

c) Suv bilan chayqatish: Xloroform bir necha marta suv bilan chayqatiladi (erituvchi hajmining taxminan yarmi bilan), so'ngra kalsiy xlorid (CaCl_2) ustida quritiladi va fosfor pentoksid (P_2O_5) ustida haydaladi. Ushbu usul ham erituvchi ichidagi suv va boshqa qoldiq iflosliklarni samarali yo'q qiladi.

Tozalangan xloroform qorong'ida, kisloroddan himoyalangan N_2 atmosfera-sida saqlanishi kerak. Bu sharoitlar erituvchining oksidlanishini oldini oladi va uzoq muddat foydalanishga imkon beradi.

Ushbu tozalash usullari laboratoriyada ishlatiladigan xloroformni reaksiyalar-ga tayyorlash uchun zarur bo'lgan yuqori darajadagi tozalikka erishishni ta'min-laydi, shu bilan birga xavfsizlikni oshiradi va yon mahsulotlarning hosil bo'lishini kamaytiradi.

2-Propanol (izo-propanol) tayyorlash va tozalash usullari

2-Propanol — qaynash harorati 355,4 K bo'lgan qutbli protik erituvchi bo'lib, ko'plab organik sintez jarayonlarida, xususan, polimerizatsiya va amid hosil qilish reaksiyalarida keng qo'llaniladi. 2-Propanol odatda suv bilan azeotrop aralashma hosil qiladi, bu aralashmada taxminan 9% suv mavjud bo'lib, azeotropning qaynash harorati 80,3° K ni tashkil qiladi. Shu sababli, erituvchi reaksiyalar uchun ishlatili-shidan oldin suvsizlanishi va yuqori darajada tozalanishi zarur.

Suvni yo'qotish usullari:

- Suv qaytar sovutgichda azeotrop qaynash yo'li bilan ajratiladi, bu jarayon 2-propanoldagi suvni samarali yo'q qiladi.
- Alternativ usul sifatida, 2-propanol ohak ustida haydaladi, bu ham suvni selektiv ravishda olib tashlaydi.

Peroksidlarni yo'qotish: 2-Propanol peroksid hosil qilishga moyil bo'lgan erituvchi hisoblanadi, chunki u havodagi kislorod bilan oksidlanishi mumkin. Hosil bo'lgan peroksidlar odatda qalay (II) xlorid (SnCl_2) ustida teskari sovutgich bilan qaynatish orqali parchalanadi. Ushbu jarayon erituvchining xavfsizligini ta'minlaydi va portlash xavfini kamaytiradi.

Quruq va toza erituvchi olish: Yetarli darajada quruq va toza 2-propanol suvsiz kalsiy sulfat (CaSO_4) ustida haydaladi, bu suv molekulalarini selektiv ravishda olib

tashlaydi. Agar juda quruq va yuqori tozalikka ega erituvchi kerak bo'lsa, spirtni metanol uchun tavsiya etilgan usul bo'yicha magniy (Mg) metalidan foydalanib olish mumkin. Bu usul organik sintezda maksimal reaksiya samaradorlikni ta'minlaydi.

Shunday qilib, yuqoridagi tozalash va quruqlashtirish bosqichlari 2-propanolni reaksiyalarga tayyorlash uchun yuqori sifatli, xavfsiz va peroksidsiz erituvchi olish imkonini beradi.

N,N-Dimetilformamid (DMFA) tayyorlash va tozalash usullari

N,N-dimetilformamid (DMFA) — qaynash harorati 425 K bo'lgan yuqori qutbli aproton erituvchi bo'lib, organik sintez, ayniqsa amid hosil qilish, polimerlanish va geterotsiklik birikmalar sintezida keng qo'llaniladi. DMFA ning muhim xususiyati uning yuqori erituvchanlik qobiliyati va ko'plab organik hamda noorganik moddalarga nisbatan kimyoviy barqarorligidir.

Biroq, sanoatda yoki laboratoriyada olingan DMFA tarkibida ko'pincha suv va chumoli kislota (formiat kislota) kabi aralashmalar bo'lishi mumkin. Ushbu qo'shimchalar reaksiyalar tezligiga, selektivligiga hamda yakuniy mahsulot sifatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli, DMFA ni ishlatishdan oldin uni tozalash va quritish zarur.

Tozalash usullari: DMFA tarkibidagi kislota va suv aralashmalarini yo'qo-tish uchun erituvchi kaliy gidroksid (KOH) bilan aralashtiriladi yoki chayqatiladi. KOH kislotali aralashmalarni neytrallaydi va suvni qisman bog'laydi. Ushbu bosqich erituvchining kimyoviy tozaligini oshirishda muhim ahamiyatga ega.

Quritish va haydash: Keyingi bosqichda DMFA kalsiy oksid (CaO) yoki bariy oksid (BaO) ustida haydaladi. Bu moddalar suvni kuchli bog'lab, erituvchini yuqori darajada quritadi. Haydash jarayoni odatda pasaytirilgan bosimda olib boriladi, bu esa erituvchining termik parchalanishini oldini oladi va yuqori tozalikka ega mahsulot olish imkonini beradi.

Tozalangan va quritilgan DMFA yuqori darajada quruq va reaktiv bo'lib, u polimerlanish jarayonlarida, ayniqsa aminoxinazolon hosilalari sintezida va ularning xlorangidridlar bilan reaksiyalarida samarali erituvchi sifatida qo'llaniladi.

Shunday qilib, DMFA ni tozalash va quritish bosqichlari uning fizik-kimyoviy xossalarini yaxshilaydi, reaksiyalarni barqarorlashtiradi va yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytiradi.

Benzol tayyorlash va tozalash usullari

Benzol — qaynash harorati 353,1 K (80,1°C) va qotish harorati 5,53°C bo'lgan aromatik uglevodorod bo'lib, organik sintezda keng qo'llaniladigan muhim erituvchilardan biridir. Uning yuqori darajadagi tozaligi ko'plab reaksiyalar, xususan, nozik organik sintezlar va polimerlash jarayonlarida muhim ahamiyatga ega.

Benzolning yuqori tozalikdagi namunalari olish uchun uni etanol yoki metanol bilan birgalikda bosqichma-bosqich kristallash orqali tozalash mumkin. Bu usulda benzol sovutilib kristallantiriladi, natijada aralashmalar eritmada qoladi. Hosil bo'lgan kristallar ajratilib, keyin haydaladi, bu esa erituvchining yuqori darajada tozaligini ta'minlaydi.

An'anaviy tozalash usuli: Benzolni tozalashning keng qo'llaniladigan usullaridan biri uni konsentrlangan sulfat kislota bilan ishlov berishdir. Buning uchun benzol konsentrlangan H_2SO_4 bilan chayqatiladi yoki aralashtiriladi (taxminan 1 litr benzolga 100 ml kislota). Ushbu jarayonda benzol tarkibidagi tiofen, olefinlar va boshqa to'yinqmagan aralashmalar sulfat kislota bilan reaksiyaga kirishib, ajratib olinadi.

Keyinchalik hosil bo'lgan kislota qatlami ajratib tashlanadi. Ushbu operatsiya kislota qatlami rangsiz yoki juda och rangli bo'lgunga qadar bir necha marta takrorlanadi, bu esa aralashmalar to'liq olib tashlanganligini bildiradi.

Tozalangan benzol dekantatsiya yo'li bilan ajratiladi va oxirgi bosqichda haydaladi. Haydash jarayoni erituvchining qolgan uchuvchan aralashmalardan tozalanishini ta'minlaydi.

Tozalashning ahamiyati: Sulfat kislota yordamida tozalash benzol tarkibidagi tiofen, olefinlar va suv kabi aralashmalarni samarali yo'qotadi. Bu esa erituvchining kimyoviy barqarorligini oshiradi va uning reaktivligini aniq nazorat qilish imkonini

beradi. Natijada benzol yuqori tozalikka ega bo'lib, u turli xil organik reaksiyalarda, jumladan aromatik birikmalar sintezida va polimer kimyosida samarali qo'llaniladi.

Siklogeksanon tayyorlash va tozalash usullari

Siklogeksanon — qaynash harorati 429 K bo'lgan muhim siklik keton bo'lib, organik sintezda, ayniqsa polimerlar, plastifikatorlar va turli geterotsiklik birikmalar olishda keng qo'llaniladi. Texnik siklogeksanon odatda siklogeksanol va fenol kabi qo'shimcha aralashmalar bilan ifloslangan bo'ladi, bu esa uning tozaligini pasaytiradi va reaksiya qobiliyatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli, uni ishlatishdan oldin tozalash zarur hisoblanadi.

Oddiy tozalash usuli: Siklogeksanonni dastlab natriy sulfat (Na_2SO_4) ustida quritish orqali undagi suv qoldiqlari yo'qotiladi. Quritilgan erituvchi keyinchalik fraksiyalab haydaladi, bu jarayonda qaynash haroratlaridagi farqlarga asoslanib, asosiy mahsulot aralashmalardan ajratiladi. Ushbu usul laboratoriya sharoitida ko'p hollarda yetarli darajada tozalikni ta'minlaydi.

Yuqori tozalikda olish usuli: Agar juda toza siklogeksanon talab qilinsa, u natriy bisulfit bilan addukt hosil qilish orqali tozalanadi. Bu jarayonda siklogeksanon natriy bisulfit bilan qo'shib, suvda eruvchan kristallik birikma hosil qiladi, aralashmalar esa eritmada qoladi. Keyinchalik ushbu addukt soda eritmasi bilan parchalanadi va erkin siklogeksanon ajratib olinadi.

Ajratilgan keton suv bug'i bilan haydaladi, bu esa uchuvchan aralashmalarni samarali olib tashlashga yordam beradi. So'ngra erituvchi quritiladi va yakuniy bosqichda qayta haydaladi.

Tozalashning ahamiyati: Ushbu tozalash bosqichlari siklogeksanonning yuqori darajadagi kimyoviy tozaligini ta'minlaydi, bu esa uni organik sintezlarda, ayniqsa nozik reaksiyalar va polimerlash jarayonlarida qo'llash imkonini beradi. Tozalangan siklogeksanon reaksiyalarda barqarorroq bo'lib, yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytiradi va jarayon samaradorligini oshiradi.

Geksan tayyorlash va tozalash usullari

Geksan — qaynash harorati 342 K bo'lgan alifatik uglevodorod bo'lib, organik sintez va ekstraksiya jarayonlarida keng qo'llaniladigan muhim erituvchilardan

biridir. Texnik geksan tarkibida aromatik uglevodorodlar, suv va boshqa aralashmalar bo'lishi mumkin, shu sababli uni ishlatishdan oldin tozalash zarur.

1-usul (natriy va kislota bilan tozalash): Dastlab erituvchi metall natriy ustida 24 soat davomida saqlanadi. Bu bosqichda suv va ba'zi kislorodli aralashmalar natriy bilan reaksiyaga kirishib yo'qotiladi. Shundan so'ng geksan haydaladi va olingan distillyat konsentrlangan sulfat kislota bilan chayqatiladi. Ushbu bosqich aromatik uglevodorodlarni (masalan, benzol qoldiqlarini) yo'qotish uchun amalga oshiriladi.

Kislota bilan ishlov berish jarayoni kislota qatlami juda oz miqdorda ranglangunga qadar takrorlanadi. Keyinchalik erituvchi natriy karbonatning suvli eritmasi bilan yuviladi, bu esa ortiqcha kislotani neytrallaydi. So'ngra erituvchi quritiladi va yakuniy bosqichda qayta haydaladi.

2-usul (nitrolovchi aralashma bilan tozalash): Bu usul yanada chuqur tozalashni ta'minlaydi. Dastlab geksan 60–70°C oralig'ida fraksiyalab haydaladi. Keyin u nitrolovchi aralashma bilan ishlov beriladi (58% konsentrlangan sulfat kislota, 25% konsentrlangan nitrat kislota va 17% suv). Ushbu aralashma aromatik birikmalarni nitratsiyalab, ularni organik qatlamdan ajratib olish imkonini beradi.

Aralashma bilan ishlov berish 8 soat davom ettiriladi, so'ngra organik qatlam ajratib olinadi. Keyingi bosqichda erituvchi yana konsentrlangan sulfat kislota va suv bilan yuviladi, quritiladi va oxirgi bosqichda natriy ustida haydaladi.

Tozalashning ahamiyati: Yuqoridagi usullar yordamida geksan tarkibidagi aromatik uglevodorodlar, suv va boshqa aralashmalar samarali yo'qotiladi. Natijada yuqori tozalikka ega erituvchi olinadi, bu esa uni organik sintez, ekstraksiya va polimer kimyosida qo'llash uchun qulay qiladi. Tozalangan geksan reaksiyalarda inert muhit yaratib, yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytiradi va jarayon samaradorligini oshiradi.

Dixloreten tayyorlash va tozalash usullari

Dixloreten — qaynash harorati 359 K bo'lgan xlorlangan uglevodorod bo'lib, organik sintezda, ayniqsa erituvchi sifatida va polimer kimyosida keng qo'llaniladi. Texnik dixloreten tarkibida turli xil aralashmalar, jumladan kislotalar, asoslar va

organik qo'shimchalar bo'lishi mumkin, bu esa uning kimyoviy barqarorligi va reaksiya qobiliyatiga salbiy ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli, uni ishlatishdan oldin yuqori darajada tozalash zarur.

Boshlang'ich tozalash bosqichi: Xom dixloretan dastlab neytrallanadi va kuchsiz ishqor eritmasi bilan yuviladi. Bu bosqich erituvchi tarkibidagi kislotali aralashmalarni bartaraf etishga xizmat qiladi. Keyinchalik erituvchi kuchli sulfat kislota bilan ishlov beriladi, bu esa organik iflosliklar va to'yinqmagan birikmalarni yo'qotadi.

Shundan so'ng, erituvchi yana kuchsiz ishqor eritmasi bilan yuviladi, bu esa ortiqcha kislotani neytrallash va erituvchini kimyoviy jihatdan barqaror holatga keltirish uchun zarur.

Quritish va sovitish: Tozalash bosqichidan so'ng dixloretan -10°C da muzlatilib quritiladi. Bu jarayon suv qoldiqlarini kristallanish orqali ajratib olish imkonini beradi. Natijada erituvchi maksimal darajada suvsiz holatga keltiriladi.

Rektifikatsiya: Quritilgan mahsulot rektifikatsiya qilinadi, ya'ni fraksiyalab haydaladi. Texnik dixloretanning qaynash harorati odatda $80-86^{\circ}\text{C}$ oralig'ida bo'ladi, biroq uning asosiy qismi (taxminan 90%) juda tor — $2-3^{\circ}\text{C}$ diapazonda haydaladi. Bu esa mahsulotning yuqori tozalikka ega ekanligini ko'rsatadi.

Tozalashning ahamiyati: Ushbu ko'p bosqichli tozalash jarayoni dixloretan-ni yuqori darajada toza va barqaror holga keltiradi. Tozalangan erituvchi organik sintezlarda, ayniqsa nozik reaksiyalar va polimerlash jarayonlarida samarali qo'llaniladi. Bundan tashqari, aralashmalarning yo'qligi reaksiyalarning selektivligini oshiradi va yon mahsulotlar hosil bo'lishini kamaytiradi.

3.2. Tajribalarni o'tkazish usullari.

Sintez qilingan monomerlarning radikal polimerlanish va sopolimerlanish kinetikasi dilatometrik va gravimetrik usullarda o'rganildi [122-123].

Polimerlanish reaksiyasi dilatometrlarda olib borildi. Eng oddiy dilatometr kapillyar naychaga ulangan 5-15 sm hajmli idishdan iborat.

Dilatometrlar polimerlashdan oldin ampulalar yaxshilab quritilgandek ishlov berildi. Shundan so'ng, belgilangan miqdordagi monomer, initsiator va boshqa qo'shimchalarni o'z ichiga olgan reaksiyon aralashmaning ma'lum bir hajmi kapillyar voronka orqali mikrobyuretkadan dilatometrغا yuklandi. Dilatometr reaksiyon aralashma bilan to'ldirilgandan so'ng vakuum qurilmaga ulanadi, Dyuar idishidagi suyuq azotda muzlatiladi va 10-3 torr gacha tortib olinadi. Reaksiyon aralashmadan havo kislorodi qoldiqlarini to'liqroq yo'qotish uchun muzlatish va tortib olish bilan muzlatish jarayoni 3-4 marta takrorlandi. So'ngra retortadan tozalangan glitserin dilatometrغا quyildi va vakuum qurilmasidan ajratib olindi.

Shu tarzda tayyorlangan dilatometr ma'lum haroratli termostatga joylashtirildi, bu harorat 333 - 0,1 K aniqlik bilan ushlab turildi. Meniskning dilatometr kapillyaridagi harakat tezligi "MIR-2" gorizontal mikroskopi yordamida shkalasi 0,01 mm ga bo'lingan holda aniqlandi. Tajribadan so'ng dilatometr tezda sovutildi va hosil bo'lgan polimer etil spirti bilan cho'ktirildi. Olingan polimer ko'p marotaba qayta cho'ktirish orqali tozalandi va doimiy massagacha quritildi.

Polimerlanishning kinetik parametrlari konversiyaning boshlang'ich uchastkalarida (10% gacha) o'rganildi, hisob-kitoblar esa [124-128] usullar bo'yicha olib borildi.

Fotoinitsirlangan polimerlanish fotosensibilizator-DAK ishtirokida $\lambda = 365$ nm bo'lgan UB-nurlanish ta'sirida (yuqori bosimli DRSH-250 simob lampasi); UB nurlar monoxromatik yorug'lik filtri orqali o'tkazildi.

Fotoinitsirlangan polimerlanish kinetikasi xuddi radikal polimerlanishdagi kabi dilatometrik usulda o'rganildi. Ammo, bu yerda kvars shishasidan tayyorlangan dilatometr ishlatilgan.

Fotoinitsirlangan polimerlanish monomerning 5% dan ko'p bo'lmagan konversiyasigacha olib borildi. Har bir tajribadan oldin termistor yordamida UB nurlanish intensivligi nazorat qilindi.

O'suvchi radikallarning o'rtacha yashash davomiyligi kesilgan disklar to'plamidan foydalanib, aylanuvchi sektor usuli bilan aniqlandi. Yoritish va qorong'ilashtirish intervallari bir xil $R = 1$. Disklarni aylantirish uchun 2 ayl/min quvvatga ega bo'lgan Uorren sinxron motorlaridan foydalanildi. Yoritish va qorong'ilashtirish davomiyligi 0.94 dan 15 sekundgacha oraliqda bo'ldi.

Reaksion idishda yorug'likning yutilishi 20% dan oshmadi va idishning butun qalinligi bo'ylab bir xil deb qabul qilindi.

Monomerlarning zichligi 293 K haroratda piknometrik usulda aniqlandi. Toza quruq piknometr distillangan suv bilan to'ldirildi va harorat $\pm 0,05$ aniqlikda ushlab turilgan termostatga o'rnatildi. Termostatda ushlab turilgandan so'ng [5-10 daqiqa] piknometrda suv sathi belgigacha yetkazildi. So'ngra piknometr termostaddan olinib, filtr qog'ozi bilan bir necha marta artildi va 10 daqiqadan so'ng analitik tarozida tortildi.

Shunday qilib, o'rganilayotgan suyuqlikning zichligi ma'lum formula [129] bo'yicha aniqlandi:

$$d = \frac{g_3 - g_1}{g_2 - g_1} * d_0$$

bu yerda:

d_0 - suvning zichligi

g_1 - bo'sh piknometrning massasi, grammada,

g_2 - piknometrning suv bilan massasi,

g_3 - piknometrning tekshirilayotgan suyuqlik bilan birgalikdagi massasi.

Polimerlarning zichligi piknometrlarda dimetilformamid eritmasida 293 K $\pm 0,05$ da [130] ishda tavsiflangan formula bo'yicha aniqlandi:

$$\rho = \frac{G \cdot \frac{P_2 - P_0}{P_1 - P_3}}{G + P_2 - P_3}$$

bu yerda:

P_0 - bo'sh piknometrning massasi

P_1 - piknometrning suv bilan birgalikdagi massasi,

P_2 - o'lchashlar o'tkaziladigan suyuqlik solingan piknometrning massasi.

P_3 - modda va suyuqlik solingan piknometrning massasi,

G - o'rganilayotgan polimerning massasi.

Monomerning polimerga to'liq aylanishi natijasida ma'lum haroratda monomer aralashmasi hajmining o'zgarish darajasini aniqlaydigan kontraksiya omili K monomer va polimer eritmaları zichligining piknometrik o'zgarishlari ma'lumotlari asosida quyidagi formula bo'yicha hisoblab chiqildi:

$$K = \frac{\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_n}}{\frac{1}{\rho_m}};$$

bu yerda:

ρ_m - monomerning zichligi, g/sm³;

ρ_n - polimerning zichligi, g/sm³.

Polimerlanish tezligi quyidagi formula bo'yicha hisoblandi:

$$V = U \cdot [M] / 36 \cdot 10^4$$

bu yerda:

V - polimerlanish tezligi mol/l•sek da,

U - konversiya, %/soat,

[M] - monomer konsentratsiyasi, mol/l.

Initsirlash tezligi quyidagi formula bo'yicha hisoblandi:

$$V_{in.} = \alpha [X] / t_{ind.}$$

bu yerda:

[X] - ingibitor konsentratsiyasi, mol/l;

$t_{ind.}$ - induksion davr davomiyligi, sek;

α - n-benzoxinon uchun 2 ga teng bo'lgan koeffitsiyent.

$K_{o\cdot}/K_u^{0,5}$ qiymati polimerlanish va ingibirlanishning ikkala tezligidan quyidagi tenglama bo'yicha hisoblandi:

$$K_{o\cdot}/K_u^{0,5} = V/[M] \cdot V_{in}^{0,5}$$

bu yerda:

V - polimerlanishning umumiy tezligi.

$V_{in.}$ - initsirlash tezligi.

Zanjirning o'sish konstantasi $K_{o\cdot}$ va uzilish konstantasi K_u ning absolyut qiymatlari aylanuvchi sektor usulida aniqlandi. Tajriba ma'lumotlari asosida uzlukli yoritishda polimerlanish tezligining uzluksiz yoritishda polimerlanish tezligiga nisbati (V_{uz}/V_{uzs}) hisoblandi va jadvaldan (t/τ) [131] qiymatlari topildi, bu yerda t - yorug'lik davrining davomiyligi, τ - radikallarning yashash vaqti. t/τ nisbatdan - τ topildi.

Xuddi shunday, yorug'lik davrining turli davomiylıkları - t da radikallarning yashash vaqti topildi va olingan ma'lumotlar asosida τ ning o'rtacha qiymatlari aniqlandi. $K_{o\cdot}/K_u$ qiymati polimerlanishning umumiy tezligi va polimer radikallarining o'rtacha yashash davomiyligidan quyidagi formula bo'yicha hisoblab chiqildi:

$$K_{o\cdot}/K_u = \tau \cdot V/[M]$$

Tajribaviy $K_{o\cdot}/K_u^{0,5}$ va $K_{o\cdot}/K_u$ qiymatlaridan o'sish konstantasi $K_{o\cdot}$ va zanjir uzilishi K_u ning absolyut qiymatlari hisoblandi.

Sopolimerlanish kinetikasi gravimetrik usulda o'rganildi. Somonomerlarining initsiator saqlagan dimetilformamiddagi eritmasi shisha ampulalarga solinib, vakuum qurilmaga ulandi, u yerda 10-3 torr qoldiq bosimda ko'p marta muzlatish

va eritish yo‘li bilan degazatsiya qilindi va kavsharlab olindi. So‘ngra kavsharlangan ampulalar termostatga joylashtirildi, u yerda harorat $\pm 0,1$ K aniqlikda ushlab turildi.

Kerakli vaqt o‘tgach, ampulalar termostatdan olindi va tezda sovutildi. Polimerni ajratib olish uchun ochilgan ampula tarkibi dimetilformamidda eritildi, so‘ngra eritma 5-10 barobar hajmdagi erituvchiga (isopropanol) aralashtirib turgan holda tomchilatib quyildi. Sopolimer qayta cho‘ktirish yo‘li bilan tozalandi va xona haroratida vakuumli quritish shkafida doimiy massagacha quritildi.

Sopolimer tarkibi azot element tahlili va UB-spektr ma’lumotlari asosida hisoblandi. Element tahlili Karlo-Eloa (Italiya) firmasining CHN - analizatorida o‘tkazildi.

Sopolimerlanish konstantalari sopolimerlar tarkibi ma’lumotlari bo‘yicha Kelen-Tyudesh, Mayo-Lyuis va Yezriyev-Broxin-Roskin [132-134] usullari bo‘yicha konversiya darajasi 10% dan oshmaganda hisoblandi. Monomerlarning faollik va qutblilik omillarining ahamiyati Alfred-Praysning yarim miqdoriy sxemasini [135] qo‘llash orqali topilgan:

$$e_2 = e_1 \pm (-\ln r_1 * r_2)^{0,5}; \quad Q_2 = \frac{Q_1}{r_1} \exp \{-e_1(e_1 - e_2)\}$$

r_1 va r_2 qiymatlari asosida sopolimerlarda turli strukturalar hosil bo‘lish ehtimolligi va zvenolarning ichki molekulyar taqsimlanishi [136,137] hisoblandi. Keltirilgan qovushoqlikni aniqlash. Gomopolimer va sopolimerlarning keltirilgan qovushoqligi Ubbelode kapillyar viskozimetrlarida $298 \text{ K} \pm 0.05$ dimetilformamid [138-140] da o‘lchandi.

ST zvenolari va 2-aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining ichki molekulyar taqsimotini hisoblash Uoll va Medvedev formulasi [141] bo‘yicha amalga oshirildi. Sopolimerlarda komponentlar strukturalarining hosil bo‘lish ehtimolliklarining qiymati quyidagi tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$f_{AA} = \frac{\frac{A}{B} r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2}$$

$$f_{AB} = f_{BA} = \frac{\frac{A}{B}}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2}$$

$$f_{BB} = \frac{2}{r_1 \left(\frac{A}{B} \right)^2 + 2 \left(\frac{A}{B} \right) + r_2}$$

bu yerda:

A va B - sopolimerdagi monomerlar miqdori, mol.%:

r_1 va r_2 - sopolimerlanish konstantalari:

f_{AA} - A-A tuzilmalarining hosil bo'lish ehtimoli (ST):

f_{BB} - B-B tuzilmalarining hosil bo'lish ehtimoli (2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalari).

f_{AB} va f_{BA} - A-B va B-A strukturalarning hosil bo'lish ehtimolligi.

Bog'lanishlar foizini bilgan holda, bo'g'inning umumiy uzunligini osongina hisoblash mumkin:

$$L_A = \frac{f_{AA} + f_{BB}}{f_{AB}} ; \quad L_B = \frac{f_{BB} + f_{AB}}{f_{BA}} ;$$

UB-spektrlar dixloretandagi SF-26 da olindi.

ST sopolimerlari va barqarorlashtirilgan PST namunalarining termik oksidlanish destruksiyasini o'rganish termogravimetriya usuli ("Paulik va Erdey" tizimi-

ning derivatografi, inert modda - spektral toza alyuminiy oksidi) yordamida 50-100 mg namunalar tortilganda, haroratning ko'tarilish tezligi 10 grad/min.

PVX ning termooksidlanish destruksiyasining faollanish energiyasini va reaksiya tartibini hisoblash uchun Xorovis-Mesger [142] usuli qo'llanildi.

PVX namunalarini degidroxlorlash kinetikasi quyidagicha amalga oshirildi: PVX namunalari 1 kg PVX ga 0,1 mol qo'shimcha nisbatida aralashtirildi. Aralashma hovonchada 30 daqiqa davomida yaxshilab maydalanadi ($18 \cdot 10^{-2}$ s). 1,00 g PVX va tegishli miqdordagi kimyoviy qo'shimcha reaktorga o'tkazildi va 448 K ($\pm 0,5$) haroratda termostatlandi.

Ajralib chiqqan vodorod xlorid tashuvchi gaz (O_2) oqimi bilan reaksiya zonasidan chiqarib yuborildi. Gaz uzatish tezligi monostatlar tizimi yordamida rostlandi va barcha tajribalarda doimiy - 0,12 l/daq. ushlab turildi. Vodorod xlorid yutgichi sifatida bidistillangan suvli tutqichlardan foydalanildi, unga ma'lum miqdorda titrlangan o'yuvchi natriy eritmasi va bir necha tomchi indikatorning spirtli eritmasi (2:1 nisbatda metil qizili va bromkrezol ko'ki aralashmasi) qo'shildi.

Tutqichdagi NaOH vodorod xlorid bilan reaksiyaga kirishishi natijasida to'liq sarflangan paytda indikatorning rangi yashil rangdan to'q qizil ranggacha keskin o'zgardi. Vodorod xloridning yutilishi boshlanishidan indikator rangining o'zgarishigacha bo'lgan vaqt PVX ni degidroxlorlash tezligiga proporsionaldir. Ishqor sarflanganidan so'ng, hisoblangan miqdordagi NaOH tutqichga qayta quyildi va barcha operatsiyalar takrorlandi. Ajralib chiqqan vodorod xlorid (q_{HCl}) miqdori quyidagi formula bo'yicha hisoblandi:

$$Q_{HCl} = \frac{30,46 \cdot V \cdot N}{1000 \cdot m}, \text{ g/g PVX}$$

bu yerda:

N - o'yuvchi natriyning normalligi, g.ekv/l;

V - titrlash uchun sarflangan o'yuvchi natriy hajmi, ml;

m - polimerning tortmasi, g.

$$\delta = \tau_{\alpha n} * S_{n\alpha}$$

bu yerda:

$\tau_{\alpha n}$ - 0,95 ga teng bo'lgan ishonchli ehtimollik va o'lchashlarning zarur soni uchun Student koeffitsiyenti;

$S_{n\alpha}$ - o'rtacha kvadratik xato:

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\Delta a_i)^2}{n(n-1)}}$$

a - o'rtacha arifmetik qiymat va o'lchash ma'lumotlari orasidagi farq.

XULOSALAR

1. Ilk bor 2-aminoxinazolon-4 ning to'yinmagan hosilalarining organik erituvchi muhitida, initsiator ishtirokida kechadigan radikal polimerlanish jarayoni-ning kinetik qonuniyatlari tizimli ravishda o'rganildi. O'tkazilgan tajribalar asosida polimerlanish tezligiga ta'sir etuvchi asosiy omillar — harorat, monomer va initsiator konsentratsiyasining o'zaro bog'liqligi aniqlanib, ularning reaksiya mexaniz- miga ta'siri ilmiy jihatdan asoslab berildi. Xususan, haroratning ortishi bilan radikal hosil bo'lish tezligi va zanjir o'sishi jadallashishi, initsiator konsentratsiyasining oshishi esa faol markazlar sonining ko'payishiga olib kelishi ko'rsatildi.

Shuningdek, polimerlanish reaksiyasining muhim kinetik parametrlari, jumla- dan, umumiy tezlik konstantalari, zanjirning o'sish va uzilish tezliklari hamda akti- vatsiya energiyalari aniqlanib, ular asosida jarayonning mexanizmi batafsil tavsif-

landi. Olingan natijalar mazkur sinf birikmalarining reaktivligi va polimer hosil qilish qobiliyatini chuqurroq tushunish imkonini berdi.

Polimerlanish faolligiga ko'ra o'rganilgan monomerlar quyidagi tartibda joylashtirildi: 3-metil-2-metakriloilamino-xinazolon-4 > 2-fenilakriloil-aminoxinazolon-4 > 2-krotonoilaminoxinazolon-4 > 2-metakriloil-aminoxinazolon-4. Ushbu qator monomer tuzilishidagi elektron donor va akseptor guruhlar, shuningdek, sterik omillarning radikal polimerlanish jarayoniga ta'siri bilan izohlanadi. Natijada, eng yuqori faollik metil va metakril fragmentlari mavjud bo'lgan birikmada kuzatilishi, kamroq faollik esa nisbatan kam reaktiv yoki sterik jihatdan to'siqqa ega bo'lgan monomerlarga xos ekani aniqlandi.

2. Birinchi marta aproton erituvchi muhitida 3-metil-2-metakriloilamino-xinazolon-4 birikmasining fotoinitsirlangan polimerlanish kinetikasi batafsil o'rganildi. O'tkazilgan tajribalar davomida yorug'lik ta'sirida boshlanadigan polimerlanish jarayonining asosiy bosqichlari — initsiallanish, zanjirning o'sishi va uzilishi mexanizmlari chuqur tahlil qilindi. Natijada, polimer zanjirlarining o'sish tezligini hamda ularning uzilish ehtimolini tavsiflovchi muhim kinetik konstantalar aniqlanib, ularning qiymatlari tajriba sharoitlariga bog'liqligi ko'rsatib berildi.

Shuningdek, aproton erituvchining tabiati va muhitning fizik-kimyoviy xossalari polimerlanish tezligiga sezilarli ta'sir ko'rsatishi aniqlanib, bu omillar radikal zarrachalarning barqarorligiga hamda ularning faol markazlari konsentratsiyasiga bevosita ta'sir etishi asoslab berildi. Olingan natijalar ushbu turdagi monomerlarning fotopolimerlanish jarayonlarini boshqarish, optimal sharoitlarni tanlash va maqsadli xossalarga ega polimer materiallar olish uchun muhim ilmiy asos bo'lib xizmat qiladi.

3. Stirolning 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 va 2-metakriloilaminoxinazolon-4 bilan radikal sopolimerlanish jarayonini o'rganish orqali sopolimerlanish konstantalarining qiymatlari, ko'rsatilgan monomerlarning faollik va qutblilik omillari topildi va sopolimerlarning makromolekulalarini EHM yordamida model-lashtirish orqali ularning konversion-kompozitsion bir jinsli emasligi aniqlandi. "Tezkor" sopolimerning tarkibi va mikrostrukturasini monomerlarning reaksiya qobi-

liyatiga, monomerlar aralashmasining tarkibi va o'zgarish chuqurligiga bog'liqligi ko'rsatilgan. Dastlabki monomerlar aralashmasida 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 miqdorining ortishi bilan sopolimerlanishning umumiy tezligi ortadi, 2-metakriloil-aminoxinazolon-4 holatida esa, sopolimerlanishning umumiy tezligi kamayadi. Hosil bo'lgan sopolimerlar eritmalarining qovushqoqligi har ikkala holda ham xinazolon fragmentlarining zanjir uzatish reaksiyasida ishtirok etishi tufayli kamayadi.

4. Aniqlanishicha, polistirolning asosiy zanjiriga 3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 va 2-metakriloil-aminoxinazolon-4 zvenolarining oz miqdorda [0,5–3,0 mol%] kiritilishi uning termooksidlanish destruksiyasi jarayonini sezilarli darajada sekinlashtiradi. Ushbu modifikatsiya natijasida polimer zanjirining issiqlik va kislorod ta'sirida parchalanishga moyilligi kamayib, materialning umumiy barqarorligi ortadi.

Tadqiqot natijalari shuni ko'rsatadiki, eng yuqori stabilizatsiya samarasi aynan monomerlarning 0,5–1,0 mol% miqdorida qo'llanilganda kuzatiladi. Bu holat funksional zvenolarning nisbatan past konsentratsiyada ham polimer matritsasida samarali taqsimlanib, faol radikal markazlarni bog'lab qo'yishi va zanjirli oksidlanish reaksiyalarini to'xtatishi bilan izohlanadi.

Bundan tashqari, yuqori konsentratsiyalarga o'tilganda stabilizatsiya samaradorligining ortmasligi yoki ayrim hollarda pasayishi ichki molekulyar o'zaro ta'sirlarning o'zgarishi hamda tizimda sterik va diffuziyaviy cheklanishlar yuzaga kelishi bilan bog'liq bo'lishi mumkin. Shunday qilib, kiritilgan xinazolon hosilalari polistirol uchun samarali ichki stabilizatorlar sifatida namoyon bo'lib, ularning optimal miqdori kichik diapazonda bo'lishi yuqori samaradorlikni ta'minlaydi.

5. Polivinilxloridni 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining monomerlari va polimerlari ishtirokida degidroxlorlash jarayonini o'rganish natijalari ushbu birikmalarining yuqori stabilizatsion xususiyatlarga ega ekanligini ko'rsatdi. Tadqiqotlar davomida aniqlanishicha, 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining juda kichik miqdorda (0,5–3,0 mol%) mavjudligi ham polivinilxloridning degidroxlorlanish jarayonidagi

induksion davrni sezilarli darajada uzaytiradi. Bu esa materialning issiqlik ta'sirida parchalanishga nisbatan chidamliligi ortishini bildiradi.

Shuningdek, ushbu hosilalar ishtirokida vodorod xloridning ajralib chiqish tezligi barqarorlashtirilmagan namunalarga nisbatan 4–17 marta kamayishi aniqlangan. Bu holat 2-aminoxinazolon-4 hosilalarining faol radikal markazlarni bloklashi, zanjirli degradatsiya reaksiyalarini to'xtatishi hamda ajralib chiqayotgan HCl ni qisman bog'lab qolish qobiliyati bilan izohlanadi. Natijada, polimerning strukturaviy yaxlitligi uzoqroq vaqt davomida saqlanib qoladi.

Olingan natijalar asosida polivinilxlorid uchun eng samarali stabilizator sifatida poli-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ajralib turishi aniqlandi. Ushbu polimer stabilizator yuqori darajada ichki molekulyar himoya ta'minlab, degradatsiya jarayonlarini samarali sekinlashtiradi hamda polivinilxlorid asosidagi materiallarning ekspluatatsion xossalarini sezilarli darajada yaxshilaydi.

Foydalanilgan adabiyotlar ro'yhati

1. Nikitin V.I., Kolontarov I.Ya., Sb: Ximiya asetilena. M.: Nauka. -1968. -349 s.
2. Shayxutdinov Ye.M. i dr. Materiali mejdunarodnogo simpoziuma po makromolekulyarnoy ximii. Tashkent. -1978. T.1, -76 s.
3. Xalikov D.X., Karieva Z.M., Madjlisova G.I. //Visokomol. soed. -1978. T.20 A, N 1, - S. 164-166.
4. Melnikov N.N., Ximiya i texnologiya pestisidov. V sb. statey. M.: Ximiya. - 1974.
5. Kuridjanyan N.Y. Ximiya v selskom xozyaystve. -1967, -4, -S. 25-29.
6. Minsker K.S., Abdullin M.I., Zueva N.P. Termookislitelnoe degidroxlorirovanie polivinilxlorida v oligomernix poliefirax. //Visokomol. soed. -1983. -T.625. K 1. -S. 12-15.
7. Yankauskayte V.V., Kabaev M.M., Samarekis Ye.A. Issledovanie vliyaniya galogenirovaniya na prosess stareniya termoelastoplastov.//Materiali respubl. konf., Kaunas, 2-3 fevr., -1988.

8. Kirpichnikov P.L., Averko-Antonovich L.A., Averko-Antonovich Yu.D. Ximiya i texnologiya sinteticheskogo kauchuka. L.: Ximiya. -1987. -S. 242.
9. Patent SShA. Kl. 250-302. N 2532573. -1950.
10. Mavlonov B.A. Osobennosti polimerizatsii i sopolimerizatsii N- α -benzoksazoltionmetilmetakrilata i svoystva polimerov na ego osnove. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1990 g.
11. Babaxanova M.G. Issledovanie osobennostey reaksiy polimerizatsii i sopolimerizatsii 2-tiobenzotiazolmetakrilata. Avtoref. Diss.kand. xim.nauk. -Tashkent, -1983. -S. 5.
12. Ravshanov K.A. Zakonomernosti polimerizatsii i sopolimerizatsii 1-benzotriazolilmetilmetakrilata i svoystva polimerov na ego osnove. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent, -1991. -S. 7-8.
13. Yariev O.M., Beshimov B.M., Mavlonov B.A., Djalilov A.T. Sintez i issledovanie radikalnoy polimerizatsii N- α -benzotiazoltionmetilmetakrilata. //Izv.VUZov., -1988. -T.31., -vip.1 -S. 89-92.
14. Nazarov I.I. Radikalnaya polimerizatsiya i sopolimerizatsiya benzoksazolilmetilmetakrilatov i svoystva polimerov na ix osnove. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1991. -S. 22
15. Askarov M.A., Masharipov S., Uzakov G.I. Radikalno initsirovannaya polimerizatsiya N- β -metakrilol]-2-merkaptobenzoksazola. //Uzb.xim. jurnal. -1991. -N 5. -S. 48-51.
16. Uzakov G.I., Masharipov S., Askarov M.A. Poluchenie poli-N- β -fenilakrilol]-2-merkaptobenzoksazola i primeneniye ego v kachestve stabilizatora polivinilxlorida. //Tez.dokl.III-go regionalnogo soveshaniya respublik Sredney Azii i Kazaxstana po xim. reaktivam. -Tashkent. -1999. -S. 213.
17. Gafurov B.L., Masharipov S., Sultanov M.M., Allaev J. Kinetika radikalnoy polimerizatsii N-akrilolbenzoksazolona. //Uzb.xim. jurnal. -1992. -N 1. -S. 26-28.
18. Plate N.A. Starenie i stabilizatsiya polimerov. //Tezisi dokl. Vsesoyuzn.konf. -M.: Izd. AN SSSR. -1971. -S. 81.
19. Plate N.A. Kinetika i mexanizm obrazovaniya i prevrasheniya makromolekul. -M.: Nauka. -1968. -N 1. -S. 250.
20. Bank A.S., Shakirova E.N., Saidov B.D. V sb.: Sintez novix monomerov. -Tashkent. -1973. -S.118.
21. Saidov B.D., Bank A.S., Askarov M.A. Polimerizatsiya metilmetakrilata v prisutstvii allilkaptsa. //Visokomol.soed. -1970. -T.127.№ 11. -S. 845-847.
22. Saidov B.D. Issledovanie sopolimerizatsii vinilovix monomerov v prisutstvii S- i N-allilmerkaptobenzotiazolov. Avtoref. Diss.kand. xim.nauk. -Tashkent. -1972. -S.23.

- 23.Saidov B.D. V kn. Regulirovanie prosessa radikalnoy polimerizatsii. - Tashkent. -1975. -S 12
- 24.A.S. SSSR 443868 [1974]. Otkritiya, izobreteniya, prom, obrazsi, tovarnie znaki. -1974. -T. 51. -N 35. -S. 55.
- 25.Bank A.S., Kim A.A. Sintez termostabilnix sopolimerov metilmetakrilata s 2-tiobenzotiazoletilmetakrilatom. //Uzb.xim. jurnal. -1975. -N 4. -S. 33-35.
- 26.Yariev O.M., Djalilov A.T., Askarov M.A., Yodgorov N. Sintez i issledovanie termostabilnix sopolimerov metilmetakrilata s 2-tiobenzotiazolmetakrilatom. //Visokomol. soed. -1976. -T. 18. -N 7. -S. 530-532.
- 27.Kim A.A. Issledovanie foto- i termostabilnosti sopolimerov metilmetakrilata s nenasishennimi proizvodnimi 2-merkaptobenzotiazola. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1976. -25 s.
- 28.Babaxanova M.G. Issledovanie osobennostey reaksiy polimerizatsii i sopolimerizatsii 2-tiobenzotiazolmetakrilata. Diss.kand.xim.nauk.-Tashkent. -1983. -S. 123.
- 29.Askarov M.A., Shakirova E.N., Abduvaliev N. Stabilizatsiya polivinil-xlorida sinteticheskimi smesiyami proizvodnix benzazolov s promishlennimi stabilizatorami.//Uzb.xim.jurnal. -1978. -N Yu. -S. 37.
- 30.Askarov M.A., Shakirova E.N., Masharipov S. Nekotorie aspekti ximicheskoy stabilizatsii polivinilxlorida. // DAN.Uz.SSR. -1978. -N 12. -S. 37-38.
- 31.Bank A.S., Kim A.A., Islamov X.D. Sintez i termostabilnost sopolimerov nepredelnix proizvodnix 2-merkaptobenzotiazola. V kn. Mexanizmi obrazovaniya i svoystva polimerov. -Tashkent: Fan. -1981. -S. 287.
- 32.Beshimov B.M., Yariev O.M., Djalilov A.T., Mavlonov X.N. Sintez i issledovanie termostabilnix sopolimerov stirola s N- α -benzotiazolmetilmetakrilatom.//Izv. VUZov. Xim. i ximix. texnologiya. -1989. -T. 32. Vip.8. -S. 81-94.
- 33.Yariev O.M. Sintez i issledovanie termicheskoy i termookislitelnoy destruksii nekotorig ximicheskii stabilizirovannix polimerov. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent.-1971.-S. 21.
- 34.Yariev O.M., Beshimov B.M., Djalilov A.T., Mavlyanov B.A. Radikalnaya sopolimerizatsiya N- α -benzotiazolonmetilmetakrilata so stirolom. //Izv. VUZov. -1988. -T.31. -Vip.1. -S. 93-97.
- 35.Pielichowski J., Trebacz Ye., Chraszcz R., Wolff A. Thermal properties of methyl-methacrylate-N-vinylcarbazole copolymers. Thermochim. acta. -1985. -U. 93. -N 2. -P. 1959-1962.
- 36.Pielichowski J., Chraszcz R., Trebacz E., Wolff A. Thermal properties of methyl-methacrylate-N-vinylcarbazole copolymers. Thermochim. acta. -

1985. -U.94. -N 2. -P. 367-378.
37. Schopov Ivan. Bratschokore chryste styrene-N-vinylcarbazol copolymers withenhanced thermal stability. Argew. makromol. chem. -1988. -V. 156. -P. 191-195.
 38. Masharipov S., Najimov K.O., Kasimova S.S., Askarov M.A. Ximiche-skaya stabilizasiya polivinilxlorida 3-metil-2-fenilakriloilamino-xinazolonom-4. // Ximiya i xim. texnologiya. -1987. -T. 30. -N 94-98.
 39. Masharipov S., Yunusov Yu.T., Najimov K.O. i dr. Stabilizasiya polivinilxlorida nektorimi proizvodnimi benzimidazola i xinazolona-4. // Jurnal prikladnoy ximii. -1388. N 1. G. 191-134.
 40. A.S. N 1499884 [SSSR] DSP. 3-metil-2-fenilakriloilaminox- nazolon-4 v kachestve termo- i svetostabilizatora polivinilxlorida. Najimov K.O., Masharipov S., Kasimova S.S., Askarov M.A. -1989.
 41. Askarov M.A., Masharipov S., Uzokov G.I. Ximicheski inisirovanniy sopolimer vinilxlorida s N-[β -metakriloil]-2-merkaptobenzoksa-zolom. //Uzb.xim.jurnal. -1991. -N 2. -S. 38-41.
 42. Masharipov S., Uzokov G.I., Abdullaev F.T., Askarov M.A. Issledovaniya gidrodinamicheskix svoystv sopolimerov vinilxlorida s N-[β -fenilakriloil]-2-merkaptobenzoksazolom v razbavlennix rastvorax. //DYeP. VINITI. -1991. - N 672 - V 91. -1 s.
 43. Masharipov S., Uzokov G.I., Abdullaev F.T., Askarov M.A., Kasimova S.S. Sintez i fiziko-ximicheskie svoystva sopolimera vinilxlorida s N-[β -metakriloil]-2-merkaptobenzoksa-zolom. //DYeP. VINITI. -1991. -N 671 - V 91. -9 s.
 44. Minsker K.S., Lisiskiy V.V., Davidenko N.V. i dr. Termicheskaya destruksiya sopolimerov vinilxlorida s vinilasetatom. //Visokomol. soed. -1981. -T. 23 A. -N 7. -S. 1518-1525.
 45. Pudov V.S. Destruksiya i stabilizasiya polivinilxlorida. //Plasticheskie massi. -1976. -N 2. -S. 18-32.
 46. Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaykov G.Ye. Puti stabilizatsii polivinilxlorida. //Visokomol. soed. -1981. -T. 23 A. -N 3. -S. 498-512.
 47. Kartashova N.A., Kolesova V.V., Lapteva I.T., Sedova S.P. Mikrosuspensionnaya sopolimerizasiya vinilxlorida s vinilasetatom. //Vsesoyuzn. konf. "Radikalnaya polimerizasiya": Tez.dokl. -Gorkiy. -1989. -S. 209.
 48. Kolesov S.V., Minsker K.S., Zaykov T.Ye. i dr. Stabilizatori dlya polimerov na osnove vinilxlorida. //Plasticheskie massi. -1383. -N 2. -S. 39-41.
 49. Babaxanova M.G., Safaev U.A., Djalilov A.T., Yariev O.M. //Izvestiya VUZov. Ximiya i ximich. texnologiya, -1988. -T. 3. --N 2. -S. 82-84.

50. Askarov M.A., Djalilov A.T., Yariev O.M., Alimova M.G., Nuritdinov I.U. Sintez i issledovanie sopolimerov stirola s 2-tiobenzthiazolmetakrilatom. //Visokomol. soed., -1977. -T. 19 B. -N 8. -S. 529-586.
51. Foigt I. Stabilizatsiya sinteticheskix polimerov protiv deystviya sveta i tepla. -L. -Ximiya: -1972. -S. 440.
52. Matheson L.fl., Bauer R.F., Ind End Chem. -1952. -V. 44. -P. 867.
53. Robin M. Mod. Plast Encycl. Issue. -1965. -N 8. -P. 390.
54. Yariev O.M., Nazarov I.M. Avtostabilizatsiya polimetilmetakrilata i polistirola na osnove S- i N-soderjashix monomerov. //Tezisi dokl. VIII konf. po stareniyu i stabilizatsii polimerov. 10-13 okt. -1989. Dushanbe.
55. Ravshanov K.A., Mavlyanov X.N. Ximicheskaya stabilizatsiya polimetilmetakrilata i polistirola sero- i azotsoderjashimi monomerami. //Tezisi dokl. VIII konf, po stareniyu i stabilizatsii polimerov. 10-13 okt. -1989. Dushanbe.
56. Beshimov B.M., Mavlanov B.A., Kiryushkin S.G., Yariev O.M., Marin A.P. Pogloshenie kisloroda pri termookislenii polimetilmetakrilata i polistirola, soderjashix monomernie zvenya benzoksazol-tionmetilmetakrilata i benzthiazolonmetilmetakrilata. //Visokomol. soed. -1988. -T. 30 B. -N 9. -S. 706-710.
57. Rafikov S.R. // Visokomol. soed. -1979. -T. 21 A. -N 11. -S. 700-710.
58. Salimgareeva V.N., Leplyalin G.V., Rafikov S.R. //Visokomol. soed. -1977. -T. 19 A. -N 11. -S. 2524.
59. Grassi N. Ximiya prosessov destruksii polimerov. -M.: In.lit. -1959. -S. 164.
60. Grassi N., Skott Dj. Destruksiya i stabilizatsiya polimerov. -M: Izd. Mir. -1988. -S. 37.
61. Madorskiy S. Termicheskaya razlojeniya organicheskix polimerov. -M: Mir. -1967. -S. 328.
62. Grassie N., Torrance J.D. "Thermal Degradation of copolymers of Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate. 2. Chain Scission and the Mechanism of the Reaction". -Journ. Pol. Sci., Pt. A-1. -1968, -V. 6. -N. 12. -P. 3315-3326.
63. Grassie N., Vance E. "Degradation Evidence for the Nature of Chain Termination and Transfer with Benzene in the Polymerization of Methyl Methacrylate". -Trans. Farad. Soc., -1953. -V. 49. -Pt. 2. -P. 184-189.
64. Baoby G., Lehrle R.S., Robe J.S. "Kinetic Measurements by Micropyrolysis – GLC: Thermal Degradation of Polymethylmethacrylate Possessing Lauril - mercapthyl End Groups". -Polymer. -1969. -V. 10. -no. 8. -P. 683-690.
65. Ballistreri A., Montaydo G., Puglisi C. "Reliability of the volatilization method for determination of the activation energy in the thermal decomposition of polymers". -Journ. Therm. Anal., -1984. -V. 29. -no. 2. -P. 237-241.
66. Jomieson.A., Mc Neill L.C. "Degradation of Polymer Mixtures. 8. Blends of

- Poly [vinil Acetate] with Poly [methyl Methacrylate]. Journ. Pol. Sci., Pol. Chem., Ed., -1976. -V. 14. -no. 8. -P. 1839-1843.
67. Askarov M.A., Djalilov A.T., Yariev O.M., Yedgorov N. Sintez termostabilnix sopolimerov metilmetakrilata s fentiazinakrilatom. //DAN UzSSR. -1976. -N 10. -S. 38-39.
 68. Barlow A., Lehrle R.S., Robb J.C. "Direct examination of polymer. Degradation by Gas Chromatography". -Polymer. -1961. -V. 2. -no. 1. -P. 27-40.
 69. Barlow A., Lehrle R.S., Robb J.C., Sunderland D. "Direct-examination of Polymer degradation wy Das Chromatography. 2. -Development of the Technique for quantalive Kinetic Studies". -Polymer. -1967. -V. 8. -no. 10. -P. 523-535.
 70. Barlow A., Lehrle R.S., Robb J.C., Sunderland D. "Polymethyl methacrylates Degradation - Kinetics and Mechanisms in the temperature Range 340 to 360 C. -Polymer. -1967. -V. 8. -no. - P. 535-545.
 71. Kojima T., Kurotu T., Masuda K., Hosaks Y. "Thermal Decomposition of Poly [sec - amyl. Methacrylate]". -Journ. Pol. Sci., Pol. Chem., Ed., -1985. -V.23. -no.2. -P. 343-350.
 72. Bresler C.E., Osminskaya A.T., Popov A.G., Saminskiy E.M., Frenkel S.Ya. Termicheskaya destruksiya polimetilmetakrilata. // Koll. jurnal. -1958. N 20. -S. 400-403.
 73. Jellinek N.N., Ming Dean Luh. Makromol. Chem. -1968. -115. -5. -P. 89-102.
 74. Fridman H.L. J. Polymers. Sci. - 1960. -V. 45. -P. 119.
 75. Fridman H.L. J. Markomol. Chem. -1960. -Al. -V.1. -P. 57.
 76. Grassie N., Torrance J.D. "Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate. 1. Products and General Characteristics of the Reaction". -Journ. Pol. Sci. -Pt. A -1. -1968. -V. 6. -no. 12. -P. 3303-3314.
 77. Grassie N., Fortune J.D. "Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate. 2". Makromol. Chem. -1973. -Bd. 168.-S. 1-12.
 78. Grassie N., Fortune J.D. "Thermal Degradation of Copolymers of Methyl Methacrylate and n-Butyl Acrylate. A". -Makromol. Chem. -1973. -Bd. 169. -S. 117-127.
 79. Avdonina H.K., Berlin A.A., Shvarev E.H., Shmakov G.B. //Visokomol. soed. -1973. -T. 15 A. -N 3. -S. 2477.
 80. Rabinovich V.A., Xavkin Z.Ya. Kratkiy ximicheskiy spravochnik, -L.: Ximiya. -1978. -S. 392.
 81. Minsker K.S., Kolesov S.V., Yanbarisov V.M., Berlin Al.Al., Zaykov R.Ye.

- Yeshe raz o prichine nizkoy termostabilnosti polivinilxlorida. //Visokomol. soed. -1984. -T. 25 A. -N 5. -S. 833-899.
- 82.Minsker K.S. The latest achievements in the field of degradation and stabilization of Vinyl chloride [Co]polymers. //Prague, July. 18-21, -1988. Programme - Prague. -1988. - ML. 46.
 - 83.Minsker K.C., Kolesov S.V., Berlin A.I. i dr. Formirovanie karbonilallilnix gruppirovok v PVX v prosesse ego polucheniya. //Plasticheskie massi. -1990. -N 4. -S. 8-9.
 - 84.Braun D. Recent Developments in Degradation and Stabilization. //Pure and Appl. chem. -1981. -Vol. 53. -N 2. -P. 549-566.
 - 85.Caraculacu A. Chemical and Molecular Structure of Poly [Vinyl chloride] 3. //Pure and Appl. Chem. -1981, -Vol. 53. -N 2. -P. 385-400.
 - 86.Gnyot A., Bert M., Burilie P., Laura M.F., Michol A. Trial for Correlation between Structure Defects and Thermal Stability in Polyvinylchloride. //Pure and Appl. Chem. -1981, -Vol. 53. -N 2. -P. 401-410.
 - 87.Hyertberg T., Sorvics E.M. Vornation of Anomalous polymeres in PVC and Their Enfluence on the Thermal Stabilization. //Coteborg: Univ of Technol., -1976.
 - 88.Troiskiy B.B., Troiskaya L.S. Termicheskoe starenie i stabilizasiya polivinilxlorida. //Visokomol. soed. -1978. A. -N 7. -S. 1443-1457.
 - 89.Ayrey G., Head V.C., Poller R.C. The Thermal dehydrochlorination and Stabilization of PVC. //J. Polymer Sci. -1974. Vol. 8. -N 1. -P. 1-10.
 - 90.Minsker K.C., Fedoseeva G.T. Destruksiya i stabilizasiya polivinilxlorida. - 2-e izd.pererab. -M.: Ximiya, -1979. -277 s.
 - 91.Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaykov G.Ye. Starenie i stabilizasiya polimerov na osnove vinilxlorida. -M.: Nauka. -1980.-272 s.
 - 92.Minsker K.S., Kolesov S.V., Zaikov G.E. Ways of polyvinyl chloride Stabilisation. //J. Vinyl Technol. -1984. -Vol. 8. -N 3., -P. 141-191.
 - 93.Minsker K.C., Kolesov S.V., Yanbarisov V.M. i dr. Stabilizasiya polivinilxlorida dienofilami. //Dokl. AN SSSR. -1983. -T. 268. -N 6. -S. 1415-1419.
 - 94.Minsker K.S., Kolesov S.V., Petrov V.V. Ximicheskaya stabilizasiya polivinilxlorida dienofilami. //Dokl. AN SSSR. -1983. -T. 268. -N 3. -S. 632-635.
 - 95.Pobedimsku D.G., Mukmeherea N.A., Kirpichukore R.A. In Developments in Polymer Stabilization. //Ed Scott G.L. Appl. Sci Publ. -1980. -P. 125.
 - 96.Zigelman V.I., Raximov A.I., Butkovskaya L.A. i dr. Vliyanie prirodi inisiatora na termostabilnost PVX. //Plasticheskie massi. -1990. -N 1. -S. 58-61.

97. Raximov P.I., Tixomirov V.P., Butkovskaya L.A. i dr. Poluchenie modifitsirovannogo polivinilxlorida s ispolzovaniem novix initsiruyushix sistem. //Vsesoyuzn.konf. "Radikalnaya polimerizatsiya": Tez.dokl. -Gorkiy, -1989. -S. 105.
98. Minsker K.S., Lisitskiy V.V., Zaykov G.Ye. Svyaz khimicheskogo stroeniya s termicheskoy stabilnostyu polivinilxlorida. //Visokomol. soed. -1981. -T. 23 A. -N 3. -S. 483-497.
99. Varbanskaya P.A., Pudov V.S. Osobennosti termookislitelnoy destruktzii PVX. //Visokomol. soed. -1981. -T. 23 B. -N 3. -S. 211-215.
100. Lisitskiy V.V., Kalashnikov V.G., Biryukov V.P. i dr. Svyaz khimicheskogo stroeniya s termicheskoy stabilnostyu emulsiionnogo polivinilxlorida. //Visokomol. soed. -1981. -T. 23 A. -N 5. -S. 1081-1085.
101. Minsker K.S., Lisitskiy V.V., Kolinski M. i dr. Povishenie termostabilnosti polivinilxlorida. //Plasticheskie massi. -1977. -N 9. -S. 44-45.
102. Henschel G., Weickert G. Einfluß von Sauerstoff und die Vinylchlorid polymerization. //Plaste und Kautsch. -1985. -32. -N11. -B. 407-410.
103. Moiseev V.D., Suskina V.I., Nayman M.V. Sostav mikroproduktov i mexanizm termicheskoy destruktzii polivinilxlorida. //Plasticheskie massi. -1966. -N 2. -S. 5-8.
104. Zilberman Ye.N., Kulikova A.E., Pomeranseva E.G. Aminirovanie polivinilxlorida N-dialkilzameshennimi amidami. //Visokomol. soed. -1966. -T. 8 A. -N 2. -S. 256-260.
105. Patent specification N 866936 [Great Britain] Complete Specification. Stabilized halogen containing polymers. Date of application and filing complete specification: March 26, -1958. -N 9643/38 Application made in Germany on March 27, 1957 Complete specification Published: May 3. -1961.
106. United States Patent office N 2946765 [USA]. Halogen containing polymers stabilized with a pyrazole Ernst Roos, Leverkusen, Friedrich Lohr, Leverkusen - Bauermerck. and Jürgen Koerner, Opladen, Germany, assignors to Farbenfabriken Bayer Aktiengesellschaft Leverkusen. Germany 26 July. -1960.
107. Nabiev A.A., Abduvaliev H.A., Askarov M.A. i dr. Stabilizatsiya polivinilxloridnix kompozitsiy solyami jirnix kislot sanstoka. //Dep. VINITI, -1987. N 79-V 87. -5 s.
108. Nabiev A.A., Abduvaliev N.A., Askarov M.A. Vliyanie stabilizatorov na obrazovanie dvoynix svyazey pri termicheskoy destruktzii polivinilxlorida. //DAN UzSSR. -1987. -N 3. -S. 38-40.

109. Askarov M.A., Djalilov A.T., Alimova M.G. Sintez i issledovanie oligomernogo stabilizatora 2-tiobenzthiazolmetakrilata. //Jurnal prikladnoy ximii. -1977. -N 8. -S. 2134- 2136.
110. Abduvaliev H.A., Shakirova E.N., Gafurova L.N. Stabilizatsiya kompozitsiy polivinilxlorida proizvodnimi 2-merkaptobenzthiazola, benzoksazolintiona. //IV Vsesoyuzn. konf, po probleme "Destruksiya i stabilizatsiya polimerov".: Tezisi dokl. -Tashkent. -1976. -S. 61.
111. A.S. N 505666 [SSSR]. Kompozitsiya na osnove polivinilxlorida. //M.A.Askarov, E.N.Shakirova, L.N.Gafurova i dr. -1976.
112. A.S. N 525679 [SSSR]. 2-merkaptobenzthiazolimetakrilati kak termostabilizatori polimerov i sposob ix polucheniya. O.M.Yariev, A.T.Djalilov. N.A.Askarov, N.N.Yedgorov. -1976.
113. Nabiev A.A., Abduvaliev N.A., Saidaxiedov X.B., Askarov M.A. Ispolzovanie otxodov maslojirnogo proizvodstva v kachestve stabilizatorov PVX - kompozitsii. // Plasticheskie massi. -1990. -N 4. -S. 69-71.
114. Xashimova S.M., Muxammedgaliev B.A., Djalilov A.T. Zamedlenie termodestruksii PVX v prisutstvii fosforsoderjashego polimera. //Plasticheskie massi. -1989. -N 5. -S. 58-59.
115. Askarov M.A., Shakirova E.N., Abduvaliev N.A. Bank A.S. Sintez stabilizirovannogo polivinilxlorida putem polimeranalogichnix prevrasheniy. //Tashkent. -Dep. VINITI. -1975. -N 2153. -3 s.
116. Shakirova E.N., Bank A.S. Sintez i modifikatsiya sinteticheskix polimerov. -Tashkent.: Fan. -1971. -180 s.
117. Shakirova E.N. Sintez i issledovanie svoystv privitix sopolimerov polivinilxlorida so stabiliziruyushimi vinilovimi monomerami. Avtoref.Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1972. -24 s.
118. Saidov V., Schakirova Ye., Askarov N., Bank A. Chemical Stabilisation of polymeres by unsaturafed derivatives of 2-aercaptobenzothiazole and 1,2,3-benzotriazole. 3. Polymer Sci. -1973. -C. 40. -P. 199-207.
119. Gafurova L.N. Issledovanie stabilizatsii polivinilxlorida i kompozitsionnix materialov na ego osnove proizvodnimi benzoksazonov. -Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1981. -149 s.
120. Shaxidoyatov X.M., Aripov E.O., Yun L.M. i dr. Sintez potentsialnix fungisidov v ryadu xinazolona. //Fungisidi. Pod rod. N.N.Melnikova. -Tashkent.: Fan. -1980. -148 s.
121. Laboratornaya texnika organicheskoy ximii. //Pod red. B.Keyla. -M.: Mir. -1966. -75 s.
122. Toropseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratorniy praktikum po ximii i texnologii visokomolekulyarnix soedineniy. -M.:

- Ximiya. -1967. -S. 416.
123. Praktikum po ximii i fizike polimerov. //Pod red. V.F.Kurenkova. -M.: Ximiya. -1990. -304 s.
124. Ivanchev S.S. Radikalnaya polimerizasiya. -L.: Ximiya. -1985. -S. 280.
125. Bemford K., Barb U., Djenkina A., Onzon P. Kinetika radikalnoy polimerizatsii vinilovix soedineniy. -M.: Izd.inostr.lit. -1961. -S. 345.
126. Gladishev G.P., Popov V.A. Radikalnaya polimerizasiya pri glubokix stepenyax prevrasheniya. -M.: Nauka. -1974. -S. 244.
127. Gladishev G.P., Gibov K.M. Polimerizasiya pri glubokix stepenyax prevrasheniya i metodi ee issledovaniya. -Alma-Ata. -1968. -S. 144.
128. Reaksii v polimernix sistemax. Pod red. S.S.Ivancheva. -L.: Ximiya. -1987. -S. 304.
129. Kosta A.H. Obshiy praktikum po organicheskoy ximii. -M.: Mir. -1965. -678 s.
130. Yurev Yu.K., Levina R., Shavarov Yu.S. Prakticheskie raboti po organicheskoy ximii. -M.: MGU. -1969. -253 s.
131. Gladishev G.P. Polimerizasiya vinilnix monomerov, -Alma-Ata. AN KazSSR. -1964. -322 s.
132. Toropseva A.M., Belogorodskaya K.V., Bondarenko V.M. Laboratorniy praktikum po ximii i tekhnologii visokomolekulyarnix soedineniy. -L.: Ximiya. -1972. -396 s.
133. Mayo F.R., Lewis F.M. Copolymerisation. A basis for comparing the behavior of monomers in copolymerisation. The copolymerisation of styrene and methyl methacrylate. // J. Amer. Chem. Soc. 1944. -V. 66. -N 9. -P. 1594-1601.
134. Yezrielev A.I., Broxina E.L., Roskin E.C. Analiticheskiy metod vichisleniya konstant sopolimerizatsii. //Visokomol. soed. -1969. -T 11 A. -N 8. -S. 1670-1680.
135. Alfrey T., Borer Dj., Mark G. Sopolimerizasiya. -M.: IL. 1953. -265 s.
136. Kuchanov S.I. Metodi kineticheskix raschetov v ximii polimerov. -M.: Ximiya. 1978. -367 s.
137. Gindin L.M., Abkin A.D., Medvedev S.S. Nekotorie voprosi binarnoy sopolimerizatsii. //Dokl. AN SSSR. -1947. -T. 56. -N 2. -S. 177-180.
138. Rafikov S.R. Viskozimetr dlya opredeleniya vyazkosti rastvorov visokomolekulyarnix soedineniy. // Visokomol. soed. 1959. -T. 1 B. -N 21. -S. 1558-1560.
139. Moraves G. Makromolekuli v rastvore. -M.: Mir. -1967. -398 s.
140. Lipatov Yu.S., Nesterov A.Ye., Grisenko T.I., Veselovskiy K.F. Spravochnik po ximii polimerov. -Kiev: Naukova dumka. -1971. -536 s.

141. Tkachenko G.V., Xelikovskiy P.M., Abkin A.D., Medvedev S.S. Kinetika sovmestnoy polimerizatsii xloristogo vinila s nekotorigi nenasi-shennimi soedineniyami. // Jurnal fiz. ximii. -1957. T. 31. -N 1. -S. 242-248.
142. Horovitz N., Metzger G. A new analysis of thermogravimetric traces. //Analyt. Chem. -1963. -Vol. 35. -N 10. -P. 1464-1468.
143. Zdenber R. Infraqrasnaya spektroskopiya visokopolimerov. -M.: Mir. -1366. -s. 210.
144. Kessler M. Metodi infraqrasnoy spektroskopii v ximicheskom analize. -M.: Mir. -1964. -S. 136.
145. Uolling Ch. Svobodnie radikalni v rastvore. -M.: Mir. -1960. -531 s.
146. Fredling G.N., Solop K.A. Kinetika polimerizatsii vinilovix efirov mononitrilov dikarbonovix kislot. // Visokomol. soed. -1973. -T. 1 B. -N 13. -S. 64.
147. Tyudesh F. Rassmotrenie kinetiki radikalnoy polimerizatsii na osnove gipotezi goryachix radikalov. -M.: Mir. -1966. -148 s.
148. Smirnov B.R. // Visokomol. soed. -1982. -T. 24 A. - N 4. -S. 789.
149. Bagdasaryan X.S. Teoriya radikalnoy polimerizatsii. -M.: Nauka. -1966. -300 s.
150. Henrici - Olive G. und Olive S. Uber den Losungsmiteleinfluss bei der Radikalpolymerisation. II //Die Makromolekulare Chemie. -1963. -Bd. 68. -S. 219-222.
151. Henrici - Olive G. und Olive S. Zur Polymerisation von Methylmethacrylat in Brombenzol. // Die Makromolekulare Chemie. -1966. -Bd. 96. -S. 221-226.
152. Mexanizmi obrazovaniya i svoystva polimerov. / Pod red. B.I.Ayxodjaeva. -Tashkent.: Fan. -1981. -287 s.
153. Ponomarenko A.G., Plate N.A., Rijik L.S., Shibaev V.P. Kineticheskie osobennosti radikalnoy polimerizatsii asetilmetakrilata. //Visokomol. soed. -1973. -T. 15 B. -N 9. -S. 647-648.
154. Granov V.F., Xomikovskiy P.M. Vliyanie rastvoritelya na skorost reasii rosta i obriva sepey pri radikalnoy polimerizatsii. // Uspexi ximii. -1979. -T. 48. -Vip. II. -S. 1943-1967.
155. W.S.Emerson. J. Amer. Chem. Soc. -1947. -P. 1905.
156. Plate N.A., Litmanovich L.D. // Visokomol. soed. -1972. -T. 14 A. -S. 250.
157. Xem D. Sopolimerizatsiya. -M.: Ximiya. -1971. -S. 506.
158. Ensiklopediya polimerov. // Red.kollegiya V.A.Kabanov i dr. -M.: Sov. ensiklopediya. -1977. -T. 3. -S. 449.
159. Meyer V.E., Lewly U.U. Integral and differential binary copolymeri-

- zation equations. //J. Polym. Sci. -1965. Part A. -V. 3. -N 8. -P. 2843-2852.
160. Price E.P. A computer programme for the visualization of stereoregular polymers, -Amer. Polym. Soc. Polymer Preprints. -1967. -V. 8. -N 1. -P. 183-190.
161. Yakubov I.N. Emulsionnaya sopolimerizatsiya vinilftorida s ftoretilenami. //Diss.kand.xim.nauk. -Tashkent. -1989. -163 s.

	Mundarija	Bet
KIRISH		3
I BOB	TO‘YINMAGAN GETEROTSIKLIK BIRIKMALARNING POLIMERLANISH JARAYONLARI (adabiyotlar sharhi)	7
1.1.	Azot tutgan geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalarini polimerlanishi.	7
1.2.	Azotli geterotsiklik birikmalarning to‘yinmagan hosilalari-ning sopolimerlanishi.	12
1.3.	Ba’zi polimerlar va stabillashtiruvchi fragmentli sopolimerlarning destruksiya.	17
1.4.	Polivinilxloridni azotli geterotsiklik birikmalar bilan stabillash va termik destruksiya.	25

II BOB	2-AMINOXINAZOLON-4 TO‘YINMAGAN HOSILALARINING POLIMERLARI VA SOPOLIMERLARI (Olingan natijalar tahlili)	36
2.1.	2-Aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining polimerlanishi.	36
2.2.	3-metil-2-metakriloilaminoxinazolon-4 ning fotoinitsirlangan polimerlanishi.	46
2.3.	2-Aminoxinazolon-4 to‘yinmagan hosilalarining stirol bilan sopolimerlanishi.	57
2.4.	Sopolimerlarning konversion-kompozitsion birjinsli emasligi.	69
2.5.	2-Aminoxinazolon-4 hosilalari bilan kimyoviy barqarorlashtirilgan stirol polimerlarining termik barqarorligini o‘rganish	75
2.6.	Polivinilxloridni to‘yinmagan 2-aminoxinazolon-4 hosilalari va ularning polimerlari ishtirokida degidroxlorlash jarayonini o‘rganish	81
III BOB	TAJRIBA QISMI (Tadqiqot ob‘yekti va usullari)	87
3.1.	Dastlabki moddalar va erituvchilarni sintez qilish va tozalash.	87
3.2.	Tajribalarni o‘tkazish usullari.	102
3.3.	Tadqiqot ma’lumotlariga statistik ishlov berish	109
	XULOSALAR	110
	FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR RO‘YHATI	113

	Оглавление	Стр.
Предисловие		3
ГЛАВА I	ПРОЦЕССЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ (обзор литературы)	7
1.1.	Полимеризация ненасыщенных производных азотсодержащих гетероциклических соединений.	7
1.2.	Сополимеризация непредельных производных азотсодержащих гетероциклических соединений.	12

1.3.	Деструкция некоторых полимеров и стабилизирующих фрагментных сополимеров.	17
1.4.	Стабилизация и термическая деструкция поливинилхлорида азотсодержащими гетероциклическими соединениями.	25
ГЛАВА II	ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 2-АМИНОХИНАЗОЛОН-4 (Анализ полученных результатов)	36
2.1.	Полимеризация ненасыщенных производных 2-аминохиназолона-4.	36
2.2.	Фотоиницированная полимеризация 3-метил-2-метакрило-иламинохиназолона-4.	46
2.3.	Сополимеризация ненасыщенных производных 2-аминохиназолона-4 со стиролом.	57
2.4.	Конверсионно-композиционная неоднородность сополимеров.	69
2.5.	Исследование термической стабильности химически стабилизированных полимеров стирола с производными 2-аминохиназолона-4	75
2.6.	Изучение процесса дегидрохлорирования поливинилхлорида в присутствии ненасыщенных производных 2-аминохиназолона-4 и их полимеров	81
ГЛАВА III	ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (Объекты и методы исследования)	87
3.1.	Синтез и очистка исходных веществ и растворителей.	87
3.2.	Методы проведения опытов.	102
3.3.	Статистическая обработка данных исследований	109
	ВЫВОДЫ	110
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	113

	Table of contents	Стр.
The preface		3
CHAPTER I	POLYMERIZATION PROCESSES OF UNSATURATED GETEROCYCLIC COMPOUNDS (literature review)	7
1.1.	Polymerization of unsaturated derivatives of nitrogen-containing heterocyclic compounds.	7

1.2.	Sopolymerization of non-saturated derivatives of nitrogen-containing heterocyclic compounds.	12
1.3.	Destruction of certain polymers and stabilizing fragment copolymers.	17
1.4.	Stabilization and thermal destruction of polyvinyl chloride by nitrogen-containing heterocyclic compounds.	25
CHAP- TER II	POLYMERS AND SOPOLYMERS OF UNSATURATED 2-AMINOCHINAZOLONE-4 DERIVATIVES (Analysis of the obtained results)	36
2.1.	Polymerization of unsaturated derivatives of 2-aminoquinazolone-4.	36
2.2.	Photo-initiated polymerization of 3-methyl-2-metakriloylaminoquinazolone-4.	46
2.3.	Copolymerization of unsaturated derivatives of 2-aminoquinazolone-4 with styrene.	57
2.4.	Conversion-compositional heterogeneity of copolymers.	69
2.5.	Investigation of the thermal stability of chemically stabilized polymers of styrene with 2-aminoquinazolone-4 derivatives	75
2.6.	Study of the dehydrochlorination process of polyvinyl chloride in the presence of unsaturated derivatives of 2-aminoquinazolone-4 and their polymers	81
CHAP- TER III	EXPERIMENTAL PART (Objects and Research Methods)	87
3.1.	Synthesis and purification of initial substances and solvents.	87
3.2.	Methods for conducting experiments.	102
3.3.	Statistical processing of research data	109
	CONCLUSIONS	110
	LIST OF REFERENCES	113